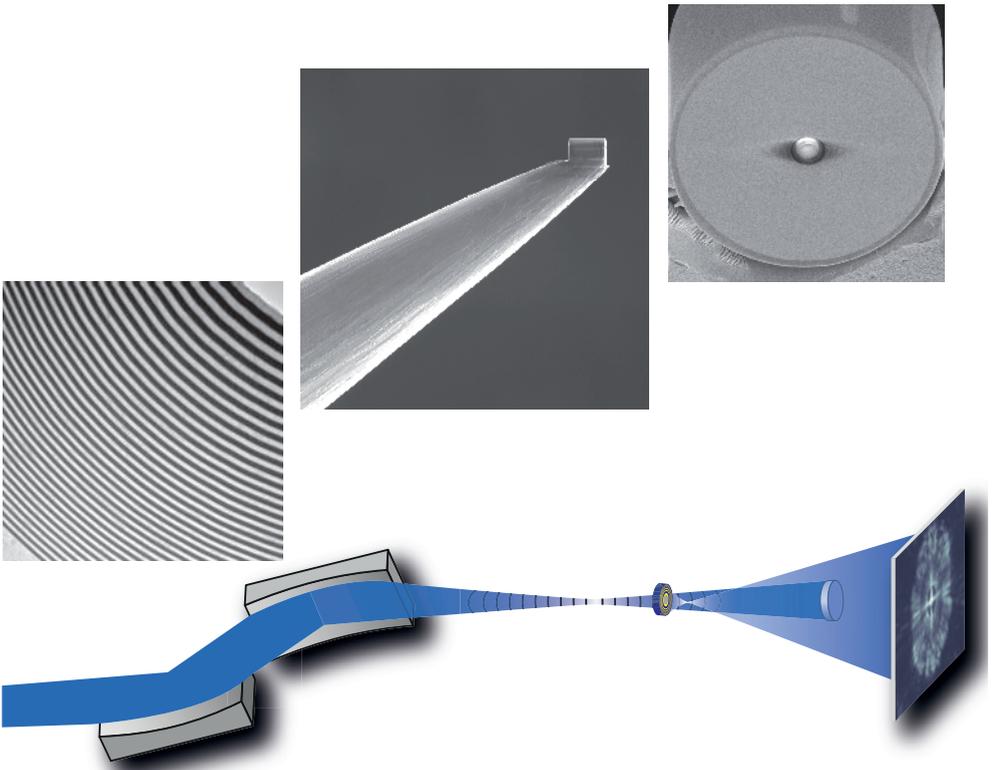
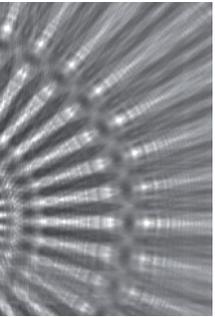




Göttingen Series in
X-ray Physics

Christian Eberl

Multilagenzonenplatten für die Mikroskopie mit harter Röntgenstrahlung



Universitätsverlag Göttingen

Christian Eberl

Multilagenzonenplatten für die Mikroskopie mit harter Röntgenstrahlung

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/).



Erschienen als Band 21 der Reihe „Göttingen series in X-ray physics“
im Universitätsverlag Göttingen 2016

Christian Eberl

Multilagenzonenplatten für
die Mikroskopie mit harter
Röntgenstrahlung

Göttingen series in X-ray physics
Band 21



Universitätsverlag Göttingen
2016

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available on the Internet at <http://dnb.dnb.de>.

Anschrift des Autors

Christian Eberl

E-Mail: ceberl@ump.gwdg.de

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm ProPhys der

Georg-August-University School of Science (GAUSS)

Mitglieder des Betreuungsausschusses:

Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs

Institut für Materialphysik

Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Hans Hofsäss

II. Physikalisches Institut

Georg-August-Universität Göttingen

Dieses Buch ist auch als freie Onlineversion über die Homepage des Verlags sowie über den Göttinger Universitätskatalog (GUK) bei der Niedersächsischen Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen (<http://www.sub.uni-goettingen.de>) erreichbar. Es gelten die Lizenzbestimmungen der Onlineversion.

Layout: Christian Eberl

Cover: Jutta Pabst

Cover image: Christian Eberl

© 2016 Universitätsverlag Göttingen

<http://univerlag.uni-goettingen.de>

ISBN: 978-3-86395-294-5

ISSN: 2191-9860

Preface of the series editors

The Göttingen series in x-ray physics is intended as a collection of research monographs in x-ray science, carried out at the Institute for X-ray Physics at the Georg-August-Universität in Göttingen, and in the framework of its related research networks and collaborations.

It covers topics ranging from x-ray microscopy, nano-focusing, wave propagation, image reconstruction, tomography, short x-ray pulses to applications of nanoscale x-ray imaging and biomolecular structure analysis.

In most but not all cases, the contributions are based on Ph.D. dissertations. The individual monographs should be enhanced by putting them in the context of related work, often based on a common long term research strategy, and funded by the same research networks. We hope that the series will also help to enhance the visibility of the research carried out here and help others in the field to advance similar projects.

Prof. Dr. Sarah Köster

Prof. Dr. Tim Salditt

Editors

Göttingen June 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zonenplatten: Grundlagen, Entwicklung und Forschungsstand	5
2.1	Fresnel'sche Zonenplatten	5
2.1.1	Wirkungsprinzip von Zonenplatten	7
2.1.2	Auflösung und Effizienz von Zonenplatten	9
2.1.3	Fabrikation von Zonenplatten	14
2.2	Multilagengbasierte Transmissionsoptiken	17
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Gepulste Laserdeposition (PLD)	27
3.2	Fokussierte Ionenstrahltechnik (FIB)	30
3.3	<i>In-situ</i> Massenwägung	31
3.4	Profilometrie	31
3.5	Mikropipettenzuggerät	31
3.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	32
3.7	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	32
3.8	Röntgenreflektometrie (XRR)	33
3.9	Röntgendiffraktometrie (XRD) und Paarverteilungsfunktion	34
3.10	Hochauflösende Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (HRRBS)	39
3.11	Monte-Carlo-Simulationen (SRIM, SDTrimSP)	39
3.12	Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung	40
4	Nanofokussierung	41
4.1	W/Si-System	41
4.1.1	Ablationsprozesse und Targetalterung	42
4.1.2	Planare W/Si-Multischichten	47
4.1.3	Sputteryieldanalyse für W/Si	49
4.1.4	Deposition von W/Si-Schichtstrukturen auf einem Draht	56
4.1.5	Design und Präparation einer MZP	58
4.1.6	Anwendung am Synchrotron	64
4.2	W/ZrO ₂ -System	68
5	Nanoabbildung	75
5.1	Charakterisierung von Ta ₂ O ₅	75
5.1.1	Materialwahl zur Substitution von W	75
5.1.2	Ablationsprozesse bei Ta ₂ O ₅	79
5.1.3	Charakterisierung von Ta ₂ O ₅ -Schichten	81
5.1.4	Schichtstrukturanalyse	82

5.1.5	Exakte Bestimmung des Sauerstoffgehaltes	93
5.1.6	Ursachen des Sauerstoffdefizites	94
5.1.7	Winkelabhängige Deposition von Ta ₂ O ₅	96
5.2	Multilagenzonenplatten für Abbildungsexperimente	100
5.2.1	Ta ₂ O ₅ /ZrO ₂ -Multischichten	100
5.2.2	Ta ₂ O ₅ /ZrO ₂ -Multilagenzonenplatten für Röntgenmikroskopie	103
5.2.3	Mikroskopie mit harter Röntgenstrahlung	109
6	Zusammenfassung	115
	Literaturverzeichnis	121

1 Einleitung

Mikroskopie (griech. *mikrós* „klein“; *skopeín* „betrachten“) stellt seit jeher eine der elementaren Methoden der Naturwissenschaften dar, ermöglicht sie doch, durch Charakterisierung des Kleinen makroskopische Zusammenhänge zu erschließen. So wurden in den letzten Jahrhunderten mit Hilfe der Mikroskopie einige der bedeutendsten Entdeckungen gemacht wie beispielsweise die von Zellen und Viren. Für die Analyse feinsten Strukturen ist dabei vor allem der Zugang zu möglichst kurzen Wellenlängen erforderlich, da nach dem Abbe'schen Limit [1] die maximale Auflösung eines Mikroskops mit der verwendeten Wellenlänge λ skaliert. Schon frühzeitig gab es deshalb Bestrebungen, das enorme Potenzial der durch Wilhelm Conrad RÖNTGEN entdeckten elektromagnetischen Strahlung [2] auch für mikroskopische Anwendungen gewinnbringend einzusetzen, da sie mit Wellenlängen zwischen 0,01 nm und 10 nm [3] ein deutlich höheres Auflösungsvermögen verspricht als es durch konventionelle Methoden mit sichtbarem Licht möglich wäre.

Neben einem Gewinn an Auflösung, welche entgegen dem Abbe'schen Limit durch innovative Fluoreszenz-Techniken wie *stimulated emission depletion* (STED) [4] mittlerweile auch für sichtbares Licht unterhalb von 10 nm liegt [5], profitieren Untersuchungen mit Röntgenstrahlung zudem von hohen Eindringtiefen. Diese resultieren aus der sehr schwachen Wechselwirkung mit Materie, die sich als Folge des nur minimal von 1 abweichenden Brechungsindex für alle Materialien ergibt. Dies erlaubt die Analyse innerer Strukturen und Prozesse ohne die Notwendigkeit einer aufwändigen und möglicherweise verfälschenden Präparation, sodass insbesondere *in-vivo* und nicht-invasive Untersuchungen realisiert werden können [6], was einen gewichtigen Vorteil gegenüber der höher auflösenden Elektronenmikroskopie darstellt.

Vor allem die Mikroskopie mit Wellenlängen im Bereich von 2,3 nm bis 4,4 nm (sog. „Wasserfenster“), welche kontrastreiche Abbildungen biologischer Proben ermöglicht [7], führte zu einer rapiden Entwicklung der Mikroskopie mit weicher Röntgenstrahlung und vielfältigen Applikationen vor allem in Bereichen der Biologie [8] und Medizin [9]. Energiereichere harte Röntgenstrahlen ($0,01 \text{ nm} < \lambda < 0,5 \text{ nm}$ [3]) ermöglichen jedoch durch ihre größere Eindringtiefe bei gleichzeitig exzellenter struktureller, elementspezifischer und chemischer Sensitivität ein breiteres Anwendungsfeld, z. B. 3-dimensional abbildende Tomographie, Spektroskopie und Fluoreszenz für Analysen in Biologie [10], Medizin [11], Materialphysik [12], Umwelttechnik [13], Archäologie [14] und weiteren Bereichen [15].

Die schwache Wechselwirkung mit Materie ist jedoch zugleich die Ursache dafür, dass konventionelle Brechungsinsen, wie sie zur Fokussierung sichtbaren Lichts verwendet werden, für die Bündelung von Röntgenstrahlung nahezu wirkungslos sind. Erst 50 Jahre nach ihrer Entdeckung gelang es erstmals KIRKPATRICK und BAEZ mittels elliptisch geformter Spiegel unter Ausnutzung der Totalreflexion, diese besondere Art von Strahlung zu fokussieren [16]. Bis heute stellen Kirkpatrick-Baez-Spiegel (KB-Spiegel) eine der erfolgreichsten Methoden zur Fokussierung von Röntgenstrahlen dar und werden vor allem im Bereich der harten Röntgenstrahlung eingesetzt [17, 18].

Neben refraktiven Verbundlinsen [19, 20] und reflektiven Wellenleitern [21, 22] haben sich Fresnel'sche Zonenplatten (FZP) [23, 24] aufgrund ihrer geringen Positionierungsanforderungen und den sehr guten Fokussierungseigenschaften zu einem der meistverbreiteten röntgenoptischen Elemente entwickelt, was maßgeblich auf die Pionierarbeit von SCHMAHL zurückzuführen ist [25]. Zonenplatten sind aperiodische konzentrische Gitter, deren Zonenbreiten durch das sogenannte Zonenplattenbildungsgesetz [26] vorgegeben sind. Ein entscheidendes Charakteristikum stellt dabei das Aspektverhältnis (optische Tiefe zu äußerer Zonenbreite) dar, weil die erzielbare Fokusgröße einer FZP mit der äußeren Zonenbreite skaliert, während die Beugungseffizienz durch die optische Tiefe bestimmt wird [27]. Letztere muss für kleinere Wellenlängen zunehmen, sodass die Nutzung dieser Transmissionsoptiken für hochauflösende Mikroskopie mit harter Röntgenstrahlung schwierig ist, da trotz innovativer Ansätze [28, 29] fundamentale Limitationen hinsichtlich des Aspektverhältnisses für das typische Präparationsverfahren der Fotolithografie bestehen.

Eine vielversprechende Alternative zur Überwindung dieser Einschränkung bieten Multilagenzonenplatten (MZP), deren Entwicklung Anfang der 1980er Jahre begann [30]. Hierbei werden auf einem rotierenden Draht alternierend Schichten aus stark und schwach absorbierenden Materialien deponiert, wobei die Schichtdicken dem Zonenplattenbildungsgesetz folgen. Aus dem beschichteten Draht wird anschließend eine Scheibe gewünschter optischer Tiefe extrahiert, sodass sich durch das nahezu unbegrenzte Aspektverhältnis sogar der Zugang zu extrem kleinen Wellenlängen von bis zu 0,012 nm ergibt [31]. Trotz intensiver Forschung konnte mit diesen Optiken bisher jedoch kein Fokus von wenigen Nanometern erzielt werden, was in erster Linie auf eine unzureichende Präzision der Schichtdeposition, insbesondere in Folge kumulativer Rauigkeiten und auf Beschädigungen während der Scheibenextraktion zurückzuführen war, die mit der üblichen *Sputter-Slice*-Präparationsmethode einhergehen [32].

Ziel dieser Arbeit ist die Präparation von MZP für abbildende Experimente mit harter Röntgenstrahlung auf der Nanometerskala. Den Kern hierfür bilden zwei komplementäre Verfahren, die gepulste Laserdeposition (PLD)

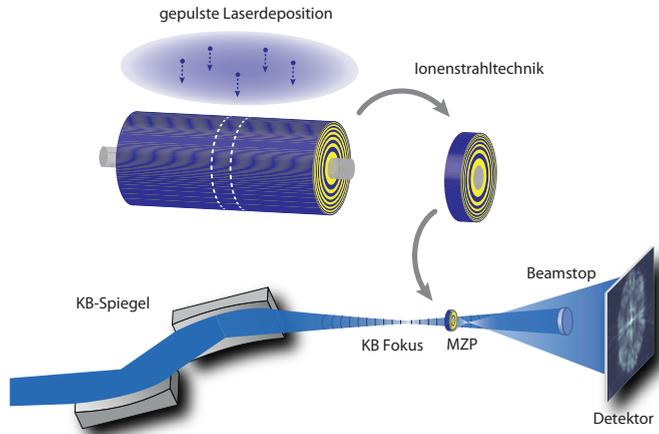


Abbildung 1.1: Für die Präparation der Multilagenzonenplatten (MZP) wird in dieser Arbeit vorrangig die Kombination von gepulster Laserdeposition (PLD) und fokussierter Ionenstrahltechnik (FIB) genutzt. Die Fokussierung der Röntgenstrahlung am Synchrotron erfolgt anschließend mit Hilfe einer Mehrkomponentenoptik, bei der die MZP hinter einer vorfokussierenden Optik positioniert wird.
(Abb. nicht maßstabsgetreu)

und die fokussierte Ionenstrahltechnik (FIB), wie sie von LIESE [33,34] bereits für die Fabrikation eindimensional fokussierender Multilagen-Laue-Linsen (MLL) erfolgreich eingesetzt wurden. Für den experimentellen Einsatz am Synchrotron soll eine Mehrkomponentenoptik ähnlich der 1-dimensionalen Konzeptstudie von RUHLANDT *et al.* [35] genutzt werden, die durch die Vorfokussierung der Synchrotronstrahlung die effektive Nutzung von MZP mit Durchmessern von weniger als $20\ \mu\text{m}$ ermöglicht (s. Abb. 1.1). Die erfolgreiche Realisierung nanofokussierender Multilagenzonenplatten erfordert dabei zwingend ein tiefes Verständnis der zugrundeliegenden Ablations- und Schichtwachstumsprozesse sowie eine detaillierte Charakterisierung der Strukturen und stellt eine der unverzichtbaren Grundlagen dieser Arbeit dar.

Die inhaltliche Gliederung dieser Arbeit ergibt sich wie folgt: Zunächst werden in Kapitel 2 die grundlegenden Wirkungsprinzipien und Präparationsmethoden diffraktiver Röntgenoptiken erörtert und ein Überblick des aktuellen Entwicklungsstands im Bereich konventioneller FZP wie auch multilagenbasierter Transmissionsoptiken gegeben. Im Anschluss erfolgt in Kapitel 3 eine kurze Beschreibung der verwendeten experimentellen Methoden. Dabei werden insbesondere die Vorzüge von PLD gegenüber anderen Beschichtungsmethoden hinsichtlich der MZP-Präparation dargestellt sowie eine zusammenfassende Abhandlung über die Auswertung von

Röntgenspektren amorpher Proben gegeben. Anhand der Materialsysteme W/Si und W/ZrO₂ folgt in Kapitel 4 die Beschreibung der Prozessschritte, die zum Erzielen von Fokusgrößen unterhalb von 5 nm mit einer MZP erforderlich sind. Da dies nur durch die Deposition von Schichtpaketen mit sehr präzisen Schichtdicken auf einem Draht möglich ist, schließt dies unter anderem unverzichtbare Analysen der Targetalterungsprozesse und des Sputteryields ein. In Kapitel 5 werden unter anderem die Ergebnisse von röntgendiffraktiven Strukturuntersuchungen und der Analyse von Depositionsprozessen bei der Herstellung von Ta₂O₅-Schichten mittels PLD präsentiert. Abschließend wird aufgezeigt, wie es basierend auf diesen Erkenntnissen schließlich gelungen ist, qualitativ hochwertige MZP zu präparieren, die eine erfolgreiche Abbildung von Nanostrukturen mit harter Röntgenstrahlung ermöglichen.

2 Zonenplatten: Grundlagen, Entwicklung und Forschungsstand

Im Nachfolgenden werden die Wirkungsweise und Herstellungsmethoden von Fresnel'schen Zonenplatten hergeleitet und erörtert. Außerdem werden die Vorteile wie auch die Herausforderungen multilagenbasierter Transmissionsoptiken herausgearbeitet, die eine viel versprechende Alternative zu konventionellen Zonenplatten für die Fokussierung harter Röntgenstrahlung darstellen. Weiterhin wird ein Überblick des aktuellen Stands der Forschung in diesem Bereich gegeben.

2.1 Fresnel'sche Zonenplatten

Röntgenstrahlung wechselwirkt mit Materie im Wesentlichen durch elastische Streuung und photoelektrische Absorption, sodass eine einlaufende Welle einen Phasenschub und eine Dämpfung der Amplitude erfährt. Dieser Einfluss des Materials lässt sich mit den Materialkonstanten δ (Dispersionsterm) und β (Absorptionskoeffizient) zusammenfassend durch den komplexen Brechungsindex \hat{n} formulieren [36]:

$$\hat{n} = 1 - \delta - i\beta . \quad (2.1)$$

Trifft eine ebene Welle der Amplitude A_0 auf eine Materieschicht der Dicke Δt , ergibt sich die Amplitudentransmission T zu [3]

$$T = \frac{A_1}{A_0} = e^{-\frac{2\pi}{\lambda}\beta\Delta t} e^{i\frac{2\pi}{\lambda}(1-\delta)\Delta t} , \quad (2.2)$$

mit der Amplitude A_1 der auslaufenden Welle und der Wellenlänge λ . Der β -Term beschreibt dabei die Amplitudenschwächung, während der zweite Faktor den Phasenschub beinhaltet. Die Intensitätsabschwächung I_1/I_0 lässt sich über die Intensität vor der Probe $I_0 = A_0A_0^*$ und hinter der Probe $I_1 = A_1A_1^*$ berechnen mit

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda}\beta\Delta t} = e^{-\mu\Delta t} , \quad (2.3)$$

wobei μ als linearer Absorptionskoeffizient bezeichnet wird. Mikroskopisch können Intensitätsreduktion und Phasenschub der Welle auf die Streuung an den Atomen der Materieschicht zurückgeführt und mit Hilfe des komplexen atomaren Streufaktors $f = f_1 + if_2$ beschrieben werden. Für den hier betrachteten Fall der Vorwärtsstreuung lässt sich unter Verwendung der Atomdichte n_a und dem klassischen Elektronenradius r_e ein Zusammenhang mit dem komplexen Brechungsindex ableiten [26]:

$$\hat{n} = 1 - \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} [f_1 - if_2] . \quad (2.4)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (2.1) und (2.4) zeigt, dass

$$\delta = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f_1 \quad \text{und} \quad \beta = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f_2 . \quad (2.5)$$

Der Streufaktoranteil f_1 beinhaltet somit die Phasenschiebung eines Materials und f_2 die Dämpfung der Wellenamplitude. Mit Hilfe der von HENKE *et al.* tabellierten Werte für f_1 und f_2 im Wellenlängenbereich $0.04 \text{ nm} \leq \lambda \leq 24.8 \text{ nm}$ [37] lässt sich mit Gleichung (2.5) einfach zeigen, dass δ und β für alle Materialien lediglich Werte in der Größenordnung von $10^{-2} - 10^{-7}$ annehmen. Folglich kann innerhalb einer Absorptionslänge, die nach Gleichung (2.3) sehr klein ist, keine hinreichende Brechung weicher Röntgenstrahlung erzielt werden, sodass Brechungsinsen im konventionellen Sinne für diesen Energiebereich elektromagnetischer Strahlung nicht realisierbar sind. Weiterhin bräute ein Realteil der komplexen Brechzahl nahe 1 eine relativ lange Brennweite und damit eine sehr kleine numerische Apertur mit sich. Erst für Röntgenstrahlung oberhalb von etwa 6 keV ist aufgrund der wesentlich geringeren Absorption eine Fokussierung mittels Brechung durch Aneinanderreihen vieler Linsen (*compound refractive lenses*, CRL) [19] wieder möglich.

Neben einigen anderen Methoden (s. Kap. 1) bieten Fresnel'sche Zonenplatten (FZP) durch die Ausnutzung von Beugungseffekten eine Möglichkeit, Röntgenstrahlung zu bündeln. Bereits 1875 untersuchte SORET [38] die Möglichkeiten der optischen Abbildung unter Verwendung diffraktiver Kreisgitter. Während diese für sichtbares Licht wegen wirkungsvollerer Brechungsinsen praktisch keine Anwendung fanden, haben sich FZPs seit ihrer Erstanwendung mit weichen Röntgenstrahlen durch SCHMAHL und Mitarbeiter 1974 [23] zu einem weit verbreiteten röntgen-optischen Element etabliert.

2.1.1 Wirkungsprinzip von Zonenplatten

Fresnel'sche Zonenplatten (FZP) sind Kreisgitter mit radial ansteigender Liniendichte, die im Grundaufbau aus absorbierenden und transparenten Zonen bestehen. Dabei werden Beugungseffekte genutzt, wie sie für elektromagnetische Strahlung auch bei periodischen Transmissionsgittern mit scharfen Kanten bekannt sind. Beträgt hier der Weglängenunterschied von sich überlagernden Wellen $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ Vielfache von π , kommt es zur konstruktiven Interferenz und unter den entsprechenden Winkeln θ_m zur Ausbildung von Intensitätsmaxima, wobei gilt:

$$\sin \theta_m = \frac{m\lambda}{d} . \quad (2.6)$$

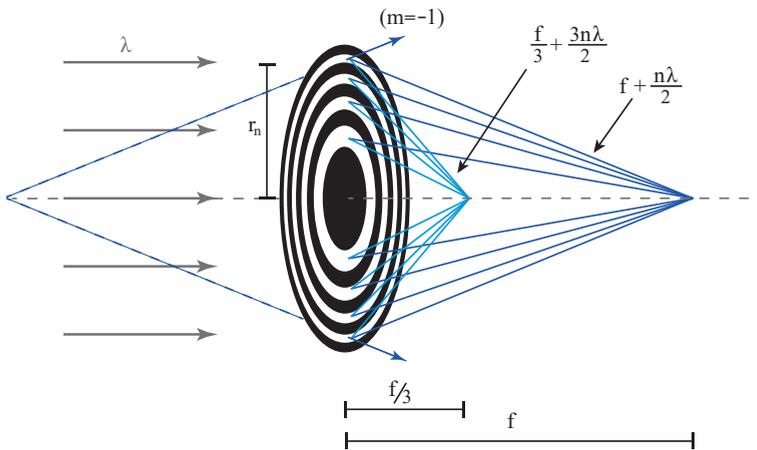


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zur Fokussierung einer planaren Welle mit einer Fresnel'schen Zonenplatte (nach [26]).

Wird die Stegbreite d nun mit zunehmenden Radialabstand von der optischen Achse verringert, vergrößert sich entsprechend Gleichung (2.6) der Beugungswinkel θ und es kann auf der optischen Achse ein gemeinsames Maximum geformt werden – es kommt zur Fokussierung. Der Aufbau einer FZP lässt sich anhand von Abbildung 2.1 durch Strahlengeometrie einfach konstruieren: Ist f die Fokusslänge, muss der Abstand einer beliebigen Zone zur optischen Achse r_n ($n=0, 1, 2, \dots$) so gewählt werden, dass sich die Wegverlängerung des Strahles gerade zu $f + n\lambda/2$ ergibt. Über den Satz von Pythagoras ergibt sich dann

$$f^2 + r_n^2 = \left(f + \frac{n\lambda}{2} \right)^2 \quad (2.7)$$

und über einfaches Umformen erhält man

$$r_n = \sqrt{n\lambda f + \frac{n^2\lambda^2}{4}}. \quad (2.8)$$

Der zweite Summand repräsentiert dabei die sphärische Abberation und kann für $f \gg n\lambda/2$ vernachlässigt werden, was für nicht zu große n bei Röntgenstrahlung durch die sehr kleine Wellenlänge im Allgemeinen der Fall ist. Damit kann Gleichung (2.8) zum quadratischen Bildungsgesetz vereinfacht werden:

$$r_n \approx \sqrt{n\lambda f}. \quad (2.9)$$

Für einen realen Fokus erster Ordnung müssen die Radien der Zonen also sukzessive mit \sqrt{n} zunehmen. Da die Fläche jeder Zone wegen $\pi(r_n^2 - r_{n-1}^2) = \pi\lambda f$ konstant ist, trägt jede gleichermaßen zur Fokusintensität bei.

Weiterhin gilt es zu beachten, dass wie bei jedem Transmissionsgitter mehrere Beugungsordnungen m auftreten und dem durch Ersetzen von $\lambda/2$ mit $m\cdot\lambda/2$ in Gleichung (2.7) Rechnung getragen werden kann. Die Umformung erfolgt analog zum Fall der ersten Ordnung und die entsprechenden Fokuslängen ergeben sich zu

$$f_m = \frac{f}{m}. \quad (2.10)$$

Negative Ordnungen ergeben dabei virtuelle Foki mit einer negativen Fokuslänge (s. Abb. 2.1).

Die äußere Zonenbreite Δr stellt eine wichtige Kenngröße einer FZP mit N Zonen (Durchmesser $D = 2\cdot r_N$) dar und ist gegeben durch

$$\Delta r \equiv r_N - r_{N-1}. \quad (2.11)$$

Gleichung (2.9) formuliert für r_N und r_{N-1} ergibt

$$r_N^2 - r_{N-1}^2 = N\lambda f - (N-1)\lambda f = \lambda f, \quad (2.12)$$

wobei sich die linke Seite über die Definition der äußeren Zonenbreite aus Gleichung (2.11) umschreiben lässt zu

$$r_N^2 - (r_N - \Delta r)^2 = 2r_N\Delta r - (\Delta r)^2. \quad (2.13)$$

Da für hinreichend große N gilt, dass $\Delta r \ll r_N$, kann der zweite Term vernachlässigt werden und man erhält

$$2r_N\Delta r \approx \lambda f \quad \text{bzw.} \quad D\Delta r \approx \lambda f. \quad (2.14)$$

Mit Gleichung (2.9) kann λf ersetzt werden durch r_N^2/N

$$2\Delta r \approx \frac{r_N}{N} = \frac{D/2}{N}, \quad (2.15)$$

sodass der Durchmesser D einer Zonenplatte auch einzig über die Anzahl der Zonen N und die äußerste Zonenbreite Δr bestimmt werden kann:

$$D \approx 4N\Delta r. \quad (2.16)$$

Weiterhin zeigt die Betrachtung von Gleichung (2.14) durch Umstellen

$$f \approx \frac{D\Delta r}{\lambda}, \quad (2.17)$$

dass eine Zonenplatte also eine Linse mit starkem chromatischen Fehler ist bzw. sehr wellenlängenselektiv wirkt, weshalb sie prinzipiell auch als Monochromator genutzt werden kann.

2.1.2 Auflösung und Effizienz von Zonenplatten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde dargelegt, dass Fresnel'sche Zonenplatten (FZP) als diffraktive Optiken für Röntgenstrahlung genutzt werden können. Mithin ist eine Anwendung im Bereich der Mikroskopie naheliegend, was direkt die Frage nach Auflösungsvermögen und Beugungseffizienz solcher fokussierenden Optiken aufwirft.

Bevor die Frage nach der maximalen Auflösung einer Zonenplatte (ZP) erörtert werden kann, muss zunächst der Begriff an sich geklärt werden. Als eine der gängigsten Definitionen soll in dieser Arbeit ausschließlich auf das RAYLEIGH-Kriterium Bezug genommen werden, wonach die Intensitätsverteilungen zweier gleichstarker Punktquellen (*Airy Disk*) gerade noch aufgelöst werden können, wenn das erste Maximum der einen mit dem ersten Minimum der anderen zusammenfällt [39]. Da sich die Intensitätsverteilung in der Fokusebene mit Zunahme der Zonen asymptotisch einem *Airy Disk Pattern* nähert und ab ca. $N = 100$ wie das einer Linse betrachtet werden kann [40], gilt auch für die maximale Auflösung R einer Zonenplatte:

$$R = \frac{0.61\lambda}{NA}. \quad (2.18)$$

NA bezeichnet dabei die numerische Apertur, die für Linsen als der halbe Öffnungswinkel definiert wird

$$NA \equiv \sin \theta = \frac{D}{2f} \quad (2.19)$$

und sich für FZP unter Berücksichtigung von Gleichung (2.14) näherungsweise auch in Abhängigkeit von der äußeren Zonenbreite Δr darstellen lässt

$$NA \approx \frac{\lambda}{2\Delta r}. \quad (2.20)$$

Superposition der Gleichungen (2.18) und (2.19) ergibt schließlich

$$R = \frac{1,22\lambda f}{D}. \quad (2.21)$$

Für das Ziel eine hohe Auflösung bei fester Wellenlänge zu erzielen, könnte also prinzipiell die Fokusslänge verkürzt werden. Ein zu geringer Arbeitsabstand führt in der Praxis röntgenmikroskopischer Experimente jedoch zu Problemen hinsichtlich der Handhabung und Justage von Probe und ZP, sodass ein größerer Durchmesser der ZP für eine hohe Auflösung bei abbildenden Experimenten unumgänglich ist (s. Abb. 2.2). Zum Beispiel wird für harte Röntgenstrahlung mit $\lambda=1,5 \text{ \AA}$, einer praxisrelevanten Fokusslänge von $f=500 \mu\text{m}$ und einer gewünschten Auflösung von $R=5 \text{ nm}$ ein Durchmesser von $D=18,3 \mu\text{m}$ benötigt.

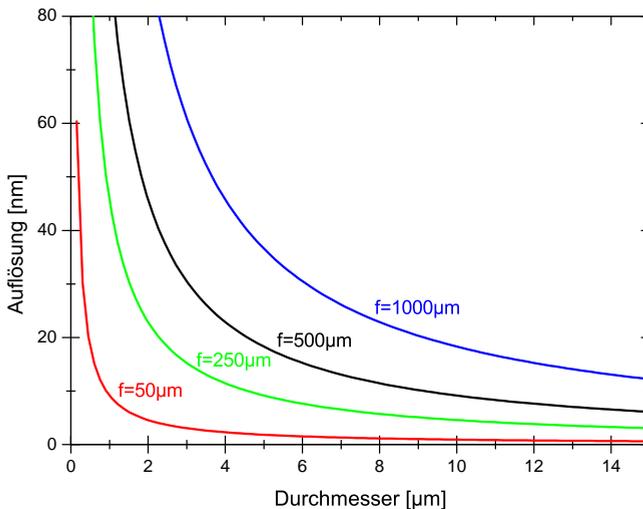


Abbildung 2.2: Auflösung einer Zonenplatte in Abhängigkeit vom Durchmesser bei fester Wellenlänge $\lambda=1,5 \text{ \AA}$. Eine kürzere Fokusslänge erfordert bei gleicher Auflösung weniger Zonen, ist aber für mikroskopische Anwendungen unpraktikabel. Im Allgemeinen sollte mindestens etwa $f=500 \mu\text{m}$ gewährleistet sein.

Die Auflösung einer ZP lässt sich mit den Gleichungen (2.18) und (2.20) auch verkürzt abschätzen als

$$R \approx 1,22 \Delta r . \quad (2.22)$$

Die Auflösung einer Zonenplatte ist also im Wesentlichen durch die äußere Zonenbreite gegeben. Mit steigender Beugungsordnung skaliert die Auflösung mit $R \propto 1/m$, da sich effektiv die numerische Apertur vergrößert (s. Gl. 2.10), was jedoch zu Lasten der Effizienz geschieht, wie im folgenden Abschnitt dargestellt wird.

Der Beugungswirkungsgrad η_m einer dünnen ZP, d. h. mit einer optischer Tiefe kleiner als $(2\Delta r)^2\lambda$ [41], lässt sich für die m -te Beugungsordnung nach KIRZ [27] unter der Annahme von Zonen mit Rechteckprofilen und gleich breiten Nachbarzonen allgemein berechnen als

$$\eta_m = \begin{cases} \frac{1}{\pi^2 m^2} \left(1 + e^{-4\pi\beta\Delta t/\lambda} - 2e^{-4\pi\beta\Delta t/\lambda} \cos(2\pi\delta\Delta t/\lambda) \right) & (m = \pm 1, \pm 3, \dots) \\ 0 & (m = \pm 2, \pm 4, \dots) \\ \frac{1}{4} \left(1 + e^{-4\pi\beta\Delta t/\lambda} - 2e^{-4\pi\beta\Delta t/\lambda} \cos(2\pi\delta\Delta t/\lambda) \right) & (m = 0) . \end{cases} \quad (2.23)$$

Unter Einführung des Quotienten $k = \beta/\delta = f_2/f_1$ können die zwei Grenzfälle großer k -Werte und $k \rightarrow 0$ betrachtet werden. Im ersten Fall spricht man von einer sogenannten Amplitudenzonenplatte oder Fresnelkonstruktion, d. h. der domierende Prozess innerhalb des Zonenmaterials ist die Absorption. Weil die Hälfte der FZP-Querschnittsfläche von den Zonenplattenstrukturen bedeckt ist, werden in diesem Fall bereits 50% der einfallenden Intensität absorbiert und 25% passieren nach Gleichung (2.23) ungebeugt die ZP-Struktur. Die verbleibende Intensität wird auf die ungeraden Ordnungen verteilt, wobei die erste Beugungsordnung mit etwa $\eta_1 = 10\%$ die höchste Beugungsintensität aufweist. Neben dem Vorteil der größten Fokuslänge liegt hierin auch der Grund, warum meist diese Ordnung für mikroskopische Anwendungen gewählt wird.

Im Fall einer idealen phasenschiebenden ZP ($k \rightarrow 0$) spricht man auch von einer RAYLEIGH-WOOD-Konstruktion, bei der sich theoretisch die nullte Ordnung sogar vollständig unterdrücken ließe. Der Wirkungsgrad in der ersten Beugungsordnung beträgt im Fall einer Phasenschiebung um π dann $\eta_1 = 40,5\%$, wie sich mit Gleichung (2.23) leicht errechnen lässt. Dies gilt jedoch nur bei Vernachlässigung des Absorptionswertes, was in der Praxis nicht möglich ist, da der Realteil des komplexen Brechungsindex

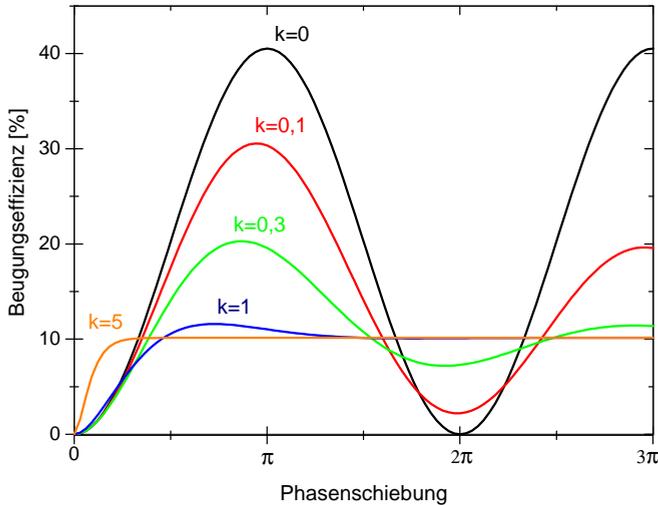


Abbildung 2.3: Beugungswirkungsgrad einer Zonenplatte in der ersten Beugungsordnung für verschiedene $k = \beta/\delta$. $k=0$ stellt den Fall einer idealen phasenschiebenden RAYLEIGH-WOOD-Zonenplatte dar, während $k=5$ nahezu einer Amplitudenzonenplatte entspricht.

für Röntgenstrahlung nahe 1 ist (s. Kap. 2.1). Im Allgemeinen müssen sowohl Absorption als auch Phasenschiebung Berücksichtigung finden, sodass der tatsächliche Wirkungsgrad einer verwendeten Zonenplatte, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, zwischen den beiden erwähnten Grenzfällen anzusiedeln ist und Materialien mit möglichst kleinen k -Werten gewählt werden sollten, um sich einer idealen RAYLEIGH-WOOD-Zonenplatte anzunähern. Bei der Materialwahl gilt es jedoch unter dem Gesichtspunkt der Herstellung weiterhin zu beachten, dass die Phasenmodulation nicht zu klein ist. So erscheint bei der oft verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 2,4 \text{ nm}$ Beryllium mit $k=0,11$ und einem resultierendem Beugungswirkungsgrad von $\eta_1 = 30\%$ ausgesprochen gut geeignet als FZP-Material. Allerdings ist für einen Phasenschub von π eine optische Tiefe von $\Delta t = 0,85 \mu\text{m}$ notwendig, was mit klassischen lithographischen Herstellungsmethoden für hochauflösende FZP mit sehr kleinen äußeren Zonenbreiten Δr kaum zu realisieren ist (s. Kap. 2.1.3). Trotz der geringeren Effizienz mit $\eta_1 = 24\%$ wäre in diesem Fall Nickel beispielsweise geeigneter, da nur eine optische Tiefe von $\Delta t = 0,24 \mu\text{m}$ erforderlich wäre.

Eine weitere deutliche Erhöhung der Beugungseffizienz ist möglich, wenn anstelle der bisher beschriebenen binären ZP sogenannte phasenschiebende

Multilevel-Zonenplatten verwendet werden. Diese mehrstufigen diffraktiven Optiken bewirken statt eines abrupten Phasenschubes von 0 auf π zwischen offenen und phasenschiebenden Zonen eine abgestufte Phasenmodulation und stellen somit eine Näherung des idealen kontinuierlichen Phasenschubprofils (Kinoform) dar [42]. Jede Zone wird dabei in L Level unterteilt, wobei die Radien der Zonen mit den einzelnen Leveln $1 \leq l \leq L$ nach

$$r_{n,l} = \sqrt{\lambda f \left(\frac{l}{L} + n - 2 \right)} \quad (2.24)$$

gebildet werden. Mit $L=2$ reduziert sich Gleichung (2.24) wieder zu dem binären Zonenplattenbildungsgesetz (2.9). In jeder Stufe nimmt die Phasenschiebung um $2\pi/L$ zu. Je feinstufiger die Zonen gewählt werden, desto höher ist die resultierende Beugungseffizienz in der ersten Ordnung, da sowohl die nullte als auch die höheren Beugungsordnungen immer stärker unterdrückt werden. Bereits ab 4 Stufen liegt bei Vernachlässigung der Absorption der Wirkungsgrad bei 81 % und kann mit einem Sägezahnprofil von mehr als 10 Stufen auf nahezu 100 % angehoben werden [43]. Mit Hilfe einer vierstufigen Zonenplatte konnte beispielsweise DI FIBRIZIO [42] einen Wirkungsgrad von 55 % bei 7 keV erzielen, was die derzeit höchste nachgewiesene Effizienz im Bereich harter Röntgenstrahlen darstellt.

Werden ZP betrachtet, deren optische Tiefe größer ist als $(2\Delta r)^2 \lambda$ [41], sind die beschriebenen geometrischen Betrachtungen nicht mehr hinreichend, da nun Propagationseffekte der Welle innerhalb der Struktur an Bedeutung gewinnen. Insbesondere bei ZP für den harten Röntgenbereich, bei dem aufgrund der geringen Wechselwirkung der Strahlung mit Materie große optische Tiefen erforderlich sind, werden daher Berechnungen auf Basis der Theorie dynamisch gekoppelter Wellen eingesetzt [44]. Vor allem für die äußeren Zonen tritt der Einfluss der planaren Beugungstheorie [27] zurück und die Erfüllung der Bragg-Bedingung ist der dominierende Faktor. Besonders für sehr hohe optische Tiefen schlagen sich minimale Abweichungen von der Bragg-Beziehung spürbar im Verlust des Wirkungsgrades nieder, sodass für lokale Korrekturen bei Beleuchtung mit einer ebenen Welle eine parabolische Zonenform notwendig wird [45]. Der Einfluss von Volumendiffraktionseffekten führt bei korrekter Zonenformung zu einer weiteren Steigerung der Effizienz in die erste Beugungsordnung, wie SCHROER in Simulationen mit einem Wirkungsgrad von 63,1 % für 20 keV zeigen konnte [45].

2.1.3 Fabrikation von Zonenplatten

Die grundlegenden Herstellungsprozesse konventioneller ZP, wie sie in Abbildung 2.4 dargestellt sind, profitieren wesentlich von Techniken, die auch in der Halbleiterindustrie Verwendung finden. Als Ausgangsstruktur für hochauflösende ZP wird eine Multilagenschichtung genutzt, die aus einem Si-Wafer mit einem dünnen Si_3N_4 -Fenster besteht, welches mit einer wenige Nanometer dünnen Au-Schicht bedampft ist und von einer meist mittels Rotationsbeschichtung (*spin coating*) aufgetragenen Polymerschicht bedeckt wird. Die Polymerschicht (typischerweise Polymethylmethacrylat, PMMA) dient als Fotolack, in den mit einem Elektronenstrahl von bis zu 100 keV [46] das angestrebte ZP-Muster eingeschrieben wird [47]. Durch die Wechselwirkung werden Bindungen aufgebrochen, sodass diese Gebiete durch einen chemischen Entwicklungsprozess entfernt werden können und die Goldschicht an diesen Stellen freigelegt wird. Mittels galvanischer Deposition werden Au, Ni oder ähnliche Materialien in die Polymerform eingebracht [48] und das verbleibende PMMA mit Aceton oder durch reaktives Ionenätzen [49] entfernt, wodurch schließlich das gewünschte ZP-Muster als freistehende Metallstruktur auf der Si_3N_4 -Membran entsteht. Bei der Verwendung relativ niedriger Elektronenenergien (< 30 keV) [46] ist die Eindringtiefe in den Fotoresist allerdings auf etwa 100 nm begrenzt, was für hinreichend große optische Tiefen weitere Nachbearbeitungsprozesse mittels Galvanisationsdeposition oder reaktivem Ionenätzen erforderlich macht [50]. Werden ZP mit einer sehr großen Anzahl von Zonen angestrebt, wird die Belichtung des Fotoresists oft auch durch Überlagerung einer konvergenten mit einer divergenten monochromatischen Welle durchgeführt [51], wobei das sich bildende Interferenzmuster genau einer ZP-Struktur entspricht [3].

Seit der Erstumsetzung 1979 [52] wurden vor allem die Techniken des fotolithografischen Verfahrens unter Verwendung gebündelter Elektronenstrahlen stetig weiterentwickelt. Dennoch liegen die erzielbaren Aspektverhältnisse von optischer Tiefe zu äußerer Zonenbreite für planare Nanofabrikationstechniken bei maximal etwa 12:1 [53], was unter anderem auf die endliche Größe des Elektronenstrahls sowie Mehrfachstreuung und Auslösen von Sekundärelektronen innerhalb des Fotoresists zurückzuführen ist [54]. Dies limitiert die Anwendungsmöglichkeiten hochauflösender Zonenplatten insbesondere für härtere Röntgenstrahlung aufgrund der erforderlichen großen optischen Tiefe erheblich und kann als Kernmotivation bei der Entwicklung einer Vielzahl von alternativen Fabrikationsmethoden gesehen werden. Ein mittlerweile weit verbreitetes Verfahren zur Erhöhung der optischen Tiefe und mithin des Aspektverhältnisses ist das Übereinanderstapeln und Verbinden von mehreren identischen Zonenplatten (*zone plate stacking*) [55]. Zwingend erforderlich hierfür ist jedoch eine extrem exakte Positionierung, da bereits eine Fehlpositionierung von $1/3$

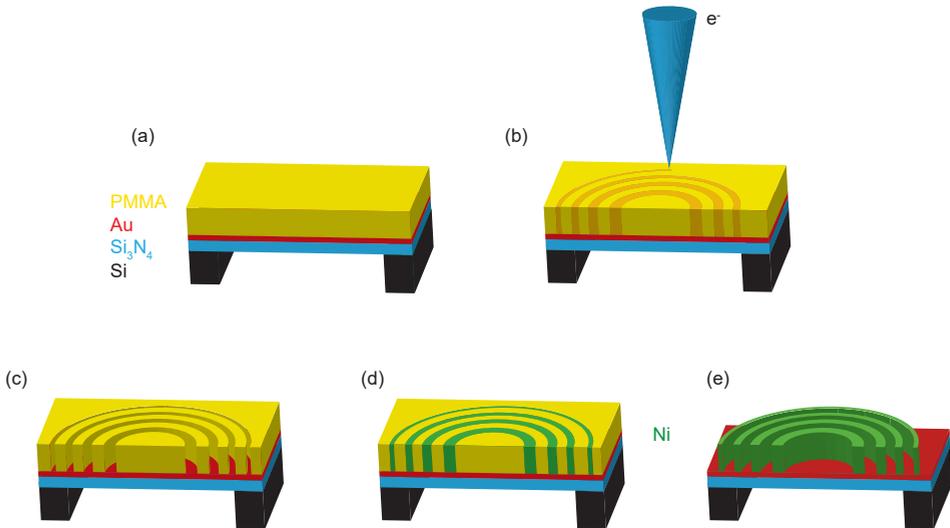


Abbildung 2.4: Grundlegende Prozessschritte zur Herstellung einer konventionellen ZP: (a) Auf ein Si₃N₄-Fenster werden einige Nanometer Au sowie PMMA deponiert. (b) Das ZP-Muster wird mittels Elektronenstrahlithographie in das Polymer geschrieben und (c) entwickelt, sodass (d) das eigentliche ZP-Material durch galvanische Deposition in die PMMA-Form eingebracht werden kann. (e) Nach Entfernen des übrigen Polymers verbleibt eine frei stehende ZP (nach [26]).

der schmalsten Zonenbreite negativen Einfluss auf die Fokuseigenschaften der ZP hat [56]. Durch die Gewährleistung einer Positioniergenauigkeit von 2 nm gelang es WERNER *et al.* mit dieser Methode bei einer äußeren Zonenbreite von 30 nm einen Beugungswirkungsgrad von 15,2 % in der ersten Ordnung nachzuweisen [57]. Ein ähnliches, aber robusteres Konzept stellt die doppelseitige Strukturierung dar, bei der auf beiden Seiten eines tragenden Chips je eine ZP fotolithografisch hergestellt wird [58]. Weist eine der beiden ZP dabei schmalere Zonen auf, so können mit diesem Verfahren sogar Multilevel-ZP nachempfunden werden, wodurch MOHACSI bei 200 nm Zonenbreite eine Effizienz von 54,7 % bei 6,2 keV demonstrieren konnte [59]. Die Verschachtelung zweier komplementärer Zonenplatten führt indessen zu einer effektiven Vergrößerung der Zonendichte und mithin einer höheren Auflösung, ohne dass eine präzisere lithografische Fertigung notwendig wird, wodurch im weichen Röntgenbereich ($E = 1,2 \text{ keV}$) Auflösungen von knapp unter 10 nm erreicht werden konnten [60]. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Zonendichte bietet die nachträgliche Beschichtung von lithografierten Si-Zonenwänden mit z.B. Ir durch Atomlagendeponition (ALD) [28]. Unter Verwendung eines solchen Systems konnte für 8 keV eine Auflösung von unter 20 nm bei ca. 4 % Beugungseffizienz erzielt werden [61].

Auch die Verwendung mittels ALD beschichteter ZP für Stapelung [62] oder doppelseitige Lithografie [58] konnte bereits erfolgreich umgesetzt werden.

Einen gänzlich anderen Ansatz zur Strukturierung wählten CHANG *et al.* durch Nutzung von metallunterstütztem chemischen Ätzen (engl. *metal-assisted chemical etching*, MACE) [29], wodurch bei einer äußeren Zonenbreite von 51 nm Aspektverhältnisse von über 120:1 realisiert worden sind. Die Si-Wände wurden anschließend mittels ALD mit Pt beschichtet, sodass bei 9 keV bereits eine Beugungseffizienz von 20,1% in der ersten Ordnung erzielt werden konnte. Das direkte Schreiben der ZP-Struktur in das aktive Material mit fokussierten Ionenstrahlen (FIB) bietet dagegen eine alternative Herstellungsmethode [63], die als Einschnittverfahren vor allem durch die Einfachheit und Präparationsgeschwindigkeit Vorteile aufweist. In nur 13 Minuten konnten KESKINBORA *et al.* eine entsprechende ZP mit einer Auflösung von unter 25 nm bei 1,2 keV realisieren [64]. Zudem können durch die direkte Bearbeitung auch Spezialformen umgesetzt werden, wie beispielsweise FZP in der effizienten Kinoform (s. Kap. 2.1.2) [65].

Die Notwendigkeit extrem schmaler äußerer Zonen für hochauflösende ZP erfordert nicht nur präzise Herstellungsverfahren, sondern auch ein detailliertes Verständnis der Auswirkungen von Abweichungen von der Idealform, da deren Einfluss entsprechend ihrer relativen Größe ansteigt. 1983 errechneten SIMPSON und MICHETTE die Konsequenzen von fehlpositionierten Zonen für den erzeugten Fokus [66]. Zufällige, d. h. unkorrelierte Positionierungsfehler, die zu einer Gesamtabweichung von 1/3 der äußeren Zonenbreite führen, resultieren in der Unterschreitung des Strehl-Limits als Qualitätsmerkmal von Optiken [67], während eine einheitliche Verschiebung aller Zonen nach außen oder innen deutlich weniger aufwiegt. Weist die ZP eine übergreifende Elliptizität ϵ auf, resultiert dies in Astigmatismus und sollte für eine ZP mit $N=100$ Zonen zum Wahren des Strehl-Limits 0,37% nicht überschreiten [66]. In einer verallgemeinerten Betrachtung präsentiert VLADIMIRSKY $\epsilon^2 \leq 0,7/N$ als Toleranzrichtwert [68].

Bereits in den 1970er Jahren begann die Entwicklung der Zonenplatten, die vor allem durch die Pionierarbeit von SCHMAHL den Zugang zur Röntgenmikroskopie ebneten [23]. Angetrieben durch die Vorteile der Untersuchung von biologischen Proben vor allem mit Wellenlängen im sogenannten „Wasserfenster“ ($2,3 \text{ nm} \leq \lambda \leq 4,4 \text{ nm}$), entfaltete sich eine Vielzahl von Herstellungsmethoden, die es mittlerweile erlauben, mit weicher Röntgenstrahlung Details von knapp 10 nm sichtbar zu machen [69]. Während dieser Energiebereich für Probendicken von 0,1–10 μm , wie beispielsweise für (Einzel-)Zellanalysen, bestens geeignet ist, erfordert die Nutzung bildgebender Verfahren wie Phasenkontrast-Tomographie oder Fluoreszenz-Mikroskopie an dickeren Proben die Verwendung von harter Röntgenstrahlung mit mehreren keV ($\lambda < 2 \text{ \AA}$), die eine geringere Absorption

innerhalb der Materie aufweist. Konventionelle ZP können den Zugang zu Energien bis zumindest 10 keV zwar gewährleisten, allerdings mit hohen Beugungseffizienzen nur auf Kosten einer verringerten Auflösung oberhalb von 100 nm [59] bzw. mit Effizienzen unterhalb von 5 % bei Auflösungen besser 20 nm [61]. Für hochauflösende Röntgenmikroskopie, insbesondere auch jenseits von 10 keV, sind derartige ZP jedoch aufgrund des fabrikationsbedingten fundamental limitierten Aspektverhältnisses eher ungeeignet, da hier optische Tiefen von mehreren Mikrometern erforderlich werden. Einen vielversprechenden Alternativansatz bieten Multilagenzonenplatten (MZP) sowie als eindimensionales Pendant die Multilagen-Laue-Linsen (MLL), die im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

2.2 Multilagenbasierte Transmissionsoptiken

Für die Anwendung von Transmissionsoptiken zur effizienten Fokussierung von Röntgenstrahlung mit mehr als 5 keV sind für sub-20-nm-Auflösungen Aspektverhältnisse von 200:1 und mehr erforderlich, was mit konventionellen Zonenplatten selbst mit neuesten Herstellungsmethoden nicht realisierbar ist (s. Kap. 2.1.3). Einen zukunftssträchtigen Alternativansatz, mit dem sich im Wesentlichen jedes beliebige Aspektverhältnis umsetzen lässt, ergibt sich in Form der Multilagenzonenplatten (engl. *Multilayer Zone Plates*, MZP) und Multilagen-Laue-Linsen (engl. *Multilayer Laue Lenses*, MLL). Hierfür wird ein Substrat mit einer aperiodischen Multilagenabfolge aus stark und schwach phasenschiebenden Materialien beschichtet, deren Schichtdicken gerade dem Zonenplattenbildungsgesetz (2.9) folgen. Für die zweidimensional fokussierenden MZP wird als Substrat ein (zumeist rotierender) Draht genutzt, sodass das Zonenplattenbildungsgesetz minimal abgewandelt werden muss zu [70]

$$r_n^2 = r_0^2 + n\lambda f, \quad (2.25)$$

da durch den Drahtdurchmesser r_0 die inneren Zonen hinfällig werden. Gleiches gilt für die eindimensional fokussierenden MLL, wenn für eine sogenannte *off-axis*-Geometrie auf die breiten inneren Zonen verzichtet wird. Aus dem beschichteten Substrat wird anschließend ein Teilstück extrahiert und auf die gewünschte optische Tiefe ausgedünnt (s. Abb. 2.5). Die auflösungsbestimmende Zonenbreite (Beschichtung) und die effizienzentscheidende optische Tiefe (Ausdünnen) werden also in zwei voneinander entkoppelten Verfahrensschritten realisiert, wodurch keine grundsätzliche Limitationen bezüglich des Aspektverhältnisse mehr bestehen.

Aufgrund der nahezu frei wählbaren optischen Tiefe lässt sich eine Phasenschiebung um π mit Multilagenoptiken relativ leicht realisieren. Für

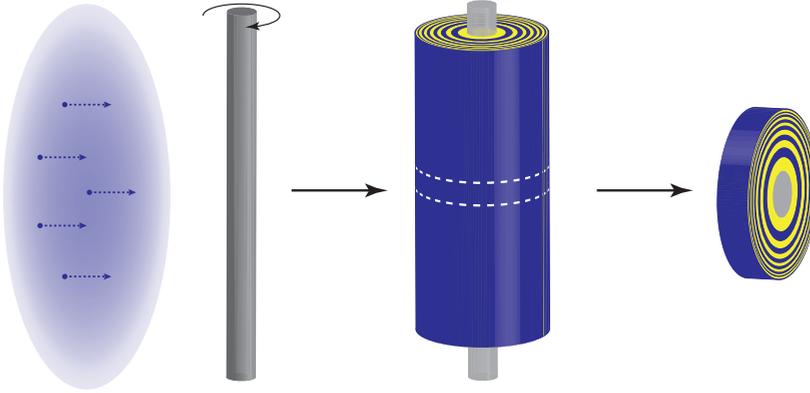


Abbildung 2.5: Für die Herstellung einer MZP wird ein rotierender Draht wechselweise mit transparenten und absorbierenden Materialien entsprechend dem Zonenplattenbildungsgesetz (2.8) beschichtet. Anschließend wird eine Scheibe extrahiert und zu der benötigten optischen Tiefe ausgedünnt (nach [71]).

die Berechnung der resultierenden Effizienz in den ungeraden Beugungsordnungen muss Gleichung (2.23) nun jedoch um weitere Terme ergänzt werden, sodass im Wesentlichen die Differenz der Phasenschiebungen $\delta_{1/2}$ beider Materialien einght [72]:

$$\eta_m = \begin{cases} \frac{1}{(\pi m)^2} [\gamma_1^2 + \gamma_2^2 - 2\gamma_1\gamma_2 \cos(2\pi\Delta t(\delta_2 - \delta_1)/\lambda)] & (m = \pm 1, \pm 3, \dots) \\ 0 & (m = \pm 2, \pm 4, \dots) \\ \frac{1}{4} [\gamma_1^2 + \gamma_2^2 - 2\gamma_1\gamma_2 \cos(2\pi\Delta t(\delta_2 - \delta_1)/\lambda)] & (m = 0) . \end{cases} \quad (2.26)$$

Die Absorption findet dabei in $\gamma_i = \exp(-2\pi\Delta t\beta_i/\lambda)$ mit $i=1,2$ Berücksichtigung. Für die Materialauswahl der Schichten gilt es eine Kombination mit möglichst großer Phasenschiebung zu wählen, sodass eine hohe Effizienz erzielt werden kann. Gleichzeitig sollte die für einen optimalen Phasenschub benötigte optische Tiefe nicht zu groß sein, da andernfalls die globale Erfüllung der Bragg-Bedingung (in flacher Geometrie) nicht gewährleistet werden kann und Wellenleitereffekte in den Vordergrund der optischen Eigenschaften treten, was eine nachhaltige Beeinträchtigung der Beugungseffizienz nach sich zieht (s. unten). Abbildung 2.6 zeigt für eine Auswahl von Materialkombinationen die theoretische Maximaleffizienz bei den jeweils optimalen optischen Tiefen für einen Phasenschub von

π bei $E = 13,8 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,09 \text{ nm}$). So liegt für die Kombination von Au und Ni die ideale optische Tiefe mit $15,7 \mu\text{m}$ zwar noch im moderaten Bereich, führt aber selbst im Idealfall nur zu einem Beugungswirkungsgrad von $8,7\%$. Dagegen verspricht MgO/ZrO_2 eine Effizienz von bis zu $34,4\%$, erfordert hierfür jedoch eine sehr hohe optische Tiefe von fast $37 \mu\text{m}$. Unter diesem Gesichtspunkt wäre beispielsweise eine Kombination von W und Si eine vielversprechende Wahl. Gleichzeitig müssen jedoch auch materialphysikalische Aspekte wie Schichtmorphologie, eine stabile Depositionsrate und auch thermische Stabilität berücksichtigt werden, sodass sich beispielsweise Kombinationen mit Be trotz hoher Effizienzen für MZP-Fabrikationen als eher ungeeignet erweisen.

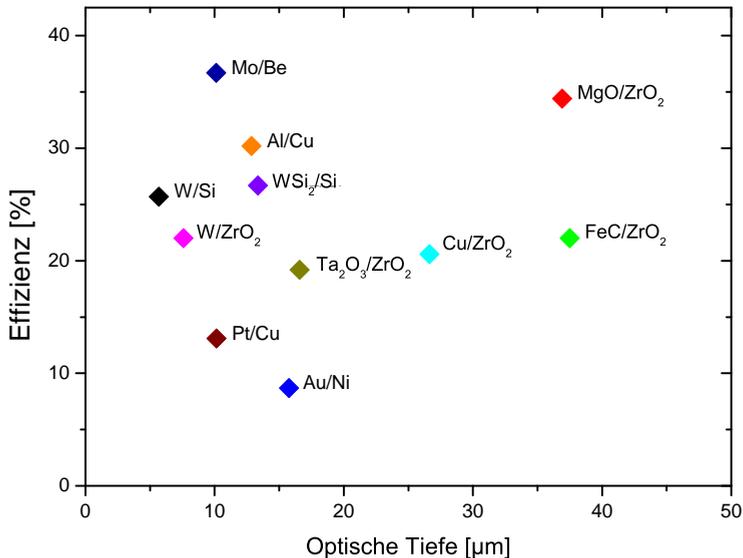


Abbildung 2.6: Auswahl theoretischer Maximaleffizienzen einiger Materialkombinationen mit zugehöriger optischer Tiefe für optimale Phasenschiebung von π bei $E = 13,8 \text{ keV}$. Neben einer hohen Effizienz und einer möglichst kleinen optischen Tiefe gilt es bei der Kombinationsauswahl auch Materialeigenschaften hinsichtlich der Schichtherstellung zu beachten. (Die Materialdaten sind der CXRO-Datenbank entnommen [73].)

Wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, spielt bei großen optischen Tiefen die Erfüllung der Bragg-Bedingung eine dominierende Rolle [45], d. h. insbesondere in den schmalen äußeren Zonen wirken Transmissionsoptiken dann wie ein dynamisch beugender Kristall (Laue-Kristall) [74], was letztlich zu der Namensgebung Multilagen-Laue-Linsen durch MASER *et al.* führte [75]. Eine

detaillierte Analyse effizienz erhöhender Strukturierung von diffraktiven Röntgenoptiken wurde von YAN *et al.* auf Basis der aus der Kristallographie bekannten TAKAGI-TAUPIN Gleichungen [76,77] durchgeführt [41]. Aus den entsprechenden Simulationen ergibt sich, dass bei flachen unverkippten W/WSi₂-MLL für die inneren Zonen [78] eine lokale Effizienz von bis zu 30 % (E = 19,5 keV) erzielt werden kann, während sie für die äußeren Zonen, die dünner sind als 20 nm, durch Nichterfüllung der Bragg-Bedingung bis auf null abfällt. Für eine gleichzeitige globale Einhaltung der Bragg-Gleichung und konstruktiver Phasenaddition muss die Zonenform bei planarer Beleuchtung entlang eines Paraboloiden verlaufen [41]. Die integrierte Gesamteffizienz einer solchen Zonenplatte würde für 19,5 keV 67% betragen, bei einer gleichzeitigen lediglich wellenlängenlimitierten Auflösung (s. Gl. 2.21).

Weil eine Realisation solcher Zonenformen praktisch kaum möglich ist, ist eine Betrachtung der in Abbildung 2.7 dargestellten stufenweisen Annäherungen an eine ideale Kurvenform angebracht. Die Verkippung einer flachen MZP/MLL-Struktur (*tilted*) führt zu einer Verlagerung des Bragg-Bedingung erfüllenden Bereiches hin zu größeren Radialabständen, d. h. die dünneren Zonen tragen nun auch zur Fokusbildung bei, was zu einer lokalen Effizienz dieser Gebiete von bis zu 67% und zur Ausbildung eines kleineren Fokus führt (s. Gl. 2.22). Bei zu starker Verkippung wird die Formierung eines Fokus jedoch spürbar beeinträchtigt, da ausschließlich für die äußeren und inneren Zonen die Bragg-Gleichung gilt und es so zur Ausbildung mehrerer Peaks ähnlicher Intensität kommt [41]. Experimentell konnte mit Hilfe dieser Geometrie durch Kreuzung zweier MLL bereits ein globaler Wirkungsgrad von 17% bei 25x40 nm² Fokusgröße erzielt werden (E = 19,5 keV) [79]. Die Ausbildung eines nach Gleichung (2.22) prognostizierten kleinen Fokus bei gleichzeitiger hoher Gesamteffizienz versprechen keilförmige (*wedged*) MZP/MLL, wobei jede Zone um einen radial steigenden Winkel verkippt ist, sodass die Bragg-Bedingung lokal für jede Zone erfüllt ist [41]:

$$r_n = a_n(z) \cdot \sqrt{n\lambda f + \frac{n^2\lambda^2}{4}}, \quad \text{mit } a_n = 1 - \frac{z}{2f(1 + n\lambda/4f)}. \quad (2.27)$$

Dabei entspricht z dem Verlauf der optischen Achse, f und λ sind die Fokusslänge bzw. Wellenlänge und n ist die Zonennummer. An der Eintrittseite ($z=0$) wird Gleichung (2.27) wieder zum Zonenplattenbildungsgesetz (2.8) reduziert. Durch Montage einer Maske mit speziell geformten Aussparungen zwischen Target und Substrat gelang CONLEY *et al.* erstmals die komplizierte Umsetzung derartiger Keilformen für den 1D-Fall von MLL [80, 81], die später auch durch Nutzen von Abschattungseffekten

einer Kante von PRASCIOLU *et al.* erzeugt werden konnten [82]. Einen gänzlich anderen Weg wählten NIESE *et al.*, indem der graduelle Winkel durch Aufbringen einer zusätzlichen Schicht über Spannungsverformung erzeugt wird [83]. Die Realisierung keilförmiger Zonen für MZP gelang bisher ausschließlich KOYAMA *et al.*, ohne jedoch auf die Hintergründe der Herstellung offenzulegen [84].

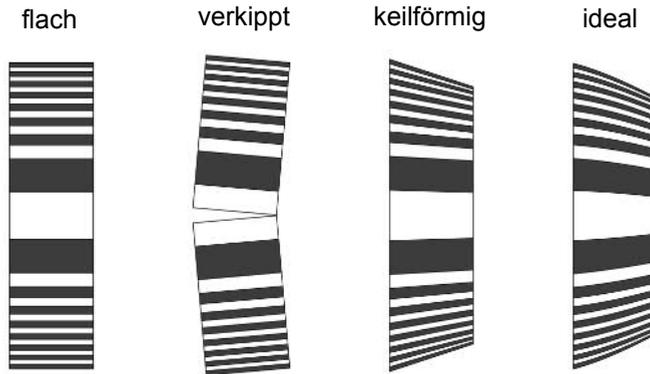


Abbildung 2.7: MLL-Geometrien mit von links nach rechts ansteigender Effizienz (nach [41]).

Durch die Deposition auf einem Draht bzw. das Nutzen einer *off-axis*-Geometrie im Fall von MLL und mithin das Aussparen der inneren Zonen werden die Fokussiereigenschaften auch unabhängig von der Linsenform beeinflusst. Wie SIMPSON *et al.* zeigen konnten, reduziert sich mit größerer ausgesparter ZP-Querschnittsfläche die Fokusgröße leicht [85]. Gleichzeitig verringert sich jedoch auch die Intensität im Hauptmaximum, d. h. die Beugungseffizienz nimmt signifikant ab. Dies hängt vor allem mit der größeren rein absorbierenden Fläche der ZP zusammen, ist aber auch auf das Anwachsen von Nebenmaxima in der Fokusebene zurückzuführen. PRATSCH *et al.* empfehlen deswegen, zur Wahrung der Abbildungsqualität für den Draht maximal 50% des gesamten ZP-Durchmessers zu verwenden [86].

Grenzflächenrauigkeiten stellen eine weitere besonders für multilagenbasierte Optiken kritische Störung dar, die ab einem Verhältnis von quadratischer Rauigkeit (*rms-roughness*) zu äußerer Zonenbreite von $\sigma/\Delta r = 0,5$ zu einer erkennbaren Fokusverbreiterung führen [87]. Die lokale Beugungseffizienz in den dünnen äußeren Schichten strebt dann durch Ausschmierung der Elektronendichte gegen null, was letztlich eine Abnahme der effektiven numerischen Apertur zur Folge hat (vgl. Gl. 2.18). Deutlich sensitiver äußert sich der Einfluss hinsichtlich der globalen Beugungseffizienz, die sich für $\sigma/\Delta r = 0,5$ um fast 50% verringert [87]. Zu einem ähnlichen Effekt führt Diffusion zwischen Beschichtungsmaterialien, die $1/3$ der Zonenperiode nicht überschreiten sollte [88], sodass bei

der Wahl der Schichtmaterialien auch auf eine niedrige Interdiffusivität geachtet werden sollte. Zu bemerken ist, dass dies ausschließlich für zufällige Rauigkeit zutrifft, während durch Beschichtung in erster Linie korrelierte Rauigkeiten entstehen. Auf Grundlage derartiger Rauigkeiten geben PRATSCH *et al.* an, dass auch diese signifikanten Einfluss auf die Fokusformation haben, ohne jedoch in den Simulationen auf Volumeneffekte eingehen zu können [86].

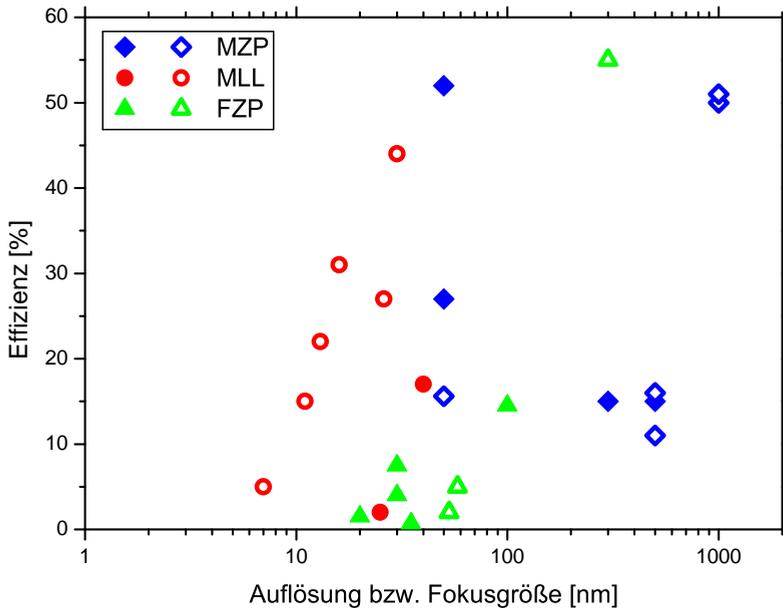


Abbildung 2.8: Auswahl erzielter Fokusgrößen (unausgefüllte Symbole) bzw. räumlichen Auflösungen (ausgefüllte Symbole) mit den jeweils zugehörigen Effizienzen für Transmissionsoptiken bei Energien $E \geq 7$ keV. Aufgrund des benötigten großen Aspektverhältnisses ist es mit konventionellen Fresnel'schen Zonenplatten (FZP) für diesen Energiebereich nahezu unmöglich eine hohe Effizienz mit hoher Auflösung in Einklang zu bringen, was mit Multilagen-Transmissionsoptiken erzielt werden kann (MLL = Multilagen-Laue-Linsen, MZP = Multilagenzonenplatten) [32, 35, 42, 58, 61, 74, 79, 81, 84, 89–103]

Das Konzept, ZP mit Hilfe von Schichtstrukturen nachzuempfinden, wurde bereits 1966 von HART *et al.* vorgeschlagen, jedoch erst Anfang der 1980er Jahre durch RUDOLPH *et al.* erfolgreich für die kurzwellige Röntgenstrahlung eingesetzt [30]. Die Herstellung erfolgte dabei mittels der sich später etablierenden Kombination von Sputterdeposition auf einem

rotierenden Draht und mechanischem Ausdünnen bzw. Polieren einer daraus geschnittenen Scheibe (*Sputter-Slice-Methode*). Erste erfolgreiche Bildgebungen mit harter Röntgenstrahlung erfolgten durch SAITOH *et al.* mit einer WSi_2/C -MZP bei 4% Effizienz [104], während die erste phasenschiebende MZP (Al/Cu) 1989 durch BIONTA *et al.* bereits 19% erzielen konnte [105]. Beide bei 8 keV verwendeten MZP konnten jedoch keine sub- μm -Auflösung erreichen. Durch die quasi unbegrenzt erzielbare optische Tiefe erschlossen MZP in der Folge sogar den Bereich extrem harter Röntgenstrahlung von bis zu 200 keV [31, 106–108], ohne dabei jedoch minimale Fokusgrößen von $0,5\ \mu\text{m}$ unterschreiten zu können. Die Ursache hierfür liegt in erster Linie im Auftreten kumulativer Rauigkeiten, die während des Sputtervorgangs vor allem für flache Einfallswinkel unter anderem durch Abschattungseffekte von bestehenden Rauigkeiten [109]. Damit treten dortige sich verstärkende Raugkeiten insbesondere auch auf stark gekrümmten Substraten in Erscheinung [31], was die Fokussiereigenschaften der ZP maßgeblich verschlechtert (s. oben). Zur Eindämmung dieser Problematik empfahlen DÜVEL *et al.* die Verwendung von Drähten mit mindestens $50\ \mu\text{m}$ Durchmesser [106], während YASUMOTO *et al.* den Einfluss der Schichtdeposition unter großem Einfallswinkel durch Verwendung eines zylindrischen Schlitzes einzuschränken versuchten [110], allerdings mit geringem Erfolg. Erst 2012 gelang es, mit einer MoSi_2/Si -MZP eine Auflösung von 50 nm bei 20 keV nachzuweisen [98], nicht zuletzt wegen des Ersetzens des typischerweise metallischen Drahtes durch eine Glasfaser, sodass der MZP-Kern zwar nicht gleichzeitig als *Beamstop* zum Blocken des ungebeugten Nullstrahls genutzt werden konnte, aber auch viel geringere Anfangsrauigkeiten mit sich brachte.

Als Komplementärverfahren zur *Sputter-Slice-Methode* konnten mit Atomlagendeosition (ALD) für den Beschichtungsprozess und fokussierten Ionenstrahlen zur Ausdünnung $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -MZP gefertigt werden. Mit diesen gelang es Auflösungen von 39 nm und 21 nm bei 3,7% bzw. 10% Effizienz im Bereich weicher Röntgenstrahlung ($E=1,2\ \text{keV}$) zu erzielen [111, 112], sowie für 8 keV einen Wirkungsgrad von knapp 16% nachweisen [100]. Multilagenbeschichtungen mittels plasmagestützter chemischer Gasphasenabscheidung (engl. *surface-plasma chemical vapor deposition*, SPCVD) führten aufgrund der sehr hohen Depositionsraten dagegen noch zu keinen Zonenbreiten unterhalb von 100 nm [113] und können daher eher als preiswerte Kondensorenlinen für harte Röntgenstrahlung gesehen werden [114].

Resultierend aus den Herausforderungen, die sich aus der Beschichtung gekrümmter Substrate ergeben, begann Anfang der 1990er Jahre parallel die Entwicklung von Multilagen-Laue-Linsen (MLL) als alternative Multilagenoptik [116, 117]. Neben der geringeren Rauigkeitsentwicklung durch Nutzung eines glatten planaren Substrates (zumeist Si-Waferstücke)

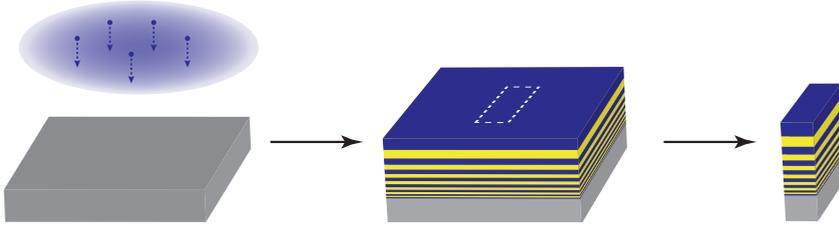


Abbildung 2.9: Für die Herstellung von MLL wird ein planares Substrat alternierend mit stark und schwach absorbierenden Materialien dem Zonenplattenbildungsgesetz (2.8) folgend beschichtet. Anschließend wird ein Teilstück extrahiert, sodass eine eindimensional fokussierende Transmissionsoptik geformt wird (nach [115]).

profitieren derartige Optiken auch von der Möglichkeit, die dünnsten und für das Formen eines kleinen Fokus besonders entscheidenden Schichten zuerst zu deponieren und somit für diese die bestmöglichen Depositionsbedingungen zu gewährleisten [118]. Anspruchsvoller gestaltet sich dagegen das Freilegen und Ausdünnen einer MLL, was zumeist in einem Verfahren aus Sägen, mechanischem Polieren, Ionenpolieren und Plasmareinigung durchgeführt wurde und oft eine Beschädigung der Multischichten und mithin Beeinträchtigung der Fokussiereigenschaften nach sich zog [119]. LIESE *et al.* gelang es durch den Einsatz von fokussierten Ionenstrahlen (FIB), derartige Beschädigungen während der Präparation zu vermeiden [33, 35], was zu einer deutlichen Steigerung der erzielten MLL-Schichtqualitäten und Fokussierung führte [95].

Eine weitere Einschränkung durch die planare Schichtstruktur stellt die lediglich eindimensionale Fokussierung dar, sodass sich die von KANG *et al.* nachgewiesenen Fokusbreiten von 30 nm mit 44 % Effizienz sowie 16 nm und 31 % bei jeweils 19,5 keV auf eine Dimension beschränken [74, 94]. RUHLANDT *et al.* konnten derweil mit einer kurzbrennweitigen MLL demonstrieren, dass eine Bündelung auf unter 10 nm prinzipiell realisiert werden kann [35]. Durch die Restriktion auf einen Linienfokus werden für einen in der Mikroskopie notwendigen Quasi-Punktfokus zwei um 90° gegeneinander verkippte MLL benötigt, wobei es aufgrund des Versatzes entlang der optischen Achse eine Anpassung der beiden Fokuslängen einzurechnen gilt [79]. Weiterhin ist ein vibrationsarmer und robuster Aufbau zu wählen, um zu verhindern, dass relative Bewegungen der beiden Linsen zueinander einen instabilen Fokus verursachen [35, 120]. Zudem ergibt sich durch die Zweistufenfokussierung effektiv eine doppelt so große optische Tiefe, was entsprechend auch eine Reduktion der Gesamteffizienz des Systems bewirkt.

Insgesamt zeigt sich, dass Multilagenbasierte Transmissionsoptiken ein hohes Potenzial besitzen, Mikroskopie mit harter Röntgenstrahlung auch auf der Nanometerskala durchzuführen. Dennoch konnten sie sich bislang noch nicht auf diesem Gebiet etablieren, was in erster Linie auf die Notwendigkeit hochpräziser Schichten hinsichtlich Dicke und Glätte zurückzuführen ist, da bereits kleine Ungenauigkeiten große Auswirkungen auf die Fokussiereigenschaften aufweisen. LIESE konnte bereits zeigen, dass sich die Kombination von gepulster Laserdeposition (PLD) und fokussierten Ionenstrahlen (FIB) sehr gut zur Präparation von Multilagen-Laue-Linsen (MLL) eignet [33, 34]. Insbesondere PLD bietet durch die im folgenden Kapitel 3.1 vorgestellten Vorzüge das Potenzial, fundamentale Probleme wie das der kumulativen Rauigkeiten auch auf gekrümmten Substraten zu überwinden bzw. gar in ein kumulatives Glätten zu kehren, sodass die zweidimensional fokussierenden Multilagenzonenplatten (MZP) in die Mikroskopie mit harten Röntgenstrahlen im Nanometerregime Einzug halten können.

3 Experimentelle Methoden

Das folgende Kapitel beinhaltet einen Abriss der experimentellen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Dabei werden die gepulste Laserdeposition (PLD), als zentrales Herstellungselement der Multilagenplatten, sowie die Berechnung von Paarverteilungsfunktionen amorpher Materialien auf Basis von Röntgenspektren eingehender beschrieben.

3.1 Gepulste Laserdeposition (PLD)

Seit der Herstellung von Hochtemperatursupraleitern in den 1980'er Jahren [121] hat sich die gepulste Laserdeposition (engl. *pulsed laser deposition*, PLD) zu einem vielseitigen und flexiblen Dünnschichtverfahren für viele verschiedene Materialklassen entwickelt.

In der experimentellen Umsetzung wird dabei ein Laserstrahl auf das zu ablatierende Material (Target) fokussiert, wodurch sich die Targetoberfläche auf bis zu 6000 K erhitzt [122] und sich innerhalb der ersten Nanosekunden eine Schicht aus Gasatomen (sog. Knudsenlage) bildet. Durch Einkopplung der Laserstrahlung in die Knudsenlage wird ein Großteil der Atome ionisiert, sodass ein Plasma geformt wird, welches sich aufgrund der statistischen Stoßprozesse der Atome und Ionen senkrecht zur Targetoberfläche ausbreitet. Durch die leichten und damit schnellen Elektronen wird eine Raumladungzone aufgezo-gen [123], in der die Ionen über die Coulomb-Kraft auf bis zu 150 eV [122] beschleunigt werden. Der Anteil der ionisierten Teilchen wird von der Laserintensität bestimmt und kann im Plasma über 90 % betragen [124].

Neben der Vielfalt an deponierbaren Materialien sind es diese hohen Teilchenenergien, die PLD von anderen Dünnschichtverfahren wie Sputterdeposition ($E_{kin} = 5\text{-}10\text{ eV}$) oder thermisches Verdampfen ($E_{kin} \leq 1\text{ eV}$) hervorhebt. Insbesondere hierdurch kann der unerwünschte Effekt der kumulativen Rauigkeit (s. Kap. 2.2) in eine kumulative Glättung gewandelt werden, d.h. die Deposition von Material führt zu einer Ausheilung bestehender Oberflächenunebenheiten, wie in Abbildung 3.1 an der Ausglättung eines Ti-Tröpfchens gut zu erkennen ist.

Während der Glättungsprozess sehr kleiner Unebenheiten von erhöhter Oberflächendiffusion dominiert ist [126, 127], werden Störungen mit Wellenlängen über 40 nm vornehmlich durch Sputtererosion und ballistischer Transport eliminiert, wie RÖDER *et al.* zeigen [125, 128]. Der glättende Cha-

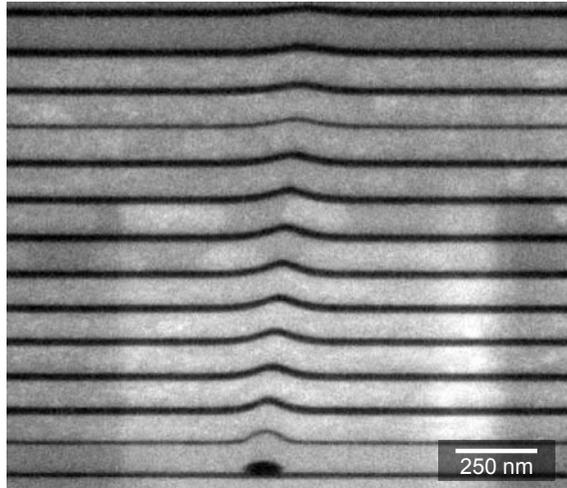


Abbildung 3.1: Kumulativer Glättungsmechanismus: Durch energetische Ionen im PLD-Plasma können Störungen, wie hier ein Ti-Tröpfchen, ausgeglättet werden (hell: ZrO₂, dunkel: Ti) [125].

rakter von Sputtererosion, also dem Herauslösen von Oberflächenatomen durch implantierte Atome oder Ionen, zeigt sich dabei vor allem für höhere Energien bei größeren Einfallswinkel [129], was insbesondere bei gekrümmten Substraten eine entscheidende Rolle spielt. Ballistischer Transport, der in Folge von Stoßkaskaden auftritt, entfaltet hingegen seine effektive Glättungswirkung auch für Schichten planarer Geometrie. Während beim senkrechten Auftreffen eines Ions auf eine Oberfläche eine Stoßkaskade ohne Vorzugsrichtung ausgelöst wird, werden beim Auftreffen eines Ions auf eine Hügelflanke die Oberflächenatome vorwiegend in Richtung Tal gedrückt. Da Rauigkeiten den lokalen Einfallswinkel verändern, kommt es somit in Folge des ballistischen Transportes nach und nach zu einer Eliminierung dieser Unebenheiten. Monte-Carlo-Simulationen von MOSELER *et al.* zeigen, dass dieser Effekt besonders stark für Energien $E \leq 100$ eV auftritt [130], also genau für die bei PLD typischerweise vorliegenden Energien [122]. Insgesamt werden nach RÖDER *et al.* kurzwellige Rauigkeiten sehr schnell ausgeglättet, während für langwellige mehrere hundert Nanometer Material deponiert werden müssen [125].

Die hohen kinetischen Energien der Plasmateilchen können unter anderem jedoch auch während des Depositionsprozesses verstärkten Wiederabtrag von bereits deponiertem Material mit sich bringen [131], was zum Erzielen präziser Schichtdicken berücksichtigt werden muss. Eine weitere, unerwünschte Charakteristik von PLD sind makroskopische flüssige Tröpfchen (engl. *droplets*), die von aufgeschmolzenem Targetmaterial

stammen und sich häufig auf den beschichteten Substraten wiederfinden [132]. Diese Nebeneffekte gilt es durch Materialauswahl und Optimierung der Herstellungsparameter wie beispielsweise der Laserenergiedichte zu minimieren bzw. zu kontrollieren.

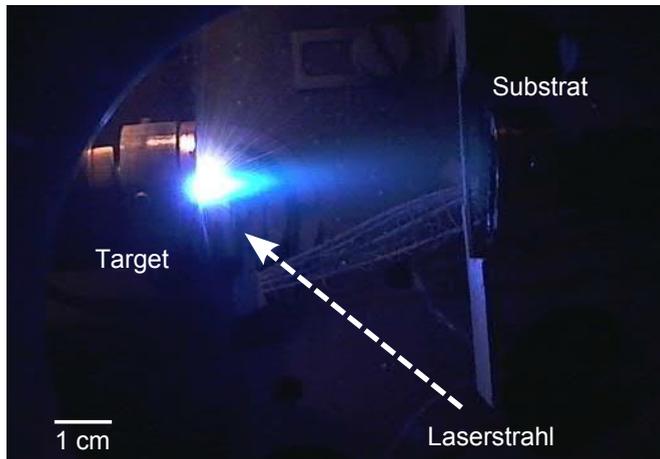


Abbildung 3.2: Blick in die PLD-Kammer während der Ablation von W.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein KrF-Excimerlaser (LPX110i, LAMBDA PHYSIK) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ und einer Pulsdauer von $\tau = 30 \text{ ns}$ genutzt, der bei einer Repititionsrate von $R = 10 \text{ Hz}$ betrieben wurde. Die Fokussierung der Laserstrahlung auf das Target erfolgte mit einer Sammellinse ($f = 70 \text{ cm}$), die auf einem computergesteuerten Lineartisch montiert war und so über Variation der Fokusposition die Nutzung eines weiten Energiedichtespektrums auf der Targetoberfläche ermöglichte. In Abhängigkeit von Laserenergie und Linsenposition konnten dadurch auf dem Target Energiedichten zwischen $1,6 \text{ J/cm}^2$ und $4,1 \text{ J/cm}^2$ erzielt werden. In die Herstellungskammer konnten gleichzeitig drei Targets eingebracht werden, die über eine Kombination von Rotations- und Translationsbewegung abgerastert wurden, sodass ein gleichmäßiger Abtrag gewährleistet und die Bildung von unerwünschten Zapfenstrukturen reduziert wurde [34].

Als planare Substrate dienten um 3° verkippte Si(111)- sowie Si(911)-Waferstücke, während für Drahtbeschichtung geätzte W-Spitzen bzw. Glas genutzt wurden (s. Kap. 4 und 5). Die Drahtrotation wurde über einen UHV-Schrittmotor (VSS 25.200.1., PHYSTRON) realisiert, dessen Rotationsfrequenz bei etwa $1/2 \text{ Hz}$ lag. Diese kann für die Schichtherstellung jedoch im Wesentlichen beliebig gewählt werden, so lange sie mindestens eine vollständige Rotation innerhalb einer Einzelschichtdeposition ermöglicht und nicht mit der Pulsgebung korreliert. Der Abstand von Target und

Substrat konnte zwischen 4 und 7 cm variiert werden. Der Basisdruck während der Schichtherstellung war stets niedriger als $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und wurde für die MZP-Herstellung durch eine Kältefalle mit flüssigem Stickstoff noch weiter reduziert.

3.2 Fokussierte Ionenstrahltechnik (FIB)

Die fokussierte Ionenstrahltechnik (engl. *focused ion beam*, FIB) ermöglicht sowohl Manipulation als auch Abbildung von Proben im Nanometerbereich und findet ihr Anwendungsgebiet hauptsächlich in der Präparation von Proben für analytische Untersuchungen, wie beispielsweise der Fabrikation von Transmissionselektronenmikroskopie-Lamellen [133]. Durch das Rastern eines fokussierten Ionenstrahls über die Probe ist ein gezieltes atomares Abtragen von Probenmaterial (*sputtering*) und damit die Strukturierung von Proben möglich. Weiterhin werden durch die Interaktion von Strahl und Probe Sekundärelektronen aus der Probe gelöst, die zur Bildgebung genutzt werden können. Da abgetragenes Material jedoch oft zu einer Störung des Elektronensignals führt, ist für detaillierte Abbildung häufig ein Rasterelektronenmikroskop (REM, vgl. Kap. 3.6) im Gerät integriert (sog. *dual-beam-FIB*). Mit Einlass einer gasförmigen $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_p\text{H}_3)$ -Verbindung wird bei der Wechselwirkung mit Sekundärelektronen eine chemische Reaktion hervorgerufen, die eine gezielte Deposition von Pt auf der Probe ermöglicht. Einerseits kann hierdurch die Probe an dieser Stelle vor Ionenkontamination geschützt werden, andererseits ermöglicht die Pt-Deposition die Erzeugung lokaler Verbindungsstellen zwischen Probe und beispielsweise dem FIB-implementierten Mikromanipulator, mit dem Probensegmente zu einem Halter oder ähnliches transferiert werden können. Abgesehen von oberflächennahen mikroskopischen Veränderungen durch Ionenimplantation und einer leichten Erwärmung der Probe in Folge des Ionenbeschusses [134], ermöglicht die fokussierte Ionenstrahltechnik eine zerstörungsfreie und präzise Probenstrukturierung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Nova 600 NanoLab (FEI) verwendet, das als Hauptkomponenten über eine flüssige Ga^+ -Ionenquelle, ein integriertes REM, einen dreiachsigen Mikromanipulator (W-Spitze, OMNIPROBE) und einen fünfachsigem Probenstisch verfügt. Der Ionenstrahl ist dabei gegenüber dem Elektronenstrahl um 52° verkippt. Für Fabrikation der Multilagenzonenplatten wurden in erster Linie Ionenbeschleunigungsspannung von 30 keV und Stromstärken zwischen 30 pA und 20 nA genutzt.

3.3 *In-situ* Massenwägung

Über Massenwägung können relative Schichtdickenänderungen hochsensitiv *in-situ* gemessen werden, indem ein Quarzkristall der Dicke d_Q in Scherschwingung mit der Eigenfrequenz f_0 versetzt wird. Während der Beschichtung nimmt mit der Schichtdicke die Schwungmasse zu, wodurch wiederum die aktuelle Frequenz des Kristalls f beeinflusst wird. Mit bekannten Dichten der Schicht ρ_S und des Quarzkristall ρ_Q lässt sich über die kontinuierliche Aufzeichnung der Kristallfrequenz die Schichtdicke d_S über

$$d_S = -\frac{f}{f_0} \cdot \frac{\rho_Q d_Q}{\rho_S} \quad (3.1)$$

bestimmen [135]. Für diese Arbeit wurde ein Depositionsratenmonitor SQM 160 (INFICON) verwendet, der in einem Frequenzbereich von 4 bis 6 MHz arbeitet und eine nominelle Schichtdickenauflösung von 0,15 Å bietet. In der Praxis ist die Genauigkeit jedoch aufgrund von frequenzverändernden Temperatur- und Dämpfungseffekten bei den untersuchten Materialien deutlich niedriger und kann auf etwa 0,5 nm bis 1 nm abgeschätzt werden.

3.4 Profilometrie

Für Profilometriemessungen wird eine senkrecht zur Oberfläche ausgerichtete Nadel über eine Probe gezogen und dabei das Höhenprofil aufgezeichnet. Wird die Nadel über eine Kante zwischen Schicht und unbeschichtetem Substrat geführt, kann aus dem sich ergebenden Höhenunterschied auf die Schichtdicke geschlossen werden. Dafür wurden die Si-Substrate vor der Beschichtung mit einem Streifen aus Kaptonklebeband lokal abgedeckt und durch späteres Ablösen eine entsprechende Kante generiert. Die Messungen erfolgten mit einem Dektak 150 (VEECO) mit 12 µm Nadelspitzendurchmesser, das über eine nominelle Auflösung von 1 nm verfügt. Experimentell ist die Messgenauigkeit jedoch deutlich reduziert, was unter anderem auf eine stets raue Kante, kleinste Verunreinigungen wie Kleberückstände oder auch Tröpfchen als Herstellungsartefakte zurückzuführen ist.

3.5 Mikropipettenzuggerät

Die Präparation dünner Drähte mit glatter Oberfläche, die als Trägersubstrat für die Ta₂O₅/ZrO₂-MZPs dienen, erfolgte mit einem Mikropipettenzuggerät vom Typ P-1000 (SUTTER INSTRUMENT). Hierbei wird ein Glasstab lokal erhitzt und eine Kraft entlang der Stabachse angelegt, sodass dieser

sich dehnt und das Glas mittig ausdünt, bis das Material schließlich nachgibt und zwei Spitzen entstehen. Üblicherweise dienen als Ausgangsmaterial hohle Glasstäbe, um Mikropipetten herzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch Vollzylinderstäbe aus Borosilikatglas mit 1 mm Durchmesser genutzt, um eine höhere Stabilität des Drahtes zu gewährleisten. Durch die Variation der Temperatur, Zugkraft, Wärmezufuhr rate und die Anzahl der Zugerwärmungszyklen lassen sich Spitzendurchmesser und Öffnungswinkel des Drahtes dabei gezielt variieren.

3.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie eignet sich für die verwendeten Proben im besonderen Maße die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Hierfür wird über die Probenoberfläche ein fokussierter Elektronenstrahl gerastert, der über elastische und inelastische Wechselwirkung mit den Probenatomen Primär- bzw. Sekundärelektronen aus der Probe herauslöst. In Abhängigkeit von der Intensität und der Ausbreitungsrichtung der emittierten Elektronen kann ein morphologischer Kontrast erstellt werden. Neben dem im FIB integrierten REM (s. Kap. 3.2) wurden im Rahmen dieser Arbeit ein S 360 (CAMBRIDGE INSTRUMENTS) sowie ein Nova NanoSEM 650 (FEI) verwendet.

Das letzt genannte Gerät wurde weiterhin für energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) verwendet. Hierbei erlaubt die Detektion elementspezifischer Röntgenquanten, die in Folge inelastische Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probenelektronen emittiert werden, eine qualitative und quantitative Kompositionsanalyse der Probe.

3.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Insbesondere zur Analyse der Schichtdicken und der Schichtstruktur von Multischichten auf einem Draht wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Bildgebende Informationen werden dabei in erster Linie aus Elektronen gewonnen, die nach elastischer Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit einer ausgedünnten Probe in Transmission detektiert werden [136]. Die optische Tiefe der Proben muss für hinreichend kontrastreiche Aufnahmen dabei typischerweise kleiner als 100 nm sein, was durch die Präparation von Querschnittslamellen mittels FIB (s. Kap. 3.2) umgesetzt wurde. Die Probenanalyse erfolgte dabei mit einem CM12 und einem CM30 (beide PHILLIPS). Ultrahochauflösende Aufnahmen wurden zudem unter Verwendung eines Titan 80 300 mit Monochromator und CS-Korrektor (FEI) angefertigt.

3.8 Röntgenreflektometrie (XRR)

Mit einer Genauigkeit im Angströmbereich stellt die spekuläre Röntgenreflektometrie (*X-ray reflectivity*, XRR) die präziseste Methode zur Schichtdickenbestimmung in planarer Probengeometrie dar. Unter flachem Einfallswinkel ($0^\circ < \theta < 5^\circ$) trifft harte Röntgenstrahlung auf die Probenoberfläche und gibt mit der Intensitätsverteilung der reflektierten Strahlung Aufschluss über das Elektronendichteprofil senkrecht zur Probenoberfläche. Die messbare Maximalschichtdicke ist stark von der mittleren Elektronendichte des Materials abhängig und beträgt für die hier verwendeten Materialien etwa 150 nm. Die Doppelschichtdicke Λ eines Schichtsystems lässt sich über die Bragg-Beziehung ermitteln

$$n\lambda = 2\Lambda \sin \theta, \quad (3.2)$$

mit der Wellenlänge λ und $n \in \mathbb{N}$. Die winkelabhängige Interferenz wird hierbei jedoch nicht wie bei der Röntgendiffraktometrie (s. Kap. 3.9) durch die Gitterebenen, sondern von dem Übergitter der Probe hervorgerufen, rührt also von den Schichtgrenzflächen her. Anhand der Lage und Intensität bzw. Auslöschung der Braggpeaks lassen sich ferner auch die Schichtdickenverhältnisse sowie Grenzflächenrauigkeiten ermitteln. Da jedoch nur gemittelte Abweichungen der lateralen Elektronendichte gemessen werden können, ist eine Unterscheidung zwischen morphologischer und chemischer Rauigkeit dabei nicht möglich.

Weiterhin gibt die Lage der Totalreflexionskante über den komplexen Brechungsindex \hat{n}

$$\hat{n} = 1 - \delta - i\beta \quad (3.3)$$

Aufschluss über die mittlere Elektronendichte des Materials bzw. des Multilagenschichtsystems, wobei δ als Dispersionsteil und β als Absorptionsindex bezeichnet werden. Ersterer kann durch die Elektronendichte ρ_e , den klassischen Elektronenradius r_e und die Wellenlänge λ beschrieben werden [137]:

$$\delta = \frac{\rho_e r_e \lambda^2}{2\pi}. \quad (3.4)$$

Das Snellius'sche Brechungsgesetz

$$\hat{n}_1 \cos \theta_1 = \hat{n}_2 \cos \theta_2, \quad (3.5)$$

welches die Relation von Einfallswinkel θ_1 zu Reflexionswinkel θ_2 elektromagnetischer Strahlung an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit

Brechungsindizes \hat{n}_1 und \hat{n}_2 beschreibt, vereinfacht sich im absorptionsfreien Fall für eine Vakuum-Medium-Grenzfläche wegen $\hat{n} = 1$ zu

$$\cos \theta_1 = (1 - \delta) \cos \theta_2 . \quad (3.6)$$

Für den kritischen Winkel θ_c , bis zu dem noch Totalreflexion auftritt, gilt ferner $\theta_2 = 0$, sodass sich

$$\theta_2 = \arccos(1 - \delta_2) \quad (3.7)$$

ergibt. Für kleine Winkel kann durch eine Reihenentwicklung weiter die rechte Seite von Gleichung (3.7) durch $\sqrt{2\delta_2}$ genähert werden, sodass gilt:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta_2} . \quad (3.8)$$

Da der Dispersionsterm δ eines Materials zudem proportional zu dessen mittlerer Elektronendichte ist (s. Gl.3.4), folgt

$$\theta_c \propto \sqrt{\rho_e} , \quad (3.9)$$

sodass aus der Lage der Totalreflexionskante im XRR-Spektrum auf die Dichte der vermessenen Schicht geschlossen werden kann.

Die Erfassung der XRR-Spektren erfolgte mit einem D8 Advance und einem D8 Discover (BRUKER AXS) jeweils mit Cu- K_α -Strahlung bei einer Wellenlänge von 1.504 Å und einem 1D-Goebelspiegel. Für die Simulation der D8-Advance-Spektren wurde das Softwarepaket IMD/XOP [138] genutzt, das den rekursiven Parratt-Algorithmus nutzt [139], während die Auswertung der anderen Spektren mit Leptos 7.7 (BRUKER AXS) erfolgte.

3.9 Röntgendiffraktometrie (XRD) und Paarverteilungsfunktion

Zur nichtinvasiven Untersuchung von Materialien hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus stellt die Röntgendiffraktometrie (XRD) eine bevorzugte Methode dar und wurde in dieser Arbeit mit einem D8 Discover (BRUKER AXS) durchgeführt. Durch Streuung einfallender Röntgenstrahlung an den Elektronen der Probenatome kommt es unter bestimmten Einfallswinkeln zur positiven Interferenz, die bei kristallinen Proben mittels der Bragg-Gleichung (3.2) Aufschluss über den Netzebenenabstand geben. Für amorphe Materialien, die keine Fern-, sondern lediglich eine Nahordnung aufweisen, kommt es zur Ausbildung eines breiten Maximums, das Rückschlüsse auf den mittleren radialen Abstand zwischen den

verschiedenen Atompaaren ermöglicht. Dies geschieht durch Errechnung der Paarverteilungsfunktion (engl. *pair distribution function*, PDF) $G(r)$.

Ausgangspunkt für die PDF-Berechnungen sind Röntgenquanten, die kohärent an Atomen gestreut wurden, d. h. deren Energie und Impulsbetrag $|k| = 2\pi/\lambda$ erhalten bleiben und so lediglich eine Richtungsänderung erfahren, die über den Streuvektor \vec{q} beschrieben wird:

$$q \equiv |\vec{q}| = |\vec{k}_0 - \vec{k}_s| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} . \quad (3.10)$$

Dabei sind \vec{k}_0 und \vec{k}_s die Impulse des einfallenden bzw. gestreuten Röntgenquants, θ der Ausfallwinkel und λ die Wellenlänge. Ausgehend von einer isotropen homogenen Substanz mit n Atomen kann die mittlere totale Streuintensität beschrieben werden als [140]

$$I_{koh}(q) = \sum_{i=1}^n c_i f_i^2(q) + \frac{1}{q} \sum_{i,j=1}^n c_i c_j f_i(q) f_j(q) \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{\rho_{ij}(r)}{c_j} - \rho_0 \right) \sin qr \, dr , \quad (3.11)$$

wobei c_i die Konzentration (in at.%) und $f_i(q)$ die Atomstrefaktoren der Komponente i , ρ_0 die mittlere Atomdichte und ρ_{ij} die partielle Atomverteilungsfunktion bezeichnen. Die Atomstrefaktoren können dabei dargestellt werden als

$$f(q) = f_0(q) + \Delta f' + \Delta f'' , \quad (3.12)$$

wobei $f_0(q)$ die nach WAASMAIER [141] gegebene analytischen Beziehung

$$f_0(q) = \sum_{i=1}^5 a_i e^{-b_i q^2} + c \quad (3.13)$$

ist mit den gelisteten 11 Parametern a_i , b_i und c , die mit den q -unabhängigen anomalen Dispersionstermen $\Delta f'$ und $\Delta f''$ korrigiert wird [142].

Aufbauend auf Gleichung (3.11) lässt sich der sog. Strukturfaktor $S(q)$ nach FABER-ZIMAN [143] definieren als

$$S(q) = 1 + \frac{I_{koh}(q) - \langle f^2(q) \rangle}{\langle f(q) \rangle^2} , \quad (3.14)$$

wobei

$$\langle f(q) \rangle = \sum_{i=1}^n c_i f_i(q) \quad (3.15)$$

das über alle Atomsorten i gemittelte Streuvermögen ist und

$$\langle f^2(q) \rangle = \sum_{i=1}^n c_i f_i^2(q) . \quad (3.16)$$

Die Paarverteilungsfunktion $G(r)$, die die Häufigkeit von Atompaarabständen r angibt, stellt im Wesentlichen eine Fouriertransformation des Strukturfaktors aus Gleichung (3.14) dar und oszilliert für große q -Werte um Null

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty q (S(q) - 1) \sin(qr) dq . \quad (3.17)$$

Für Materialien bestehend aus n Atomsorten repräsentiert die PDF eine gewichtete Summe von $n(n+1)/2$ partiellen PDFs $G_{ij}(r)$ [140], d. h.

$$G(r) = \sum_{i,j=1}^n w_{ij} G_{ij}(r) \quad (3.18)$$

wobei w_{ij} Gewichtungsfaktoren sind, die wie folgt von der Konzentration c und dem Streuvermögen f der Elemente abhängen:

$$w_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(q) f_j(q)}{\langle f_i(q) \rangle^2} . \quad (3.19)$$

Es muss angemerkt werden, dass in $S(q)$ (Gl. 3.14) und damit auch in die PDF (Gl. 3.17) ausschließlich kohärente Streuintensität I_{koh} einbezogen werden darf, d. h. für die praktische Umsetzung sind verschiedene Korrekturen der gemessenen Intensität I_{mess} notwendig.

So beinhaltet ein gemessenes Spektrum typischerweise ein Untergrundsignal, welches vorwiegend durch Luftstreuung hervorgerufen wird. Für die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse konnte diese jedoch durch die Verwendung eines 1-dimensional messenden LynxEye-Detektors (BRUKER AXS) und einer Schneidblende auf ein vernachlässigbares Niveau reduziert werden.

Weiterhin ist nach der Aufnahme von I_{mess} die Absorption $A(\theta)$ und der Polarisation $P(2\theta)$ des Röntgenstrahls durch die Probe zu berücksichtigen und die korrigierte Intensität I_{korr} zu ermitteln [140]:

$$I_{korr}(2\theta) = \frac{I_{mess}(2\theta)}{P(2\theta)A(\theta)} . \quad (3.20)$$

Für die hier verwendete Reflexionsgeometrie gilt dabei nach WAGNER [140]

$$A(\theta) = \frac{1 - e^{-\frac{2\mu t}{\sin\theta}}}{2\mu} \quad (3.21)$$

mit dem linearen Absorptionkoeffizienten μ , der Probendicke t und dem Einfallswinkel θ . Für einen unpolarisierten Röntgenstrahl, wie im vorliegenden Fall dieser Arbeit, muss über alle Polarisationsrichtungen in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle gemittelt werden. Unter Berücksichtigung der Thomsonschen Streuformel kann gezeigt werden [144], dass sich der Polarisationsfaktor ergibt zu:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} . \quad (3.22)$$

Für große q -Werte wird der statistische Fehler von $S(q)$ unter anderem durch die Division mit der monoton fallenden Funktion $\langle f(q) \rangle$ verstärkt, weshalb trotz hinreichend langer Messzeit (Signal-Rausch-Verhältnis ca. 10–100) für deutlichere Aussagen die XRD-Daten mittels kubischer Spline-Interpolation moderat geglättet worden sind. Da aufgrund der amorphen Struktur der Proben jedoch ausschließlich breite Maxima zu verzeichnen sind, ist hierdurch keine Verfälschung der physikalischen Ergebnisse zu erwarten.

Die nach den genannten Gesichtspunkten korrigierte Intensität I_{korr} setzt sich aus Anteilen kohärenter und inkohärenter Streuung zusammen und lässt sich mit der Normierungskonstante β auf die Intensitäten I_{koh} und I_{inkoh} eines Atoms beziehen:

$$\beta I_{korr}(q) = I_{koh}(q) + I_{inkoh}(q) . \quad (3.23)$$

Insbesondere für große q -Werte gewinnt der Beitrag inkohärenter Intensität I_{inkoh} vornehmlich durch Comptonstreuung zunehmend an Bedeutung und kann für jedes Atom berücksichtigt werden über

$$I_{inkoh} = \left(\frac{\lambda}{\lambda'} \right) \sum_{i=1}^n \frac{c_i Z_i (b_i q)^{a_i}}{1 + (b_i q)^{a_i}} , \quad (3.24)$$

mit den semi-empirischen Ausdrücken a_i und b_i und der Ordnungszahl Z_i von Atom i [145], sowie der charakteristischen Wellenlänge λ' des Comptonpektrums

$$\lambda' = \lambda + \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \theta , \quad (3.25)$$

wobei m_e die klassische Elektronenmasse ist und c die Lichtgeschwindigkeit.

Fluoreszenzbeiträge, die typischerweise ebenfalls zur inkohärenten Streuintensität beitragen, wurden durch Energiediskriminierung am Detektor herausgefiltert, während Mehrfachstreuung im Rahmen dieser Arbeit unberücksichtigt blieb.

Die Normierungskonstante aus Gleichung (3.23) wurde nach der sogenannten Großwinkelmethode [144] gewählt

$$\beta = \int_{q_{min}}^{q_{max}} \left[\sum_{i=1}^n c_i f_i^2(q) + I_{inkoh}(q) \right] \times \left[\int_{q_{min}}^{q_{max}} \frac{I_{mess}}{P(q)A(q)} dq \right]^{-1}, \quad (3.26)$$

mit dem kleinsten und dem größten Streuvektor q_{min} und q_{max} , für den Intensitäten bei der Messung erfasst wurden.

Gemäß Gleichung (3.17) bildet sich $G(r)$ aus der Fouriertransformation des Strukturfaktors, sodass theoretisch eine Aufzeichnung der Intensitätsverteilung über den gesamten q -Raum erfolgen müsste. In der Praxis ist der Messraum jedoch stets durch die endlichen Werte q_{min} und q_{max} festgelegt. Die Beschränkung der Integrationsgrenzen zieht mathematisch Abbrucheffekte mit sich, die es bei Berechnung und Interpretation der PDF zu berücksichtigen gilt. Ein erhöhtes unteres Integrationslimit führt vor allem zu einer größeren Peakhöhe in der PDF, was sich in erster Linie lediglich in einer überhöhten Koordinationszahl niederschlägt [146]. Dennoch wurden fehlende Messwerte zwischen $q = 0$ und dem ersten Wert des Strukturfaktors für eine Abmilderung des Effekts in dieser Arbeit durch lineare Extrapolation zu 0 ergänzt. Einen stärkeren Einfluss auf den qualitativen PDF-Verlauf hat die obere Integrationsgrenze q_{max} , die trotz einer Datenakquisition über den maximal zugänglichen Winkelbereich durch die hier verwendete Cu- K_{α_1} -Strahlung verhältnismäßig niedrig gewählt werden musste ($q_{max} = 7,4 \text{ \AA}$). Der vorzeitige Abbruch der Fouriertransformation zieht die Ausbildung einer *Ripple*-Struktur und Scheinpeaks mit sich [147], sowie eine größere Halbwertsbreite der PDF-Peaks [148]. Die Verwendung eines dämpfenden Konvergenzterms e^{-bq^2} bei der Berechnung von $G(r)$ [149]

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{q_{min}}^{q_{max}} q(S(q) - 1) \sin(qr) \cdot e^{-bq^2} dq, \quad (b > 0) \quad (3.27)$$

erlaubt die Abschwächung derartiger unphysikalischer Satellitenpeaks, täuscht aber gleichzeitig eine zu starke Abnahme der Schwingungen von $S(q)$ vor. In der Folge kommt es somit zu einer "Ausschmierung" und einer deutlichen Verbreiterung der Peaks [150], sodass die Wahl des Dämpfungskoeffizienten b mit einer entsprechenden Vorsicht getroffen werden muss, um eine Verfälschung der physikalischen Aussagen zu

unterbinden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Wert von $b = 0,02 \text{ \AA}^2$ gewählt.

3.10 Hochauflösende Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (HRRBS)

Bei der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS) wird die Probe mit leichten Ionen beschossen, die im Coulombfeld der Probenatome elastisch gestreut und anschließend unter einem festen Winkel energiedispersiv detektiert werden. Weil der Energieverlust der Sondenionen von dem Masseverhältnis zu den Streuatomen und deren Streuquerschnitt abhängt, erlaubt die Methode durch Auswertung der Peaks bzw. Kanten im Energiespektrum quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Probe. Zusätzlich können auch Informationen über die Tiefenverteilung gewonnen werden. In dieser Arbeit wurde hochauflösende RBS genutzt, d. h. dem Detektor sind gekrümmte Kondensatorplatten mit 1 mm breiten Ein- und Ausgangsschlitzen vorgeschaltet, die, einem Massenspektrometer gleich, eine hochsensitive Ladungs-Massen-Selektion bewirken und so eine Auflösung von 1 keV ermöglichen, was einer Tiefenauflösung von etwa 1 nm entspricht [151]. Die Untersuchungen wurden von Kun Zangh (II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen) am Göttinger 500 keV Beschleuniger mit 450 keV He^+ -Ionen durchgeführt [152].

3.11 Monte-Carlo-Simulationen (SRIM, SDTrimSP)

SRIM (engl. *Stopping and Range of Ions in Matter*, Version 2008) ist ein Monte-Carlo-basiertes Computerprogramm [153], das Aussagen über die Wechselwirkung von energetischen Ionen mit amorphen Targets ermöglicht und so unter anderem Rückschlüsse auf Eindringtiefe und Verteilung von Depositionsmaterial in diesem zulässt. Der Programmcode ist dabei jedoch auf statische Prozesse beschränkt, d. h. kompositionelle und strukturelle Veränderungen während des Depositionsvorganges bleiben unberücksichtigt.

Für Schichtwachstumstudien, bei denen Untersuchungen hinsichtlich Stöchiometrieänderungen innerhalb des Targets essentiell sind, wurde deshalb mit freundlicher Unterstützung durch Prof. Hans Hofsäss (II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen) SDTrimSP V5.08 (SD für *static and dynamic*, SP für *sequential and parallel processing*) genutzt [154]. Neben der Implementierung einiger Zusatzfunktionen stellt dieser im Wesentlichen die Vereinigung von TRIM.SP und dem dynamischen Monte-

Carlo-Codes TRIDYN [155] dar. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte dabei vorrangig eine Analyse der Rückstreuung von einfallenden Ionen und dem Wiederabtrag von bereits deponiertem Material. Aus der Summe dieser beiden Beträge lässt sich der Sputteryield, also die Anzahl gelöster Atome pro einfallendes Ion, errechnen und ermöglicht so Aussagen bezüglich Schichtwachstumsraten in Abhängigkeit von Einfallswinkel und -energien sowie eine Abschätzung der Entwicklungen der Targetstöchiometrie.

3.12 Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung

Die experimentelle Analyse der präparierten Multilagenzonenplatten (MZP) wurde in enger Kooperation mit Mitglieder der Arbeitsgruppe von Prof. Tim Salditt (Röntgenphysikalisches Institut, Universität Göttingen) an der *Beamline* P10 des Beschleunigerrings PETRA III am Deutschen-Elektron-Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten dabei unter Verwendung des GINIX-Aufbaus (*Göttingen Instrument for Nano Imaging with X-rays*) [156], bei dem die hochkohärente Röntgenstrahlung der *Beamline* mittels zweier elliptisch geformter Spiegel mit Pd-Beschichtung in Kirkpatrick-Baez-Geometrie (KB-Spiegel) von $36\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ (horizontal \times vertikal) auf etwa $400\ \text{nm} \times 200\ \text{nm}$ fokussiert werden kann. Alternativ können die KB-Spiegel für Energien oberhalb von etwa 10 keV [157] auch durch einen Satz von 18 refraktiven Be-Verbundlinsen (CRL) ausgetauscht werden. In den Bereich des Fokus dieser Optiken wurde dann eine MZP zur Erzeugung des Nanofokus platziert. Der Photonenfluss der *Beamline* liegt bei ca. 10^{11} ph/s [158] und für die Experimente konnten Photonenenergien von 7,9 keV ($\lambda = 0,1569\ \text{nm}$), 13,8 keV ($\lambda = 0,0898\ \text{nm}$) und 18 keV ($\lambda = 0,0688\ \text{nm}$) genutzt werden. Als Detektoren standen ein Pilatus 300K und ein Pilatus 1M (beide DECTRIS) mit jeweils einer Pixelgröße von $173 \times 173\ \mu\text{m}^2$ zur Verfügung, die sich 5,5 m hinter der MZP befanden. Weiterhin kam ein sCMOS Detektor (PHOTONIC SCIENCE) mit 1920×1080 Pixeln und einer Pixelgröße von $6,5\ \mu\text{m}$ zum Einsatz, der 182 mm hinter der MZP positioniert werden konnte.

4 Nanofokussierung

In diesem Kapitel wird der generelle Präparationsprozess von Multilagenzonenplatten (MZP) unter Verwendung der Materialsysteme W/Si und W/ZrO₂ eingehend dargelegt. Ziel ist es, anhand der beiden Konzeptstudien die Umsetzung von MZP durch die Kombination von gepulster Laserdeposition (PLD) und der fokussierten Ionenstrahltechnik (FIB) sowie die Vorteile gegenüber konventionellen Präparationsmethoden aufzuzeigen. Als Schwerpunkt des Kapitels wird dabei demonstriert, wie es durch ein genaues Verständnis der grundlegenden Depositionsprozesse gelungen ist, Schichtpakete hochpräziser Einzelschichtdicken auf einem Draht zu deponieren, wodurch es unter Verwendung einer Mehrkomponentenoptik möglich wurde, harte Röntgenstrahlung auf unter 5 nm zu fokussieren. Dies kann als der weltweit kleinste Röntgenfokus betrachtet werden.

4.1 W/Si-System

Unter dem Aspekt einer jeweils möglichst großen Differenz in Phasenschiebung und Absorption für harte Röntgenstrahlung und mithin einer hohen Effizienz bei kleiner optischer Tiefe stellt die Materialkombination aus W und Si für Multilagenzonenplatten (MZP) eine vielversprechende Materialkombination dar (s. Abb. 2.6). Durch die erfolgreiche Umsetzung einer Konzeptstudie, bei der mit der gepulsten Laserdeposition (PLD) eine eindimensional fokussierende W/Si-Multilagen-Laue-Linse (MLL) präpariert werden konnte, kann für dieses System zudem auf einen gewissen Vorkennntnisstand bezüglich der planaren Deposition zurückgegriffen werden [35]. Sowohl die fundamentalen Vorzüge als auch Herausforderungen sowie daraus resultierende Korrekturen bei der Nutzung von PLD werden anhand dieses Systems besonders gut ersichtlich und in den folgenden Abschnitten dargelegt. Durch die Präparation und experimentelle Nutzung einer W/Si-MZP wird gezeigt werden, dass die Kombination von PLD und fokussierter Ionenstrahltechnik (FIB) ein hohes Potential zur Herstellung hochauflösender Transmissionsoptiken für den harten Röntgenbereich bietet.

4.1.1 Ablationsprozesse und Targetalterung

Das Herzstück eines jeden Beschichtungsverfahrens stellt die Kenntnis der Depositionsrates dar. Für die Herstellung von MZP gilt dies in einem besonderen Maße, da bereits kleinste Abweichungen von den angestrebten Schichtdicken den Beugungswirkungsgrad und auch die Fokusform erheblich negativ beeinflussen können, wie in Kapitel 2 dargelegt wurde. Bei Betrachtung der Depositionsrates muss bei PLD zwischen der absoluten Rate zu Beginn der Beschichtung und der relativen Entwicklung mit steigender Anzahl der einwirkenden Laserpulse unterschieden werden. Letztere spielt bei der MZP-Präparation eine Schlüsselrolle, da für die Schichtdeposition auf einem Draht besonders viel Targetmaterial ablatiert werden muss, wie in Kapitel 4.1.4 gezeigt wird. Gleichzeitig muss insbesondere für die zuletzt deponierten dünnen äußeren Schichten eine besonders hohe Genauigkeit gewährleistet sein, da diese nach Gleichung (2.22) maßgeblich die Fokusgröße bestimmen. Bereits Abweichungen von nur 1 nm können einen großen relativen Fehler nach sich ziehen. Aus diesem Grunde wurde die Veränderung der Depositionsrates mit zunehmender Anzahl von Laserpulsen mit Hilfe von *in-situ* Massenwägung detailliert analysiert.

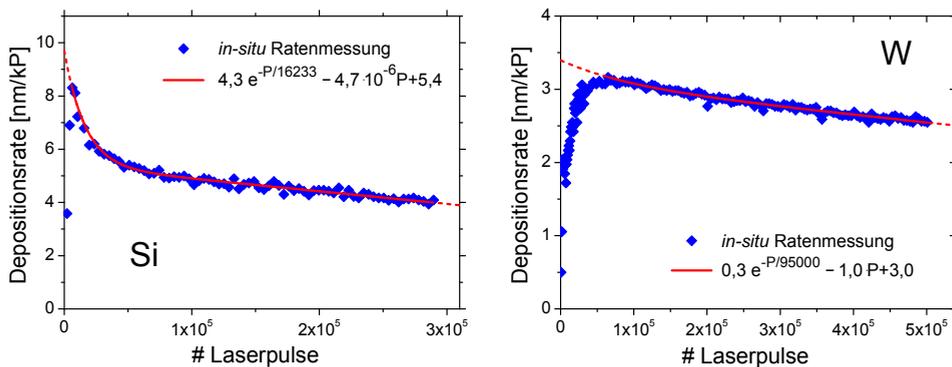


Abbildung 4.1: *In-situ* Langzeitratenmessungen von Si (links) bzw. W (rechts), die zeigen, dass die Targetalterung beider Elemente einer Superposition von Exponential- und Linearfunktion folgt.

Dafür wurde bei einem Target-Substrat-Abstand von 70 mm alle 2100 Laserpulse die aktuelle Schichtdicke aufgenommen, durch Normierung auf die abgegebene Pulsanzahl in die aktuelle Depositionsrates mit Nanometer pro 1000 Pulse (nm/kP) umgerechnet und schließlich gegen die Anzahl der bereits auf das Target abgegebenen Laserpulse aufgetragen. Abbildung 4.1 zeigt die entsprechenden Graphen jeweils für Si und W, aus denen ersichtlich ist, dass die Langzeitveränderung beider Elemente den gleichen qualitativen

Verlauf aufweist, der sehr gut als Superposition eines exponentiellen Abfalls und einer Linearfunktion beschrieben werden kann:

$$R(P) = a \cdot e^{-P/b} + c \cdot P + d . \quad (4.1)$$

Dabei repräsentieren R und P die aktuelle Depositionsrate bzw. Zahl der abgegebenen Laserpulse und stellen a, b, c, d Fitparameter dar.

Als Si-Target diente die geläppte Rückseite von Si-Waferstücken. Basierend auf den Erkenntnissen vorangegangener Arbeiten [159] wurde unter Berücksichtigung von Dropletentstehung, dem Grenzflächen-Sputteryield (s. unten) und einer hinreichend hohen Rate die als optimal bestimmte Laserintensität von $1,7\text{J}/\text{cm}^2$ auf der Targetoberfläche gewählt. Das Anfangsstadium ist bei Si (Abb. 4.1 links) gekennzeichnet durch einen starken Anstieg der Depositionsrate von ca. $3,5\text{nm}/\text{kP}$ auf einen Maximalwert von $8,3\text{nm}/\text{kP}$ innerhalb der ersten 5000 abgegebenen Laserpulse, was wahrscheinlich in erster Linie auf die Entstehung einer welligen Rauheit zurückzuführen ist, die einen großen Faktor aus Oberfläche und lokaler Strahlungsintensität ergibt. Eine weitere Rolle könnte zudem das Ablatieren der etwa $2,5\text{nm}$ dicken SiO_2 -Schicht spielen, die sich typischerweise auf Si-Wafern während der Lagerung bei Raumtemperatur an Luft ausbildet.

Der sich anschließende und für die spätere Multilagendeposition entscheidende Verlauf lässt sich mit Gleichung (4.1) und den Fitparametern $a=4,3\text{nm}/\text{kP}$, $b=16\,233$, $c=-4,7\text{nm}/\text{kP}$ und $d=5,4\text{nm}/\text{kP}$ sehr genau nachvollziehen und prognostizieren. Die Ursache des exponential dominierten Abfalls um etwa 40% ist in erster Linie in der Ausbildung von PLD-charakteristischen Zapfenstrukturen zu sehen, deren Entstehung unter anderem durch *USOKIN et al.* detailliert untersucht wurde [160]. Da die Ausbreitung der Plasmateilchen stets parallel zur lokalen Oberflächennormalen erfolgt, kommt es durch die Zapfenbildung zu einer Veränderung der Schwerpunktbewegung der Plasmakeule in Richtung der einfallenden Laserstrahlung (s. Abb. 4.2). Aufgrund der stark gerichteten Plasmaausbreitung erfolgt die Substratbeschichtung zudem mit einem Schichtdickengradienten mit $\cos^n \varphi$ -Verteilung, wobei $8 \leq n \leq 40$ und φ der Winkel zur Targetnormalen ist [161], sodass mit der Änderung der Ausbreitungsrichtung auch eine entsprechende Reduktion der Depositionsrate einhergeht [162]. Mit dem Abschluss des Si-Zapfenwachstums stabilisiert sich die Orientierung der Plasmakeule und die Ratenabnahme wird nun durch einen linear getriebenen Prozess dominiert, der vermutlich auf ein von Überrasigkeiten getriebenes, dynamisches Gleichgewicht zurückzuführen ist.

Die Entwicklung der W-Depositionsrate unterliegt qualitativ der gleichen Änderung wie Si und der Langzeitanteil kann ebenfalls präzise durch einen Fit von Gleichung (4.1) mit $a=0,3\text{nm}/\text{kP}$, $b=95\,000$, $c=1,0\text{nm}/\text{kP}$ und

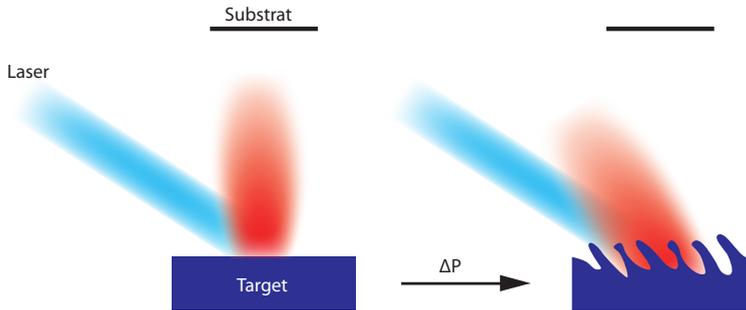


Abbildung 4.2: Bei Laserbeschuss eines glatten Targets breitet sich die Plasma-keule direkt in Richtung Substrat aus (*links*). Mit zunehmender Laserpulszahl ΔP ist die Bildung von Zapfenstrukturen zu beobachten, was zu einer Ablenkung des Plasmas und mithin zu einer anfänglich besonders starken Reduktion der Depositionsrates führt, wie sie für Si nachgewiesen wurde (*rechts*). [Abb. nicht maßstabsgerecht]

$d=3,0$ nm/kP beschrieben werden. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von 3683 K [163] erfolgt der Ausbildungsprozess von wellenartigen Anfangsrauigkeiten bei W trotz einer höheren Energiedichte von $3,3$ J/cm² langsamer als bei Si, sodass die maximale Depositionsrates von etwa $3,1$ nm/kP erst nach ca. 50 000 Pulsen zu verzeichnen ist. Da die laserinduzierte Oberflächentemperatur des Targets den Schmelzpunkt von W nicht übersteigt, kommt es in der Folge auch nicht zum Zapfenwachstum, weshalb der exponentielle Abfall im Vergleich zu Si um etwa den Faktor 6 schwächer erfolgt (s. Abb. 4.1 rechts). Die exponentielle Abnahme ist im Fall von W vermutlich vielmehr auf die in Abbildung 4.3 unten ersichtliche Riss- und Kraterbildung des Target zurückzuführen, die durch sogenanntes *exfoliation sputtering* [164] verursacht wird. Hierbei führen wiederholte thermische Schocks zu Spannungen, die nicht durch Schmelzprozesse abgebaut werden können und so zu einem Aufplatzen der Targetoberfläche führen. Polykristallinität, ein hoher Youngscher Modul und eine reduzierte Dichte, wie es bei den kommerziell erworbenen W-Targets gegeben ist, führen zu einer Verstärkung des Prozesses. Lediglich an den Kanten der abgeblätterten Strukturen ist ein lokales Aufschmelzen zu registrieren, da sich hier durch verminderte Wärmeableitung eine lokale Überschreitung der Schmelztemperatur ergibt.

Mit Hilfe der Kenntnis der Depositionsratesentwicklung, die in ihrem Verlauf sehr reproduzierbar in Erscheinung tritt, kann über Zusatzpulse der Rückgang der Depositionsrates gezielt kompensiert werden. Nur aufgrund eines solchen Ausgleichs ist es überhaupt möglich, auch große Multilagen, die eine Abgabe von 100 000 Pulse oder mehr erforderlich machen, mit präzisen Schichtdicken abzuschneiden.

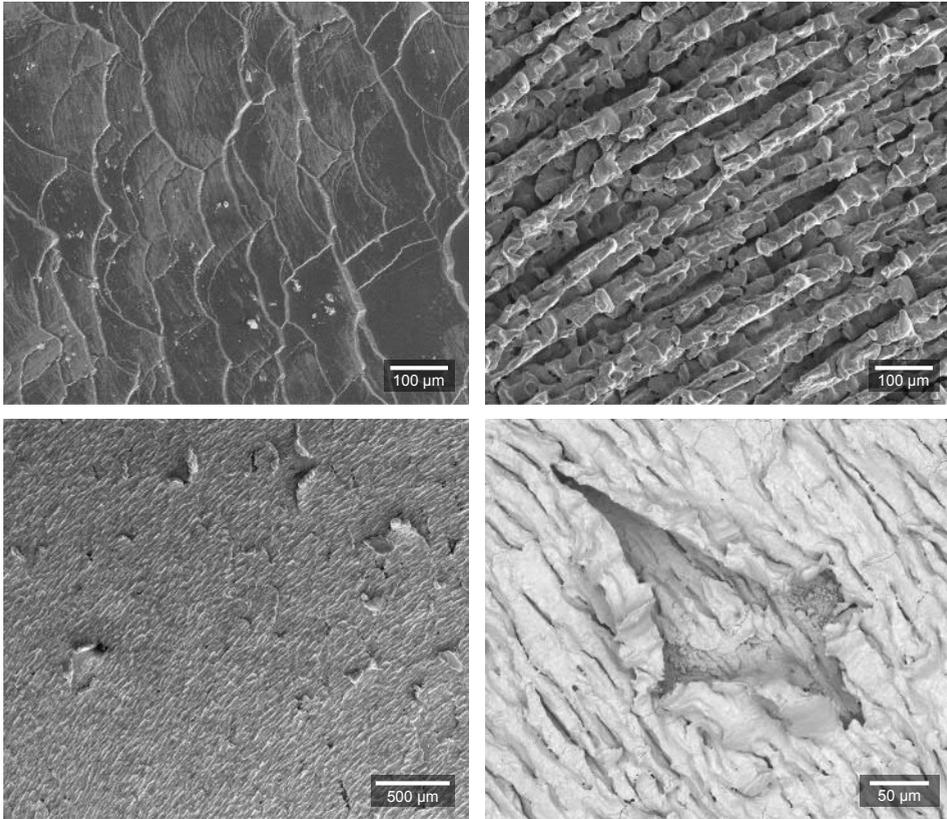


Abbildung 4.3: *Oben:* Si-Targetoberfläche vor einer Lasereinwirkung (links, Bildaufnahme erfolgte durch Florian Döring) und nach (rechts) ca. 70 000 Laserpulsen, die die Ausbildung von Zapfenstrukturen verursachen. *Unten:* W-Target nach ca. 100 000 Laserpulsen. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von W kommt es zu keiner Zapfenbildung, sondern durch *exfoliational sputtering* [164] zum Aufplatzen der Oberfläche. Insgesamt bildet sich eine wellenartige Struktur und lediglich an den Kanten der Aufplatzungen ist ein lokal begrenztes Aufschmelzen zu beobachten.

Als weiteres Resultat der polykristallinen Targetstruktur und dem Auftreten von *exfoliational sputtering* werden während des Ablationsprozesses von W teilweise ganze Körner abgelöst, die zu einem ausgeprägten Funkenflug führen und sich in Form von polyedrischen Fragmenten sehr vereinzelt auch auf den beschichteten Substraten wiederfinden. Unter anderem aufgrund der erheblich niedrigeren Schmelztemperatur sind bei der Deposition von Si keine derartigen Polyeder, sondern Tröpfchen mit einer Flächendichte von 400 Tröpfchen/mm² pro 10 nm deponierte Si-Schichtdicke zu beobachten. Diese können in kleine ($<0,1\ \mu\text{m}$) und große ($>0,3\ \mu\text{m}$)

Tröpfchen klassifiziert werden, wobei das Auftreten der großen Tröpfchen im direkten Zusammenhang mit der Entstehung von Zapfenstrukturen auf dem Target steht, wie FÄHLER *et al.* nachweisen konnten [132]. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von entsprechenden Targets legen nahe, dass aufgeschmolzenes Material an den Flanken der Zapfen nach oben transportiert wird, sodass es an deren Spitze zu einer Materialakkumulation kommt (s. auch Abb. 4.3 oben rechts). In Folge fortwährender Lasereinwirkung löst sich diese Ansammlung und fliegt im flüssigen Zustand in Richtung Substrat, wo es sich wie in Abbildung 4.4 links abscheidet. Die kleinen Tröpfchen sind hingegen ein zapfenunabhängiges PLD-Phänomen, das vermutlich auf das von KELLY und ROTHENBERG postulierte *hydrodynamical sputtering* zurückzuführen ist [164], wonach kleine Oberflächenrauigkeiten durch Volumenänderungen beim Aufschmelzprozess gelöst werden und als kleine Tröpfchen zum Substrat fliegen [132]. Die Tröpfchenbildung kann je nach angestrebter Linsengeometrie einen limitierenden Faktor für die Fabrikation von multilagenbasierten Transmissionsoptiken darstellen, was in Kapitel 4.1.5 eingehender diskutiert wird.

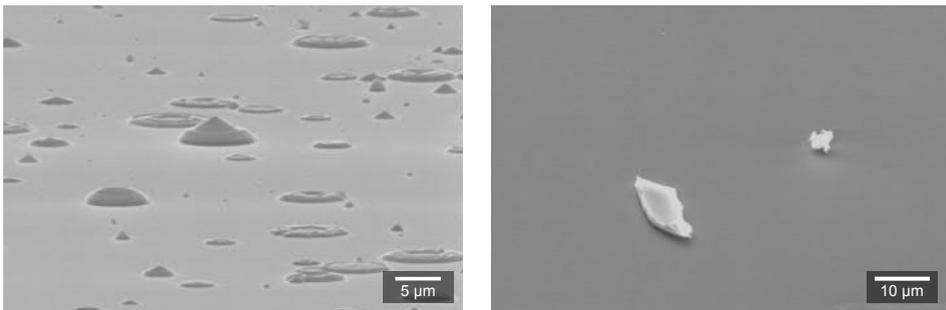


Abbildung 4.4: Während bei Si-Schichten aufgeschmolzenes Targetmaterial in Form von Tröpfchen zu finden ist (*links*, unter einem Blickwinkel von 80°), sind auf den W-Schichten nur vereinzelte ungeschmolzene polyedrische Fragmente zu finden, die durch *exfoliational sputtering* verursacht werden (*rechts*).

Mit einer deutlichen Erhöhung der Laserintensität auf der Targetoberfläche könnte das Wachstum der Zapfenstrukturen weitestgehend unterbunden werden [165], sodass weniger Tröpfchen der großen Kategorie [132] und eine stabilere Depositionsrate zu erwarten wären. Allerdings führt dies im Gegenzug zu einem insgesamt höheren Tröpfchenaufkommen durch zunehmendes *hydrodynamical sputtering* sowie zu einer Verstärkung von Grenzflächeneffekten während der Deposition von W/Si-Multilagen, worauf unten detailliert eingegangen wird. Insgesamt stellen die Energiedichten von $1,7\text{J}/\text{cm}^2$ bzw. $3,3\text{J}/\text{cm}^2$ für die Schichtdeposition von Si bzw. W unter den gegebenen Bedingungen die optimalen Werte dar (für weitere

Details s. auch [159]), sodass die Deposition von Multischichten trotz der beschriebenen Effekte unter Verwendung dieser Parameter erfolgte. Um dennoch eine Präparation präziser Schichtpakete zu gewährleisten, ist eine genaue Charakterisierung des Multischichtwachstums erforderlich, was im Folgenden eingehend dargelegt wird.

4.1.2 Planare W/Si-Multischichten

Neben der Analyse der relativen Ratenentwicklung muss die absolute Depositionsrate nach dem anfänglichen Anstieg bestimmt werden, um die angestrebten Schichtdicken zu erzielen. Diese kann von Target zu Target um bis zu 10% variieren und ist deshalb nach einer hinreichenden Anzahl von Pulsen zum „Einschießen“ eines jeden neuen Targets vor jeder Schichtdeposition genau zu ermitteln. Der zur Langzeitmessung verwendete *in-situ* Massenwägungsmonitor ermöglicht die präzise Aufzeichnung relativer Masse- und damit Schichtdickenänderungen, birgt in der Praxis aber absolute Ungenauigkeiten von etwa 1–2 nm. Aufgrund dessen ist er für Messungen von Veränderungen der Depositionsrate hervorragend geeignet, nicht aber für die präzise Bestimmung von absoluten Schichtdicken und den entsprechenden Depositionsraten.

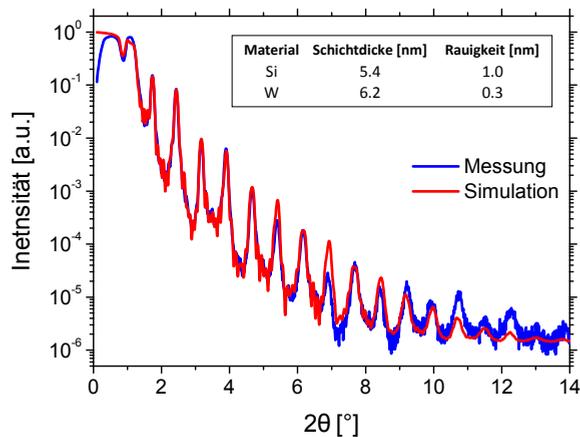


Abbildung 4.5: XRR-Messung einer Multischicht bestehend aus 8 W/Si-Doppelschichten inklusive Fit, der der Bestimmung der Schichtdicken dient.

Deshalb wurde hierfür die Methode der Röntgenreflektometrie (XRR) genutzt, deren Genauigkeit im Bereich von etwa 1 \AA liegt und somit Monolagenexaktheit bietet. Damit eine mögliche Interaktion der einfallenden Ionen und Atome mit bereits deponiertem Material des jeweils anderen Elementes Berücksichtigung findet, wurden neben Einzelschichten in erster Linie W/Si-Multischichten mittels XRR analysiert. Abbildung

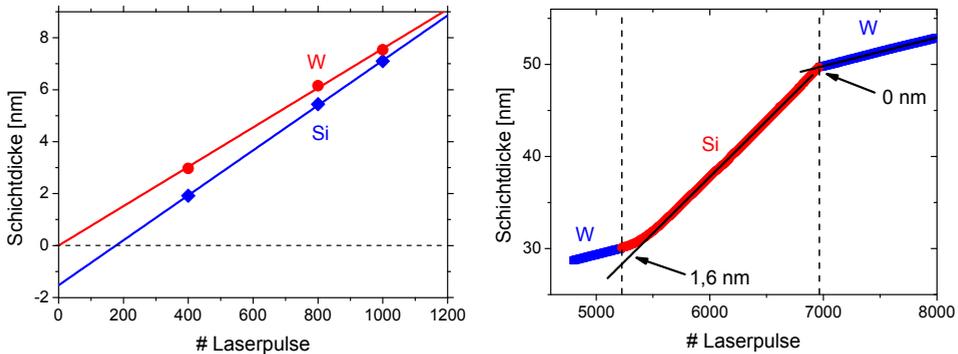


Abbildung 4.6: Links: Auftragung der mittels XRR-Analyse bestimmten Einzelschichtdicken periodischer W/Si-Schichtpakete gegen die Anzahl der verwendeten Laserpulse. Aus dem Anstieg der linearen Regression ergibt jeweils die Depositionsrate des Materials. Zusätzlich zeigt sich für Si ein Schichtdickendefizit von 1,5 nm, was bei der Deposition von Multilagengpräziser Schichtdicke zwingend zu berücksichtigen ist. Rechts: Das Schichtdickendefizit, das ausschließlich am Grenzübergang von W zu Si auftritt, lässt sich auch mittels *insitu*-Schichtdickenmessung zeigen.

4.5 zeigt beispielhaft ein XRR-Spektrum eines W/Si-Schichtpaketes aus 8 Doppelschichten gemeinsam mit dem entsprechenden Fit, mit dessen Hilfe die Schichtdicken auf 6,2 nm für W bzw. 5,4 nm für Si mit Grenzflächenrauigkeiten von 0,3 nm bzw. 1,0 nm bestimmt wurden. Neben der deutlich erhöhten Rauheit beim Übergang von Si zu W zeigt sich dabei bereits, dass die deponierten Si-Schichten eine geringere Schichtdicke aufweisen als dies aus der Depositionsratenbestimmung reiner Si-Schichten zu erwarten war. Deshalb wurden vor jeder Schichtpaketpräparation W/Si-Multilageng zur Bestimmung der absoluten Depositionsraten hergestellt, mittels XRR charakterisiert und die dabei ermittelten Elementschichtdicken gegen die Anzahl der verwendeten Pulse aufgetragen (Abb. 4.6). Eine lineare Regression der Messpunkte ergibt über den Anstieg die erforderliche absolute Depositionsrate für die Deposition von W/Si-Schichtpaketen, wie sie für die anschließende Probenbeschichtung genutzt wurde (hier Si: 8,6 nm/kP, W: 7,5 nm/kP).

Weiterhin ist in Abbildung 4.6 links auffällig, dass die aus der Regression folgende Linearfunktion für Si nicht durch den Koordinatenursprung verläuft, sondern die y-Achse bei -1,5 nm schneidet, d. h. es sind mindestens 175 Pulse notwendig, um eine effektive Si-Schichtdicke zu erzielen. Dieses Schichtdickendefizit, das bereits auch von LIESE beobachtet wurde [34], lässt sich ebenfalls mit Hilfe der *insitu*-Massenwägung während der Deposition von W/Si-Multischichten nachvollziehen (s. Abb. 4.6 rechts), bei der an der Grenzfläche von W zu Si eine verringerte Depositionsrate (geringerer

Anstieg der Schichtdicke) ersichtlich wird und auf ein Defizit von etwa 1,6 nm schließen lässt. Im Gegensatz dazu lässt sich kein entsprechendes Defizit beim Übergang von Si zu W beobachten, so dass sich ein erhöhter Sputteryield bei der Deposition von Si auf W vermuten lässt. Zur Klärung der Ursachen und zugrundeliegenden Prozesse sowie einer möglichen Reduktion dieses Schichtdickendefizites wird im folgenden Kapitel eine analytische Abschätzung und eingehende simulationsbasierte Analyse der Deposition beider Elemente vorgestellt.

4.1.3 Sputteryieldanalyse für W/Si

Als Sputteryield (auch Gesamtsputteryield) soll im Folgenden die Gesamtheit der von der Oberfläche eines beschossenen Materials gelösten Atome pro einfallendem Ion bezeichnet werden. Er setzt sich im Wesentlichen aus Beiträgen des Wiederabtrags (*resputtering*) und der Reflexion zusammen, also dem Herauslösen bereits deponierter Atome bzw. der Rückstreuung und Nichtdeposition einfallender Ionen. Entscheidend für das Auftreten eines Schichtdickendefizits ist dabei das Verhältnis von Fremdsputteryield $Y_{A \rightarrow B}$, der an Grenzflächen zwischen Material A und B auftritt, und dem Eigensputteryield $Y_{A \rightarrow A}$ von Material A, der während der Schichtdeposition ein entscheidender Faktor der Depositionsrate im Gleichgewicht ist. Ist der Fremdsputteryield höher als der Eigensputteryield, kommt es an der Grenzfläche A/B zu einer zwischenzeitlichen Verminderung der Depositionsrate, was sich dann insgesamt als Schichtdickendefizit niederschlägt.

a) Theoretische Abschätzung

Im Allgemeinen ist der Sputteryield abhängig vom Schichtmaterial, der Masse und Energie der einfallenden Ionen sowie vom Einfallswinkel [166], wobei der Einfluss von letzterem in Kapitel 4.1.4 eingehend untersucht und deshalb hier zunächst nur der senkrechte Fall betrachtet wird. Insbesondere für relativ niedrige Ionenenergien E unterhalb weniger keV ist die von SIGMUND gefundene analytische Näherung [167] nicht mehr gültig [168], weshalb sich die Notwendigkeit von empirischen Formalismen zur Prognose des Wiederabtrags Y^R ergibt. Eine entsprechende Formel entwickelte BOHDANSKY für Ionenenergien bis zum 20-fachen der Schwellenergie E_{th} , also der minimal erforderlichen Energie zum Herauslösen von Substratmaterial, wobei zusätzliche Restriktionen auf einatomige Materialien sowie den senkrechten Ioneneinfall bestehen [169, 170]:

$$Y^R = 0,0085 \cdot Q(M_1, M_2) \left(\frac{E}{E_{th}} \right)^{1/4} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right) \right]^{7/2} \quad (4.2)$$

Q stellt dabei einen dimensionslosen materialspezifischen Parameter dar, der über die Massen der Ionen M_1 und der Substratatomme M_2 und mit dem Energietransferfaktor $\gamma = 4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$ abgeschätzt werden kann zu

$$Q = \begin{cases} 0,75 \cdot M_2\gamma^{5/3} & (M_1 < M_2) \\ 1 & (M_1 \geq M_2) . \end{cases} \quad (4.3)$$

Unter Verwendung der Oberflächenenergie U_S , die etwa der Sublimationsenergie entspricht, kann die Schwellenenergie E_{th} näherungsweise angegeben werden durch

$$E_{th} = \begin{cases} U_S/\gamma(1 - \gamma) & (M_1/M_2 \leq 0,3) \\ U_S \cdot 8(M_1/M_2)^{2/5} & (M_1/M_2 > 0,3) . \end{cases} \quad (4.4)$$

Die Schwellenenergie ergibt sich für Si ($U_S = 4,6$ eV) bei Beschuss mit W zu $E_{th}(Si) = 79$ eV und liegt damit im Bereich der typischen Teilchenenergien von PLD, sodass prinzipiell ein Abtrag von bereits deponiertem Si erfolgen kann. Durch Einsetzen in Gleichung (4.2) ergibt sich ein theoretischer Absputtereffekt von Si durch W-Ionen mit 100 eV von etwa $Y_{W \rightarrow Si}^R = 4,1 \times 10^{-5}$, d.h. lediglich alle 24 000 W-Ionen würde demnach ein Si-Atom abgetragen werden. Das in Abbildung 4.6 dargestellte Schichtdickendefizit kann durch Abtrag von Si durch W folglich nicht erklärt werden, zumal der von ECKSTEIN *et al.* experimentell ermittelte Eigensputteryield von Si bei 100 eV mit $Y_{Si \rightarrow Si} = 0,06$ [171] deutlich höher ist als der hier abgeschätzte Fremdsputteryield $Y_{W \rightarrow Si}^R$ durch W.

Für den umgekehrten Fall, also Si-Ionenbeschuss auf eine W-Schicht, ergibt sich bei einer Oberflächenbindungsenergie von $U_S(W) = 8,9$ eV eine weniger als halb so große Schwellenenergie von $E_{th}(W) = 36$ eV und mithin ein höherer Wiederabtrag ($Y_{Si \rightarrow W}^R = 0,086$) als an der Si/W-Grenzfläche, sodass entsprechend alle 12 Si-Ionen ein W-Atom herausgelöst würde.

b) Ionenenergien für Simulationen des Depositionsprozesses

Die theoretischen Rechnungen legen nahe, dass das Schichtdickendefizit von Si nicht durch den Wiederabtrag durch W begründet ist und somit vorwiegend durch die Reflexion von Si an der W/Si-Grenzfläche hervorgerufen sein muss. Obige Betrachtungen können durch die notwendigen Näherungen und Vereinfachungen jedoch nur als grobe Abschätzungen gesehen werden. Deshalb wurden für ein tieferes Verständnis der Absputterprozesse Monte-Carlo basierte SDTrimSP-Simulationen mit freundlicher Unterstützung durch Prof. Hans Hofsäss (II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen) durchgeführt (s. Kap. 3.11). Auf genaue Ermittlung der vorliegenden

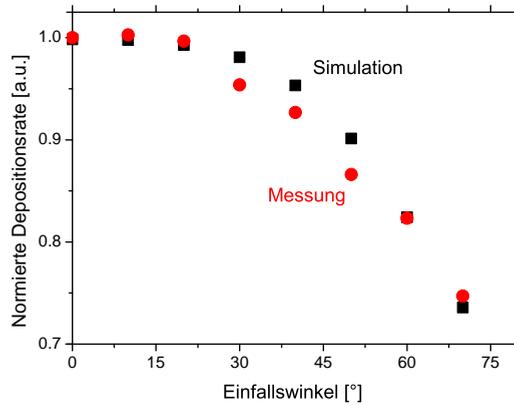


Abbildung 4.7: Der Vergleich der experimentellen (flächenkorrigiert) und der simulierten relativen Depositionsrates in Abhängigkeit vom Einfallswinkel zeigt eine hinreichend gute Übereinstimmung.

Teilchenenergien musste im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der Komplexität der Implementierung einer entsprechenden Messapparatur in den vorhandenen experimentellen Aufbau verzichtet werden. Es ist jedoch hinreichend bekannt, dass die Ionengeschwindigkeiten v innerhalb eines PLD-Plasmas einer verschobenen Maxwell-Boltzmann-Verteilung folgen (z. B. [172]):

$$f(v) \propto v^3 \cdot e^{-m \cdot (v-v_0)^2 / 2k_B T_{eff}} . \quad (4.5)$$

Dabei ist v_0 die mittlere Geschwindigkeit, k_B die Boltzmann-Konstante und T_{eff} die die Verteilungsbreite bestimmende effektive Temperatur. Auf Grundlage früherer Arbeiten durch FÄHLER *et al.* [122] wurde für die Simulationen eine entsprechende Energieverteilung mit dem globalen Verteilungsmaximum bei 100 eV angenommen. Für die Abschätzung, ob diese Verteilung auch für hochschmelzendes W hinreichend begründet ist, erfolgte die experimentelle Ermittlung der relativen Depositionsratesänderung von W mit dem Einfallswinkel φ . Dafür wurde die Depositionsrates durch Beschichtung des Massenwägungsmonitors unter verschiedenen Winkeln bestimmt und die auf eins normierte Rate anschließend mit $1/\cos(\varphi)$ korrigiert, um der reduzierten Projektionsfläche bei größeren Winkeln Rechnung zu tragen (s. auch [173]). Aus SDTrimSP-Simulationen wurde mit den angenommenen Ionenenergien der Sputteryield Y für die gleichen Einfallswinkel ermittelt und über $1 - Y$ in eine relative Depositionsrates umgerechnet. Der Vergleich (s. Abb. 4.7) von Experiment und Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung in der Entwicklung der Depositionsrates

mit größer werdenden Einfallswinkeln, sodass die genutzten Simulationsparameter für die Klärung der grundlegenden Prozesse als hinreichend genau zu sehen sind.

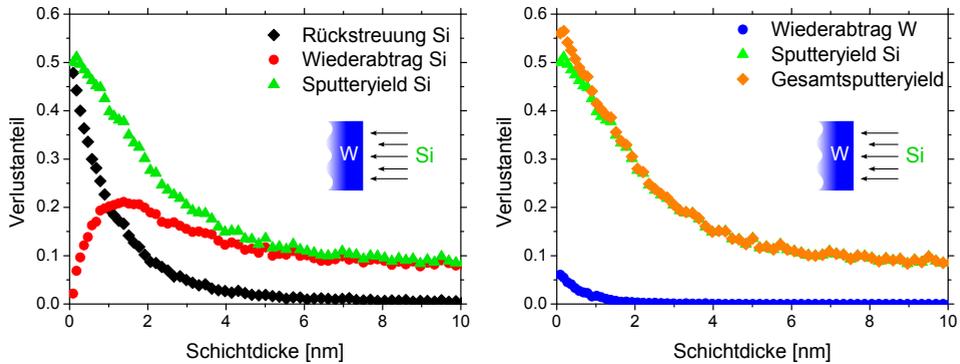


Abbildung 4.8: Dynamische SDTrimSP-Simulation der Deposition von Si-Ionen auf W. *Links:* Der erhöhte Sputteryield von Si an der Grenzfläche zu W wird bis zu einer Schichtdicke von 1 nm durch Si-Rückstreuung dominiert, während der Eigensputteryield $Y_{Si \rightarrow Si}$ überwiegend durch Wiederabtrag bestimmt wird. *Rechts:* Zu dem Schichtdickendefizit an der W/Si-Grenzfläche trägt der Wiederabtrag von W nur mit maximal 10 % bei.

c) Simulation der Deposition von W auf Si

Abbildung 4.8 (links) zeigt den Si-Sputteryield zerlegt in die Beiträge aus Wiederabtrag und Rückstreuung, wobei ersichtlich wird, dass beim Auftreffen auf eine W-Oberfläche fast 50 % der Si-Ionen reflektiert werden, was unter anderem auf die 6,5-fach größere Atommasse von W gegenüber Si zurückzuführen ist. Bis zu einer deponierten Si-Schicht von 1 nm bleibt diese Rückstreuung der prozessdominierende Beitrag am Gesamtsputteryield. Mit zunehmender Si-Beschichtung gewinnt dann der Wiederabtrag von Si an Bedeutung und findet bei 1,5 nm Schichtdicke sein Maximum mit $Y^R = 0,2$, d.h. pro 5 einfallende Ionen wird 1 Si-Atom aus der Schicht gelöst. Mit wachsender Si-Schicht sinkt die Reflexion einfallender Si-Ionen auf nahezu null und der durch *Resputtering* geprägte Eigensputteryield beläuft sich im Gleichgewicht ca. auf $Y_{Si \rightarrow Si} = 0,08$.

Wie in Abbildung 4.8 (rechts) ersichtlich, liegt der Abtrag von W-Schichtatomen durch Si mit maximal $Y_{Si \rightarrow W}^R = 0,06$ nahe an dem errechneten Wert, macht aber nur ca. 10 % des Gesamtsputteryields aus. Insgesamt ist der integrale Sputteryield der ersten 4 nm Schicht nach der W/Si-Grenzschicht verglichen mit dem Wachstum einer Si-Schicht gleicher Dicke etwa um den Faktor 3,4 höher, was ein verzögertes Schichtwachstum und folglich ein Schichtdickendefizit nach sich zieht. Die Ergebnisse liegen dabei in guter Übereinstimmung mit früheren Simulationen von Hofsäss *et al.*, bei denen

keine Energieverteilung sondern einheitliche Ionenenergien 100 eV genutzt wurden [174], sodass der Einfluss von Ungenauigkeiten hinsichtlich der Energieverteilung als marginal angesehen werden kann. Weiterhin entspricht der simulierte Eigensputteryield von Si annähernd den experimentellen Daten von ECKSTEIN *et al.*, die den Sputteryield von 100 eV Si-Ionen auf Si mit $Y_{Si \rightarrow Si} = 0,06$ beziffern [171], was die Aussagekraft der hier durchgeführten Simulation untermauert.

d) Simulation der Deposition von W auf Si

Die Analyse der Wachstumsprozesse an der Si/W-Grenzfläche (Abb. 4.9 links) offenbart dagegen, dass keinerlei Reflexion von W-Ionen an der Si-Oberfläche stattfindet, was in der großen Masse und der hohen Eindringtiefe der Ionen in die Schicht der leichten Si-Atome begründet liegt. Auch mit zunehmender W-Schichtdicke findet kein signifikanter Anstieg der Rückstreuung statt, sodass der sich einstellende niedrige Eigensputteryield $Y_{W \rightarrow W} = 0,015$ in erster Linie durch *resputtering* bestimmt wird. Auch für diesen Wert kann eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten festgestellt werden ($Y_{W \rightarrow W} = 0,01$ [171]).

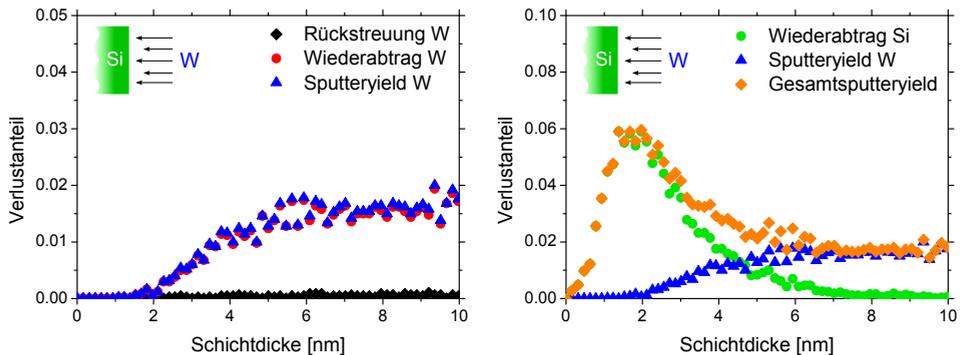


Abbildung 4.9: Dynamische SDTrimSP-Simulation vom W-Ionenbeschuss einer Si-Schicht. *Links:* Im Gegensatz zu Si auf W (Abb. 4.8 links) gibt es für W-Ionen keinen verstärkten Sputteryield von W und erst mit der Bildung einer reinen W-Schicht nach 2 nm ist ein geringer wiederabtragsdominierter W-Sputteryield zu verzeichnen. *Rechts:* Durch SYA ist bis 2 nm Schichtdicke ein Anstieg des Si-Abtrages zu verzeichnen, der aber nur 10 % des integrierten Sputteryields an der W/Si-Grenzfläche beträgt.

Bei Auftreffen von W-Ionen ist unmittelbar an der Si-Oberfläche kein Abtrag von Si-Atomen festzustellen (s. Abb. 4.9 rechts), was im Einklang mit den theoretischen Berechnungen steht. Allerdings kann mit wachsender Schichtdicke ein leichter Anstieg des Si-Wiederabtrages auf $Y_{W \rightarrow Si}^R = 0,06$ festgestellt werden, was durch den bei PLD als *subsurface growth mode* bekannten Effekt hervorgerufen wird [175]. Durch die kinetische Energie der

Ionen erfolgt das Schichtwachstum nicht direkt auf der Oberfläche, sondern bis zu einigen Nanometer unterhalb (für W auf Si etwa 2,5 nm), was zunächst zu einer Vermischung von Si und W führt. Dies entspricht im Grunde einer oberflächennahen Dotierung von Si mit W, was mit zunehmender W-Konzentration zu einer Erhöhung des Bremsvermögens und mithin zu einer Verdichtung der Stoßkaskaden führt. Die entsprechende Verstärkung des Sputteryields (*sputter yield amplification, SYA*) [176] leichter Elemente durch Dotierung mit schweren Elementen wird beispielsweise gezielt in der Sputterdeposition erfolgreich eingesetzt [177], um höhere Ablationsraten zu erzielen. Das Integral des Si-Sputteryields lässt sich auf 1,1 beziffern und beträgt damit weniger als 10% des integrierten Si-Sputteryields an der anderen Grenzfläche. Somit liegt der Abtrag von Si durch W-Ionen aufgrund des SYA zwar merklich oberhalb des theoretisch errechneten Wertes, ist im Vergleich zu dem durch Si-Ionen hervorgerufenen Sputteryield an der W/Si-Grenzfläche jedoch gering.

e) Energieabhängigkeit des Sputteryields

Das Auftreten eines verzögerten Schichtwachstums erschwert den kontrollierten Depositionsprozess, da zur Kompensation Zusatzpulse erforderlich sind, sodass sich die Frage nach einer möglichen Eliminierung der Sputteryieldeffekte stellt und die Energieabhängigkeit dieser betrachtet wurde. Weil das hier auftretende Defizit vorrangig durch die Deposition von Si auf W verursacht wird, wird im Folgenden nur dieses Szenario betrachtet.

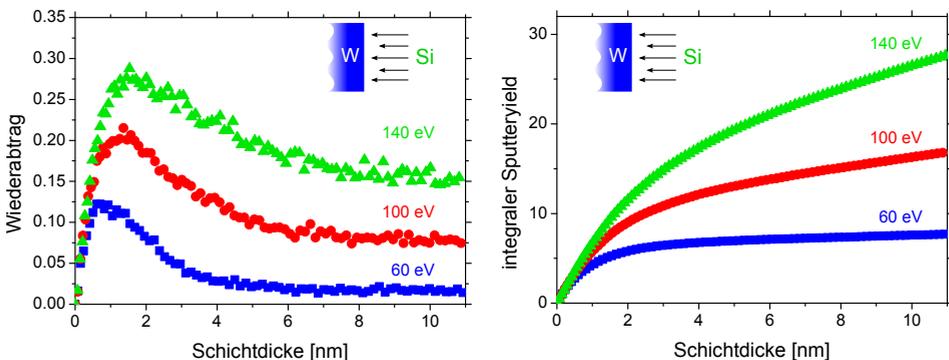


Abbildung 4.10: Dynamische SDTrimSP-Simulation vom Beschuss von W durch Si-Ionen verschiedener kinetischer Energien. Je höher die Ionenenergie, desto länger ist ein Anstieg des Si-Wiederaustrags sowie ein höherer Eigenabtrag von Si zu verzeichnen (*links*). Der aus Wiederaustrag und Rückstreuung gebildete integrale Gesamtsputteryield steigt folglich ebenfalls mit steigender Ionenenergie (*rechts*).

Während die Rückstreuung von Si im Energiebereich von 60 bis 140 eV nur einen marginalen Anstieg aufweist (hier nicht gezeigt), ist in [Abbildung 4.10](#)

links ersichtlich, dass der Wiederabtrag von Si mit steigender Einfallenergie deutlich zunimmt. Dabei ist die anfängliche Zunahme des Wiederabtrags für alle betrachteten Energien mit $\frac{dY^R}{dt} = 0,32 \text{ nm}^{-1}$ identisch. Allerdings wird für 60 eV bereits nach 0,5 nm das Maximum von $Y_{Si \rightarrow W}^R(60 \text{ eV}) = 0,12$ erreicht und nach ca. 3 nm deponierter Si-Schicht stellt sich das Gleichgewicht mit dem Eigensputteryield von $Y_{Si \rightarrow Si}(60 \text{ eV}) = 0,02$ ein. Beträgt die Ionenenergie dagegen 140 eV, steigt der Wiederabtrag bis etwa 1,5 nm Schichtdicke an und weist entsprechend einen 2,3-fach höheren Wert auf. Erst nach 8 nm findet ein Übergang in das Regime des Gleichgewichts mit einem Eigensputteryield von $Y_{Si \rightarrow Si}(140 \text{ eV}) = 0,15$ statt.

Die Anzahl der einfallenden Ionen, die notwendig ist, bis sich eine reine Si-Schicht gebildet hat, nimmt also mit steigender Ionenenergie zu. Neben dem stärkeren Wiederabtrag, der im kausalen Zusammenhang mit höherer Ionenenergie steht und durch Gl. (4.2) beschrieben wird, ist der Anstieg vermutlich auch durch eine höhere Eindringtiefe der Ionen und mithin einem verstärkten *Subsurface Growth* [175] verursacht. Daher sind mehr und vor allem länger W-Atome nahe der Oberfläche positioniert, was zu einer länger anhaltenden Verstärkung des Sputteryields führt und das Erreichen des Gleichgewichtszustandes verzögert.

Der in Abbildung 4.10 rechts dargestellte integrale Gesamtputteryield von Si beinhaltet sowohl die Beiträge von Rückstreuung als auch Wiederabtrag und zeigt, dass mit zunehmender Ionenenergie das Depositionsgleichgewicht, repräsentiert durch das spätere lineare Regime, später erreicht wird. Bei einer Ionenenergie von 60 eV sind nach etwa 3 nm Wiederabtrag, Rückstreuung und einfallende Ionen im Gleichgewicht, während dies für 100 eV erst nach ca. 6 nm der Fall ist. Folglich könnte die Senkung der Si-Energie sowohl eine höhere Depositionsrate als auch eine Verringerung des Schichtdickendefizits erwarten lassen. Dies ist jedoch nur über eine deutliche Absenkung der Laserenergiedichte auf dem Si-Target realisierbar, da hierdurch weniger energiereiche ionisierte Teilchen gebildet würden. Das führt aber unweigerlich zu einer drastischen Abnahme der Ablationsrate am Target und somit zu einer unpraktikabel niedrigen Depositsrate.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das beobachtete Si-Schichtdickendefizit von 1,5 nm in erster Linie auf die verstärkte Rückstreuung der Si-Ionen an der W/Si-Grenzfläche zurückzuführen ist. Eine Energiereduktion der Si-Teilchen im Plasma könnte den Effekt verringern, was aber wegen einer resultierenden unzureichenden Depositionsrate für die MZP-Herstellung ungeeignet ist. Folglich ist ein Ausgleich des Schichtdickendefizites durch die Verwendung von Zusatzpulsen während der Herstellung unumgänglich.

4.1.4 Deposition von W/Si-Schichtstrukturen auf einem Draht

Nach der eingehenden Analyse der planaren Schichtdeposition sowie der Reflexions- und Wiederabtragsprozesse gilt es, dieses Verständnis auf gekrümmte Oberflächen zu übertragen, um auch Multischichten präziser Schichtdicken auf einem Draht zu erzielen, wie es für MZP erforderlich ist. Soll auf einem rotierenden Draht die gleiche Schichtdicke erzielt werden wie auf einer planaren Fläche, muss die Menge an ablatiertem Material um den im Folgenden als Transferfaktor TF bezeichneten Betrag größer sein. Aufgrund der größeren Oberfläche eines Zylinders gegenüber einer Fläche gleicher Projektionsgröße ergibt sich rein geometrisch hierfür $TF_{\text{geom}} = \pi$. Wie allerdings bereits in Kapitel 4.1.3 angemerkt, ist der Sputteryield eines Materials stark vom Ioneneinfallswinkel abhängig, so dass eine Abweichung von TF_{geom} zu erwarten ist, da für einen Draht alle Winkel zwischen 0° und 90° gleichzeitig auftreten. Die zur Kalibrierung der Depositionsrate notwendigen Schichtdickenmessungen können jedoch nur auf planaren Substraten zuverlässig erfolgen, weshalb die Kenntnis von TF im Vorfeld eine zwingende Voraussetzung für eine definierte Drahtbeschichtung ist. In dem folgenden Abschnitt wird die Bestimmung von TF , die einen entscheidenden Schritt der MZP-Präparation darstellt, dargelegt.

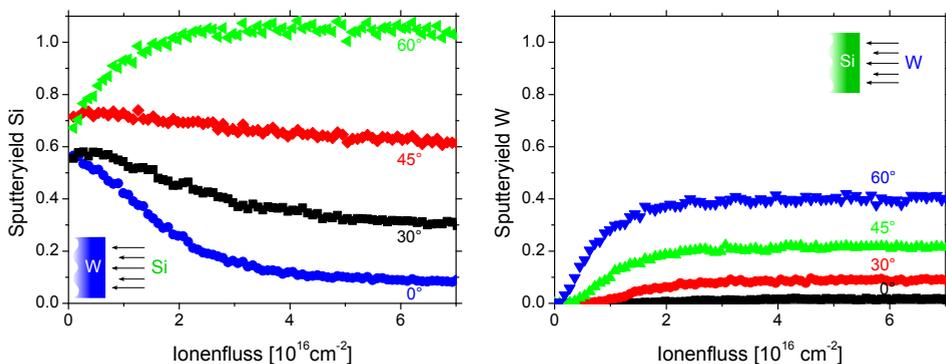


Abbildung 4.11: Gesamtsputteryield für verschiedene Einfallswinkel von Si bei Si-Ionenbeschuss einer W-Schicht (*links*) und von W bei W-Beschuss einer Si-Schicht (*rechts*) ermittelt durch dynamische Simulationen. Bei beiden Elementen ist eine deutliche Zunahme des Eigensputteryields mit dem Einfallswinkel zu verzeichnen, wobei für Si bereits ab $\varphi = 60^\circ$ kein Schichtwachstum mehr erfolgt.

Die intuitive Vermutung und durch SIGMUND erstmalige Beschreibung [167], dass bei größeren Einfallswinkeln weniger Material deponiert wird, lässt sich anhand der Abbildung 4.11 dargestellten Simulationen belegen. Für einfallende Si-Ionen nimmt der Gesamtsputteryield, der sowohl

Rückstreuung als auch Wiederabtrag beinhaltet, mit dem Einfallswinkel φ zu, wobei ein besonders starker Einfluss auf den Eigensputteryield $Y_{Si \rightarrow Si}$ zu verzeichnen ist (hier nicht dargestellt). Ist der Gesamtputteryield an der Grenzfläche zu W für kleine Winkel noch deutlich höher als auf einer reinen Si-Schicht, ist bei $\varphi = 45^\circ$ fast kein Unterschied zwischen Fremd- und Eigensputteryield mehr erkennbar (Abb. 4.11 links). Für $\varphi \geq 60^\circ$ ist ein so hoher Gesamtputteryield zu verzeichnen, dass kein Si-Schichtwachstum mehr möglich und sogar $Y_{Si \rightarrow Si} \geq 1$ gegeben ist, d.h. es wird mehr Material abgetragen als einfällt. Der Wiederabtrag von Si steigt bis $\varphi = 45^\circ$ auf $Y_{Si \rightarrow Si}^R = 0,45$ an und bildet damit bei kleineren Winkeln den Hauptanteil am Eigensputteryield $Y_{Si \rightarrow Si}$, bevor er für $\varphi = 45^\circ$ zurückgeht. Die Reflexion von Si-Ionen an einer Si-Schicht, die in den Simulationen kleiner Einfallswinkel nahe Null liegt, steigt dagegen monoton für $\varphi \geq 30^\circ$ an und dominiert ab $\varphi = 60^\circ$ den Eigensputteryield von Si. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss des Einfallswinkels an der W/Si-Grenzfläche weniger ausgeprägt, da die Reflexion von Si-Ionen zwar zunimmt, der Beitrag des Wiederabtrags aber mit nur $\frac{dY^R}{df} = 0,26 \cdot 10^{16}$ Ionen/cm⁻³ unverändert langsam mit der Anzahl einfallender Ionen ansteigt.

Der Sputteryield $Y_{W \rightarrow Si}$ (s. Abb. 4.11 rechts) zeigt bei der Winkelabhängigkeit einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie $Y_{Si \rightarrow Si}$, ist quantitativ jedoch schwächer ausgeprägt. Weiterhin dominiert im Gegensatz zum Einfall von Si-Ionen der Wiederabtrag bis $\varphi \geq 60^\circ$ (nicht gezeigt), was für $\varphi = 0^\circ$ bereits in Abbildung 4.9 links erkennbar ist. Bei $\varphi = 60^\circ$ tragen Wiederabtrag und Rückstreuung zu gleichen Teilen zum Sputteryield bei, wobei letzterer für noch größere Winkel weiter zunimmt, während gleichzeitig weniger bereits deponiertes W abgetragen wird. Bemerkenswert ist weiterhin, dass, im Gegensatz zur Deposition leichter Si-Ionen, die Simulationen selbst bei einem Einfallswinkel $\varphi = 89^\circ$ noch eine Deposition von 30 % einfallender W-Ionen vorhersagen, was sicherlich der hohen atomaren Masse von W zuzuschreiben ist.

Zur Ermittlung des Transferfaktors, der sich aus dem komplexen Zusammenspiel von Ionenreflexion und Wiederabtrag bei verschiedenen Winkeln ergibt, wurden W/Si-Multilagungen auf einem planaren Si-Substrat und einem rotierenden Draht unter gleichen Bedingungen deponiert. Durch Präparation einer elektronentransmittiven Lamelle aus dem beschichteten Draht konnten im Anschluss die Schichtdicken mit Hilfe von TEM-Analysen ermittelt und daraus die tatsächlichen Depositionsraten für einen Draht bestimmt werden, während für die Bestimmung der planaren Depositionsraten wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben vorgegangen wurde. Aus dem Vergleich beider Raten ergibt sich schließlich der Transferfaktor, mit dessen Kenntnis die Abnahme der effektiven Depositionsrate auf einem Draht durch höhere Laserpulzzahlen kompensiert werden kann. Quantitativ

ergeben sich dabei $TF_W = 5,1$ und $TF_{Si} = 6,7$, d. h. es sind 5,1 bzw. 6,7 mal mehr Pulse notwendig, um auf einem rotierenden Draht die gleiche W- bzw. Si-Schichtdicke zu erzielen wie auf einem planaren Substrat. Dies entspricht 60 % bzw. 110 % mehr als rein geometrisch zu erwarten wäre (Faktor π , s. oben). Vor dem Hintergrund der Vielzahl von Laserpulsen, die dadurch für Deposition eines Schichtpaketes auf einem Draht erforderlich sind, wird die Bedeutung der genauen Kenntnis der relativen Ratenentwicklung nochmals unterstrichen.

4.1.5 Design und Präparation einer MZP

Vor der Präparation einer MZP gilt es, grundlegende Parameter wie den Drahtdurchmesser und die angestrebte Multischichtstruktur sowie die optische Tiefe festzulegen, die maßgeblich durch die verwendete Wellenlänge und Fokallänge bestimmt werden. Deren Wahl wird dabei von den experimentellen Bedingungen und der Zielsetzung des MZP-Einsatzes bestimmt, weshalb das MZP-Design in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Tim Salditt (Institut für Röntgenphysik, Universität Göttingen) erfolgte, die die Charakterisierung der MZP-Fokuseigenschaften im Rahmen des SFB 755 maßgeblich durchführten.

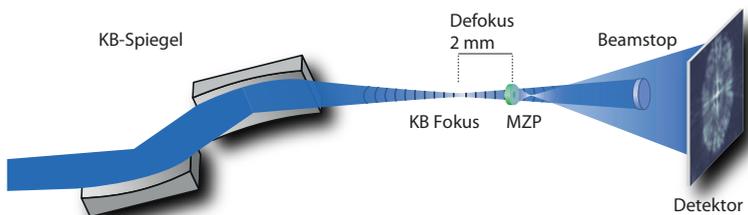


Abbildung 4.12: Experimenteller Aufbau der Synchrotronexperimente an der Beamline P10: 2 mm hinter dem KB-Fokus wurde die MZP positioniert, sodass eine Mehrkomponentenoptik geformt wurde. [In Kooperation mit AG Prof. Tim Salditt]
(Abb. nicht maßstabsgetreu)

Einer der Kernpunkte der später durchgeführten Röntgenfokussierungsexperimente liegt in der Nutzung eines mehrkomponentigen Optiksysteams bestehend aus einem vorfokussierenden Element (z. B. Kirkpatrick-Baez (KB) Spiegel) und einer dahinter positionierten MZP für die Nanofokussierung (s. Abb. 4.12). Der Vorteil dieser zweistufigen Fokussierung besteht in der Möglichkeit, eine MZP mit kleinem Durchmesser einsetzen zu können, da der Photonenfluss durch die KB-Spiegel „aufgenommen“ und auf die MZP gebündelt wird. Hierdurch ist selbst bei einer kleinen MZP ein hoher Photonendurchsatz gegeben, sodass auch eine geringe

Anzahl an deponierten Zonen genügt, was wiederum vor allem für die wichtigen äußeren Zonen eine erhöhte Präzision durch die verkürzte Herstellung gewährleistet. Die KB-Spiegel an der genutzten *Beamline* P10 von PETRA III (DESY, Hamburg) ermöglichen die Fokussierung des einfallenden Röntgenstrahls auf ca. $400\text{ nm} \times 200\text{ nm}$, was die minimale Größe der einzusetzenden MZP ergibt [156].

a) Design

Ziel des im Folgenden beschriebenen Experimentes mit einer W/Si-MZP war die Demonstration, dass mit einem aus KB-Spiegeln und MZP geformten Optiksistem die Fokussierung harter Röntgenstrahlen auf 5 nm prinzipiell realisiert werden kann. Dafür wurde eine Photonenergie von $E = 7,9\text{ keV}$ ($\lambda = 1,57\text{ \AA}$) sowie eine Fokusslänge von $50\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Die Breite der äußeren Zone ist nach Gleichung (2.22) damit auf 5 nm festgelegt, sodass auf einen Draht vom Durchmesser $0,9\text{ }\mu\text{m}$ nach dem Zonenplattenbildungsgesetz (2.25) die Zonen 27 ($8,6\text{ nm}$) bis 80 ($5,0\text{ nm}$) mit einer Gesamtdicke von 340 nm als Schichten zu deponieren sind. Unter der Annahme einer fehlerfreien Zonenstruktur wurden Simulationen der freien Wellenpropagation von Markus Osterhoff und Aike Ruhlandt (beide Institut für Röntgenphysik, Universität Göttingen) durchgeführt. Wie Abbildung 4.13 rechts zeigt, folgt die Wellenausbreitung dabei der analytischen Abschätzung, was unter anderem an der Lage des Fokus erster Ordnung bei $50\text{ }\mu\text{m}$ und Ausbildung weiterer Foki ausschließlich ungerader Ordnung ersichtlich wird (s. Gl. 2.26).

b) Optische Tiefe

Neben den Zonen gilt es weiter, die optimale optische Tiefe im Vorfeld zu bestimmen. Für die gewählte Photonenergie ergibt sich für ein W/Si-System nach Gleichung (2.26) ein optimaler Phasenschub von π bei einer MZP-Länge von $\Delta t = 1,9\text{ }\mu\text{m}$ mit der theoretische Beugungseffizienz von $\eta = 29,6\%$. Numerische Multi-Ebenen-Simulationen von Markus Osterhoff und Aike Ruhlandt belegen jedoch, dass ab $\Delta t = 700\text{ nm}$ vor allem in den schmalen äußeren Zonen Volumen-Beugungseffekte in Erscheinung treten, die eine Fokusveränderung sowie eine Reduktion der Effizienz nach sich ziehen können (s. Kap.2.2). Abbildung 4.13 links zeigt die in diesem Zusammenhang simulierte Wellenpropagation durch die als fehlerfrei angenommene MZP-Struktur bei Beleuchtung mit einer ebenen Welle in der Querschnittsansicht. Die Abnahme der Intensität innerhalb der W-Zonen entlang der Ausbreitungsrichtung auf weniger als die Hälfte der Anfangsintensität I_0 (weiß) kann nicht ausschließlich auf die Absorption zurückgeführt werden, sondern ist auch durch Beugung der Welle in die Si-Zonen bedingt, was an der gleichzeitigen Intensitätszunahme in Si

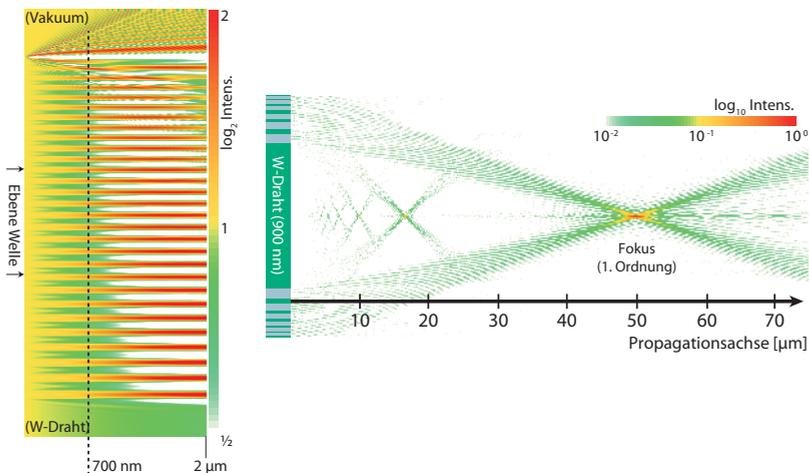


Abbildung 4.13: Links: Numerische Multi-Ebenen-Simulation zur Wellenpropagation innerhalb der MZP-Struktur (Querschnittsansicht) bei Beleuchtung mit einer ebenen Welle. Um den Einfluss der auftretenden Beugungseffekte innerhalb der MZP-Struktur zu minimieren (s. Text), wurde eine optische Tiefe von 700 nm gewählt. Rechts: Simulation zur Wellenpropagation im freien Raum hinter der als fehlerfrei angenommenen MZP bei der sich neben dem Fokus erster Ordnung bei 50 µm auch das Auftreten höherer ungerader Ordnungen beobachten lässt.
[Beide Berechnungen erfolgten durch M. Osterhoff und A. Ruhlandt.]

auf bis zu $2 \cdot I_0$ (rot) ersichtlich ist. Das Hineinbeugen der Welle in die Nachbarzonen bewirkt eine Phasenmodulation in Si (nicht ersichtlich in Abb. 4.13), sodass es bei einer zu großen optischen Tiefe unter Umständen zu einer destruktiven Interferenz mit den (abgeschwächten) Wellenanteilen der W-Zonen und damit einer Effizienzminderung kommen kann. Vor diesem Hintergrund wurde hier als Kompromiss zwischen hinreichend starker Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit der MZP und dem Vermeiden dominanter Volumeneffekte eine optische Tiefe der MZP von $\Delta t = 700$ nm gewählt.

c) Drahtpräparation

Für den die Zonenstruktur tragenden Draht wurden in Kooperation mit Florian Döring (Insitut für Materialphysik, Universität Göttingen) W-Drähte unter Verwendung von NaOH gezielt elektrolytisch ausgedünnt und bei der anschließenden Charakterisierung im Rasterelektronenmikroskop (REM) auf einen exakten Durchmesser von 900 nm geprüft. Insbesondere

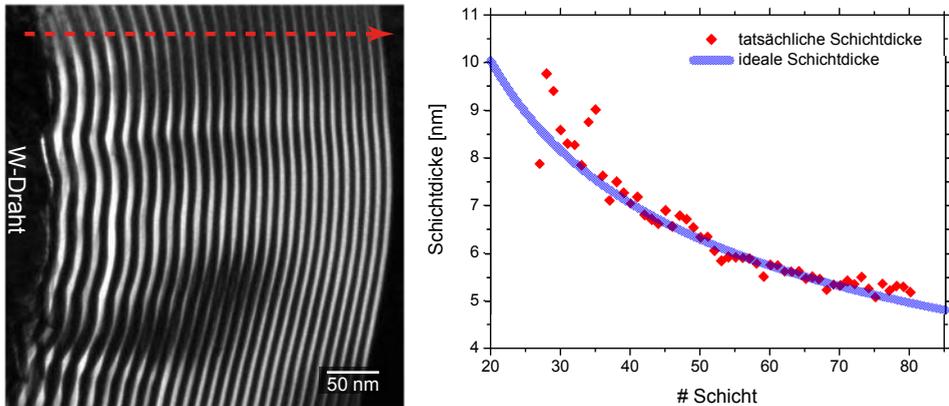


Abbildung 4.14: Links: TEM-Aufnahme einer aus dem W/Si-Draht präparierten Lamelle, bei der die kumulative Glättung in Depositionsrichtung (roter Pfeil) durch die hohen kinetischen Energien bei PLD gut zu beobachten ist. [Bildaufnahme erfolgte durch Felix Schlenkrich, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen.]

Rechts: Die mittels TEM bestimmten Schichtdicken (rot) liegen vor allem für die entscheidenden äußeren Zonen in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Schichtdicken nach Gleichung (2.25) (blau).

bei der Verwendung von W/Si als Zonenmaterialien besteht zudem das Kriterium eines gleichmäßigen Drahtes mit einem möglichst kleinen Öffnungswinkel, da durch das erhöhte Auftreten von Tröpfchen während der Beschichtung ein gewisses Maß an Flexibilität der Schnittposition erforderlich ist. Eine zu starke Restriktion der Position, bei der der Drahtdurchmesser dem Zonenplattenbildungsgesetz (2.25) genügt, wäre mit einem erheblichen Risiko für die gesamte MZP-Präparation verbunden, da ein Tröpfchen im Bereich der Multilagenstruktur deren Qualität und damit auch die Fokussiermöglichkeiten nachhaltig reduziert. Unter der verwendeten Drahtgeometrie und einer Gesamtschichtdicke von 300 nm konnte jedoch stets eine MZP mit nutzbarer Schichtstruktur aus dem Draht präpariert werden.

d) Beschichtung

Nach eingehender REM-Analyse wurde der gewählte W-Draht nach der Depositionsratenkalibrierung und unter Berücksichtigung der ermittelten Transferfaktoren mit dem oben genannten W/Si-Schichtpaket mittels PLD beschichtet und abschließend noch mit 100 nm W als Schutzschicht gegen spätere FIB-Schäden versehen (in Kooperation mit Florian Döring). Die Präparation einer elektronentransmittiven Lamelle aus dem beschichteten Draht mittels FIB ermöglichte im Anschluss eine hochaufgelöste Abbildung und damit Charakterisierung der Schichten mittels Transmissionselektro-

nenmikroskopie (TEM). In Abbildung 4.14 links ist dabei gut erkennbar, dass der in Kapitel 3.1 beschriebene kumulative Glättungsmechanismus sogar auf einer stark gekrümmten Oberfläche zu verzeichnen ist, was einen enormen Qualitätsgewinn von PLD-präparierten MZP gegenüber konventionellen Sputter-MZP bedeutet. Die durch die polykristalline Struktur des W-Drahtes verursachte Anfangsrauigkeit wird sukzessive reduziert, sodass die besonders wichtigen äußeren Zonen lediglich eine schwache langwellige Positionsvarianz aufweisen. Wie Abbildung 4.14 rechts zeigt, liegen die tatsächlichen Dicken der deponierten Schichten in guter Übereinstimmung mit den angestrebten und weichen insbesondere für die entscheidenden äußeren Zonen um nicht mehr als 0,3 nm ab. Die relativ großen Abweichungen von etwa 1 nm der inneren Zonen sind vermutlich vor allem der Variation durch die Rauigkeiten vor der folgenden Ausglättung zu zuschreiben.

e) FIB-Präparation

Die Exktraktion einer MZP aus dem beschichteten Draht erfolgte in Kooperation mit Florian Döring mittels fokussierter Ionenstrahltechnik (FIB), bei der zu Beginn mit Elektronenstrahldeposition Pt auf den zu präparierenden Bereich deponiert wurde, um die Schichtstrukturen gegen Strahlenschäden durch die Ga⁺-Ionen zu schützen (Abb. 4.15 b). Anschließend wird von der Drahtspitze her mit 30 keV Ga⁺-Ionen bei einem relativ hohen Ionenstrom von 1 nA Material bis zu einigen Mikrometern vor der späteren MZP-Struktur abgetragen. Der Mikromanipulator des FIB wird nun dem Draht angenähert und durch Pt-Deposition mit diesem fest verbunden, wie in Abbildung 4.15 c zu erkennen. Nachfolgend erfolgt ein Schnitt, sodass das Drahtteilstück zu dem im Vorfeld präparierten MZP-Halter (hier W-Spitze) transferiert und dort befestigt werden kann (4.15 d). Daraufhin kann das verbindende Pt zwischen Draht und Mikromanipulator mit Ga⁺ wieder abgetragen und letzterer zurück gezogen werden (Abb. 4.15 e). Im letzten Schritt wird die MZP auf die gewünschte optische Tiefe ausgedünnt, wobei sukzessive eine immer niedrigere Stromstärke genutzt wird (minimal 30 pA), je weiter sich der gewünschten optischen Tiefe angenähert wird, um Strahlenschäden wie Materialabtrag an unerwünschten Positionen oder Ga⁺-Implantation zu minimieren (Abb. 4.15 f).

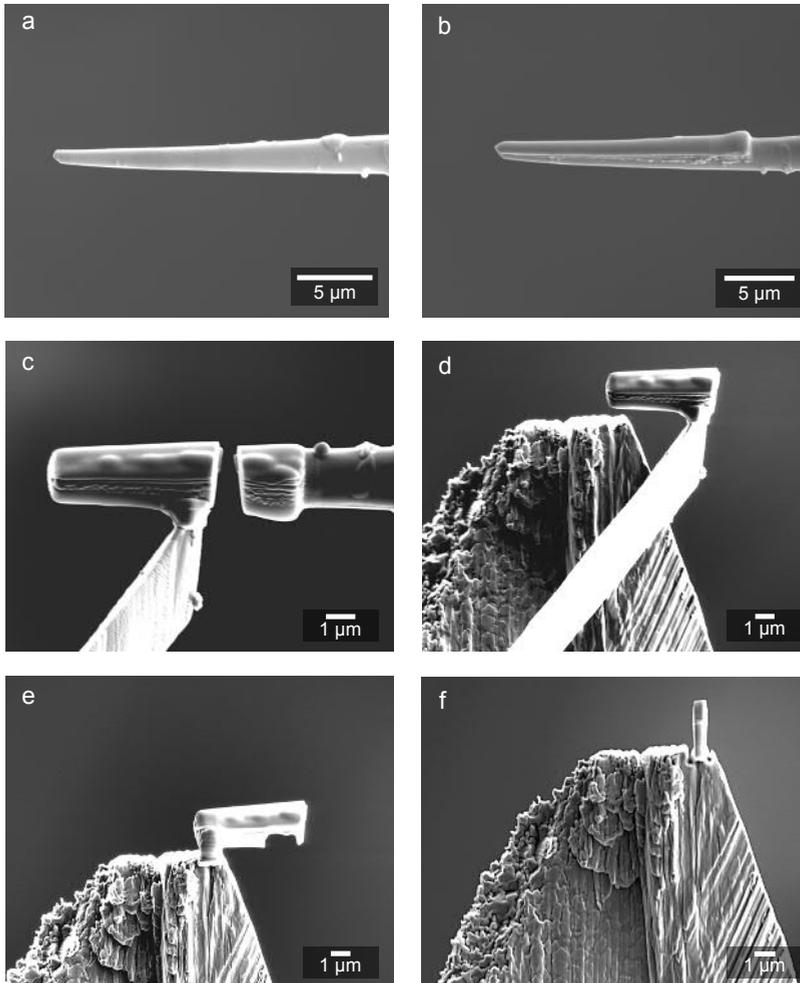


Abbildung 4.15: Die grundlegenden Schritte während der FIB-Präparation: Der beschichtete Draht (a) wird zunächst über Elektronenstrahldeposition mit einer Schutzschicht aus Pt versehen (b). Nachdem überschüssige Länge von der Drahtspitze her abgetragen wurde, wird über lokale Pt-Deposition der Mikromanipulator befestigt und ein Teilstück durch Ga^+ -Beschuss abgetrennt (c) und zum zuvor präparierten MZP-Halter (W-Spitze) transferiert (d). Nach Befestigung des Drahtstückes an dem Halter mit Pt kann der Mikromanipulator abgetrennt werden (e) und die MZP auf die gewünschte optische Tiefe ausgedünnt werden (f).
[Die Präparation erfolgte in enger Kooperation mit Florian Döring.]

4.1.6 Anwendung am Synchrotron

Für die Charakterisierung der Fokussiereigenschaften der in Kapitel 4.1.5 beschriebenen W/Si-MZP wurde diese in enger Kooperation mit Mitgliedern der Arbeitsgruppe um Prof. Tim Salditt (Institut für Röntgenphysik, Universität Göttingen) an der *coherence beamline* P10 (PETRA III, DESY, Hamburg) unter Verwendung des GINIX-Aufbaus [156] eingesetzt. Mit einem Si-111 *double-bounce* Monochromator wurde eine Photonenenergie von $E = 7,9 \text{ keV}$ selektiert und durch Schließen der Schlitze vor den elliptisch geformten KB-Spiegeln auf $0,2 \text{ mm}$ konnte eine nahezu kohärente Ausleuchtung gewährleistet werden. Für eine großflächige Ausleuchtung der MZP mit Durchmesser von $1,25 \mu\text{m}$ wurde diese 2 mm hinter dem $400 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ großen KB-Vorfokus positioniert (s. Abb. 4.12) und dort über motorisierte Translations- und Rotationsjustage entlang der Strahlachse ausgerichtet. Für die MZP-Justage sowie für die Abschätzung der Beugungseffizienz wurde zum Aufzeichnen des Beugungsfernfeldes ein Pilatus 300K (DECTRIS INC) $5,5 \text{ m}$ hinter der MZP positioniert, der über einen hohen dynamischen Umfang und Einzelphotonensensitivität verfügt.

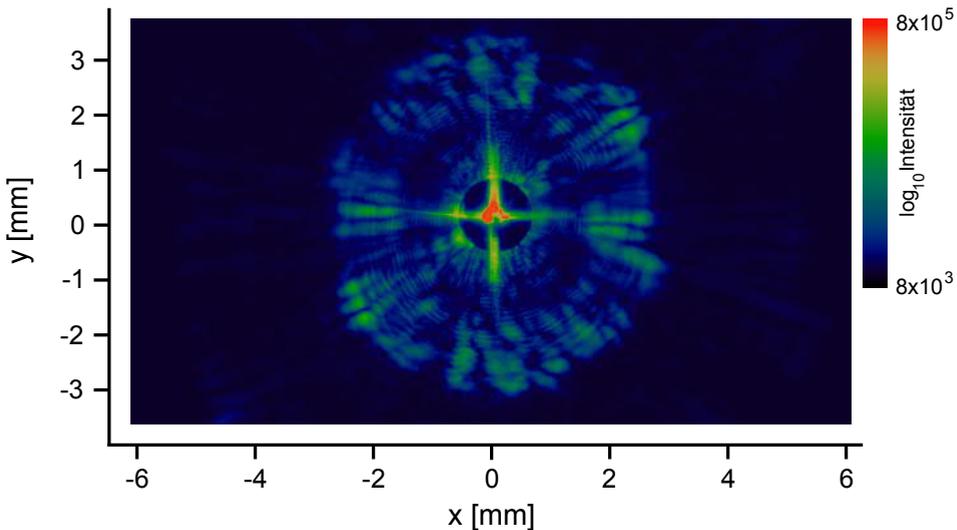


Abbildung 4.16: Fernfeld der W/Si-MZP aufgenommen mit dem sCMOS-Detektor 185 mm hinter der Linse.

[Datenaufnahme in enger Kooperation mit der AG von Prof. Tim Salditt]

Üblicherweise erfolgt die Vermessung der Dimensionen eines Fokus über einen *knife-edge scan*, bei dem eine glatte Kante in kleinen Schritten durch die Fokusebene gefahren wird und über die Intensitätsabnahme am Detektor auf die Spotgröße geschlossen werden kann [20]. Im Falle eines zu erwartenden sub- 5 nm Fokus ist dies jedoch nur bedingt realisierbar,

da hierfür Kantenperfektion, Verfahrengenauigkeit und Vibrationskontrolle ebenfalls mindestens eine sub-5 nm Genauigkeit erfordern. Weiterhin ist durch die gewählte Fokuslänge von nur 50 μm eine Positionierung einer entsprechenden verfahrbaren Kante in der MZP-Fokusebene nicht möglich, sodass für die Fokuscharakterisierung auf einen Phasenrekonstruktionsalgorithmus für kohärente Fernfeldintensitätsverteilungen zurückgegriffen wurde. Die hochaufgelösten Aufnahmen der entsprechenden Fernfelder erfolgten über einen sCMOS Detektor (PHOTONIC SCIENCE) mit 1920×1080 Pixeln und einer Pixelgröße von $6,5 \mu\text{m}$, der 182 mm hinter die MZP positioniert wurde. Für den verwendeten iterativen Rekonstruktionsalgorithmus (s. unten) ergibt sich bei dieser Anordnung in der Fokusebene eine effektive Pixelgröße von $2,3 \text{ nm} \times 4,1 \text{ nm}$ und ist somit gut für den Nachweis ultra kleiner Fokusgrößen geeignet. In Abbildung 4.16 ist eine Mittelung von 10 Aufnahmen von jeweils 1 s Belichtungszeit des MZP-Fernfeldes zu sehen, wobei mittig auch der *Beamstop* erkennbar ist, der den Detektor vor überhöhter Intensität durch den ungebeugten Nullstrahl schützt. Weiterhin ergibt sich durch die indirekte Fokusbestimmung über Fernfeldrekonstruktion eine hohe Robustheit gegenüber Vibrationen und Drifts der Probenhalterung von bis zu einigen hundert Nanometer. Auch wenn derartige Instabilitäten für spätere mikroskopische Anwendungen hinderlich sind und es durch den experimentellen Aufbau zu eliminieren gilt (im Aufbau), stellt das Ausschließen von solchen Einflüssen im Falle dieser Konzeptstudie einen großen Vorteil dar.

Die Rekonstruktion des komplexen Wellenfeldes in der Fokusebene wurde durch Anna-Lena Robisch (Institut für Röntgenphysik, Universität Göttingen) auf Basis eines Drei-Ebenen-Phasenrekonstruktions-Algorithmus (*three-planes phase-retrieval algorithm*) durchgeführt [178], bei dem das optische Feld numerisch zwischen MZP-, Fokus- und Detektorebene propagiert wird. Ausgehend von der MZP-Struktur mit den durch TEM bestimmten Schichtdicken wurde die Intensitätsverteilung in der Detektorebene rekonstruiert und an die gemessene Verteilung angeglichen. Anschließend erfolgte eine Rückpropagation über die Fokusebene in die MZP-Ebene, in der die Nebenbedingung eines konstanten Feldes für Bereiche außerhalb der MZP-Struktur angewendet wurde, sodass die Austrittswelle ausschließlich durch die MZP geprägt wurde. Nach 50 Iterationen konnte zwischen dem gemessenen Fernfeld (Abb. 4.17 oben links) und dem rekonstruierten (Abb. 4.17 oben rechts) eine hinreichende Übereinstimmung erzielt werden. Die Analyse des dabei errechneten Fokus zeigt im Vergleich mit der Simulation, bei der ideale Schichtdicken und eine Beleuchtung durch eine ebene Welle angenommen wurden, eine gute Übereinstimmung (Abb. 4.17 unten), was sowohl die Leistungsfähigkeit des Algorithmus als auch die Präzision der MZP-Präparation unterstreicht. Das Anfitten des horizontalen und des vertikalen Fokusprofils lässt unter Annahme einer Gaußverteilung

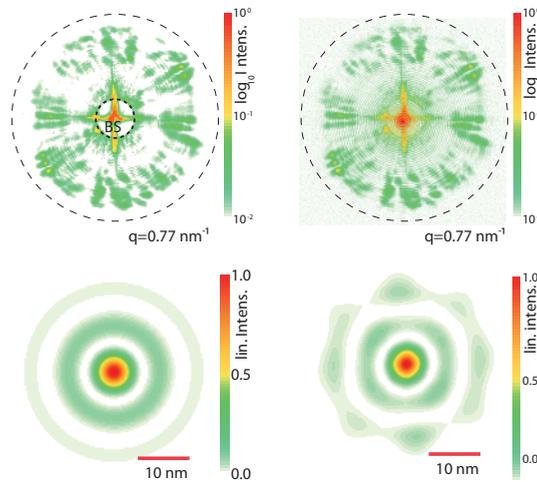


Abbildung 4.17: Oben: Das gemessene Fernfeld (links) und das mittels *Three-planes phase retrieval* Algorithmis rekonstruierte (rechts) liegen in guter Übereinstimmung.

Unten: Die Intensitätsverteilung in der Fokusebene, die sich aus der simulierten Beleuchtung einer perfekten Zonenstruktur mit einer ebenen Welle (s. Abb. 4.13) ergibt (links) und die Entsprechung, die aus der Rekonstruktion folgt (rechts).
[Berechnungen durch Anna-Lena Robisch]

auf eine Fokusgröße von $4,3 \text{ nm} \times 4,7 \text{ nm}$ (Halbwertsbreite) schließen (Abb. 4.18). Damit konnte im Rahmen dieser Arbeit der weltweit bisher kleinste Röntgenfokus überhaupt erzielt werden.

Die neben der Fokusdimension zweite charakteristische Größe einer ZP, die Beugungseffizienz in die 1. Ordnung, wurde über den Photonfluss außerhalb der ungebeugten nullten Ordnung abgeschätzt und mit der Eingangsintensität durch den KB-Strahl verglichen. Aufgrund ihrer hohen numerischen Apertur treffen Wellenfelder höherer Beugungsordnungen nicht auf den Detektor, sodass von den registrierten 10^9 Photonen/s lediglich die -1. Ordnung subtrahiert werden muss. Unter Berücksichtigung der KB-Strahlgeometrie und der Normierung auf die beugungsaktive Fläche der MZP ergibt sich somit eine effektive Beugungseffizienz von 1%. Bleibt die letztgenannte Normierung unberücksichtigt, beträgt die tatsächliche Effizienz lediglich 0,48%, was in erster Linie auf den relativ großen Anteil des W-Drahtes an der Querschnittsfläche sowie auf die vom Draht verursachte Anfangsrauigkeit zurückzuführen ist (s. Kap. 2.1.3).

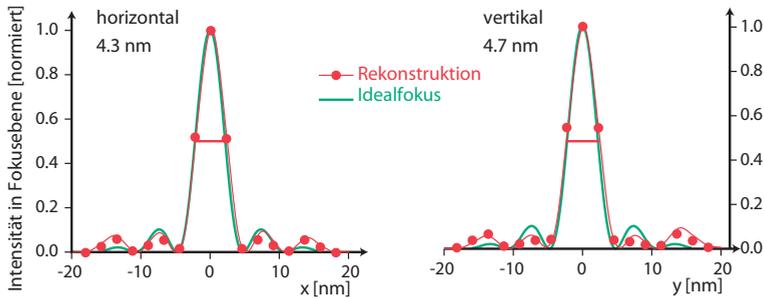


Abbildung 4.18: Ein horizontaler und vertikaler Profilschnitt durch die Fokusprofile (Abb. 4.17 unten) lassen auf einen sub-5nm großen Fokus schließen.

[Berechnungen erfolgten durch Anna-Lena Robisch.]

Mit der Herstellung und Vermessung einer W/Si-MZP ist es somit gelungen, in einer Konzeptstudie zu zeigen, dass unter genauer Kenntnis der zugrunde liegenden Prozesse wie dem Sputteryield mit der Kombination aus PLD und FIB Multilagenzonenplatten hoher Qualität präpariert werden können. Durch die hohen kinetischen Energien der Depositionsteilchen kommt es selbst auf stark gekrümmten Oberflächen zur kumulativen Glättung, durch die unter anderem Rauigkeiten am Draht ausgeheilt werden und ein präzises Wachstum insbesondere der wichtigen äußeren Schichten begünstigt. Unter Verwendung einer Mehrkomponentenoptik, bei der 2 KB-Spiegel den Synchrotronstrahl auf die MZP vorfokussieren, konnte ein Fokus erzeugt werden, der mit weniger als 5 nm Ausdehnung als der kleinste Röntgenstrahl weltweit betrachtet werden kann.

4.2 W/ZrO₂ -System

In Kapitel 4.1.6 konnte mit der Erzeugung eines sub-5-nm großen Röntgenfokus gezeigt werden, dass MZP als Komponente einer mehrstufigen Optik für die Fokussierung harter Röntgenstrahlen hervorragend geeignet sind. Für eine Entwicklung dieser Konzeptstudie hin zur bildgebenden mikroskopischen Anwendung der Mehrkomponentenoptik gilt es jedoch vor allem den Arbeitsabstand von nur 50 μm deutlich zu vergrößern, damit eine Positionierung einer Probe in die Fokusebene in der Praxis realisiert werden kann. Nach Gleichung (2.21) erfordert dies bei gleich bleibender Fokusausdehnung eine Vergrößerung des Zonenplattendurchmessers, was im W/Si-System in erster Linie durch die verstärkte Tröpfchenbildung von Si limitiert ist, da die notwendige Deposition von mehr Material den Anteil der nutzbaren tröpfchenfreien Drahtsegmente stark reduziert. Auch bezüglich größerer optischer Tiefen, wie sie für höhere Photonenenergien erforderlich sind, und der Vergrößerung der aktiven MZP-Region für eine höhere Gesamteffizienz stellt die Tröpfchenentstehung von Si eine massive Einschränkung dar. Zudem wirkt sich die lokale Fehlpositionierung der inneren Zonen durch die unebene Oberfläche des polykristallinen W-Drahtes trotz der kumulativen Glättung durch PLD vor allem hinsichtlich der Beugungseffizienz stark negativ aus (vgl. Kap. 2.1.3). Entsprechend wurden, aufbauend auf den zuvor präsentierten außergewöhnlichen Ergebnissen, der W-Draht durch eine ausgedünnte Glasfaser sowie Si durch ZrO₂ ersetzt, was im folgenden Kapitel eingehend beschrieben wird.

Für die Substitution des polykristallinen W-Drahtes, der eine durchgehend glatte Zonenplattenstruktur verhindert, bieten sich aufgrund ihrer amorphen und glatten Struktur Glasdrähte bzw. -fasern an. Diese sollten jedoch einen Durchmesser von nur wenigen Mikrometern aufweisen, damit weiterhin die Vorzüge der eingeführten Mehrkomponentenoptik (s. Kap. 4.1.5) zum Tragen kommen. Deshalb erweisen sich kommerziell erhältliche Glasfasern als ungeeignet, da diese nur mit einem Minimaldurchmesser von 30 μm vertrieben werden. Unter diesem Aspekt wurde eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Arno Rauschenbeutel (*Vienna Center for Quantum Science and Technology*, Wien) aufgebaut, die ein spezielles Verfahren für die Präparation von Glasdrähten mit glatter Oberfläche und Minimaldurchmessern von 150 nm entwickelt haben. Dabei werden Standardglasfasern computergestützt unter kontrollierter Wärmezufuhr gestreckt, bis die sich bildende Taille der verjüngten Faser den gewünschten Durchmesser erreicht (für Details siehe [179]). Im Anschluss wird diese mit FIB in zwei Teile geschnitten, sodass ein freistehender Glasdraht entsteht (Abb. 4.19 links). Durch den besonderen Präparationsprozess weist die Faser zudem über mehrere Millimeter einen konstanten Durchmesser auf, sodass es möglich ist, aus einem beschichteten Draht mehrere gleichwertige MZP

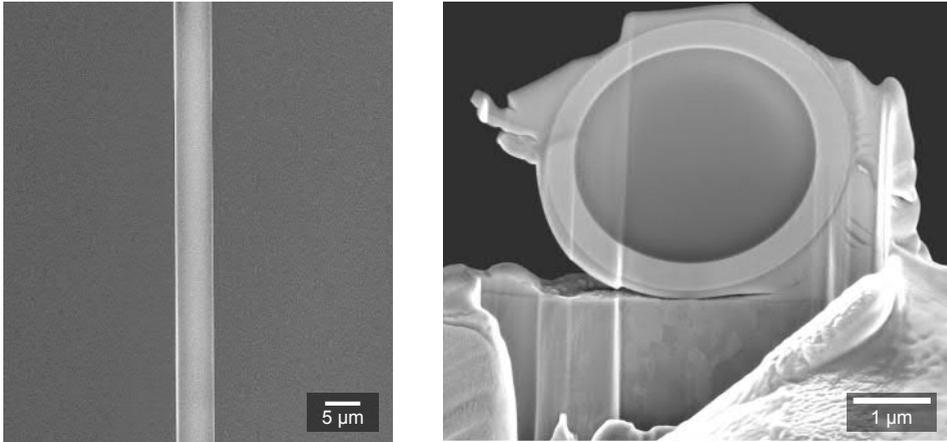


Abbildung 4.19: Links: Die gezogene Glasfaser weist sowohl eine glatte Oberfläche als auch einen konstanten Durchmesser über eine Länge von mehreren hundert Mikrometern auf. [Präparation und Bildaufnahme erfolgte durch Thomas Hoinkes, *Vienna Center for Quantum Science and Technology*, Wien] Rechts: Querschnittsansicht einer W/ZrO₂-M-ZP während der FIB-Präparation. Durch die glatte Glasfaseroberfläche sind keine Anfangsrauigkeiten zu verzeichnen, sodass von Beginn an glattes Schichtwachstum stattfinden kann. Die scheinbare Elliptizität des Drahtes ist dem Blickwinkel von 52° geschuldet. [FIB-Präparation in Kooperation mit Florian Döring]

mittels FIB zu gewinnen. Aus der Querschnittsansicht eines beschichteten Drahtes in [Abbildung 4.19](#) rechts wird die Gleichmäßigkeit der Drahtoberfläche ersichtlich. Die nur scheinbare Abweichung von einem kreisförmigen Querschnitt ist hierbei lediglich der Projektionsansicht durch den FIB-Aufbau bedingten Blickwinkel von 52° geschuldet.

Aus oben genannten Gründen, erfolgte der Austausch von Si durch ZrO₂, welches unter anderem durch sein gutes Schichtwachstum mit besonders ausgeprägtem Glättungseffekt bei PLD-Deposition bekannt ist [[125](#)]. In REM-Aufnahmen von ZrO₂-Schichten (hier nicht gezeigt) ist ersichtlich, dass dieses Material Tröpfchen nur im vernachlässigbaren Ausmaß ausbildet, sodass eine Qualitätsminderung der (Multi-)Schichten nahezu ausgeschlossen werden kann. Vor allem im Vergleich mit einer Tröpfchendichte von 4000 Tröpfchen/mm² einer 100 nm dicken Si-Schicht (s. [Kap. 4.1.1](#)) zeigt sich das Potenzial für eine gravierende Verbesserung der Multischichtenqualität weiter Bereiche entlang der Drahtachse, sodass eine größere optische Tiefe der M-ZP ohne Einschränkung erreicht werden kann.

Für die gleichzeitige Bestimmung von Depositionsrate und einem potenziell erhöhten Sputteryield an den Grenzflächen wurden analog zu der in [Kapitel 4.1.2](#) beschriebenen Vorgehensweise verschiedene W/ZrO₂-Multischichten auf Si-Substraten deponiert und die Einzelschichtdicken

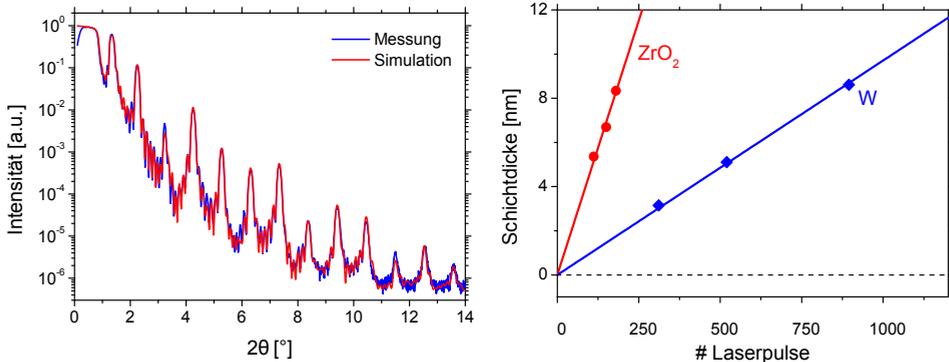


Abbildung 4.20: Links: XRR-Messung eines W/ ZrO_2 -Schichtpakets mit $8 \times [5,4 \text{ nm}/3,1 \text{ nm}]$ Doppelschichten zur Bestimmung der Depositionsrates. Rechts: Die Auftragung der Einzelschichtdicken verschiedener Multischichten gegen die Anzahl der verwendeten Laserpulse ergibt durch lineare Regression die Depositionsrates. Im Gegensatz zu W/Si ist bei W/ ZrO_2 kein Schichtdickendefizit zu verzeichnen.

gegen die Anzahl der verwendeten Laserpulzzahlen aufgetragen (Abb. 4.20 rechts). Dabei ist zunächst ersichtlich, dass ZrO_2 mit ca. 45 nm/kP eine mehr als vierfach höhere Depositionsrates (Geradenanstieg) als sowohl W als auch Si aufweist, was für die Materialklasse der Metalloxide typisch ist (s. Kap. 5.1.1). Dies ermöglicht eine schnellere, d. h. weniger Laserpulse benötigende, Deposition von Schichten und mithin auch den Zugang zu höheren Gesamtschichtdicken bei gleichbleibender Präzision, da der Einfluss der Targetalterung weniger stark zum Tragen kommt.

Weiterhin ist in Abbildung 4.20 rechts durch den Schnittpunkt beider Geraden mit dem Koordinatenursprung erkennbar, dass im Gegensatz zum Materialsystem W/Si (s. Kap. 4.1.2) bei W/ ZrO_2 -Multischichten für keines der beiden Materialien ein Schichtdickendefizit auftritt. Dies führt zu einer erhöhten Kontrolle des Schichtwachstumsprozesses, da zwar wie in Kapitel 4.1 demonstriert durch Kompensationspulse trotz des Defizits beim Grenzflächenübergang präzise Schichten erzielt werden konnten, aber mit dem Nichtauftreten eines verstärkten Sputteryields dennoch ein Unsicherheitsfaktor vermieden wird.

Durch die sehr hohe Depositionsrates lässt sich zudem vermuten, dass ZrO_2 einen geringer ausgeprägten Sputteryield aufweist, was sich in einem reduzierten Transferfaktor TF widerspiegeln sollte. In der Tat offenbart der Vergleich der Depositionsrates auf einem Draht mit denen planarer Geometrien mit $TF(W) = 4,4$ und $TF(ZrO_2) = 4,7$ signifikant niedrigere TF als für das W/Si-System ($TF(W) = 5,1$ und $TF(Si) = 6,7$), sodass auch der Prozess der Drahtbeschichtung mit einer geringeren Gesamtpulzzahl erfolgen kann. Waren für ein 340 nm dickes W/Si-Schichtpaket, das dem

Zonenplattenbildungsgesetz (2.25) folgt, auf dem Draht insgesamt ca. 400 000 Laserpulse notwendig, konnte die Pulsanzahl für eine W/ZrO₂-Multischicht gleicher Gesamtschichtdicke auf ein Viertel reduziert werden. Dies ist neben einer signifikanten Zeitersparnis (3 statt 12 Stunden je Drahtbeschichtung) auch mit einer stabileren Laserleistung während der Herstellung und entsprechend einer konstanteren Laserenergiedichte auf dem Target und noch genaueren äußeren Schichtdicken verbunden.

In erneut enger Kooperation mit Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Tim Salditt wurde analog zu den in Kapitel 4.1.6 beschriebenen Gesichtspunkten das Design einer MZP entwickelt, das jedoch auf eine höhere Photonenenergie von $E = 13,8 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,898 \text{ \AA}$) ausgelegt wurde. Auf einer Glasfaser mit $2,9 \mu\text{m}$ Durchmesser wurden dafür 62 Zonen mit Schichtdicken zwischen $6,2 \text{ nm}$ und $5,0 \text{ nm}$ deponiert, was mit $f = 200 \mu\text{m}$ zu einer vervierfachen Fokusslänge gegenüber der W/Si-MZP führte. Für eine erhöhte Haftung der als erstes deponierten ZrO₂-Schicht auf der Drahtoberfläche wurde zudem unmittelbar vor der eigentlichen Multilagenbeschichtung eine etwa 4 nm dicke Cr-Schicht aufgebracht, da Cr aufgrund seiner sehr hohen Reaktivität mit Sauerstoff als Haftvermittler zwischen SiO₂ (Faser) und ZrO₂ (Schicht) wirkt. Die FIB-Präparation der MZP erfolgte analog zu der von W/Si, wobei als optische Tiefe aufgrund der höheren Photonenenergie diesmal $\Delta t = 1,2 \mu\text{m}$ gewählt wurde (s. Abb. 4.21 oben links), was erneut unter Berücksichtigung entsprechender numerischer Simulationen erfolgte (durchgeführt von Markus Osterhoff, Institut für Röntgenphysik, Universität Göttingen). Wie in Abbildung 4.21 ersichtlich, wachsen die Schichten nun von Beginn an durchgehend glatt bei wohl definierten Grenzflächen auf, sodass keine lokale Fehlpositionierung innerhalb der Zonen auftritt.

Mit einem vergleichbaren Aufbau wie in Abbildung 4.12 wurde die MZP-Fokussierung wieder an der *Beamline* P10 (PETRA III, DESY, Hamburg) charakterisiert, was ebenfalls in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Tim Salditt erfolgte. Mittels des von Anna-Lena Robisch (Röntgenphysikalisches Institut, Universität Göttingen) durchgeführten *Three-planes Phase-retrieval* Algorithmus (s. Kap. 4.1.6) konnte die MZP-Fokusgröße auf $4,2 \text{ nm} \times 5,9 \text{ nm}$ bestimmt werden, sodass sogar bei der deutlich erhöhten Photonenenergie und vierfach größeren Fokusslänge eine Bestätigung der Ergebnisse der W/Si-MZP erfolgte.

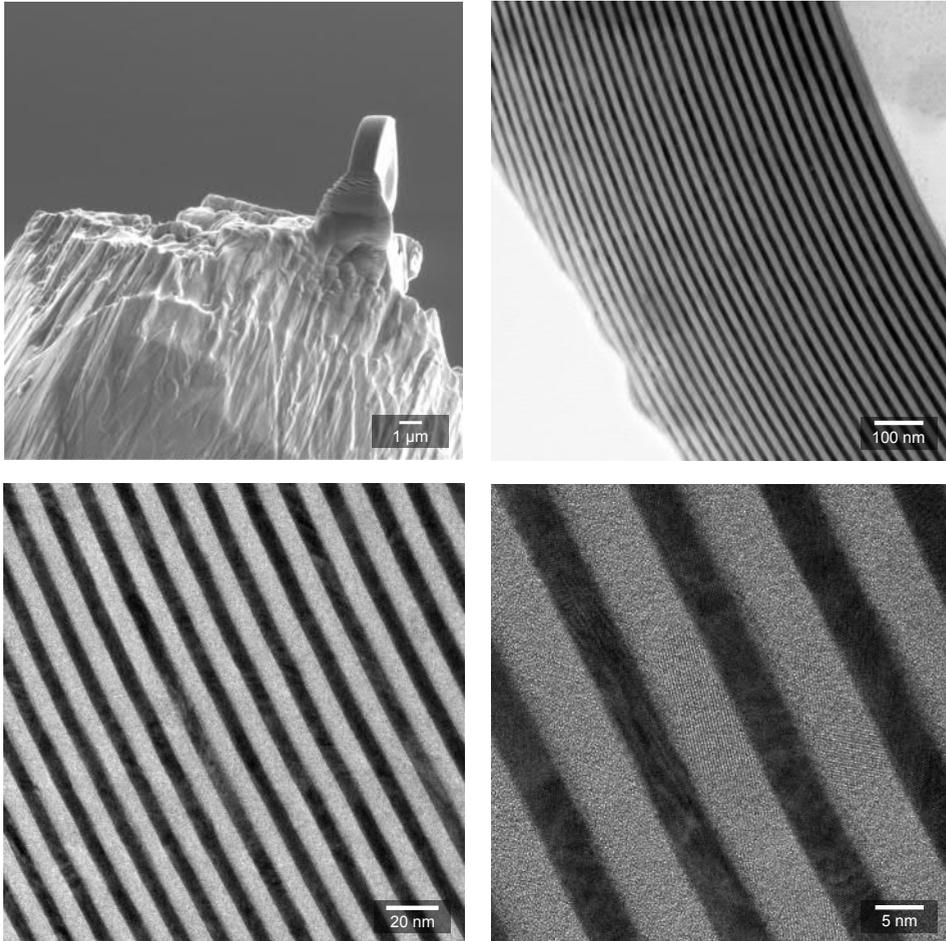


Abbildung 4.21: *Oben links:* Seitenansicht der W/ZrO₂-MZP auf einer W-Spitze im FIB, deren optische Tiefe mit $\Delta t = 1,2 \mu\text{m}$ für eine Photonenenergie von 13,8 keV angepasst wurde. [FIB-Präparation erfolgte in Kooperation mit Florian Döring.]
Oben rechts: TEM-Aufnahme der entsprechenden Lamelle mit MZP-identischer Schichtstruktur, bei der ersichtlich wird, dass durch Verwendung des glatten Glasdrahtes (rechtsseitig) die Schichten durchgehend glatt sind. (Die Beschädigungen der äußeren Schichten erfolgte während der Lamellenpräparation und ist nicht bei der MZP wiederzufinden).
Unten: Detailaufnahmen der Schichtstrukturen, die die gleichmäßige und scharfe Grenzflächen zwischen W (dunkel) und ZrO₂ (hell) belegen. [TEM-Aufnahmen erfolgten durch Burkhardt Roos, Insitut für Materialphysik, Universität Göttingen.]

Durch die Eliminierung der Anfangsrauigkeit konnte die flächenkorrigierte Beugungseffizienz der MZP in die erste Fokusordnung auf 2% gesteigert werden, was absolut betrachtet zunächst verhältnismäßig gering erscheint. Nach Gleichung (2.26) ist bei einer Photonenenergie von 13,8 keV für eine optische Tiefe von 1,2 μm einer idealen Zonenplatte jedoch eine theoretische Beugungseffizienz von nur 2,3% zu erwarten, sodass der ermittelte Wirkungsgrad die hohe Qualität der Schichten und der gesamten MZP belegt. Die Gesamteffizienz, bei der der inaktive MZP-Anteil des Drahtes mit berücksichtigt wird, kann auf 0,7% beziffert werden, was einer Steigerung gegenüber der W/Si-MZP darstellt.

Mit der präsentierten W/ZrO₂-MZP ist es somit gelungen, die Fokussierung von Röntgenstrahlung in den sub-5 nm-Bereich auch bei einer höheren Photonenenergie von 13,8 keV zu erzielen und so die außergewöhnlichen Ergebnisse aus Kapitel 4.1.6 zu reproduzieren. Dabei konnten die bei der W/Si-MZP prägnanten Anfangsrauigkeiten gänzlich eliminiert werden, da die deponierten Schichten durch die Verwendung einer gezogenen Glasfaser nun auf einer gleichmäßigeren Oberfläche aufwachsen konnten, was sich unter anderem in einer erhöhten Beugungseffizienz widerspiegelt. Zudem ist es durch das Ersetzen von Si mit ZrO₂ gelungen, die starke Tröpfchenbildung nahezu auf null zu reduzieren, sodass der Zugang zu größeren optischen Tiefen und mithin zu höheren Photonenenergien ermöglicht wurde. Die Schichtstruktur wurde dabei so gewählt, dass der Fokusabstand zur MZP von 50 μm auf 200 μm vergrößert wurde, was ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einer mikroskopischen Anwendung der MZP ist.

Insgesamt wurde im Kapitel 4 aufgezeigt, dass es durch ein Verständnis der zugrunde liegende Prozesse wie dem materialspezifischen Sputteryield gelungen ist, Multischichten präziser Schichtdicken auf einem Draht zu deponieren. Durch die Nutzung der fokussierten Ionenstrahltechnik (FIB) konnte zudem das Design, welches im Vorfeld des Fokussierexperimentes unter einer Vielzahl von Aspekten festgelegt wurde, flexibel und beschädigungsfrei umgesetzt werden. Durch die Kombination mit vorfokussierenden KB-Spiegeln wurde eine Mehrkomponentenoptik an der *Beamline* P10 geformt, mit deren Hilfe die Fokussierung harter Röntgenstrahlung auf unter 5 nm gelungen ist, was den weltweit kleinsten Fokus in diesem Bereich dieses elektromagnetischen Spektrums darstellt.

5 Nanoabbildung

Nach der erfolgreichen Fokussierung harter Röntgenstrahlung auf die Größe weniger Nanometer musste basierend auf den Erkenntnissen aus den Konzeptstudien die Multilagenzonenplatten (MZP) so optimiert werden, dass sie den Zugang zur röntgenmikroskopischen Abbildung im einstelligen Nanometerbereich ermöglichten. Hierfür ist in erster Linie eine Vergrößerung des Arbeitsabstandes sowie eine gesteigerte Effizienz notwendig, wofür die Deposition größerer Schichtpakete auf einem Draht unumgänglich ist. In diesem Kapitel wird aufgezeigt, dass das Materialsystem aus Ta₂O₅ und ZrO₂ für diesen Zweck hervorragend geeignet ist. Bei der Deposition von Ta₂O₅ ist ein hohes Sauerstoffdefizit innerhalb der Schichten zu verzeichnen, dessen Ursachenbestimmung und quantitative Ermittlung essentiell für die Präparation effizienter MZP sind und somit im ersten Teil des Kapitels detailliert erörtert werden. Abschließend werden in dem Kapitel die Ergebnisse erfolgreicher Abbildungsexperimente präsentiert, die den experimentellen Nachweis der hohen Qualität und Funktionalität der präparierten MZP erbringen.

5.1 Charakterisierung von Ta₂O₅

5.1.1 Materialwahl zur Substitution von W

Für ein Voranschreiten auf dem Weg zur Nutzung von MZP für bildgebende Verfahren ist eine größere Fokusslänge von mindestens ca. 500 µm notwendig, was für eine gleichbleibend hohe Auflösung nach Gleichung (2.21) einen größeren Linsendurchmesser erforderlich macht. Für die Vermeidung eines reduzierten Querschnittsflächenanteils der Schichten und damit einer verminderten Beugungseffizienz der Linse, ist die Deposition von Schichtpaketen mit einer größeren Gesamtschichtdicke auf einem Draht zwingend notwendig. Aufgrund seiner niedrigen Depositionsrate stellt für diese Anforderung W das limitierende Element dar, sodass die Substitution durch ein Material mit einer höheren und stabileren Rate essentiell für die MZP-Weiterentwicklung ist.

Hierfür wäre die Wahl von Ta als Nachbarlement von W im Periodensystem der Elemente eine naheliegende Möglichkeit, da dieses durch die ähnlichen optischen Eigenschaften im Röntgenbereich ähnliche Beugungseffizienzen verspricht (s. Abb. 5.3) und mit einem etwa 400 °C niedrigeren Schmelzpunkt eine entsprechende Verbesserung der limitierenden

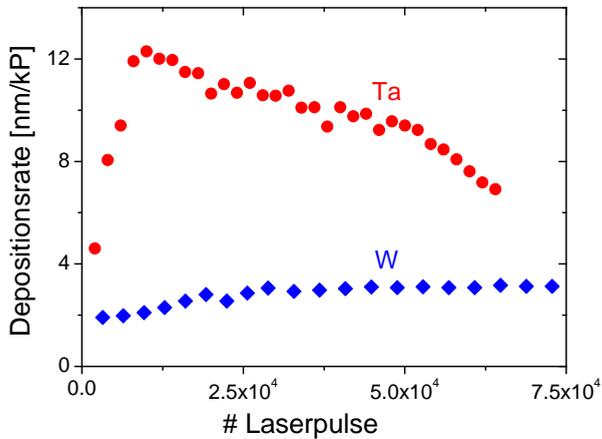


Abbildung 5.1: Die *in-situ*-Messung der Depositionsrate von Ta in Abhängigkeit der abgegebenen Laserpulse zeigt, dass für Ta eine höhere Maximalrate als für W zu verzeichnen ist. Da diese aber mit einer stärkeren Abnahme einher geht, ist die Substitution von W durch Ta jedoch wenig vielversprechend. (vgl. auch Abb. 4.1)

Depositionseigenschaften gegenüber W erwarten lässt. *In-situ*-Messungen der Depositionsrate zeigen jedoch, dass mit Ta als Target zwar eine viermal höhere Maximaldepositionsrate (12,3 nm/kP) als mit W erzielt werden kann, diese jedoch signifikant stärker mit wachsender Pulszahl abnimmt, wie aus Abbildung 5.1 im Vergleich zu W ersichtlich wird (dabei gilt es die veränderte Skala der x-Achse im Vergleich zu Abbildung 4.1 zu beachten). Die Depositionsrate von Ta ist bereits nach 65000 Pulsen auf fast die Hälfte reduziert (6,8 nm/kP) und zeigt eine weiterhin abnehmende Tendenz. Entsprechend wäre für die Abscheidung von Gesamtschichtdicken einiger Mikrometer auf einem Draht eine massive Korrektur über Zusatzpulse erforderlich, was einen anfänglichen Vorteil aufgrund der erhöhten Rate gegenüber W zunichte macht.

Die Ursache der starken Abnahme ist anhand der in Abbildung 5.2 links dargestellten Targetoberfläche nach 100 000 Laserpulsen erkennbar, bei der es zur Ausbildung einer Wellenstruktur mit einer Wellenlänge von ca. 50 μm kommt, auf der sich wiederum zapfenähnliche Strukturen ausbilden (s. Kap. 4.1.1). Neben der starken Ratenabnahme führt die beginnende Ausbildung der Zapfen weiterhin zu einem verstärkten Auftreten von qualitätsmindernden Tröpfchen auf den Schichten. Bereits bei einer 90 nm dicken Ta-Schicht ist eine Flächendichte von ca. 1100 mm^{-2} zu verzeichnen, wie beispielhaft in Abbildung 5.2 rechts zu sehen ist. Dies stellt einen

weiteren limitierenden Faktor für die Deposition von mehr Material auf einem Draht dar, wie bereits bei der Diskussion der Si-Deposition erörtert wurde (s. Kap. 4.1.6). Folglich stellt Ta aufgrund der zwar zu Beginn höheren und während der Deposition sehr instabilen Rate keine zufriedenstellende Alternative zu W dar, zumal es wie viele Metalle zur Bildung von Tröpfchen neigt [165].

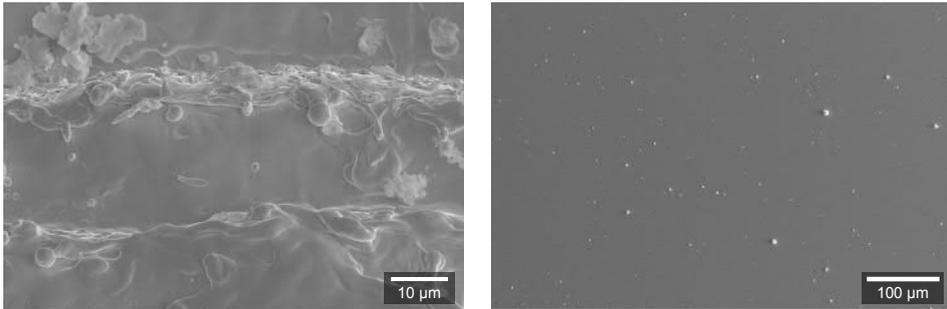


Abbildung 5.2: Links: REM-Aufnahme einer Ta-Targetoberfläche nach 100 000 Laserpulsen. Es bildet sich eine wellenartige Struktur aus, auf deren Spitzen sich lokal zunehmend Zapfenstrukturen ausbilden. Rechts: 90 nm dicke Ta-Schicht, auf deren Oberfläche qualitätsmindernde Tröpfchen ersichtlich sind, die von den zapfenartigen Strukturen links stammen.

Eine signifikant höhere Depositionsrate ist bei einer festen Wellenlänge des einstrahlenden Lasers für Metalle generell nur bedingt zu erwarten. Der Grund hierfür liegt in der bekannten Beobachtung, dass sich eine starke Laserabsorption des Targetmaterials, also eine geringe Eindringtiefe des Laserstrahls, in einer reduzierten Ablationsrate widerspiegelt (z. B. [180]). Als quantitatives Maß kann dabei die Eindringtiefe δ_p betrachtet werden, die die Distanz innerhalb eines Materials angibt, bei der die Strahlungsintensität auf $1/e$ abgefallen ist [181]:

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4\pi k} . \quad (5.1)$$

α ist dabei der materialspezifische Absorptionskoeffizient, λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und k der imaginäre Teil des komplexen Brechungsindex des Materials. Für Metalle liegt die Eindringtiefe für UV-Strahlung in der Größenordnung von lediglich $\delta_p \propto 10$ nm. Für eine Wellenlänge von 248 nm, wie sie in dieser Arbeit für PLD verwendet wurde (s. Kap. 3.1), beträgt die Eindringtiefe für Ta beispielsweise $\delta_p = 9,0$ nm [182].

Um bei der Präparation von MZP dennoch von der hohen Absorption und dem ausgeprägten Phasenschub von Ta im Bereich harter Röntgenstrahlung zu profitieren, ist anstelle des reinen Metalls die Verwendung des entsprechenden Metalloxids Ta₂O₅ möglich. Mit einer Eindringtiefe für

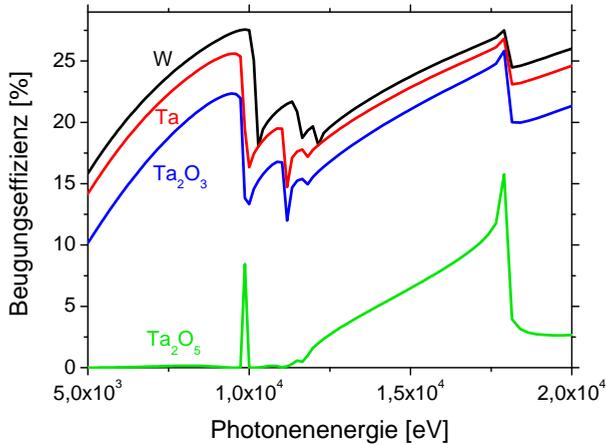


Abbildung 5.3: Theoretische Beugungseffizienzen in Abhängigkeit von der Photonenergie einer MZP gemäß Gleichung (2.26) für verschiedene Materialien in Kombination mit ZrO_2 . Während W und Ta sehr ähnliche Effizienzen mit ZrO_2 ermöglichen, sind Ta_2O_5 und ZrO_2 wegen ihrer ähnlichen röntgenoptischen Eigenschaften für Energien unterhalb von 9,8 keV gänzlich ungeeignet und auch für höhere Energien deutlich ineffizienter. Eine Sauerstoffreduktion bewirkt jedoch einen erhöhten Beugungswirkungsgrad. Die sprunghaften Veränderungen in den Graphen sind den elementspezifischen Absorptionskanten geschuldet. (Die Absorptionsdaten sind der CXRO-Datenbank entnommen [73].)

UV-Strahlung von $\delta_p \propto 50 \mu\text{m}$ [183] ist eine für Metalloxide typische hohe Ablations- und damit Depositionsrate zu erwarten, was für die Umsetzung von MZP mit Gesamtschichtdicken von einigen Mikrometern notwendig ist. Wie aber in Abbildung 5.3 erkennbar ist, wäre mit dem Wechsel von W zu Ta_2O_5 insbesondere für Energien unterhalb von 9,8 keV nur ein unzureichender Beugungswirkungsgrad in Verbindung mit ZrO_2 zu erwarten, welches sich aufgrund seiner hervorragenden Depositionseigenschaften sehr gut für die MZP-Präparation eignen würde (s. Kap. 4.2 und [128]). Die Nutzung der Materialkombination $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ für eine MZP-Beschichtung erfordert folglich ein hohes Maß an Reduktion des Sauerstoffanteils innerhalb der Schichten, um auf diese Weise den Brechungsindex von Tantaloxid an Ta anzunähern. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt werden wird, kann eben dieses Sauerstoffdefizit in den Schichten bei der Verwendung von Ta_2O_5 als Target erzielt werden.

5.1.2 Ablationsprozesse bei Ta₂O₅

Als Ausgangsmaterial für die Deposition von Ta₂O₅ diente pulverförmiges Tantal(V)-Oxid mit 99%-iger Reinheit (ALFA AESAR), welches in einem Prozess aus hydraulischem Pressen und anschließendem Sintern zu 2,3 cm großen Targets verarbeitet wurde. Im Rahmen der begleitenden Bachelorarbeit von Bea Jaquet [184] wurden ein Anpressdruck von 100 bar und eine Auslagerung über 24 Stunden bei 1400 °C an Luft hinsichtlich minimaler Porosität und Vermeidung von Rissbildung in den Ta₂O₅-Targets als optimale Parameter ermittelt. Weiterführend wurde in dieser Arbeit unter Verwendung von thermogravimetrischer Analyse (TGA), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgendiffraktometrie (XRD) gezeigt, dass die Stöchiometrie von Ta₂O₅ während des Sinterprozesses gewahrt bleibt und entsprechend auch für die zur PLD genutzten Targets gegeben ist.

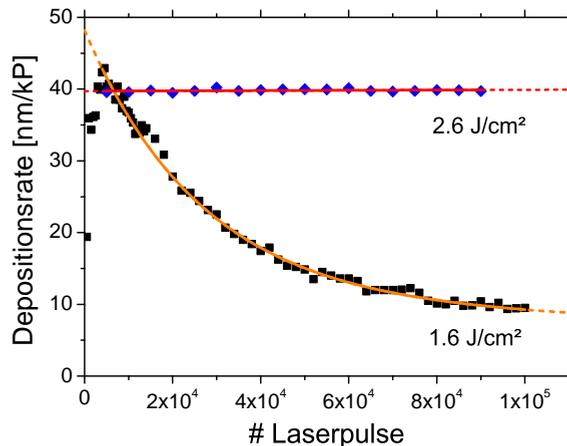


Abbildung 5.4: Für eine Laserenergieichte von 1,6 J/cm² auf der Targetoberfläche ist eine starke exponentiell getriebene Abnahme der Depositionsrates von Ta₂O₅ zu beobachten. Eine Erhöhung der Energieichte auf 2,6 J/cm² dagegen führt zu einer außergewöhnlich stabilen und gleichzeitig hohen Depositionsrates von ca. 40 nm/kP.

Das ausschlaggebende Kriterium für die Substitution von W war das Erzielen einer höheren und stabilen Depositionsrates, weshalb die Analyseergebnisse dieser von Ta₂O₅ als erstes Gegenstand der präsentierten Untersuchungen sein soll. In Abbildung 5.4 ist die Entwicklung der Depositionsrates mit zunehmender Anzahl von Laserpulsen aufgetragen, die nach der bereits aus Kapitel 4.1.1 bekannten Methode der *in-situ*-Massenwägung ermittelt wurde. Nach anfänglichem „Einschießen“, bei

dem die Rate ansteigt, ist für Ta_2O_5 bei einer üblichen Laserenergiedichte von $1,6\text{J}/\text{cm}^2$ zunächst eine vielversprechend hohe Depositionsrate von $42,5\text{nm}/\text{kP}$ zu verzeichnen. Mit zunehmendem Abtrag von Targetmaterial fällt diese jedoch exponentiell dominierend wieder ab, was durch die bereits für W und Si angewendete empirische Formel (4.1) mit den Parametern $a = 38,3\text{nm}/\text{kP}$, $b = 26\,850$, $c = -1,5 \cdot 10^{-5}\text{nm}/\text{kP}$ und $d = 9,8\text{nm}/\text{kP}$ sehr genau beschrieben werden kann. Bereits nach 30 000 Pulsen ist die Rate auf die Hälfte des Maximalwertes abgefallen und sinkt damit noch stärker, als es für Si der Fall ist (s. Abb. 4.1). Die Ursache für den Abfall findet sich, ähnlich wie bei Si und Ta, in der Ausbildung von zapfen- bzw. plattenähnlichen Strukturen auf der Targetoberfläche (Abb. 5.5 links), die mit anhaltendem Laserbeschuss wachsen und dadurch die Ausbreitungsrichtung der Plasma-keule maßgeblich beeinflussen (s. Kap. 4.1.1).

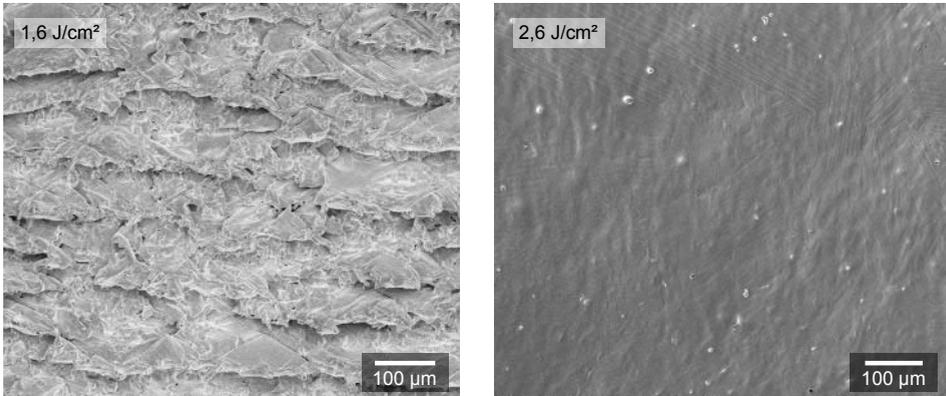


Abbildung 5.5: Bei einer Laserenergiedichte von $1,6\text{J}/\text{cm}^2$ kommt es zur Ausbildung von Zapfen- bzw. Plattenstrukturen auf der Ta_2O_5 -Targetoberfläche (links), die zur zeitlichen Abnahme der Depositionsrate führen (s. Abb. 5.4). Bei $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ können diese vollständig unterdrückt werden und die Targetoberfläche verbleibt ausreichend glatt (rechts).

Mit einer Steigerung der Energiedichte auf $2,6\text{J}/\text{cm}^2$ konnte jedoch erzielt werden, dass das Target auch nach 100 000 Pulsen ausreichend glatt verbleibt (Abb. 5.5 rechts), da die eingekoppelte Laserstrahlung nun hinreichend Energie zum vollständigen Aufschmelzen der Targetoberfläche liefert, wodurch das Wachstum der Plattenstrukturen gänzlich unterdrückt wird. Daraus ergibt sich eine außergewöhnlich stabile Depositionsrate für Ta_2O_5 (s. Abb. 5.4), die mit $40\text{nm}/\text{kP}$ zudem etwa um den Faktor 13 höher ist als bei W.

Während im Fall von Si eine derartige Erhöhung der Laserenergiedichte im W/Si-System zu einem noch ausgeprägterem Schichtdickendefizit an den Grenzflächen geführt hätte und somit nicht möglich war, tritt für die

Materialkombination von Ta₂O₅/ZrO₂ auch bei erhöhter Energiedichte auf dem Ta₂O₅-Target kein Schichtdickendefizit auf, wie in Kapitel 5.2.1 gezeigt werden wird. Entsprechend kann für Ta₂O₅ die beschriebene Steigerung der Laserleistung gewinnbringend eingesetzt werden.

Gleichzeitig weisen die bei 2,6 J/cm² deponierten Schichten nur einen vernachlässigbaren Anteil von Tröpfchen auf, sodass selbst bei größeren Gesamtschichtdicken für große Bereiche eines Schichtpaketes auf einem Draht eine hohe Qualität ohne Störungen zu erwarten ist. Folglich stellt die Schichtdeposition keinen limitierenden Faktor mehr bezüglich der optischen Tiefe dar, was die Umsetzung effizienter MZP auch für hohe Photonenenergien ermöglichen kann.

Die Kombination aus hoher Depositionsrate und minimaler Tröpfchenbildung bei Ta₂O₅ schafft damit optimale Voraussetzungen für die Abscheidung von mehr Material auf dem Draht und somit den Zugang zu sowohl größeren Arbeitsabständen als auch der Fokussierung von Röntgenstrahlung mit sehr hohen Photonenenergien.

5.1.3 Charakterisierung von Ta₂O₅-Schichten

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Depositionseigenschaften von Ta₂O₅ hervorragende Voraussetzungen für die Präparation von MZP für die Röntgenmikroskopie bietet. Ein Blick auf die röntgenoptischen Eigenschaften zeigt jedoch, dass Ta₂O₅ in dieser strukturellen Zusammensetzung kombiniert mit ZrO₂ ausgesprochen ungeeignet ist für die Anwendung im Bereich harter Röntgenstrahlung, weil sich der Phasenschub δ und der Absorptionskoeffizient β beider Materialien in einem zu geringen Maße unterscheiden. Entsprechend erweist sich nach Gleichung (2.26) die theoretische Effizienz einer MZP aus Ta₂O₅ und ZrO₂ bei einer Photonenenergie von 13,8 keV mit gerade einmal 4,7% als unzureichend ($\delta_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 6,72 \cdot 10^{-6}$, $\delta_{\text{ZrO}_2} = 6,02 \cdot 10^{-6}$, $\beta_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 7,05 \cdot 10^{-7}$, $\beta_{\text{ZrO}_2} = 9,98 \cdot 10^{-8}$ [73]) und ist für niedrigere Energien nahezu null (s. Abb. 5.3). In den folgenden Abschnitten werden jedoch materialspezifische Parameteränderungen aufgezeigt und analysiert, die während des Schichtwachstums auftreten und dazu führen, dass Ta₂O₅ als Ausgangsmaterial in Kombination mit ZrO₂ das ideale System für MZP-Präparationen bildet.

Neben der Bestimmung der Schichtdicke ermöglicht die Analyse mittels Röntgenreflektometrie (XRR) durch die Position der Totalreflexionskante auch eine Aussage über die mittlere Dichte der Schicht (s. Kap. 3.8). In Abbildung 5.6 ist exemplarisch ein Ausschnitt des XRR-Spektrums einer 65 nm dicken laserdeponierten Ta₂O₅-Schicht aufgetragen. Im Vergleich mit einer für Ta₂O₅ ($\rho = 8,5 \text{ g/cm}^3$ [185]) zu erwartenden Reflexionskante, die

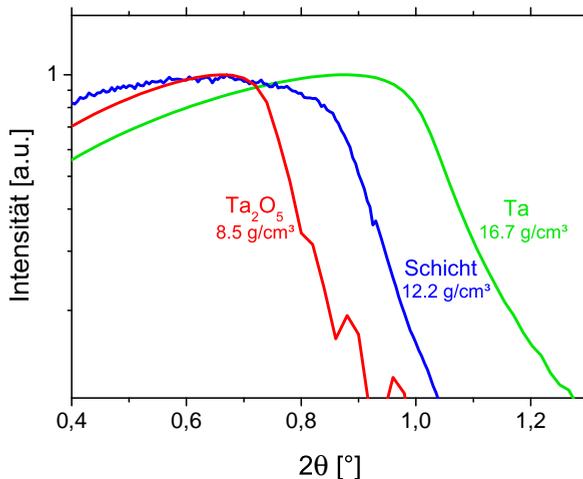


Abbildung 5.6: Durch die Deposition steigt die Dichte der Schichten um ca. 45 % relativ zu Ta_2O_5 und nähert sich der Dichte von reinem Ta an. (Die Kurvenverläufe für Ta_2O_5 und Ta basieren auf Simulationen der XRR-Spektren, während der Graph der Schicht einer Messung entspricht.)

durch einen simulierten Kurvenverlauf ebenfalls in die Grafik eingetragen wurde, ist die der Schichten deutlich um $0,17^\circ$ zu größeren Winkeln hin verschoben und lässt auf eine mittlere Dichte von $12,2 \text{ g/cm}^3$ schließen. Der Anstieg der Dichte von ca. 45% geht weit über übliche Dichteveränderungen zwischen Bulkmaterial und Schicht hinaus, wie sie beispielsweise durch *Shot-Peening* hervorgerufen werden kann [186]. Die Annäherung der Totalreflexionskante im XRR-Spektrum an eine äquivalente Ta-Schicht mit $16,7 \text{ g/cm}^3$ (rote Kurve in Abb. 5.6, Simulation) legt somit eine Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung nahe.

5.1.4 Schichtstrukturanalyse

Neben der im vorangegangenen Kapitel ermittelten Dichte beeinflusst die Stöchiometrie eines Materials über die Strukturparameter f_1 und f_2 ebenfalls δ bzw. β (s. Gl. 2.5), so dass eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Schichten ebenfalls essentiell ist. Deshalb wird in diesem Kapitel unter maßgeblicher Verwendung der Röntgendiffraktometrie (XRD) die eingehende Analyse der atomaren Struktur erörtert.

Ein exemplarisches XRD-Spektrum einer $2 \mu\text{m}$ dicken Schicht zeigt die obere Kurve in Abbildung 5.7, wobei mit Hinblick auf die späteren Errechnung der Paarverteilungsfunktion (PDF) die Messung bis zum

größtmöglichen Winkel durchgeführt wurde (s. Kap. 3.9). Die Messung zeigt deutlich ein breites globales Maximum bei $38,8^\circ$ sowie ein Nebenmaximum bei 63° , sodass auf eine amorphe Struktur der deponierten Schichten geschlossen werden kann. Im Vergleich zu äquivalenten Messungen amorpher Ta_2O_5 -Schichten wie der von Wu *et al.* [187] zeigen sich jedoch signifikante Unterschiede. So tritt das erste Maximum bei 26° in dem Spektrum der laserdeponierten Schichten nicht auf und das Maximum bei 54° ist um 9° zu größeren Winkeln hin verschoben, was eine Bestätigung der oben geäußerten Vermutung einer Atomstrukturänderung in den Schichten durch die Laserdeposition darstellt.

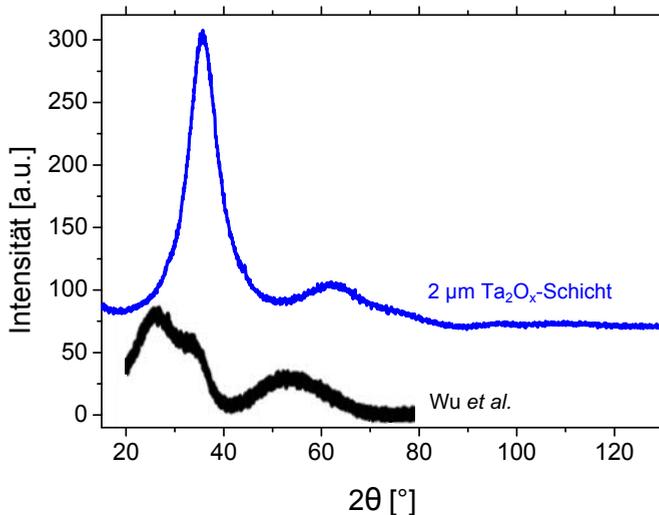


Abbildung 5.7: Das XRD-Spektrum einer laserdeponierten $2\mu\text{m}$ dicken Ta_2O_x -Schicht (blau) zeigt deutliche Abweichungen zu amorphen Ta_2O_5 -Schichten aus der Literatur (schwarz [187]), wobei vor allem das Fehlen des ersten Maximums bei 26° auffallend ist.

a) Ermittlung der Paarverteilungsfunktion deponierter Schichten

Für quantitative Aussagen hinsichtlich der Mikrostruktur basierend auf einem XRD-Spektrum erfolgte die Bestimmung der PDF gemäß Kapitel 3.9 unter Zuhilfenahme des Computerprogramms RAD [188]. Da für diese Berechnung ausschließlich der Anteil der kohärenten Streuintensität eingeschlossen werden darf, müssen bezüglich der aufgenommenen Intensitätsverteilung mehrere Korrekturfaktoren berücksichtigt werden, auf die an dieser Stelle nur kurz eingegangen werden soll (für Details s. Kapitel 3.9).

Der Einfluss der Luftstreuung, die sich in erster Linie in einer Anhebung des Untergrundes bemerkbar macht, konnte bereits während der Messung durch Verwendung eines 1-dimensional auflösenden LynxEye-Detektors

(BRUKER AXS) sowie einer Schneidblende über der Probenoberfläche auf einen vernachlässigbaren Betrag reduziert werden. Nachträglich war es hingegen erforderlich, die Absorption der Probe in Reflexionsgeometrie nach Gleichung (3.21) sowie den Polarisationsfaktor nach Gleichung (3.22) in die Korrektur gemäß Gleichung (3.23) einzurechnen. Weiterhin wurde die Intensitätsmessung von dem Anteil der inkohärenten Intensität bereinigt, die zum Großteil durch Comptonstreuung vor allem für große Winkel verursacht wird (s. Gl. 3.24). Ein potenzieller Beitrag von Fluoreszenzeffekten zur inkohärenten Streuintensität konnte während der Datenaufnahme durch Energiediskriminierung am Detektor verhindert werden.

Obwohl durch eine ausgedehnte Datenakquisition ein sehr hohes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnte, ist bei der Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ durch die Division mit den monoton fallenden Atomstrefaktoren (Gl. 3.14) naturgemäß eine Zunahme der statistischen Schwankungen bei großen Winkeln zu verzeichnen. Da in den ausgewerteten Spektren durch die amorphe Atomstruktur ausschließlich langwellige Signale Berücksichtigung finden, konnte ohne Ergebnisverfälschung zur Verringerung dieser Streuung eine moderate Glättung des Intensitätsverlaufes angewendet werden.

Als letzte Korrektur der Messdaten wurde für eine Reduktion der Abbrucheffekte in der PDF, auf die unten eingehender Bezug genommen wird, noch die lineare Extrapolation von fehlenden Messdaten zu $2\theta = 0^\circ$ umgesetzt, was vor allem eine geringere Verfälschung der Peakhöhe des ersten Maximums ermöglicht [146]. Da dies sich jedoch in erster Linie bei der Berechnung der hier nicht betrachteten Koordinationszahl widerspiegelt, ist nur ein geringer Einfluss auf die durchgeführte Auswertung zu erwarten und sei nur der Vollständigkeit halber angeführt. Der aus den vielfältigen Korrekturen resultierende Intensitätsverlauf wurde über Gleichung (3.10) in den q -Raum transformiert und ist in Abbildung 5.8 links dargestellt.

Die sich ergebende Intensitätsverteilung, die nun ausschließlich Beiträge der kohärenten Streuung beinhaltet, wurde im nächsten Schritt für die Errechnung des Strukturfaktors $S(q)$ nach Gleichung (3.14) genutzt. Wie in Abbildung 5.8 rechts ersichtlich, weist der Kurvenverlauf vor allem für große q -Werte die typische Oszillation um eins auf [147], sodass die Anwendung der Normierung nach der sogenannten Großwinkelmethode (Gl. 3.26) [144] als zureichend gesehen werden kann.

Für die Errechnung der PDF $G(r)$ muss nach Gleichung (3.17) im Wesentlichen nur noch eine Fouriertransformation des Strukturfaktors durchgeführt werden. An dieser Stelle zeigen sich jedoch deutlich die Folgen der Verwendung einer Cu-Quelle während der XRD-Akquisition. Obwohl die Spektrenaufnahme bis zu dem maximal möglichen Winkel von 130° erfolgte, ist der abgedeckte q -Bereich mit $0 \text{ \AA}^{-1} < q < 7,4 \text{ \AA}^{-1}$ verhältnismäßig

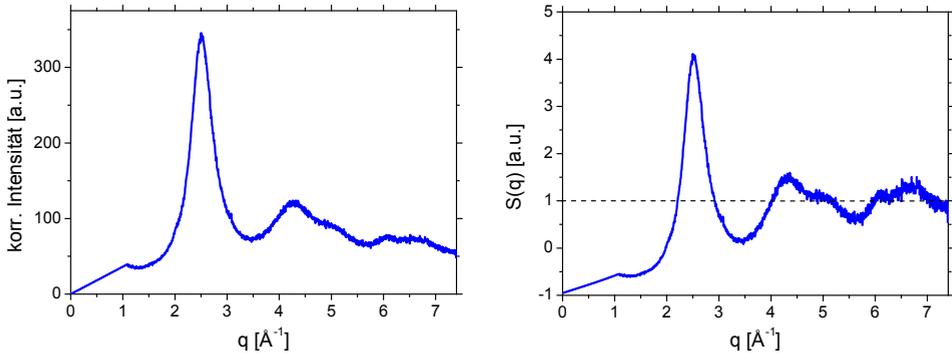


Abbildung 5.8: Korrigiertes und in den q -Raum transformiertes XRD-Spektrum der Ta_2O_x -Schicht aus Abbildung 5.7 (links) und der entsprechende Strukturfaktor (rechts).

klein, was nach Gleichung (3.10) der relativ großen Wellenlänge von Cu mit $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ geschuldet ist. Eine Einschränkung der Integrationsgrenzen in Gleichung (3.17) ist in der Praxis per se unumgänglich, was die Generierung von künstlichen Überfrequenzen in $G(r)$ nach sich zieht, da dies im mathematischen Sinne einer Superposition des Signals mit einer Rechteckfunktion entspricht und als Abbrucheffect bezeichnet wird. Je enger die Wahl der Integrationsgrenzen erfolgt, desto stärker treten dabei die sich ausbildenden *Ripple*-Strukturen in den Vordergrund, weshalb die Aufnahme von XRD-Spektren für eine anschließende PDF-Analyse üblicherweise mit Quellen erfolgt, die eine möglichst kurzwellige charakteristische Strahlung aufweisen (z.B. Mo mit $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$).

Weil im Rahmen dieser Arbeit jedoch kein Zugang zu einem Röntgengerät mit einer kurzwelligeren Quelle möglich war, war die nachträgliche Reduktion unphysikalischer Peaks durch Anwendung des Dämpfungsterms e^{-bq^2} erforderlich. Die Wahl des Parameters b , der das Ausmaß der Dämpfung bestimmt, muss dabei mit Umsicht erfolgen, um die Unterdrückung von strukturverursachten Signalen zu vermeiden und eine Verfälschung der physikalischen Aussagen anhand von $G(r)$ auszuschließen. In Abbildung 5.9 sind exemplarisch einige berechnete Paarverteilungsfunktionen ein und derselben Schicht unter Verwendung verschiedener Werte von b abgebildet. Hierbei wird deutlich ersichtlich, dass die Dämpfung neben einer Amplitudenabschwächung auch eine Verbreiterung der Halbwertsbreite nach sich zieht. Für alle weiteren Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit wurde $b = 0,02 \text{ \AA}^{-2}$ gewählt, da dies den Peak bei einem unphysikalischen Atomabstand von $r = 0,15 \text{ \AA}$ gerade eliminiert und somit die überlagerte Wellenstruktur kleiner Amplitude hinreichend abschwächt, ohne das prägnante Maximum bei $3,1 \text{ \AA}$ merklich zu verfälschen.

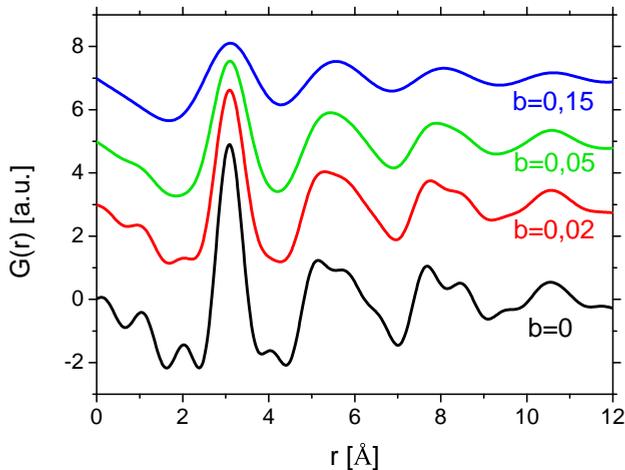


Abbildung 5.9: Eine Erhöhung des Dämpfungsfaktors b bewirkt neben der Unterdrückung unphysikalischer Überfrequenzen, die durch den Abbrucheffect verursacht werden, auch eine Abschwächung und Verbreiterung relevanter Peaks (insbesondere bei $q=3,1\text{\AA}$). Für die weitere Auswertung wurde $b=0,02$ gewählt.

b) Analyse von PDF-Spektren

Anhand der ermittelten Paarverteilungsfunktion $G(r)$, die in [Abbildung 5.10](#) auf den analyserelevanten Bereich eingegrenzt wurde, können nun Rückschlüsse auf die atomare Struktur der laserdeponierten Ta_2O_x -Schichten gezogen werden. Der erste Peak, der bei 1\AA sichtbar wird, kann der beschriebenen Folge des Abbrucheffectes zugeschrieben werden, da der Minimalabstand zweier Atome in der Struktur durch zwei Sauerstoffatome mit etwa $1,3\text{\AA}$ abgeschätzt werden kann (Atomradius Sauerstoff $r_{\text{O}}=0,66\text{\AA}$ [[190](#)]). Für die Identifikation der folgenden Peaks, insbesondere des globalen Maximums, hilft die Bestimmung der Beiträge der partiellen PDF (Gl. [3.18](#)) der Abstände zwischen den jeweiligen Atomsorten zur Gesamtpaarverteilungsfunktion. Für eine grobe Abschätzung der Wichtigkeitsfaktoren w_{ij} (Gl. [3.19](#)), die als Maß der „Sichtbarkeit“ dienen, kann der Umstand genutzt werden, dass die Atomstreufaktoren $f_i(q)$ ungefähr mit der Kernladungszahl Z skalieren, also $f \propto Z$ [[191](#)]. Die in [Tabelle 5.1](#) zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass für Ta_2O_5 74 % des Signals vom Atomabstand Ta-Ta ausgeht und nur 21 % und 5 % des $G(r)$ -Signals von Ta-O bzw. von O-O beigetragen wird. Bei einem Sauerstoffdefizit der Schichten tritt der Abstand zwischen zwei Ta-Atomen noch stärker in den Vordergrund

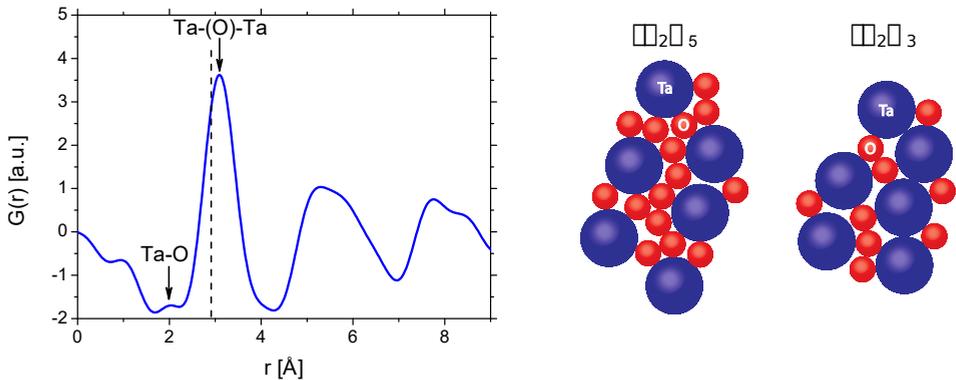


Abbildung 5.10: Aus der PDF der Schichten (*links*) ist durch die Lage des globalen Maximums ersichtlich, dass der Abstand der Ta-Atome in den deponierten Schichten nicht wie für Ta_2O_5 üblich bei $3,7 \text{ \AA}$ [189] liegt, sondern fast dem von reinem (amorphem) Ta entspricht (gestrichelte Linie [163]). Dies kann durch eine gegenüber Ta_2O_5 verringerte Sauerstoffkonzentration erklärt werden, da hierdurch der mittlere Abstand der Ta-Atome verkleinert wird (*rechts*).

(bei Ta_2O_3 84 %), sodass der Hauptpeak in der PDF bei $3,1 \text{ \AA}$ dem mittleren Abstand der Ta-Atome zugeschrieben werden kann.

Im Vergleich mit amorphen Ta_2O_5 -Schichten von NAKAMURA *et al.* [189], die in einer mittels Elektronenbeugung bestimmten PDF einen mittleren Ta-Ta-Abstand von $3,7 \text{ \AA}$ finden, sind die Abstände in den PLD-Schichten etwa $0,6 \text{ \AA}$ kleiner. In den hier untersuchten Schichten sind die Ta-Atome im Mittel lediglich $3,1 \text{ \AA}$ separiert, was nahezu dem minimalen Abstand von zwei Ta-Atomen entspricht (gestrichelte Linie in Abb. 5.10 links), wie er in reinem (amorphem) Ta zu erwarten wäre ($r_{Ta} = 1,46 \text{ \AA}$ [163]). Weiterhin identifizieren NAKAMURA *et al.* den Abstand zwischen Ta und O bei $1,9 \text{ \AA}$, was eine entsprechende Zuordnung des lokalen Maximums bei ca. 2 \AA in Abbildung 5.10 links ermöglicht. Aufgrund der geringen „Sichtbarkeit“ von Ta-O bei der Analyse mittels Röntgenstrahlung ist der Peak im Verhältnis zu dem deutlich ausgeprägten elektronenstrahlgenerierten Signal bei NAKAMURA *et al.* schwach, zeigt aber keine signifikante Verschiebung, sodass von einer Nichtbeeinflussung dieses Atomabstandes durch die Deposition ausgegangen werden kann. Der mittlere Abstand der Sauerstoffatome kann aufgrund der sehr geringen Sichtbarkeit mit der verwendeten Methode nicht zureichend analysiert werden. Ebenfalls unberücksichtigt bleibt an dieser Stelle die Analyse der $G(r)$ -Peaks oberhalb von 4 \AA , da diese vermutlich durch den Abbrucheffect dominiert sind und damit die physikalische Aussagekraft sehr gering ist.

Abstand	Ta ₂ O ₅		Ta ₂ O ₃	
	w_{ij}	Sichtbarkeit	w_{ij}	Sichtbarkeit
Ta – Ta	0,61	74 %	0,74	84 %
Ta – O	0,17	21 %	0,12	14 %
O – O	0,04	5 %	0,02	2 %

Tabelle 5.1: Die Abschätzung der Wichtungsfaktoren w_{ij} und den resultierenden „Sichtbarkeiten“ von Atomabstände zeigt, dass für Ta₂O₅ überwiegend der mittlere Abstand der Ta-Atome zum Signal beiträgt wird. Eine Reduktion des Sauerstoffgehaltes verstärkt den Effekt noch weiter, sodass das globale Maximum in $G(r)$ dem Ta-Abstand zugeordnet werden kann.

Somit konnte in den PLD-Schichten eine deutliche Reduktion des Ta-Ta-Abstandes gegenüber reinen Ta₂O₅-Schichten festgestellt werden, was durch einen geringeren Sauerstoffgehalt verursacht werden kann, wie in der schematischen Darstellung in Abbildung 5.10 rechts veranschaulicht.

c) Auslagerung von Ta₂O_x-Schichten

Für die Bestätigung des vermuteten Sauerstoffdefizits der deponierten Ta₂O_x-Schichten und die Untersuchung einer möglichen Reversibilität wurde eine 300 nm dicke Schicht bei 500 °C an Luft sukzessive ausgelagert, sodass eine hohe Sauerstoffdiffusivität, aber noch keine Kristallisation der Probe zu erwarten war [192]. Im Gegensatz zu mehreren Mikrometer dicken Schichten ist für die hier verwendete Schicht ein vollständiges Durchreagieren der gesamten Schicht in einem angemessenen Zeitraum zu erwarten. Im Anschluss an jedes Auslagerungsintervall wurde eine XRD-Messung der Schicht durchgeführt, von denen in Abbildung 5.11 links exemplarisch die nach insgesamt 0, 1, 2, 5 und 16 Stunden Auslagerungszeit abgebildet sind. Hierbei ist deutlich die Ausbildung eines weiteren Maximums bei 26° ersichtlich, welches nach einer Auslagerung von mehr als 2 Stunden das globale Maximum darstellt, sowie eine Verschiebung des Nebenmaximums von 63° nach 54°. Folglich ist es möglich, die deponierten Schichten durch Auslagerung an Luft in ihrer atomaren Struktur so zu beeinflussen, dass das XRD-Spektrum qualitativ weitgehend mit dem von Wu *et al.* [187] für amorphe Ta₂O₅-Schichten übereinstimmt (s. Abb. 5.7). Die Auslagerung bei gleicher Temperatur im Vakuum ($p = 8 \cdot 10^{-7}$ mbar) zieht dagegen keine signifikanten Veränderungen des XRD-Spektrums nach sich (Abb. 5.11 rechts).

Weiterführend wurde für jeden aufgenommenen XRD-Graphen entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren die PDF bestimmt, die in Abbildung 5.12 analog zu den in Abbildung 5.11 dargestellten XRD-Spektren dargestellt sind. Trotz ausgeprägter Überfrequenzen durch die experimentell

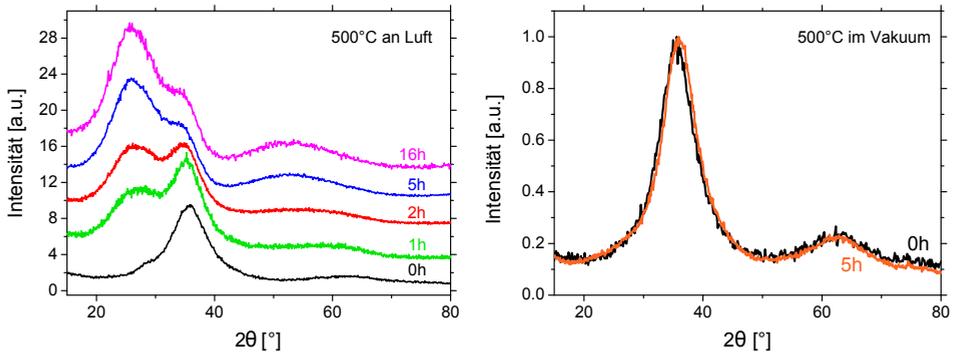


Abbildung 5.11: Mit zunehmender Auslagerungszeit bei 500°C an Luft bildet sich im XRD-Spektrum einer 300 nm dicken Schicht ein Maximum bei 26° aus und das Nebenmaximum bei 63° verlagert sich nach 54° (links). Eine Auslagerung bei gleicher Temperatur im Vakuum hat dagegen keine signifikante Auswirkung auf das Röntgenspektrum (rechts).

bedingten Abbrucheffekte (s. oben) ist eine eindeutige Verschiebung des höchsten Peaks zu größeren Radien r auszumachen, d. h. der mittlere Ta-Ta-Abstand vergrößert sich mit zunehmender Auslagerungszeit. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Ausbildung eines zweiten Peaks im XRD-Spektrum eigentlich auch eine Peakaufspaltung in $G(r)$ erwarten lässt. In der durchgeführten Untersuchung ist jedoch aufgrund der Peakverbreiterung in $G(r)$ durch den Abbrucheffekt [148] und die Anwendung einer Glättungsfunktion [150] lediglich die Verschiebung des Hauptpeaks zu beobachten, was für die quantitative Auswertung des mittleren Ta-Ta-Abstandes jedoch keine signifikanten Unterschiede nach sich zieht. Weiterhin bildet sich, hervorgehoben durch die Verschiebung, aus der Schulter bei $r = 2,5 \text{ \AA}$ ein Peak, der möglicherweise einem anwachsenden Signal des Ta-O-Abstandes zuzusprechen ist, was ebenfalls durch die Einbringung von mehr Sauerstoff plausibel wäre.

Die Auftragung der Positionen des Maximums in $G(r)$ gegen die Auslagerungszeit (Abb. 5.12) zeigt, dass die durchschnittliche Distanz zwischen zwei Ta-Atomen innerhalb der ersten 5 Stunden ausgehend von $3,30 \text{ \AA}$ stark ansteigt und nach etwa 7 Stunden konstant bei $3,58 \text{ \AA}$ verbleibt. Da die Auslagerung im Vakuum zu keiner derartigen Veränderung führt, kann die Materialausdehnung zweifelsfrei auf die Anreicherung des Schichtmaterials mit Sauerstoff zurückgeführt werden, sodass im Umkehrschluss von einem hohen Sauerstoffdefizit vor der Auslagerung ausgegangen werden muss.

Die lineare Zunahme des mittleren Ta-Abstandes mit der Quadratwurzel der Zeit (Abb. 5.12 rechts) deutet bereits auf einen diffusionsgesteuerten Prozess hin. Für eine nähere Untersuchung wurde die Auslagerung mit

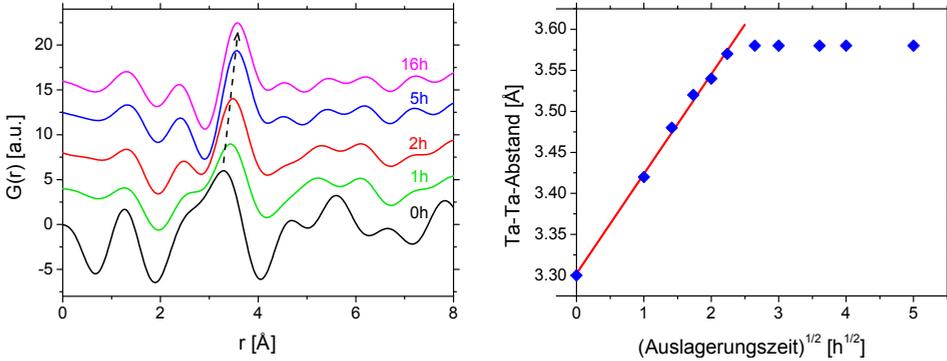


Abbildung 5.12: Links: In den Paarverteilungsfunktionen der ausgelagerten Schicht (vgl. Abb. 5.11 links) ist mit zunehmender Auslagerungszeit eine Verschiebung des globalen Maximums, das den mittleren Abstand der Ta-Atome repräsentiert, ersichtlich. Rechts: Die Auftragung des Ta-Abstandes gegen die Quadratwurzel der Auslagerungszeit zeigt, dass nach ca. 7 Stunden der maximale Abstand erreicht ist, d. h. keine weitere Sauerstoffbeladung stattfindet. Weiterhin deutet der lineare Anstieg auf einen diffusionsgetriebenen Prozess.

mehreren nur 50 nm dicken Schichten für 1, 2, 3, 6 und 10 Minuten bei 500 °C an Luft durchgeführt, sodass Schichtdickenveränderungen mittels XRR präzise analysiert werden konnten. In Abbildung 5.13 ist exemplarisch die Veränderung des XRR-Spektrums nach 10 Minuten Auslagerungszeit abgebildet. Dabei ist ein kleinerer Abstand der Bragg-Peaks zu beobachten, was auf eine größere Schichtdicke zurückzuführen ist. Direkt nach der Deposition ist bei allen Schichten eine etwa 2,5 nm dicke Deckschicht mit reduzierter Dichte ($\rho = 8,5 \text{ g/cm}^3$) auszumachen, deren Stöchiometrie durch Kun Zangh (II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen) mit hochauflösender Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie auf Ta_2O_5 bestimmt werden konnte, wie unten gezeigt werden wird, und sich vermutlich durch Oxidation bei Luftkontakt ausbildet. Bei 500 °C ist mit steigender Auslagerungszeit eine kontinuierliche Zunahme der Ta_2O_5 -Schichtdicke zu verzeichnen, die auch ein Wachstum der Gesamtschichtdicke von teilweise bis zu 70 % nach sich zieht. Die Auftragung der Ta_2O_5 -Deckschichtdicke gegen die Quadratwurzel der Auslagerungszeit t (Abb. 5.13) offenbart wie in Abbildung 5.12 das diffusionstypische \sqrt{t} -Verhalten.

Bereits 1961 gelang KOFSTAD der experimentelle Nachweis eines solchen parabolischen Wachstums einer Oxidschicht an Ta-Bulkmaterial im Bereich von 450–600 °C [193], was 1969 durch STEIDEL und GERSTENBERG mittels Widerstandsmessungen auch auf kristalline Ta-Schichten von einigen hundert Nanometern Dicke ausgedehnt werden konnte [194] und auf einen diffusionslimitierenden Prozess schließen lässt. Durch Augerelektronenspek-

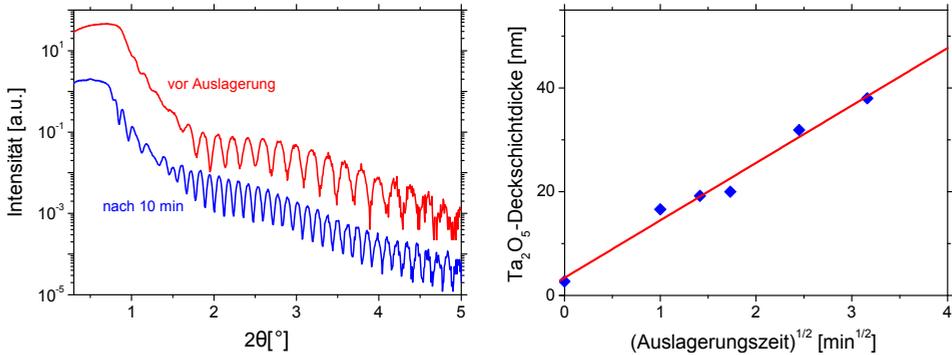


Abbildung 5.13: Links: XRR-Spektren einer Schicht nach der Herstellung und nach 10 Minuten Auslagerung an Luft bei 500 °C. Dabei wächst die anfänglich 2,5 nm dicke Ta₂O₅-Deckschicht auf 37,8 nm an, was sich auch in einer größeren Gesamtschichtdicke äußert. Rechts: Die Ta₂O₅-Deckschichtdicke steigt linear mit der Quadratwurzel der Auslagerungszeit, was auf einen eindimensionalen Diffusionsprozess schließen lässt.

roskopie gelang es CHANDRASEKHARAN *et al.* zu zeigen [195], dass es bei der Oxidation dünner Ta-Schichten von der Oberfläche beginnend zur Ausbildung einer Ta₂O₅-Schicht kommt, deren Ausdehnung mit anhaltender Auslagerung in das Material hinein zunimmt. An der Grenzfläche zwischen Ta und Ta₂O₅ kommt es dabei zur Bildung eines amorphen Suboxides, dessen Existenz in Schichten bereits unter anderem von DEMIRYONT *et al.* [196] und BRANDON *et al.* [197] nachgewiesen wurde und auch in den deponierten Schichten dieser Arbeit vermutet wird. Das Modell von CHANDRASEKHARAN *et al.* zur Beschreibung dieses eindimensionalen Diffusionsprozesses beruht dabei auf einer Bewegung von Sauerstoff durch die Ta₂O₅-Schicht zu den sauerstoffärmeren Schichtgebieten, was in Übereinstimmung mit Messungen von GIEBER und OECHSNER [198] steht. Entsprechend kann für die vorliegende Festkörperreaktion aus der beobachteten parabolischen Zunahme der Schichtdicke x mit der Auslagerungszeit t (s. Abb. 5.13 rechts) über [199]

$$x^2 = 2Dt \quad (5.2)$$

die Diffusionskonstante D von Sauerstoff durch Ta₂O₅ abgeschätzt werden. Aus dem Anstieg der Geraden bei Auftragung der Schichtdicke gegen die Quadratwurzel der Zeit (s. Abb. 5.13) ergibt sich mit Gleichung (5.2) eine Diffusionskonstante von $D = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$, was in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen CHANDRASEKHARAN *et al.* ($D = 2,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$) [195] und SAMSONOV ($D = 3,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$) [200] liegt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der PLD-Deposition von Ta₂O₅ ein Sauerstoffdefizit in den Schichten auftritt. Dieses kann durch Auslagerung bei 500 °C an Luft beseitigt werden, was sich in der damit verbundenen Vergrößerung des mittleren Ta-Atomabstandes äußert. Es konnte zudem nachgewiesen werden, dass es sich bei der Sauerstoffbeladung um ein diffusionsgetriebenes Phänomen handelt.

5.1.5 Exakte Bestimmung des Sauerstoffgehaltes

Für eine quantitative Ermittlung des Sauerstoffgehaltes in den Ta_2O_x -Schichten wurden im Rahmen der betreuten Bachelorarbeit von Bea Jaquet [184] Schichtanalysen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Aufgrund der sehr unterschiedlichen charakteristischen Röntgenstrahlung von Ta und O, war jedoch selbst unter der Verwendung von mehreren Mikrometer dicken Schichten lediglich eine Einschränkung der Stöchiometrie auf Ta_2O_x mit $2 < x < 4$ möglich. Aufgrund des Einflusses der Stöchiometrie auf den Phasenschub und die Absorption eines Materials (s. Gl. 2.5 u. 2.26), ist diese Abschätzung jedoch bezüglich der späteren MZP-Herstellung als unzureichend zu betrachten.

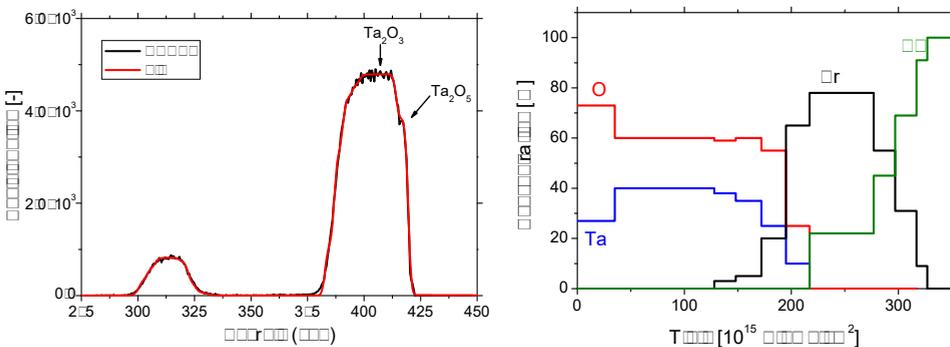


Abbildung 5.14: Durch Anfitzen der HRRBS-Messung (links) konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis Ta:O in den deponierten Schichten 2:3 beträgt und von einer Ta_2O_5 -Schicht bedeckt sind (rechts). Das Cr-Signal stammt von einer notwendigen Eichschicht, die unmittelbar auf das Si-Substrat aufgebracht wurde.
[HRRBS-Messung und Auswertung erfolgten durch Kun Zangh.]

Detaillierten Aufschluss über die Stöchiometrie der Ta_2O_x -Schichten brachte schließlich die Analyse mit Hilfe von hochauflösender Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (HRRBS), die von Kun Zangh (II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen) durchgeführt wurde. Die dafür präparierte Probe bestand aus 15 nm Ta_2O_x und einer zur Eichung des HRRBS-Fits notwendigen darunter liegenden 5 nm Cr-Schicht. Durch den aufwändigen Angleich einer simulierten Kurve an die Messdaten (Abb. 5.14 links) gelang es Kun Zangh schließlich zu zeigen, dass die Schichten eine Zusammensetzung von Ta_2O_3 aufweisen und von einer etwa 2,5 nm dicken Ta_2O_5 -Schicht bedeckt sind (Abb. 5.14 rechts), wobei die erzielte Messgenauigkeit mit $\pm 1\%$ als sehr hoch zu betrachten ist. Die ermittelten Werte liegen dabei in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BOUGHABA *et al.*, die bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1,4 \cdot 10^{-3}$ mbar

mittels Augerelektronenspektroskopie die Stöchiometrie laserdeponierter Schichten zu $\text{Ta}_2\text{O}_{3,3}$ bestimmen konnten [201,202].

5.1.6 Ursachen des Sauerstoffdefizites

Schichten, die mittels PLD deponiert werden, zeichnen sich typischerweise durch einen hohen Targetstöchiometrieübertrag aus, was unter anderem für eine verstärkte Anwendung der Methode im Bereich der Perowskite wie z. B. für Hochtemperatursupraleiter sorgte [121]. Es konnten jedoch auch Abweichungen der Zusammensetzung zwischen Schichten und Target beobachtet werden [203], die unter anderem durch die energetischen Teilchen im Bereich von 100 eV bei PLD verursacht werden. Da aus früheren Arbeiten bekannt ist, dass die Erhöhung des Hintergrunddrucks während der Herstellung durch Ar in der Kammer zu einem Abbremsen der Ionen führt [173, 204], müsste das Sauerstoffdefizit der Ta_2O_x -Schichten durch Deposition in Ar-Atmosphäre weniger stark in Erscheinung treten.

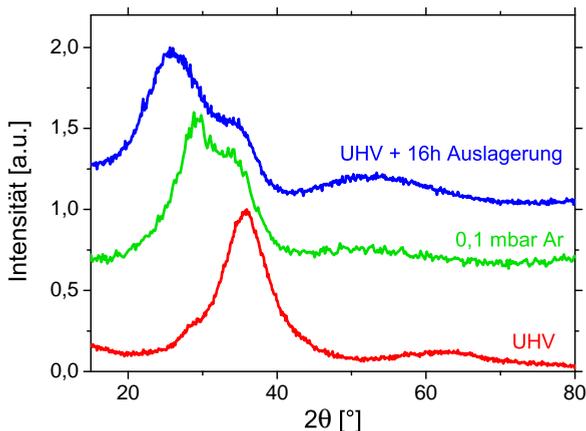


Abbildung 5.15: Das XRD-Spektrum der bei 0,1 mbar hergestellten Schicht zeigt ähnliche Charakteristika wie die 16 Stunden ausgelagerte Schicht aus Abbildung 5.11, sodass auf ein geringeres Sauerstoffdefizit als bei UHV präparierten Schichten geschlossen werden kann.

Deshalb erfolgte die Deposition von Schichten unter Ar-Atmosphären verschiedener Drücke mit anschließender Röntgencharakterisierung. Es zeigte sich, dass die Dichte der Schichten ab $3 \cdot 10^{-2}$ mbar stark abnimmt und sich beispielsweise für 0,1 mbar eine 20% niedrigere Dichte mit $\rho = 9,5 \text{ g/cm}^3$ ergibt. Dies impliziert eine deutliche Strukturänderung, die sich auch im XRD-Spektrum der Schichten verfolgen lässt, wie in Abbildung

5.15 exemplarisch erkennbar ist. Im Vergleich zu Schichten aus UHV-Präparation zeigen die bei 0,1 mbar Ar-Druck hergestellten Proben ähnliche Charakteristika wie die bei 500 °C für 16 Stunden ausgelagerten, was einen höheren O-Anteil der in Ar-Atmosphäre deponierten Schichten nahelegt. Es kann somit geschlussfolgert werden, dass die Reduktion der Teilchenenergien während des Depositionsprozesses entscheidenden Einfluss auf die Schichtstöchiometrie von Ta_2O_5 -Schichten hat, was auf verschieden stark ausgeprägte Sputteryielde von Ta und O als Ursache des Defizits schließen lässt.

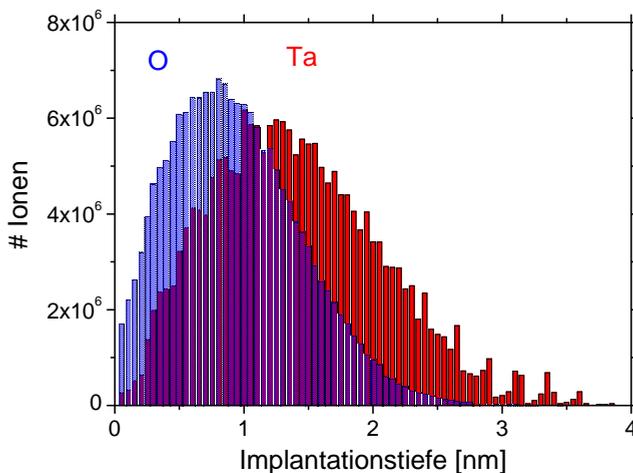


Abbildung 5.16: SRIM-Simulationen von Ta und O auf eine Ta_2O_5 -Schicht zeigen, dass Ta eine größere Implantationstiefe aufweist als O, was vermutlich in erster Linie auf die großen Massenunterschiede zurückzuführen ist.

Für ein grundlegendes Verständnis der Prozesse, die während der Deposition stattfinden und zu dem Sauerstoffdefizit führen, erfolgte daher eine Analyse des Beschichtungsprozesses mit Hilfe von SDTrimSP-Simulationen, ähnlich zu den in Kapitel 4.1.3 beschriebenen. Hierbei wurden Ta- und O-Ionen im Verhältnis von 2:5 auf eine Si-Oberfläche beschleunigt, wobei eine Maxwell'sche Energieverteilung [172] mit Schwerpunkt um 100 eV angenommen wurde, da dies einer typischen Energieverteilung der Ionen in einem PLD-Plasma entspricht [122]. Im Zusammenspiel mit anderen Parametern wie Oberflächenbindungsenergien und Potenzialmodell ergab sich dabei eine Schichtstöchiometrie von Ta_2O_3 bei senkrechtem Einfall, wie sie mittels HRRBS-Messungen experimentell nachgewiesen wurde (s. Kap. 5.1.4). Aus Gründen der Vereinfachung wurden als einfallende Ionen ausschließlich Ta^+ und O^+ berücksichtigt, obwohl in dem Plasma unter

anderem auch TaO_x^+ -Fragmente zu erwarten sind [205,206]. Folglich können die präsentierten Ergebnisse lediglich eine Abschätzung darstellen, die aber dennoch wertvolle Informationen bezüglich der optimalen optischen Tiefe bei der späteren MZP-Präparation liefern.

Analysiert wurden die partiellen Rückstreuungen und Wiederabträge der beiden Elemente sowie das sich daraus ergebende O/Ta-Verhältnis. Es zeigt sich, dass bei senkrechtem Einfall die direkte Rückstreuung einfallender Sauerstoffionen und der Wiederabtrag von bereits deponiertem Sauerstoff (vgl. Kap. 4.1.3) mit jeweils ca. 0,18 in etwa gleichen Teilen zum Sauerstoffdefizit beitragen. Für Ta ist dagegen weder Wiederabtrag noch Rückstreuung in einem signifikanten Maße erkennbar, was vermutlich in erster Linie in der mehr als elfmal höheren Masse von Ta begründet liegt. Diese führt zu einer größeren mittleren Implantationstiefe, die mittels SRIM-Simulationen mit 10^8 Ionen auf ca. 1,3 nm abgeschätzt werden kann (Abb. 5.16). Folglich kann der oberflächennähere Sauerstoff, dessen Implantationstiefe durchschnittlich nur etwa 0,7 nm beträgt, leichter abgetragen werden, was letztlich das Sauerstoffdefizit mit verursacht.

Insgesamt lässt sich damit feststellen, dass das ermittelte Sauerstoffdefizit durch die kinetischen Energien der deponierten Teilchen von ca. 100 eV verursacht wird, die einen höheren Sputteryield von Sauerstoff relativ zu Ta nach sich ziehen, wobei Rückstreuung und Wiederabtrag von Sauerstoff zu etwa gleichen Teilen beitragen.

5.1.7 Winkelabhängige Deposition von Ta_2O_5

Im Kapitel 5.1.5 konnte gezeigt werden, dass die von einem Ta_2O_5 -Target laserdeponierten Schichten eine Zusammensetzung von Ta_2O_3 aufweisen, was auf einen höheren Sputteryield von Sauerstoff als Ta zurückzuführen ist (s. Kap. 5.1.6). Für die spätere Deposition auf einem Draht ist es jedoch weiterführend von großer Bedeutung, den Einfluss des Einfallswinkels der Ionen zu berücksichtigen, da hier ein Großteil der Beschichtung nicht parallel zur Targetnormalen erfolgt. Deshalb wurde der Einfluss des Einfallswinkels während der Deposition experimentell analysiert, indem planare Si-Substrate relativ zur Plasmaeinfallrichtung verkippt und beschichtet wurden. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Winkel die mittlere Dichte der Schichten innerhalb von 45° von $12,2 \text{ g/cm}^3$ auf $13,8 \text{ g/cm}^3$ zunimmt (Abb. 5.17 links), während der mittlere Abstand der Ta-Atome reduziert wird, wie in dem Ausschnitt der jeweiligen PDF in Abbildung 5.17 rechts ersichtlich ist. Dies lässt auf eine weitere Reduktion des Sauerstoffgehaltes in den Schichten bei Verkipfung schließen.

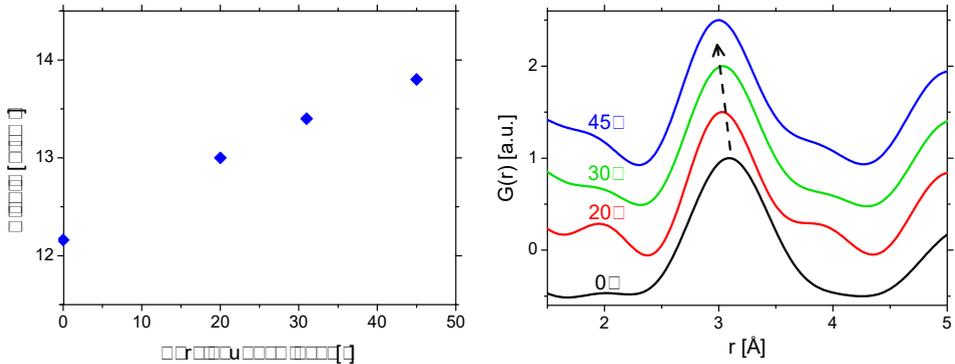


Abbildung 5.17: Durch Substratverkipfung steigt die Dichte der deponierten Schichten bis 45° um 14% (*links*) und durch PDF-Analyse der Schichten zeigt sich eine Reduktion der Ta-Abstände (*rechts*). Dies lässt auf eine weitere Abnahme des Sauerstoffgehaltes für größere Einfallswinkel schließen.

Der große Einfluss des Einfallswinkels wirft damit insbesondere die Frage nach der Schichtstöchiometrie auf einem Draht auf, bei dem während eines Beschichtungsprozesses gleichzeitig alle Winkel zwischen 0 und 90° auftreten. Da eine experimentelle Bestimmung der Stöchiometrie von Proben mit einem Krümmungsradius weniger Millimeter bzw. Mikrometer mit den zur Verfügung stehenden Methoden kaum realisierbar ist, erfolgte eine Analyse des Drahtbeschichtungsprozesses und der resultierenden Schichtstruktur erneut mit Unterstützung von Prof. Hans Hofsäss durch SDTrimSP-Simulationen (s. Kap. 4.1.3 und 5.1.6). Unter Verwendung der gleichen Parameter wie in Kapitel 5.1.6 wurden Ta- und Sauerstoff-Ionen im Verhältnis von 2:5 auf eine Si-Oberfläche beschleunigt und dabei der Verkipfungswinkel variiert. Wie in Abbildung 5.18 links zu sehen, bleibt der Wiederabtrag von Sauerstoff zunächst für größere Einfallswinkel relativ zur Substratnormalen φ verhältnismäßig stabil und nimmt ab ca. 40° ab. Rückstreuung von Sauerstoffionen nimmt dagegen kontinuierlich mit dem Einfallswinkel bis zu einem Wert von 65° zu und stellt somit den dominanten Prozess des Sputteryields dar. Für Ta-Ionen ist hingegen erst ab ca. 60° ein spürbarer Anstieg des Sputteryields zu verzeichnen, der aber stets deutlich geringer ist als für Sauerstoff. Die Folge ist eine Abnahme des O/Ta-Quotienten mit steigendem Einfallswinkel, was in Abbildung 5.19 ersichtlich wird. Für Winkel von nahezu 90° erfolgt fast keine Nettodeposition von Sauerstoff mehr, d. h. es wird nahezu reines Ta abgeschieden.

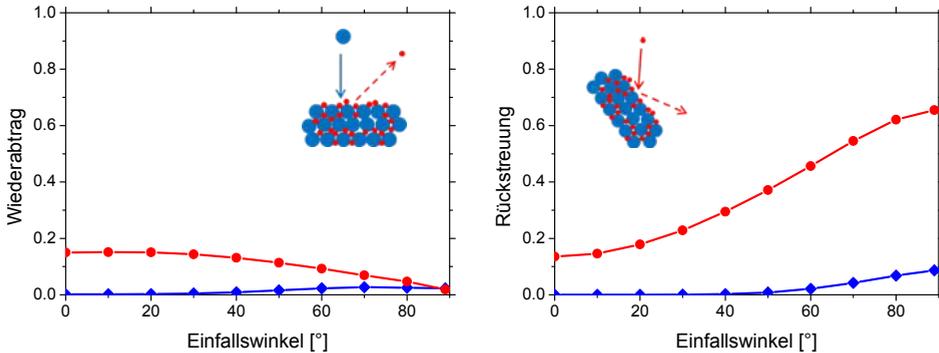


Abbildung 5.18: Für kleine Einfallswinkel bis etwa 20° tragen Wiederabtrag (*links*) und Rückstreuung (*rechts*) von Sauerstoff in etwa gleichen Teilen zum Sauerstoffdefizit der Schichten bei. Für größere Winkel ist die Rückstreuung der dominante Prozess. Ein signifikanter Sputteryield von Ta tritt für Winkel oberhalb von 60° durch Rückstreuung auf, ist aber stets deutlich geringer als für Sauerstoff.

Für die Abschätzung der mittleren Zusammensetzung von Schichten, die auf einem rotierenden Draht deponiert werden, wurden zunächst die O/Ta-Werte mit $\cos \varphi$ gewichtet, um der unterschiedlichen Orientierung der Drahtoberfläche relativ zur Projektionsfläche Rechnung zu tragen (s. auch [173]). Über Gleichheit der Flächen I und II in Abbildung 5.19 kann anschließend die mittlere Stöchiometrie der Schichten auf einem Draht zu Ta_2O_1 abgeschätzt werden.

Die Errechnung der mittleren Dichte, welche nach (2.26) ebenfalls entscheidenden Einfluss auf die optische Tiefe und damit die Beugungseffizienz der MZP hat, war für ein Mehrkomponentensystem wie Ta_2O_5 mit dem vorliegenden Programmcode von SDTrimSP 5.08 leider nicht möglich. Aus diesem Grund erfolgte die Abschätzung über die mittels XRR bestimmten Dichten der verkippten Substrate (s. Kap. 5.17 links). Da die mittlere Zusammensetzung ungefähr einer Beschichtung unter 50° entspricht, wird die Dichte der Ta_2O_1 -Schichten auf 14 g/cm^3 genähert.

Mit Hinblick auf die Präparation von MZP aus Ta_2O_5 und ZrO_2 ist diese enorme Reduktion des Sauerstoffgehaltes sehr positiv, da hierdurch eine größere Differenz in Absorption und Phasenschiebung zu verzeichnen ist, welche zu einem gesteigerten Beugungswirkungsgrad und einer reduzierten optischen Tiefe der MZP führt (s. Kap. 2.2 und Abbildung 5.3). Folglich ist Ta_2O_5 nicht nur bezüglich seiner Depositionseigenschaften wie der außergewöhnlich stabilen Depositionsrate und der geringen Tröpfchenausbildung, sondern durch das enorme Sauerstoffdefizit der Schichten auch in Verbindung mit ZrO_2 hervorragend für die Präparation von MZP geeignet. Damit ist es nun möglich, MZP mit einer größeren

Gesamtschichtdicke zu realisieren und die Voraussetzung zur Abbildung auf der Nanometerskala ist im Regime harter Röntgenstrahlung mit multilagenbasierten Transmissionsoptiken erfüllt, was in dem folgenden Kapitel präsentiert wird.

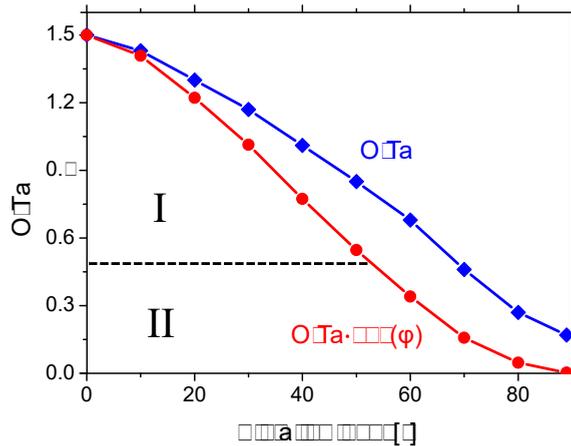


Abbildung 5.19: Das Verhältnis von Sauerstoff und Ta in den Schichten nimmt mit zunehmenden Einfallswinkel auf bis zu $Ta_2O_{0.4}$ ab (blau). Für die Ermittlung der mittleren Zusammensetzung bei Beschichtung eines rotierenden Drahtes müssen die Werte mit $\cos(\varphi)$ gewichtet werden (rot) und über Flächengleichheit von I und II kann die mittlere Stöchiometrie zu Ta_2O_1 abgeschätzt werden.

5.2 Multilagenzonenplatten für Abbildungsexperimente

5.2.1 Ta₂O₅/ZrO₂-Multischichten

Aufgrund der eingehenden Studie und Optimierung der Depositionseigenschaften von Ta₂O₅¹ ist es nun möglich, präzise Multischichtstrukturen in Kombination mit ZrO₂ zu präparieren, wie im folgenden Abschnitt dargelegt wird. Bei der Deposition von ZrO₂ kann dabei auch auf weitreichende Kenntnisse der Depositionscharakteristika aus Vorgängerarbeiten zurückgegriffen werden [128,207].

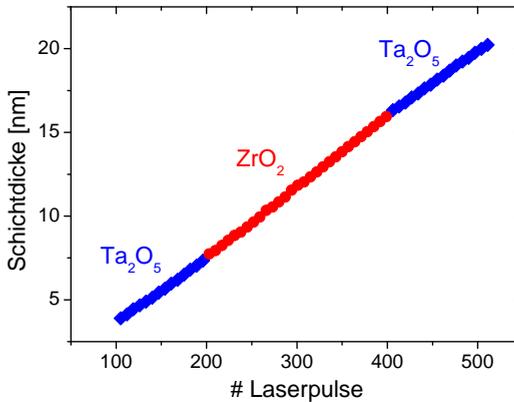


Abbildung 5.20: Die *in-situ* Schichtdickenmessung zeigt, dass es an den Grenzflächen zu keiner Variation der Depositionsrate wie bei W/Si (s. Abb. 4.6) kommt, sodass kein Schichtdickendefizit auftritt.

Aus *in-situ* Massenwägung während der Deposition von Ta₂O₅/ZrO₂-Multischichten wie in Abbildung 5.20 ergibt sich, dass an keiner der beiden Grenzflächen ein verstärkter Sputteryield auftritt, sodass die Kompensation eines Schichtdickendefizites über Zusatzpulse wie für W/Si (s. Kap. 4.1.3) nicht notwendig ist. Neben einer vereinfachten Präparation ermöglicht das Ausbleiben dieses Effektes die Anwendung einer Depositionsratenreichung mittels XRR, die schneller und noch präziser ist als die in Kapitel 4.1.2 erörterte. Hierfür wird zunächst ein periodisches Referenzschichtpaket deponiert. Im Anschluss erfolgt die Abscheidung von zwei weiteren Multischichten, bei denen jeweils die Pulsanzahl eines Materials um 50 % erhöht

¹ Im Folgenden wird im Zusammenhang mit Tantaloxidschichten trotz der sich ändernden Stöchiometrie durch die Deposition (s. Kap. 5.1.4) stets der Terminus Ta₂O₅ verwendet werden, da dies das verwendete Ausgangsmaterial darstellt.

wird und die des anderen identisch mit der des Referenzschichtpaketes ist. Im Vergleich zum ersten Schichtpaket zeigen die beiden letzten im XRR-Spektrum eine Verschiebung der Bragg-Peaks hin zu kleineren Winkeln, was aus der Zunahme der Doppelschichtdicken resultiert. Da diese Zunahme ausschließlich von einer dickeren Einzelschichtdicke von nur einem Material hervorgerufen wird, kann aus der Anzahl der zusätzlichen Laserpulse die Depositionsrate von dem jeweiligen Material bestimmt werden.

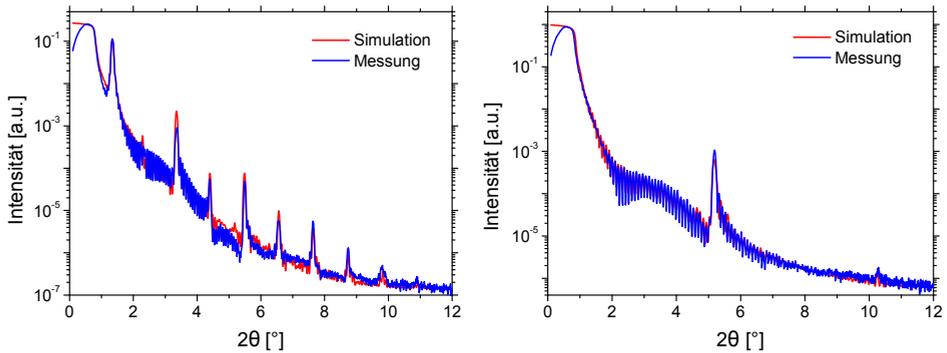


Abbildung 5.21: Links: XRR-Spektrum eines $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -Schichtpaketes bestehend aus $15 \times [4,2 \text{ nm} \times 4,0 \text{ nm}]$ Doppelschichten. Rechts: Die deutlichen Bragg-Peaks bei $5,18^\circ$ und $10,19^\circ$ im XRR-Spektrum eines Schichtpaketes mit 50 Doppelschichten aus $1,0 \text{ nm}$ und $0,7 \text{ nm}$ Ta_2O_5 bzw. ZrO_2 belegen, dass selbst bei diesen ultradünnen Doppelschichten noch wohldefinierte und geschlossene Schichten vorliegen.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber der aus Kapitel 4.1.2 besteht darin, dass lediglich die Position der Bragg-Peaks ausgewertet werden muss, was extrem schnell und mit hoher Präzision durchgeführt werden kann. Somit sind weniger Freiheitsgrade als bei einem vollständigen Fit gegeben, da die Einzelschichtdicken und Grenzflächenrauigkeiten, die unter anderem die Peakintensitäten beeinflussen, für die Position der Bragg-Peaks irrelevant sind und nur die Doppelschichtdicke Berücksichtigung finden muss.

Aus den deutlichen Bragg-Reflexen in XRR-Spektren der Proben, wie dem eines $15 \times [4,2 \text{ nm} / 4,0 \text{ nm}]$ $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -Schichtpaketes in Abbildung 5.21 links, lässt sich zudem auf ein wohl definiertes Wachstum und somit eine hohe Qualität der Schichten schließen. Über Anfitzen eines simulierten XRR-Spektrums konnte die Grenzflächenrauigkeit auf unter $0,4 \text{ nm}$ bestimmt werden. TEM-Aufnahmen wie in Abbildung 5.22 bestätigen die hohe Güte durch definierte Grenzflächen.

Da für eine hohe Auflösung einer MZP nach Gleichung (2.22) eine möglichst schmale äußere Zonenbreite erforderlich ist, ergibt sich weiterführend die Frage nach der minimal realisierbaren Einzelschichtdicke in diesem Materialsystem. Basierend auf einer Serie periodischer Schichtpakete

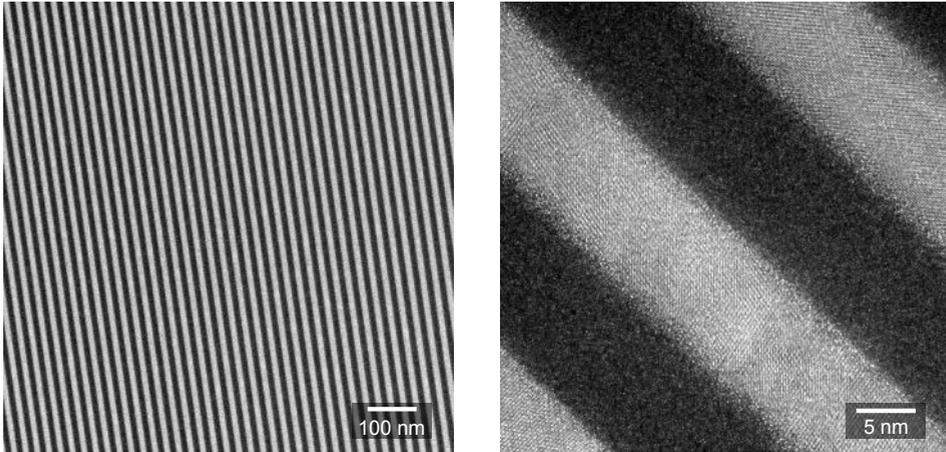


Abbildung 5.22: TEM-Aufnahmen von Ta₂O₅/ZrO₂-Multischichten bestätigen visuell, dass mit diesem System qualitativ hochwertige Schichten mit definierten Grenzflächen auch mit weniger als 10 nm Schichtdicke deponiert werden können.

[Aufnahme links: Vladimir Roddatis; Aufnahme rechts: Matthias Hahn; beide Institut für Materialphysik, Universität Göttingen]

konnte nachgewiesen werden, dass sogar Doppelschichtdicken von unter 2 nm herstellbar sind. Die deutlich ausgeprägten Bragg-Peaks bei 5,18° und 10,19° des in Abbildung 5.21 rechts dargestellten XRR-Spektrums einer 50 × [1,0 nm/0,7 nm] Ta₂O₅/ZrO₂-Multischicht sind ein deutlicher Beleg für die Existenz geschlossener Schichten selbst bei diesen extrem kleinen Schichtdicken. Nach Gleichung (2.22) besitzen Ta₂O₅/ZrO₂-MZIP damit sogar im Prinzip das Potenzial einer Auflösung von etwa 1 nm, was deutlich unterhalb der Auflösungsgrenze aller bisher eingesetzten Röntgenoptiken liegt (s. Abb. 2.8). In der praktischen Umsetzung könnten jedoch unter anderem Wellenleitereffekte und Vibrationen des experimentellen Aufbaus eine solche Auflösung erschweren oder gar unmöglich machen.

Aufgrund der hervorragenden Charakteristika der planaren Schichtpakete wie hohe und stabile Depositionsraten beider Materialien, wohl definierte Grenzflächen und geschlossene Schichten unterhalb von 1 nm Schichtdicke stellt die Kombination von Ta₂O₅ und ZrO₂ ein vielversprechendes Materialsystem für die präzise Präparation von MZIP für abbildende Experimente dar.

5.2.2 Ta₂O₅/ZrO₂-Multilagenzonenplatten für die Röntgenmikroskopie

Mit der vorangegangenen detaillierten Charakterisierung der Laserdeposition von Ta₂O₅ in Kapitel 5.1 ist es gelungen, eine hohe und enorm stabile Depositionsrate zu erzielen und das auftretende Sauerstoffdefizit durch ein tiefgreifendes Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen quantitativ auch für die Drahtdeposition zu ermitteln. Nur aufgrund dieser Vorarbeiten und der sehr hohen Qualität der untersuchten planaren Ta₂O₅/ZrO₂-Multischichten ist es nun möglich, MZP-Designs umzusetzen, die durch einen Arbeitsabstand von ca. 500 µm und eine hinreichend hohe Beugungseffizienz abbildende Strahlungsexperimente am Synchrotron zulassen, wie im folgenden Abschnitt demonstriert wird.

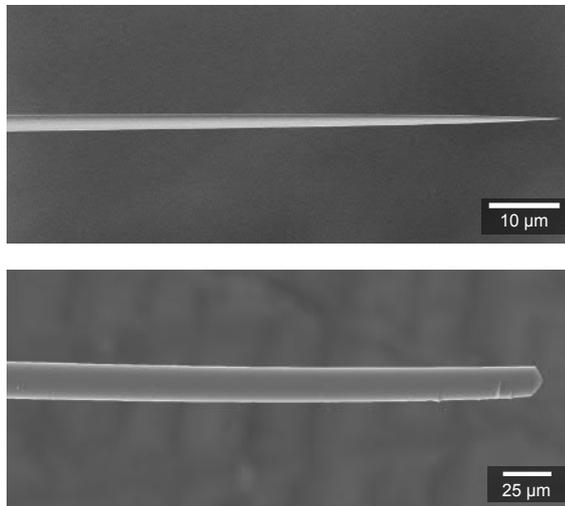


Abbildung 5.23: Durch Ziehen ausgedünnter Glasdraht mit einem Öffnungswinkel von $0,78^\circ$ für die Umsetzung einer effizienzsteigernden *tilted* Geometrie für die MZP vor (*oben*) und nach (*unten*) der Beschichtung.

Im Zuge der Präparation von Ta₂O₅/ZrO₂-MZP wurde gleichzeitig die gezielte Umsetzung einer effizienzsteigernden *tilted* Geometrie (s. Kap. 2.2) erfolgreich durchgeführt. Für 1-dimensional fokussierende halbe Multilagen-Laue-Linsen (MLL) kann diese durch Verkipfung relativ zur Strahleinfallsrichtung während des Experimentes unkompliziert realisiert und deshalb für diese Optiken als etabliert betrachtet werden [79]. Für eine Nutzung dieser Geometrie für MZP muss eine entsprechende Anpassung dagegen bereits während des Herstellungsprozesses Berücksichtigung finden. Dafür wurde die Drahtpräparation mit Hilfe eines hausinternen Pipettenzuggerätes (P-100, SUTTER INSTRUMENT) optimiert. Durch

simultanes Erhitzen und Ziehen wurden 1 mm dicke Borosilikatglasstäbe kontrolliert ausgedünnt und geteilt, so dass ein sich zur Spitze hin verjüngender Draht entsteht. Über die Variation von Maximaltemperatur, Wärmezufuhr rate, Zugkraft und Anzahl der Zugerwärmungszyklen ist eine gezielte Wahl von Spitzendurchmesser und Öffnungswinkel möglich, wobei im Rahmen dieser Arbeit ein Winkel genutzt wurde, der gerade der halben numerischen Apertur entspricht (hier $0,78^\circ$). Bei der anschließenden rasterelektronenmikroskopischen Kontrolle (s. Abb. 5.23 oben) wurde auch die Entfernung zur Drahtspitze des Teilstückes ermittelt, das gerade den vom MZP-Design abhängigen Durchmesser (s. Gl. 2.25) aufweist, was für die spätere FIB-Präparation zwingend notwendig ist.

Die der Beschichtung folgende FIB-Bearbeitung des Drahtes gleicht in ihren grundlegenden Schritten der in Kapitel 4.1.5 beschriebenen. Als zusätzlicher Eingangsschritt muss nun jedoch eine Markierung der Drahtposition erfolgen, an der gerade das Zonenplattenbildungsgesetz (2.25) erfüllt ist, also der vorab vermessene Abstand von der Spitze her. Die Kennzeichnung erfolgt dabei durch Deposition eines schmalen Pt-Streifens auf der Oberfläche. Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass die dadurch bedingte Einschränkung des nutzbaren Drahtabschnittes nur durch die enorm reduzierte Tröpfchenentwicklung gegenüber dem W/Si-System keine Qualitätsminderung der MZP erwarten lässt.

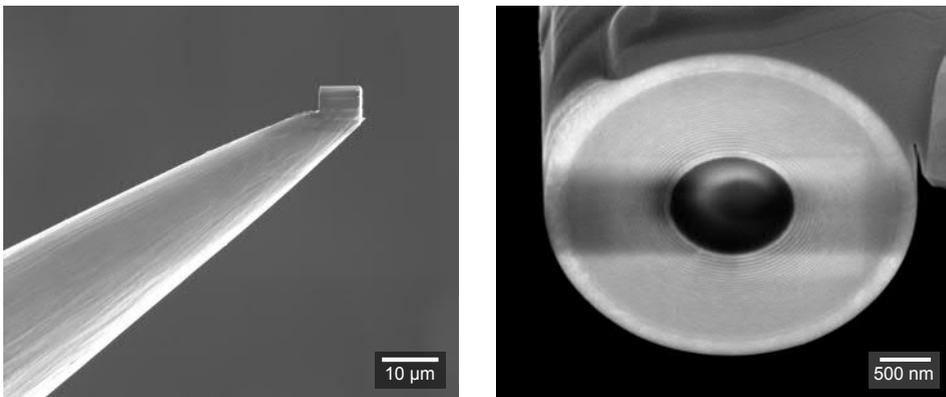


Abbildung 5.24: Links: Für Abbildungsexperimente optimierter Halter mit MZP (+1. Fokusordnung rechtsseitig). Rechts: Ta₂O₅/ZrO₂-MZP bei der 83 % der Querschnittsfläche mit Multischichten bedeckt ist.

Weiterhin wurde das MZP-Halterdesign für Abbildungsexperimente optimiert, wie in Abbildung 5.24 links zu sehen, wobei hier die spätere Strahlpropagation von links nach rechts erfolgt, d. h. der Fokus ist rechtsseitig. Durch die spezielle Geometrie des Halters ist es möglich, die

zu untersuchende Probe leicht in der Fokusebene zu positionieren und für die Justage bzw. während des Scans für die Abbildung frei zu bewegen.

Aufgrund der hohen Depositionsraten und guten Schichtwachstumseigenschaften des $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -Systems können nun MZP mit Multischichten von größerer Gesamtschichtdicke präpariert werden. Beispielsweise wurde für die in Abbildung 5.24 gezeigte MZP, deren Design mit $8\ \mu\text{m}$ optischer Tiefe speziell für eine Photonenenergie von $18\ \text{keV}$ konzipiert wurde, eine etwa $1\ \mu\text{m}$ dicke Multischicht bestehend aus 70 Schichten mit Dicken zwischen $26,5\ \text{nm}$ und $10,0\ \text{nm}$ auf einen $1,2\ \mu\text{m}$ dicken Draht deponiert, sodass eine Fokuslänge von $486\ \mu\text{m}$ erzielt werden konnte. Nicht nur hinsichtlich des fast doppelt so großen Arbeitsabstandes, sondern auch durch den 83 %-igen Anteil der beugungsaktiven Schichten an der Querschnittsfläche stellt dies eine enorme Verbesserung gegenüber der W/ZrO_2 -MZP (34 % Schichtbedeckung) dar, weil hierdurch eine gesteigerte Gesamteffizienz der MZP zu erwarten ist. Gleichzeitig ist dabei das Schichtwachstum, wie bereits für planare Geometrien zu beobachten war, auch auf dem Draht durchgehend von hoher Qualität, besonders mit Hinblick auf glatte und wohldefinierte Grenzflächen, wie aus den beispielhaften TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.25 ersichtlich wird.

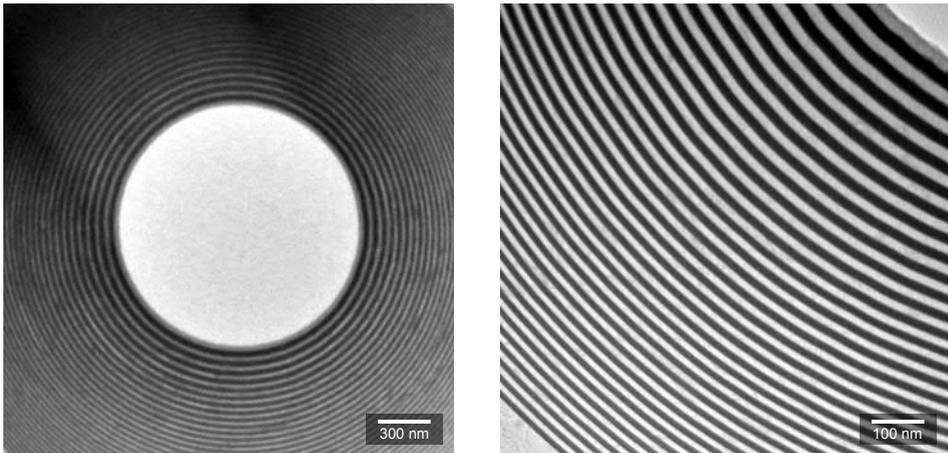


Abbildung 5.25: TEM-Aufnahmen belegen, dass das Schichtwachstum selbst bei der Deposition von über $1\ \mu\text{m}$ durchgehend von hoher Qualität ist.

Trotz der nahezu verdreifachten Gesamtschichtdicke gegenüber den W/Si - und W/ZrO_2 -MZP sind keinerlei Einbußen hinsichtlich der Schichtdickengenauigkeit festzustellen, wie der Vergleich der Sollschichtdicke nach Gleichung (2.25) mit der tatsächlich deponierten und im TEM vermessenen Dicke in Abbildung 5.26 unten links belegt. Aufgrund der Dimension der Multischicht war für die Analyse die Zusammensetzung mehrerer

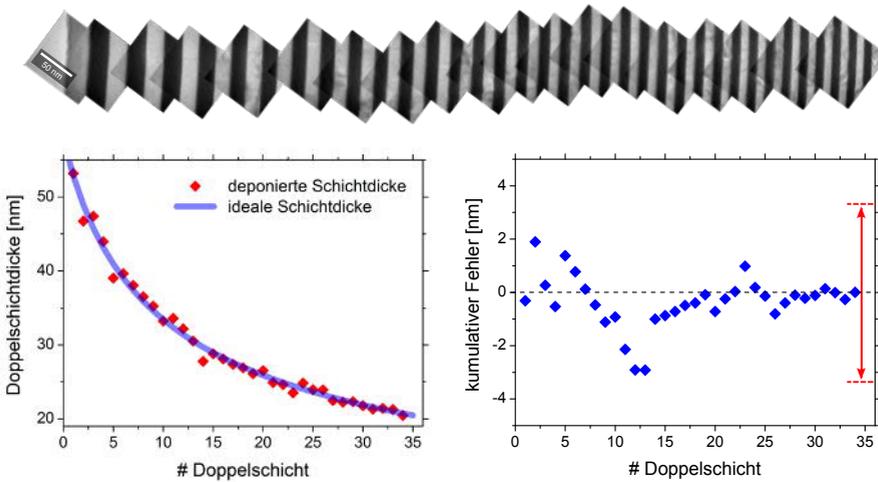


Abbildung 5.26: Die aus zusammengesetzten TEM-Bildern (*oben*) bestimmten Schichtdicken auf einem Draht folgen sehr genau den theoretischen nach dem Zonenplattenbildungsgesetz (2.25) (*unten links*). Die sich aus dem kumulativen Gesamtfehler ergebende Fehlpositionierung (*unten rechts*) beträgt maximal 2,9 nm und genügt damit sogar bei einer Gesamtschichtdicke von über 1 μm dem von SIMPSON [66] ermittelten Toleranzbereich von 1/3 der äußeren Zonenbreite (roter Pfeil).

Einzel-TEM-Bilder (Abb. 5.26 oben) erforderlich. Um den Einfluss der Messgenauigkeit an den Grenzflächen zu reduzieren, sind zudem Doppelschichtdicken aufgetragen. Es ist dabei ersichtlich, dass Abweichungen mit maximal 1 nm von den idealen Schichtdicken einer Zonenplatte mit 486 μm Fokuslänge nach dem Zonenplattenbildungsgesetz (2.25) für die äußeren Schichten sehr gering sind. In dem wichtigen kumulativen Fehler, welcher der absoluten Fehlpositionierung der Schichten entspricht, zeigt sich besonders die hohe Güte des entwickelten Schichtdepositionsverfahrens. Wie in Abbildung 5.26 unten rechts zu sehen, beträgt die kumulative Abweichung der Schichten maximal 2,9 nm. Damit erfüllt die MZP selbst bei der Deposition von über 1 μm Schichtdicke auf einem Draht das von SIMPSON [66] errechnete Qualitätskriterium, wonach die Positionierung der Zonen maximal um ein Drittel der äußeren Zonenbreite (hier 10 nm) abweichen darf (s. Kap. 2.1.3), was von der enormen Präzision der Schichtdeposition zeugt.

Aufbauend auf diesen sehr guten Ergebnissen war es möglich, die Anzahl der deponierten Schichten noch einmal drastisch zu erhöhen und Zonenplatten mit Multischichten von extrem großer Gesamtschichtdicke zu präparieren, wie in Abbildung 5.27 zu sehen. Bei der abgebildeten MZP, bestehend aus 770 Schichten mit Dicken zwischen 38,1 und

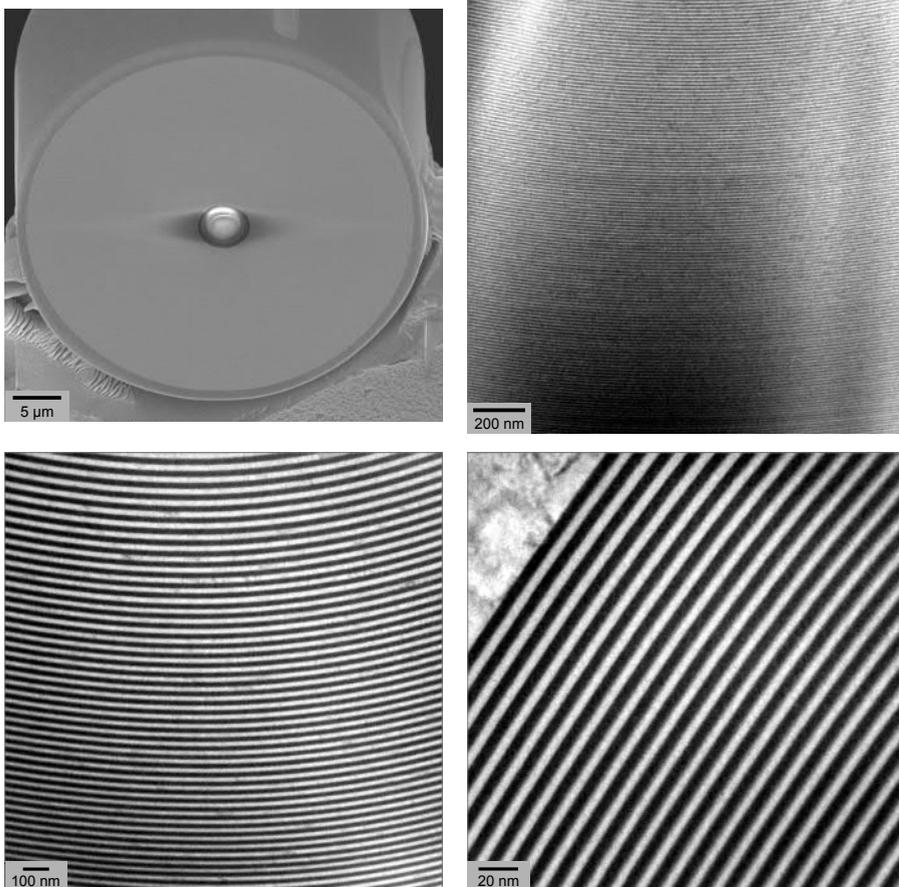


Abbildung 5.27: In der REM-Aufnahme einer MZP mit einem $6,8\mu\text{m}$ Schichtpaket (*oben links*) wird besonders gut der Fortschritt gegenüber von W/Si-MZP (s. Abb. 4.14) und W/ZrO₂-MZP (s. Abb. 4.19) durch die Verwendung von Ta₂O₅/ZrO₂ als Materialsystem deutlich (die scheinbare Elliptizität der MZP ist dem Blickwinkel von 58° geschuldet). In den TEM-Übersichtsbildern einer entsprechenden Lamelle (*oben rechts* und *unten links*) wird die durchgehend hohe Schichtqualität ersichtlich, die durch die hohen stabilen Depositionsraten von Ta₂O₅ und ZrO₂ auch für die äußeren der 770 Schichten noch gegeben ist (*unten rechts*).

5,0nm, sind durch die Deposition von insgesamt etwa $6,8\mu\text{m}$ 98,4% der Querschnittsfläche durch das Schichtpaket bedeckt. Somit kann der Einfluss des an der Strahleintrittsseite $2\mu\text{m}$ dicken Drahtes auf die Beugungseigenschaften der Linse, die ebenfalls die effizienzsteigernde gekippte Geometrie aufweist, als vernachlässigbar betrachtet werden. Mit einem mittleren Transferfaktor für das Ta₂O₅/ZrO₂-System von 4,1 (s. Kap.

4.1.4) entspricht die Materialablation für die $6,8\ \mu\text{m}$ Schichtdicke auf dem Draht der einer $27,9\ \mu\text{m}$ Planarstruktur. Dies verdeutlicht noch einmal die Bedeutung einer stabilen und hohen Depositionsrate beider Materialien, damit auch und insbesondere die entscheidenden dünnen äußeren Schichten mit der notwendigen Präzision abgeschieden werden können.

Eine umfassende Detailvermessung der Doppelschichtdicken mittels TEM wie in Abbildung 5.26 ist für derart große MZP nicht mehr möglich, da die Gesamtschichtdicke keine zuverlässige Vermessung im TEM über die gesamte Probenausdehnung in einer hinreichend hohen Qualität ermöglicht. Deswegen wurde die Charakterisierung auf die inneren und äußeren sowie der Gesamtschichtdicke beschränkt, die auf eine ähnlich gute Übereinstimmung wie in Abbildung 5.26 schließen lassen. Das oben vorgestellte Halterdesign konnte allerdings nicht genutzt werden, da unter der gegebenen FIB-Geometrie aufgrund des großen Durchmessers die Deposition von Pt-Verbindungsstellen zwischen MZP und einem planaren Halter nur mit einer unzureichenden Festigkeit realisierbar war. Deshalb wurden hierfür Cu-TEM-Grids wie in Abbildung 5.27 oben links gewählt, die durch die V-Form der Kante eine leichtere und robustere Anbringung ermöglichen. Dadurch sind zwar die Konzeption des Aufbaus und die Durchführung der Mikroskopieexperimente komplexer, was letzten Endes aber keine Einbußen in der Qualität der Abbildung mit sich bringt.

Insgesamt ist es somit gelungen, die herausragenden Eigenschaften von planaren $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -Schichten auf stark gekrümmte Oberflächen zu übertragen und eine exzellente Schichtqualität auf einem Draht selbst bei mehreren Mikrometer dicken Schichtpaketen durchgehend zu gewährleisten. Der vergrößerte MZP-Durchmesser, der nach Gleichung (2.21) einen hinreichend großen Fokusabstand zur Linse ermöglicht, und der gesteigerte Flächenanteil der Schichten, welcher eine Steigerung der Gesamteffizienz verspricht, ermöglichen nun den Zugang zur Nutzung der MZP für abbildende Experimente.

5.2.3 Mikroskopie mit harter Röntgenstrahlung

Wie in dem vorangegangenen Kapitel dargelegt, ist es unter der Verwendung von Ta_2O_5 und ZrO_2 nun möglich MZP so zu präparieren, dass sie den Anforderungen an Transmissionsoptiken für mikroskopische Abbildungen genügen können. In diesem Kapitel werden Ergebnisse der ersten Abbildungsexperimente präsentiert, die erneut an der *Beamline* P10 durchgeführt wurden. Dabei wurde sowohl die Methode der kohärenten Abbildung, bei der die Probe zwischen MZP und Detektor positioniert wird, als auch die eher klassischen Abbildung mit der Probe vor der MZP umgesetzt.

a) Kohärente Abbildung

Das Konzept der Vorfokussierung wurde auch in den Abbildungsexperimenten verfolgt, wobei sich der grundlegende Versuchsaufbau im Vergleich zu dem bisher beschriebenen (s. Kap. 4.1.6) lediglich dadurch unterscheidet, dass die Vorfokussierung der Röntgenstrahlung mit 18 keV durch 18 Be *Compound Refractive Lenses* (CRL, [19]) realisiert wurde. Mit diesen nur bei sehr hohen Photonenenergien wirksamen optischen Elementen [157] gelang es, eine gleichmäßigere Ausleuchtung der MZP zu erzielen. In den $3,6 \times 8,4 \mu\text{m}$ vorfokussierten Strahl wurde eine MZP positioniert, die aus einem $1,2 \mu\text{m}$ dicken Glasdraht bestand, auf dem über $1,02 \mu\text{m}$ 70 alternierende Schichten aus Ta_2O_5 und ZrO_2 mit Dicken zwischen 26,5 nm und 10,0 nm deponiert waren (s. Abb. 5.24). Die Fokusslänge lag mit $486 \mu\text{m}$ erstmals in einem für Mikroskopie nutzbaren Bereich, was einerseits auf die hohe Photonenenergie zurückzuführen ist und andererseits auch aus dem fast doppelt so großen Durchmesser der $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -MZP im Vergleich zu der W/ZrO_2 -MZP aus Kapitel 4.2 resultiert. Die resultierende Gesamteffizienz konnte für die +1. und -1. Ordnung auf jeweils ca. 2% abgeschätzt werden, sodass effektiv ein Photonenfluss von $1,2 \times 10^8$ Photonen/s im +1. Fokus für die Abbildung zur Verfügung standen. Unter Berücksichtigung der geometrischen Akzeptanz des Flusses und der Ausleuchtung von nur ca. 30% der MZP-Fläche durch die gegebene CRL-Vorfokussierung ergibt sich für die aktiven Zonen ein Beugungswirkungsgrad von 6,9%, was etwa einem Drittel der nach Gleichung (2.26) theoretisch möglichen Effizienz entspricht und eine Steigerung von fast 250% gegenüber der W/ZrO_2 -MZP darstellt. Die Fokusgröße konnte durch ein ähnliches Verfahren wie in Kapitel 4.1.6 auf $9,7 \text{ nm}$ abgeschätzt werden, was in guter Übereinstimmung mit Simulationen liegt (beides durchgeführt von Markus Osterhoff, Röntgenphysikalisches Institut, Universität Göttingen).

Bei dem Verfahren der kohärenten Abbildung (*coherent x-ray imaging*, CDI) wird die Probe hinter die fokussierende Optik positioniert, sodass das Wellenfeld, welches mit der Probe interagiert hat, unverfälscht aufgenommen werden kann [208]. Aus einer Phasenrekonstruktion [209] ist

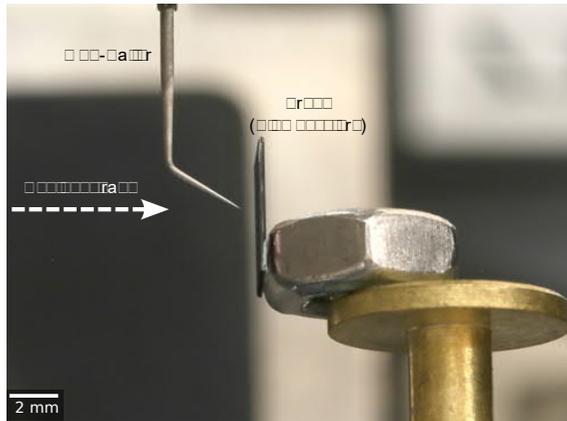


Abbildung 5.28: Das optimierte MZP-Halterdesign ermöglicht während der Abbildungsexperimente an der *Beamline* P10 eine einfache Positionierung der Probe in der Fokusebene. [Durchführung in enger Kooperation mit AG Prof. Tim Salditt. Foto: Markus Osterhoff]

es dann möglich einen quantitativen Kontrast zu errechnen, der Aufschluss über Elektronen- oder Massendichte in zwei oder drei Dimensionen gibt. [10, 210]. Üblicherweise wird dabei eine Lochblende unmittelbar hinter der Linse platziert, um eine Überlagerung der Signale verschiedener Fokusordnungen (Gl. 2.10) zu verhindern (*order-sorting aperture*, OSA). Bei Fokuslängen von weniger als 1 mm sind die Positionierung und die Justage einer OSA jedoch nahezu unmöglich, weshalb im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet wurde. Stattdessen wurde durch Markus Osterhoff ein Verfahren angewandt, das eine ausschließlich *Software* gestützte Auswertung von Detektorbildern mit Beiträgen aus mehreren Fokusordnungen ermöglicht.

Aufgrund des optimierten MZP-Halters (s. Abb. 5.24) war ein Positionieren der Probe in der Fokusebene der MZP ohne die Gefahr einer möglichen Kollision der beiden jeweiligen Halter miteinander gegeben, wie in Abb. 5.28 zu sehen. Als Teststruktur diente ein Siemensstern bestehend aus 500 nm dickem Au auf einer Si_3N_4 -Membran mit Minimalkenngrößen von 50 nm. In einem kontinuierlichen Rasterscan aus 161×161 Punkten über ein Sichtfeld von $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ wurden die entsprechenden Intensitätsverteilungen mit jeweils 10 ms Belichtungszeit auf dem Detektor (Pilatus 300K, DECTRIS) aufgenommen. Ein beispielhaftes Einzelbild aus dem Scan, das lediglich mit einer Nullstrahldivision korrigiert wurde, ist in Abbildung 5.29 links zu sehen. An der mit dem Pfeil markierten Position der Aufnahme ist dabei das Hologramm des Siemenssterns erkennbar, das aus der -1. Beugungsordnung der MZP resultiert. Über eine aufwändige Analyse der horizontalen Bewegung des Intensitätsschwerpunkts innerhalb des grün gekennzeichneten Bereiches im Beugungsbild, die durch Wechselwirkung

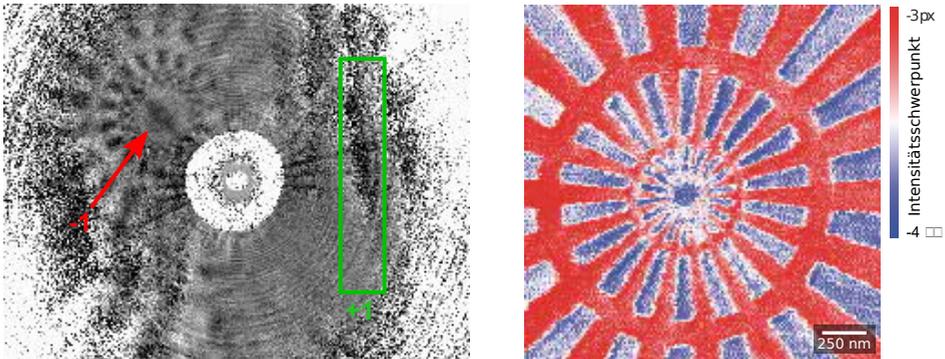


Abbildung 5.29: In dem Fernfeld (*links*) ist ein Hologramm des Siemenssterns erkennbar (Pfeil), das durch die -1. Beugungsordnung der MZP entsteht. Durch Auftragung der Horizontalbewegung des Intensitätsschwerpunktes innerhalb der grün gekennzeichneten Region, deren Signal auf die +1. Ordnung zurückgeführt werden kann, während des 2D-Scans kann die Struktur des Siemenssterns (*rechts*) rekonstruiert werden. [Datenbearbeitung und Analyse durch Markus Osterhoff]

der +1. Beugungsordnung mit den Probenkanten verursacht wird, gelang es Markus Osterhoff die in Abbildung 5.29 rechts dargestellte Rekonstruktion des Siemenssterns zu errechnen (für Details siehe [211]). Die 100 nm Strukturen sind dabei noch deutlich erkennbar, während die 50 nm Strukturen gerade nicht mehr aufgelöst werden konnten, was unter anderem auch auf die Schrittweite von 50 nm während des Scans zurückzuführen ist. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die leichte Verzerrung in der Rekonstruktion weniger auf Astigmatismus der MZP, sondern auf einen leichten Drift im Aufbau während der Messung zurückzuführen ist.

Mit diesem Experiment konnte somit erfolgreich demonstriert werden, dass mit Hilfe der hier präparierten MZP mit Röntgenenergien jenseits von 15 keV Abbildung möglich ist. Dass die erzielte Auflösung signifikant schlechter ist als die der Fokusgröße nach zu erwartende, kann nachweislich in erster Linie auf Drift und Vibrationen zwischen MZP und Probe am experimentellen Aufbau an der *Beamline* zurückgeführt werden.

b) Multilagenzonenplatten als Objektivlinse

Für den klassischen Mikroskopieaufbau, bei dem die MZP hinter die Probe positioniert wird und als Objektiv wirkt, wurde die in Abbildung 5.27 gezeigte Linse mit 15,6 μm Gesamtdurchmesser und 770 Zonen mit Schichtdicken zwischen 38,1 nm und 5,0 nm verwendet. Die Beugungseffizienz betrug bei einer Photonenenergie von 7,9 keV und KB-Spiegel als vorfokussierende Optik (analog zu Kap. 4.1.6) etwa 6% und war damit etwa 12 mal höher als bei der W/Si-MZP, die unter gleichen

Bedingungen zum Einsatz kam. Unter der Berücksichtigung, dass durch die Nutzung eines rechteckigen Vorfokus nur ca. 2/3 der Zonenstrukturen ausgeleuchtet werden konnte, lässt sich die tatsächliche Beugungseffizienz der Schichten sogar mit etwa 8,4% abschätzen. Die Fokusgröße wurde mittels des Drei-Ebenen-Phasenrekonstruktions-Algorithmus (s. Kap. 4.1.6) auf 5,1 nm x 5,3 nm bestimmt und liegt damit in dem nach Gleichung (2.22) zu erwartendem Bereich (die Berechnung erfolgte durch Markus Osterhoff).

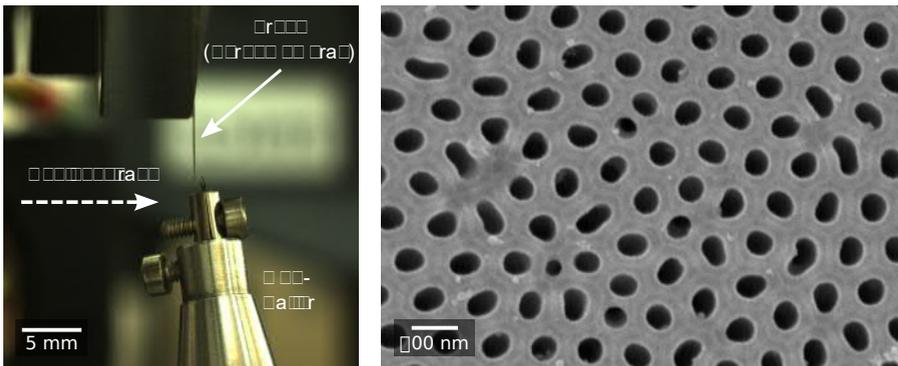


Abbildung 5.30: Links: Für die klassische Mikroskopieanordnung befindet sich die Probe vor der MZP, sodass diese als Objektiv wirkt. [Durchführung in enger Kooperation mit AG Prof. Tim Salditt. Foto: Markus Osterhoff] Rechts: Als Testobjekt diente eine 50 μm dicke Si-Membran, die mit 50 nm großen Löchern versehen war. [REM-Aufnahme: Mike Kanbach, Röntgenphysikalisches Institut, Universität Göttingen]

Als Testobjekt der Abbildungsexperimente diente in diesem Fall eine 50 μm dicke Si-Membran, die mit Poren von etwa 50 nm durchsetzt war (s. Abb. 5.30 rechts). Die Bildaufnahme erfolgte mit einem Pilatus-1M-Detektor (DECTRIS), der 5,5 m hinter der MZP positioniert war und somit eine effektive Pixelgröße von 17 nm aufwies, was der minimal noch auflösbaren Merkmalsgröße in der Probenebene entspricht. Wie in Abbildung 5.31 erkennbar, ist die Porenstruktur im Detektorbild deutlich sichtbar, sodass der eindeutige Nachweis einer direkten Abbildung mit Hilfe einer *compound optics* bestehend aus zwei KB-Spiegeln und einer MZP erbracht wurde. Unter Berücksichtigung der minimalen Kenngröße der verwendeten Probe und die im Verhältnis dazu relativ große effektive Pixelgröße, kann die Abbildung der 50 nm Strukturen nur als untere Abschätzung der möglichen Auflösung betrachtet werden. Zusätzlich erschwerte das Auftreten von Vibrationen und Drift im Experimentalaufbau an der *Beamline* komplementäre Vermessungsvarianten, sodass sich vor dem Hintergrund der Fokusgröße von nur 5 nm ein höheres Auflösungsvermögen der verwendeten MZP vermuten lässt.

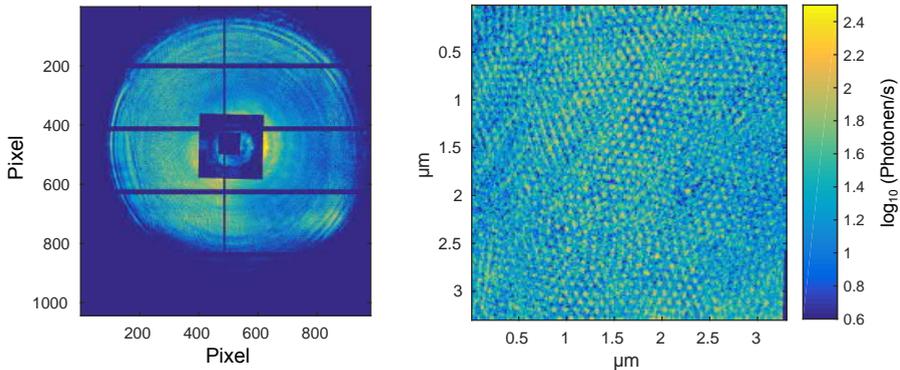


Abbildung 5.31: Detektorbild, auf dem die 50 nm großen Poren der Si-Membran (s. Abb. 5.30 rechts) direkt erkennbar sind. [Datenaufbereitung durch Jakob Soltau, Röntgenphysikalisches Institut, Universität Göttingen.]

Insgesamt konnten damit zum Abschluss dieser Arbeit Multilagenzonenplatten, die mit einer Kombination von PLD und FIB präpariert wurden, genutzt werden, um Abbildungsexperimente im Bereich harter Röntgenstrahlung von bis zu 18 keV erfolgreich durchzuführen. Aufgrund von Vibrationen und Drift zwischen der MZP und der Probe kann an dieser Stelle lediglich eine untere Abschätzung des Auflösungsvermögens der verwendeten MZP von mindestens 50 nm getroffen werden. Angesichts der nachgewiesenen hohen Schichtqualität auf den Drähten sind bei einer Optimierung des Aufbaus an der *Beamline* P10, mit der zum Zeitpunkt dieser Arbeit begonnen wurde, jedoch höhere Auflösungen von unter 10 nm zu erwarten, was die weltweit beste Auflösung für Abbildungen mit harter Röntgenstrahlung darstellen würde (s. Abb. 2.8). Da unter der Verwendung von Ta_2O_5 und ZrO_2 sogar Doppelschichtdicken von weniger als 2 nm erzielt werden konnten, ist sogar eine Absenkung der Auflösungsgrenze auf 1 nm prinzipiell denkbar. Für eine praktische Umsetzung gilt es jedoch zu beachten, dass die Anforderungen an die Stabilität des Experimentalaufbaus mit Vibrationen im sub-1-nm-Bereich extrem hoch sind. Weiterhin führen Wellenleitereffekte dazu, dass MZP mit *tilted*-Geometrie nur mit kleinen optischen Tiefen in diesen Bereich ultrahoher Auflösung vordringen könnten [41] und entsprechend für hohe Photonenergien unter anderem die Umsetzung von keilförmigen MZP zwingend erforderlich wird.

6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Präparation von Multilagenzonenplatten (MZP) für mikroskopische Untersuchungen mit harter Röntgenstrahlung auf der Nanometerskala. Für die Deposition qualitativ hochwertiger Schichten auf einem Draht als Trägersubstrat wurde dabei das Verfahren der gepulsten Laserdeposition (PLD) gewählt, bei dem von einer hohen Flexibilität in der Materialwahl und Glättungsmechanismen während der Beschichtung profitiert werden kann. Die fokussierte Ionenstrahltechnik (FIB) ermöglichte es im Anschluss, aus dem beschichteten Draht MZP in den gewünschten mikroskopischen Dimensionen beschädigungsfrei zu präparieren. Für die kontrollierte Deposition präziser Schichten auf stark gekrümmten Oberflächen erwies sich dabei ein tiefgreifendes Verständnis der grundlegenden Beschichtungsprozesse wie Targetveränderung, Einflüsse des Sputteryields, Grenzflächeneffekte und atomaren Strukturveränderungen als zwingend erforderlich.

Ausgehend von einer detaillierten Erörterung des Wirkungsprinzips von Fresnel'schen Zonenplatten (FZP) wurde zunächst aufgezeigt, dass insbesondere für die Mikroskopie mit Auflösungen im Bereich weniger Nanometer mit harter Röntgenstrahlung sehr dünne äußere Zonen und gleichzeitig große optische Tiefen erforderlich sind. Anhand eines Überblicks zu den Präparationsmethoden und FZP-Entwicklung wurde dargelegt, dass für konventionelle FZP fundamentale Limitierungen bestehen, die eine entsprechende Anwendung nachhaltig erschweren. Das Konzept der multilagenbasierten Transmissionsoptiken wurde als vielversprechende Alternative vorgestellt einschließlich der Schwierigkeiten, die Fokusgrößen unterhalb von 50 nm mit diesen Optiken bisher nicht erlaubten.

Im Rahmen einer Konzeptstudie unter Verwendung des Materialsystems W/Si konnten sowohl Vorteile als auch Herausforderungen deutlich demonstriert werden, die der Einsatz von PLD für die MZP-Präparation mit sich bringt. Die relative Entwicklung der Depositionsrate beider Elemente im Verlauf der Beschichtung konnte mittels *in-situ* Massenwägung detailliert analysiert und durch Superposition einer Exponential- mit einer Linearfunktion sehr genau nachvollzogen werden. Dies erlaubte eine verlässliche Verlaufsprognose und so die gezielte Deposition vorgegebener Schichtdicken für zukünftige Beschichtungen. Bei der Deposition von Si, die bei einer als optimal ermittelten Laserenergiedichte von $1,7\text{ J/cm}^2$ erfolgte, fiel die Rate bereits nach 20 000 Pulsen von $8,3\text{ nm}$ pro 1000 Pulse (nm/kP) auf 5 nm/kP ab. Diese starke Abnahme konnte in erster Linie auf die Ausbildung von zapfenartigen Strukturen auf der Targetoberfläche

zurückgeführt werden, die eine Ablenkung der Plasmakeule verursacht. Zudem gelang es trotz des sehr hohen Schmelzpunktes von W (3683 K), mit einer deutlich höheren Energiedichte von $3,3 \text{ J/cm}^2$, Schichten mit einer Maximalrate von $3,1 \text{ nm/kP}$ abzuscheiden. Durch die genaue Kenntnis der Ratenentwicklung konnten durch den Einsatz von Kompensationspulsen qualitativ hochwertige W/Si-Multischichten mit Grenzflächenrauigkeiten von $0,3 \text{ nm}$ bzw. $1,0 \text{ nm}$ erzeugt werden, wie unter anderem Untersuchungen mittels Röntgenreflektometrie (XRR) belegen.

Diese Analysen offenbarten weiterhin, dass ein Schichtdickendefizit von $1,5 \text{ nm}$ für Si in Erscheinung tritt, was auch durch *in-situ* Ratenmessungen bestätigt werden konnte. Dieses Defizit wird durch einen von Rückstreuung dominierten Sputteryield von bis zu 50% verursacht, der bei der Deposition von 100 eV Si-Ionen auf W auftritt, wie Monte-Carlo-basierte SDTrimSP-Simulationen belegen. Da der Eigensputteryield von Si bei der Deposition auf sich selbst mit nur ca. 10% abgeschätzt werden kann, ist das Auftreten eines verzögerten Wachstums an der W/Si-Grenzfläche und ein dadurch auftretendes Si-Schichtdickendefizit einsichtig. Der Prozess an Si/W-Grenzflächen ist dagegen durch den Wiederabtrag von Si durch einfallende W-Ionen dominiert und mit einem Maximalabtrag von 6% etwa eine Größenordnung geringer, sodass dieser eine eher ungeordnete Rolle spielt.

Um Schichten auf einem rotierenden Draht zu deponieren, muss mehr Targetmaterial ablatiert werden als dies für planare Schichten gleicher Dicke notwendig wäre, was aus rein geometrischen Gesichtspunkten gerade dem Faktor π entspricht. Es zeigte sich jedoch, dass durch einen steigenden Sputteryield mit zunehmendem Einfallswinkel dieser als Transferfaktor TF bezeichnete Wert deutlich größer ist und bei $6,7$ und $5,1$ für Si bzw. W liegt. Da eine hinreichend genaue Kalibrierung der absoluten Depositionsraten nur über XRR-Analyse an planaren Schichten erfolgen konnte, stellte die Bestimmung des TF einen weiteren wichtigen Schritt in der Vorbereitung der MZP-Präparationen dar.

Auf Grundlage dieser Kenntnisse war die Umsetzung einer MZP-Konzeptstudie mit einer Fokuslänge von $50 \mu\text{m}$ möglich, wofür auf einem ausgedünnten W-Draht gemäß dem Zonenplattenbildungsgesetz 54 W/Si-Schichten mit Schichtdicken zwischen $8,6$ und 5 nm und einer Gesamtschichtdicke von 340 nm deponiert wurden. Mittels FIB wurde aus dem beschichteten Draht eine MZP mit einer optischen Tiefe von 700 nm sowie eine elektronentransparente Lamelle präpariert. Die Analyse der Lamelle mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) belegte, dass selbst auf einem Draht mit nur $0,9 \mu\text{m}$ Durchmesser die PLD-typische kumulative Glättung auftritt und für ein Ausheilen von Unebenheiten mit zunehmender Materialdeposition sorgt. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die Schichten auf dem W-Draht in guter Übereinstimmung

mit den idealen Dicken lagen und insbesondere für die wichtigen äußeren Zonen Abweichungen von weniger als 0,5 nm auftraten.

An der *Beamline* P10 (PETRA III, DESY, Hamburg) konnte für diese MZP in Kombination mit vorfokussierenden Kirkpatrick-Baez-Spiegeln bei 7,9 keV Photonenenergie ein 2D-Fokus mit sub-5 nm Ausdehnung nachgewiesen werden, was als weltweit kleinster Röntgenfokus überhaupt betrachtet werden kann.

Unter anderem für den Zugang zur Fokussierung härterer Röntgenstrahlung war die Substitution von Si notwendig, da die Flächendichte von qualitätsmindernden Tröpfchen mit 400 nm^{-2} pro 10 nm deponierter Si-Schichtdicke einen limitierenden Faktor für größere optische Tiefen darstellt. Deshalb wurde Si durch ZrO_2 ersetzt, dessen Schichten als nahezu tröpfchenfrei (Tröpfchendichten unterhalb von 5 nm^{-2} pro 10 nm Schichtdicke) betrachtet werden können. Weiterhin ergibt sich für ZrO_2 eine für Oxide typische hohe Depositionsrate von 45 nm/kP und für W/ ZrO_2 -Multischichten konnten Bedingungen ohne Schichtdickendefizite gefunden werden. Durch den niedrigeren Sputteryield dieses Materialsystems reduzierten sich auch die *TF* auf 4,4 und 4,7 für W bzw. ZrO_2 , was eine schnellere Schichtdeposition auf Drahtoberflächen ermöglichte.

In einem nächsten Schritt wurde der polykristalline W-Draht aus dem ersten MZP-System durch eine glatte, gezogene Glasfaser mit einem Durchmesser von $2,9 \mu\text{m}$ ausgetauscht, sodass die effizienz mindernden Anfangsrauigkeiten auf der Drahtoberfläche praktisch eliminiert wurden. In der Folge konnte eine W/ ZrO_2 -MZP mit durchgehend glatter Schichtstruktur bestehend aus 62 Schichten zwischen 6,2 nm und 5,0 nm präpariert werden. Mit einer optischen Tiefe von $1,2 \mu\text{m}$ konnte diese MZP nun bei einer erhöhten Photonenenergie von 13,8 keV an der *Beamline* P10 bei gleichem Aufbau eingesetzt werden, was erneut zu einem etwa 5 nm großen Fokus führte. Neben der 30 % höheren Gesamtbeugungseffizienz (0,7 %) gegenüber der W/Si-MZP stellt die hierbei erreichte Fokusbauweite von $200 \mu\text{m}$ einen wichtigen Schritt auf dem Weg zu einer mikroskopischen Anwendung der MZP dar.

Für eine praktikable Nutzung dieser extrem kleinen Foki für abbildende Experimente ist jedoch ein Arbeitsabstand von zumindest ca. $500 \mu\text{m}$ erforderlich. Dazu muss für eine unverändert große numerische Apertur der MZP-Durchmesser wenigstens verdreifacht werden, was zur Wahrung bzw. Vergrößerung der Beugungseffizienz wiederum die Deposition von dickeren Multischichten notwendig machte. Diese Forderung konnte aufgrund der niedrigen Depositionsrate von 3,1 nm/kP mit W nicht realisiert werden, sodass dieses mit Ta_2O_5 substituiert wurde, für das bei $2,6 \text{ J/cm}^2$ eine hohe und außergewöhnlich stabile Depositionsrate (40 nm/kP) erzielt werden konnte.

Für die laserdeponierten Schichten wurde indes ein Sauerstoffdefizit gegenüber dem Targetmaterial festgestellt, sodass sich die Schichtstöchiometrie auf Ta_2O_3 änderte, wie mittels hochauflösender Rutherford-Rückstreuung Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Detaillierte Röntgenanalysen zeigten durch Auswertung von Paarverteilungsfunktionen (PDF), dass der mittlere Ta-Abstand mit $3,1 \text{ \AA}$ in den amorphen PLD-Schichten $0,6 \text{ \AA}$ kleiner ist als für Ta_2O_5 zu erwarten wäre, was im Einklang mit der Messung einer 60% höheren Dichte der Schichten ($12,2 \text{ g/cm}^3$) gegenüber dem Ausgangsmaterial steht. Weiterführend konnte gezeigt werden, dass die Auslagerung der Schichten bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft ein Wiederbeladen der Schichten mit Sauerstoff ermöglicht, was nachweislich über einen diffusionsgetriebenen Prozess stattfindet ($D \approx 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Die Reduktion der Teilchenenergien durch Beschichtungen unter verschiedenen Ar-Atmosphären sowie SDTrimSP-Simulationen ließen den Schluss zu, dass das Defizit durch einen ungleichen Sputteryield von Ta und Sauerstoff hervorgerufen wird, wobei Wiederabtrag und Rückstreuung von Sauerstoff zu etwa gleichen Teilen mit knapp jeweils 20% zum Defizit beitragen. Simulationen sowie Experimente mit verkippten Substraten zeigen zudem übereinstimmend, dass mit Erhöhung des Einfallswinkels eine Verstärkung dieses Effektes einhergeht. Die mittlere Stöchiometrie, die sich bei der Beschichtung eines rotierenden Drahts ergibt, bei der simultan alle Winkel zwischen 0° und 90° auftreten, ließ sich mittels Simulationen auf etwa Ta_2O_1 abschätzen.

Nach der umfassenden Charakterisierung von Ta_2O_5 wurden die Schichtwachstumseigenschaften des $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -Systems untersucht. Dabei konnten qualitativ hochwertige Schichtpakete mit scharfen Grenzflächen präpariert werden, bei denen weder ein qualitätsminderndes Tröpfchenvorkommen noch ein Schichtdickendefizit wie z. B. bei W/Si zu verzeichnen war. Bei der Herstellung ultradünner Multischichten konnten mittels XRR sogar Doppelschichtdicken von weniger als 2 nm nachgewiesen werden, sodass unter Verwendung dieses Materialsystems sogar prinzipiell multilagenbasierte Transmissionsoptiken mit entsprechenden äußeren Zonenbreiten realisiert werden könnten.

Auf Grundlage der genauen Kenntnisse bezüglich der Schichtzusammensetzung war es anschließend möglich, durch die gezielte Wahl der optischen Tiefe hinreichend effiziente $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ -MZP für harte Röntgenstrahlung zu präparieren. Die außergewöhnlich stabilen und hohen Depositionsraten beider Oxide erlaubten zudem selbst bei fast dreimal größeren Gesamtschichtdicken als bei den vorangegangenen MZP eine durchgehend präzise Schichtdeposition. Für eine MZP mit einem Schichtpaket von insgesamt $1,02 \text{ }\mu\text{m}$ und Schichtdicken zwischen $26,5 \text{ nm}$ und 10 nm konnte durch TEM-Analyse nachgewiesen werden, dass der kumulative Fehler im Vergleich

zu den idealen Schichtdicken auf dem Draht mit maximal 2,9 nm kleiner war als 1/3 der äußeren Zonenbreite und somit ein hochwertiger Fokus zu erwarten war. Durch den erhöhten Multilagenanteil von 83 % an der MZP-Querschnittsfläche und eine optische Tiefe von 8 μm sowie durch die Umsetzung einer effizienzsteigernden *tilted* Geometrie konnte der Beugungswirkungsgrad mit dieser MZP bei 18 keV auf 6,9 % gesteigert werden. Mit diesem großen Effizienzwert und einer Fokusslänge von 486 μm gelang es, die MZP in Kombination mit vorfokussierenden, refraktiven Verbundlinsen (CRL) an der *Beamline* P10 für abbildende Experimente einzusetzen, aus denen die Rekonstruktion eines Siemenssterns mit 100 nm-Merkmalen hervorging.

Das enorme Potenzial des Ta₂O₅/ZrO₂-Materialsystems wurde abschließend mit der Deposition von 770 Schichten zwischen 38,1 nm und 5,0 nm Schichtdicken (6,8 μm Gesamtschichtdicke) auf einem Draht demonstriert. Mit Hilfe einer daraus präparierten MZP mit 5,6 μm optischer Tiefe konnte sogar für 7,9 keV ein Arbeitsabstand von 500 μm erzielt werden. Bei einer Beugungseffizienz von 8,4 % gelang unter Verwendung dieser MZP die Direktabbildung von etwa 50 nm großen Poren einer Si-Membran an der *Beamline* P10. Ausgehend von der MZP-Fokusgröße, die trotz der hohen Schichtanzahl erneut auf etwa 5 nm bestimmt wurde, lässt sich sogar eine höhere Auflösung vermuten. Diese konnte jedoch aufgrund der verwendeten Probe sowie dem für diese Zwecke zu instabilen experimentellen Aufbau der *Beamline* nicht nachgewiesen werden, sodass 50 nm als untere Abschätzung der Auflösung gesehen werden können. Mit dem Einsatz eines für die Mikroskopie im Nanometerbereich optimierten Aufbaus, dessen Realisierung mit Abschluss dieser Arbeit begonnen wurde, ist folglich eine weitere deutliche Verbesserung dieser vielversprechenden Fokussiermethode zu erwarten.

Insgesamt ist es mit dieser Arbeit gelungen, durch die detaillierte Studie und Optimierung der Depositionsprozesse Multilagenzonenplatten zu präparieren, die als Teil einer Mehrkomponentenoptik mikroskopische Untersuchungen unter Verwendung harter Röntgenstrahlung erlauben. Mit Fokusgrößen von nur 5 nm bei guter Beugungseffizienz besitzen diese das Potenzial, prinzipiell sogar Auflösungen von deutlich unter 10 nm zu erzielen und so unter der Voraussetzung extrem stabiler experimenteller Aufbauten und hochauflösender Detektoren die Forschung auf dem Gebiet der Röntgenmikroskopie weiter voranzutreiben.

Literaturverzeichnis

- [1] ABBE E.: *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*. Archiv für mikroskopische Anatomie 9 (1873), S. 456
- [2] RÖNTGEN W. C.: *Ueber eine neue Art von Strahlen*. Annalen der Physik 300 (1898), S. 1
- [3] SCHMAHL G.: Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. 3: Optik: Röntgenphysik. 10. Berlin - New York : Walter de Gruyter 2004
- [4] HELL S. W., WICHMANN J.: *Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy*. Optics Letters 19 (1994), S. 780
- [5] AQUINO D., SCHONLE A., GEISLER C., v. MIDDENDORFF C., WURM C. A., OKAMURA Y., LANG T., HELL S. W., EGNER A.: *Two-color nanoscopy of three-dimensional volumes by 4pi detection of stochastically switched fluorophores*. Nature Methods 8 (2011), S. 353
- [6] CHANG S., KWON N., WEON B. M., KIM J., RHEE C. K., CHOI H. S., KOHMURA Y., YAMAMOTO M., ISHIKAWA T., JE J. H.: *Tracking X-ray microscopy for alveolar dynamics in live intact mice*. Scientific Reports 3 (2013), S. 1304
- [7] SAYRE D., KIRZ J., FEDER R., KIM D. M., SPILLER E.: *Potential operating region for ultrasoft X-ray microscopy of biological materials*. Science 196 (1977), S. 1339
- [8] SCHNEIDER G., GUTTMANN P., HEIM S., REHBEIN S., MUELLER F., NAGASHIMA K., HEYMANN J., MÜLLER W., McNALLY J.: *Three-dimensional cellular ultrastructure resolved by X-ray microscopy*. Nature Methods 7 (2010), S. 985
- [9] CHIAPPI M., CONESA J. J., PEREIRO E., SORZANO C. O., RODRÍGUEZ M. J., HENZLER K., SCHNEIDER G., CHICHÓN F., CARRASCOSA J. L.: *Cryo-soft X-ray tomography as a quantitative three-dimensional tool to model nanoparticle:cell interaction*. Journal of Nanobiotechnology 14 (2016), S. 1
- [10] BARTELS M., PRIEBE M., WILKE R. N., KRÜGER S. P., GIEWEKEMEYER K., KALBFLEISCH S., OLENDROWITZ C., SPRUNG M., SALDITT T.: *Low-dose three-dimensional hard x-ray imaging of bacterial cells*. Optical Nanoscopy 1 (2012), S. 1
- [11] WU H. R., CHEN S. T., CHU Y. S., CONLEY R., BOUET N., CHIEN C. C., CHEN H. H., LIN C. H., TUNG H. T., CHEN Y. S., MARGARITONDO G., JE J. H., HWU Y.: *Nanoresolution radiology of neurons*. Journal of Physics D: Applied Physics 45 (2012), S. 242001
- [12] EBNER M., MARONE F., STAMPANONI M., WOOD V.: *Visualization and quantification of electrochemical and mechanical degradation in Li ion batteries*. Science 342 (2013), S. 716
- [13] BROWN G. E., STURCHIO N. C.: *An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 49 (2002), S. 1

- [14] ALBERTIN F., ASTOLFO A., STAMPANONI M., PECCENINI E., HWU Y., KAPLAN F., MARGARITONDO G.: *Ancient administrative handwritten documents: X-ray analysis and imaging*. Journal of Synchrotron Radiation 22 (2015), S. 446
- [15] SAKDINAWAT Anne, ATTWOOD D.: *Nanoscale X-ray imaging*. Nature Photonics 4 (2010), S. 840
- [16] KIRKPATRICK P., BAEZ A. V.: *Formation of optical images by X-rays*. Journal of the Optical Society of America 38 (1948), S. 766
- [17] YAMAUCHI K., MIMURA H., KIMURA T., YUMOTO H., HANDA S., MATSUYAMA S., ARIMA K., SANO Y., YAMAMURA K., INAGAKI K., NAKAMORI H., KIM J., TAMASAKU K., NISHINO Y., YABASHI M., ISHIKAWA T.: *Single-nanometer focusing of hard X-rays by Kirkpatrick–Baez mirrors*. Journal of Physics: Condensed Matter 23 (2011), S. 394206
- [18] GOTO T., NAKAMORI H., KIMURA T., SANO Y., KOHMURA Y., TAMASAKU K., YABASHI M., ISHIKAWA T., YAMAUCHI K., MATSUYAMA S.: *Hard X-ray nanofocusing using adaptive focusing optics based on piezoelectric deformable mirrors*. Review of Scientific Instruments 86 (2015), S. 043102
- [19] SNIGIREV A., KOHN V., SNIGIREVA I., LENGELER B.: *A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays*. Nature 384 (1996), S. 49
- [20] SCHROER C., KURAPOVA O., PATOMMEL J., BOYE P., FELDKAMP J., LENGELER B., BURGHAMMER M., RIEKEL C., VINCZE L., VAN DER HART A., KÜCHLER M.: *Hard X-ray nanoprobe based on refractive X-ray lenses*. Applied Physics Letters 87 (2005), S. 124103
- [21] FENG Y. P., SINHA S. K., DECKMAN H. W., HASTINGS J. B., SIDONS D. P.: *X-ray flux enhancement in thin-film waveguides using resonant beam couplers*. Physical Review Letters 71 (1993), S. 537
- [22] KRÜGER S. P., NEUBAUER H., BARTELS M., KALBFLEISCH S., GIEWEKEMEYER K., WILBRANDT P. J., SPRUNG M., SALDITT T.: *Sub-10nm beam confinement by X-ray waveguides: design, fabrication and characterization of optical properties*. Journal of Synchrotron Radiation 19 (2012), S. 227
- [23] NIEMANN B., RUDOLPH D., SCHMAHL G.: *Soft X-ray imaging zone plates with large zone numbers for microscopic and spectroscopic applications*. Optics Communications 12 (1974), S. 160
- [24] RARBACK H., SHU D., FENG S. C., ADE H., KIRZ J., McNULTY I., KERN D. P., CHANG T. H., VLADIMIRSKY Y., ISKANDER N., ATTWOOD D., McQUAID K., ROTHMAN S.: *Scanning x-ray microscope with 75-nm resolution*. Review of Scientific Instruments 59 (1988), S. 52
- [25] SCHMAHL G.: *X-ray microscopy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 208 (1983), S. 361
- [26] ATTWOOD D.: *Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications*. Cambridge University Press 1999
- [27] KIRZ J.: *Phase zone plates for x rays and the extreme UV*. Journal of the Optical Society of America 64 (1974), S. 301

-
- [28] JEFIMOV K., VILA-COMAMALA J., PILVI T., RAABE J., RITALA M., DAVID C.: *Zone-doubling technique to produce ultrahigh-resolution X-ray optics*. Physical Review Letters 99 (2007), S. 264801
- [29] CHANG C., SAKDINAWAT A.: *Ultra-high aspect ratio high-resolution nanofabrication for hard X-ray diffractive optics*. Nature Communications 5 (2014), S. 4243
- [30] RUDOLPH D., NIEMANN B., SCHMAHL G.: *Status of the sputtered sliced zone plates for X-ray microscopy*. SPIE Conference Proceedings 0316 (1982), S. 103
- [31] KAMIJO N., SUZUKI Y., TAKANO H., TAMURA S., YASUMOTO M., TAKEUCHI A., AWAJI M.: *Microbeam of 100 keV X-ray with a sputtered-sliced Fresnel zone plate*. Review of Scientific Instruments 74 (2003), S. 5101
- [32] KAMIJO N., SUZUKI Y., AWAJI M., TAKEUCHI A., TAKANO H., NINOMIYA T., TAMURA S., YASUMOTO M.: *Hard X-ray microbeam experiments with a sputtered-sliced Fresnel zone plate and its applications*. Journal of Synchrotron Radiation 9 (2002), S. 182
- [33] LIESE T., RADISCH V., KREBS H. U.: *Fabrication of multilayer Laue lenses by a combination of pulsed laser deposition and focused ion beam*. Review of Scientific Instruments 81 (2010), S. 073710
- [34] LIESE T.: *Multilagenbasierte Transmissionsoptiken für die Röntgenmikroskopie*. Dissertation, Georg-August Universität Göttingen (2012)
- [35] RUHLANDT A., LIESE T., RADISCH V., KRÜGER S. P., OSTERHOFF M., GIEWEKEMEYER K., KREBS H. U., SALDITT T.: *A combined Kirkpatrick-Baez mirror and multilayer lens for sub-10 nm x-ray focusing*. AIP Advances 2 (2012)
- [36] COMPTON A. H., ALLISON S. K.: *X-rays in theory and experiment*. New York : Van Nostrand 1935
- [37] HENKE B. L., GULLIKSON E. M., DAVIS J. C.: *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50-30,000$ eV, $Z=1-92$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables 54 (1993), S. 181
- [38] SORET J.: *Über die durch Kreisgitter erzeugten Diffraktionsphänomene*. Annalen der Physik 232 (1875), S. 99
- [39] LORD RAYLEIGH J. W.: XXXI. *Investigations in optics, with special reference to the spectroscope*. Philosophical Magazine Series 5 8 (1879), S. 261
- [40] BOIVIN A.: *On the theory of diffraction by concentric arrays of ring-shaped apertures*. Journal of the Optical Society of America 42 (1952), S. 60
- [41] YAN H., MASER J., MACRANDER A., SHEN Q., VOGT S., STEPHENSON G. B., KANG H. V.: *Takagi-Taupin description of x-ray dynamical diffraction from diffractive optics with large numerical aperture*. Physical Review B 76 (2007), S. 115438
- [42] DI FABRIZIO E., ROMANATO F., GENTILI M., CABRINI S., KAULICH B., SUSINI J., BARRETT R.: *High-efficiency multilevel zone plates for keV X-rays*. Nature 401 (1999), S. 895
- [43] JAHNS J., WALKER S.: *Two-dimensional array of diffractive microlenses fabricated by thin film deposition*. Applied Optics 29 (1990), S. 931

- [44] MASER J., SCHMAHL G.: *Coupled wave description of the diffraction by zone plates with high aspect ratios*. Optics Communications 89 (1992), S. 355
- [45] SCHROER C.: *Focusing hard X-rays to nanometer dimensions using Fresnel zone plates*. Physical Review B 74 (2006), S. 033405
- [46] GORELICK S., VILA-COMAMALA J., GUZENKO V. A., BARRETT R., SALOMÉ M., DAVID C.: *High-efficiency Fresnel zone plates for hard X-rays by 100 keV e-beam lithography and electroplating*. Journal of Synchrotron Radiation 18 (2011), S. 442
- [47] ANDERSON E.H., BOEGLI V., MURAY Lawrence P.: *Electron beam lithography digital pattern generator and electronics for generalized curvilinear structures*. Journal of Vacuum Science & Technology B 13 (1995), S. 2529
- [48] ANDERSON E. H., KERN D.: *Nanofabrication of zone plates for X-ray microscopy*. In: MICHETTE A. G. (Hrsg.), MORRISON G. R. (Hrsg.), BUCKLEY C. J. (Hrsg.): X-Ray Microscopy III Bd. 67. Springer Berlin Heidelberg 1992 S. 75–78
- [49] SCHNEIDER G., SCHLIEBE T., ASCHOFF H.: *Cross-linked polymers for nanofabrication of high-resolution zone plates in nickel and germanium*. Journal of Vacuum Science & Technology B 13 (1995), S. 2809
- [50] LINDBLOM M., HERTZ H. M., HOLMBERG A.: *SU-8 plating mold for high-aspect-ratio nickel zone plates*. Microelectronic Engineering 84 (2007), S. 1136
- [51] SCHMAHL G., RUDOLPH D., GUTTMANN P., CHRIST O.: *Zone plates for X-ray microscopy*. In: X-Ray Microscopy Bd. 43. Springer Berlin Heidelberg 1984 S. 63
- [52] SHAVER D., FLANDERS D., CEGLIO N., SMITH H.: *X-ray zone plates fabricated using electron-beam and X-ray lithography*. Journal of Vacuum Science & Technology 16 (1979), S. 1626
- [53] LINDBLOM M., REINSBACH J., VON HOFSTEN O., BERTILSON M., HERTZ H. M., HOLMBERG A.: *High-aspect-ratio germanium zone plates fabricated by reactive ion etching in chlorine*. Journal of Vacuum Science & Technology B 27 (2009), S. L1
- [54] VILA-COMAMALA J., JEFIMOV K., PILVI T., RITALA M., SARKAR S. S., SOLAK H. H., GUZENKO V. A., STAMPANONI M., MARONE F., RAABE J., TZVETKOV G., FINK R. H., GROLIMUND D., BORCA C. N., KAULICH B., DAVID C.: *Advanced X-ray diffractive optics*. Journal of Physics: Conference Series 186 (2009), S. 012078
- [55] MASER J., LAI B., YUN W., SHASTRI S. D., CAI Z., RODRIGUES W., XU S., TRACKHTENBERG E.: *Near-field stacking of zone plates for hard X-ray range*. SPIE Conference Proceedings 4783 (2002), S. 74
- [56] MICHETTE A.: *Optical systems for X-rays*. Plenum, New York (1986)
- [57] WERNER S., REHBEIN S., GUTTMANN P., SCHNEIDER G.: *Three-dimensional structured on-chip stacked zone plates for nanoscale X-ray imaging with high efficiency*. Nano Research 7 (2015), S. 528
- [58] MOHACSI I., VARTIAINEN I., GUIZAR-SICAIROS M., KARVINEN P., GUZENKO V., MÜLLER E., FÄRM E., RITALA M., KEWISH C., SOMOGYI A., DAVID C.: *High resolution double-sided diffractive optics for hard X-ray microscopy*. Optics Express 23 (2015), S. 776

-
- [59] MOHACSI I., VARTIAINEN I., GUIZAR-SICAIROS M., KARVINEN P., GUZENKO V., MÜLLER E., KEWISH C., SOMOGYI A., DAVID C.: *Fabrication and characterization of high-efficiency double-sided blazed x-ray optics*. Optics Letters 41 (2016), S. 281
- [60] VILA-COMAMALA J., JEFIMOV K., RAABE J., PILVI T., FINK R., SENONER M., MAASSDORF A., RITALA M., DAVID C.: *Advanced thin film technology for ultrahigh resolution X-ray microscopy*. Ultramicroscopy 109 (2009), S. 1360
- [61] VILA-COMAMALA J., PAN Y., LOMBARDO J., HARRIS W., CHIU W. K., DAVID C., WANG Y.: *Zone-doubled Fresnel zone plates for high-resolution hard X-ray full-field transmission microscopy*. Journal of Synchrotron Radiation 19 (2012), S. 705
- [62] REHBEIN S., LYON A., LEUNG R., FESER M., SCHNEIDER G.: *Near field stacking of zone plates for reduction of their effective zone period*. Optics Express 23 (2015), S. 11063
- [63] ILINSKI P. P., LAI B. P., BASSOM N. J., DONALD J., ATHAS G. J.: *X-ray zone plate fabrication using a focused ion beam*. SPIE Conference Proceedings 4145 (2001), S. 311
- [64] KESKINBORA K., GRÉVENT C., EIGENTHALER U., WEIGAND M., SCHÜTZ G.: *Rapid prototyping of Fresnel zone plates via direct Ga⁺ ion beam lithography for high-resolution X-ray imaging*. ACS Nano 7 (2013), S. 9788
- [65] KESKINBORA K., GRÉVENT C., HIRSCHER M., WEIGAND M., SCHÜTZ G.: *Single-step 3D nanofabrication of kinoform optics via gray-scale focused ion beam lithography for efficient X-ray focusing*. Advanced Optical Materials 3 (2015), S. 792
- [66] SIMPSON M. J., MICHETTE A. G.: *The effects of manufacturing inaccuracies on the imaging properties of Fresnel zone plates*. Optica Acta: International Journal of Optics 30 (1983), S. 1455
- [67] WELFORD W. T.: *Aberrations of the symmetrical optical system*. Bd. 1. London : Academic Press 1974
- [68] VLADIMIRSKY Y., KOOPS H.: *Moiré method and zone plate pattern inaccuracies*. Journal of Vacuum Science & Technology B 6 (1988), S. 2142
- [69] CHAO W., FISCHER P., TYLISZCZAK T., REKAWA S., ANDERSON E., NAULLEAU P.: *Real space soft x-ray imaging at 10 nm spatial resolution*. Optics Express 20 (2012), S. 9777
- [70] SAITOH K., INAGAWA K., KOHRA K., HAYASHI C., IIDA A., KATO N.: *Characterization of sliced multilayer zone plates for hard x rays*. Review of Scientific Instruments 60 (1989), S. 1519
- [71] TAMURA S., YASUMOTO M., KAMIJO N., SUZUKI Y., AWAJI M., TAKEUCHI A., TAKANO H., HANDA K.: *Development of a multilayer Fresnel zone plate for high-energy synchrotron radiation X-rays by DC sputtering deposition*. Journal of Synchrotron Radiation 9 (2002), S. 154
- [72] YUN W. B., VICCARO P. J., LAI B., CHRZAS J.: *Coherent hard x-ray focusing optics and applications*. Review of Scientific Instruments 63 (1992), S. 582
- [73] *Centre for X-Ray Optics (CXRO)*. Lawrence Berkeley National Laboratory

- [74] KANG H. C., MASER J., STEPHENSON G. B., LIU C., CONLEY R., MACRANDER A. T., VOGT S.: *Nanometer linear focusing of hard X-rays by a multilayer Laue lens*. Physical Review Letters 96 (2006), S. 127401
- [75] MASER J., STEPHENSON G., VOGT S., YUN W., MACRANDER A., KANG H., LIU C., CONLEY R.: *Multilayer Laue lenses as high-resolution X-ray optics*. In: Optical Science and Technology, the SPIE 49th Annual Meeting International Society for Optics and Photonics 2004 S. 185
- [76] TAKAGI S.: *Dynamical theory of diffraction applicable to crystals with any kind of small distortion*. Acta Crystallographica 15 (1962), S. 1311
- [77] TAUPIN D.: *Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés*. Bulletin De La Societe Francaise Mineralogie Et De Cristallographie 87 (1964), S. 469
- [78] PFEIFFER F., DAVID C., VAN DER VEEN J. F., BERGEMANN C.: *Nanometer focusing properties of Fresnel zone plates described by dynamical diffraction theory*. Physical Review B 73 (2006), S. 245331
- [79] YAN H., ROSE V., SHU D., LIMA E., KANG H. C., CONLEY R., LIU C., JAHEDI N., MACRANDER A., STEPHENSON G. B., HOLT M., CHU Y. S., LU M., MASER J.: *Two dimensional hard X-ray nanofocusing with crossed multilayer Laue lenses*. Optics Express 19 (2011), S. 15069
- [80] CONLEY R., LIU C., QIAN J., KEWISH C. M., MACRANDER A. T., YAN H., KANG H. C., MASER J., STEPHENSON G. B.: *Wedged multilayer Laue lens*. Review of Scientific Instruments 79 (2008), S. 053104
- [81] HUANG X., CONLEY R., BOUET N., ZHOU J., MACRANDER A., MASER J., YAN H., NAZARETSKI E., LAUER K., HARDER R., ROBINSON I. K., KALBFLEISCH S., CHU Y. S.: *Achieving hard X-ray nanofocusing using a wedged multilayer Laue lens*. Optics Express 23 (2015), S. 12496
- [82] PRASCIOLU M., LEONTOWICH A. F., KRZYWINSKI J., ANDREJCZUK A., CHAPMAN H. N., BAJT S.: *Fabrication of wedged multilayer Laue lenses*. Optical Materials Express 5 (2015), S. 748
- [83] NIESE S., KRÜGER P., KUBEC A., LAAS R., GAWLITZA P., MELZER K., BRAUN S., ZSCHECH E.: *Fabrication of customizable wedged multilayer Laue lenses by adding a stress layer*. Thin Solid Films 571 (2014), S. 321
- [84] KOYAMA T., TSUJI T., TAKANO H., KAGOSHIMA Y., ICHIMARU S., OHCHI T., TAKENAKA H.: *Development of multilayer Laue lenses; (2) circular type*. AIP Conference Proceedings 1365 (2011), S. 100
- [85] SIMPSON M. J., MICHETTE A. G.: *Imaging properties of modified Fresnel zone plates*. Optica Acta: International Journal of Optics 31 (1984), S. 403
- [86] PRATSCH C., REHBEIN S., WERNER S., SCHNEIDER G.: *Influence of random zone positioning errors on the resolving power of Fresnel zone plates*. Optics Express 22 (2014), S. 30482
- [87] YAN H.: *X-ray dynamical diffraction from multilayer Laue lenses with rough interfaces*. Physical Review B 79 (2009), S. 165410

- [88] SCHNEIDER G.: *Influence of roughness and interdiffusion in zone plate structures on the diffraction efficiency described by coupled wave theory*. Applied Physics Letters 73 (1998), S. 599
- [89] SUZUKI Y., TAKEUCHI A., TAKENAKA H., OKADA I.: *Fabrication and performance test of Fresnel zone plate with 35 nm outermost zone width in hard X-ray region*. X-Ray Optics and Instrumentation 2010 (2010), S. 824387
- [90] CHEN T. Y., CHEN Y. T., WANG C. L., KEMPSON I. M., LEE W. K., CHU Y. S., HWU Y., MARGARITONDO G.: *Full-field microimaging with 8 keV X-rays achieves a spatial resolutions better than 20 nm*. Optics Express 19 (2011), S. 19919
- [91] UHLÉN F., LINDQVIST S., NILSSON D., REINSPACH J., VOGT U., HERTZ H., HOLMBERG A., BARRETT R.: *New diamond nanofabrication process for hard x-ray zone plates*. Journal of Vacuum Science Technology B 29 (2011), S. 06FG03
- [92] SUZUKI Y., TAKEUCHI A., TAKANO H., TAKENAKA H.: *Performance test of Fresnel zone plate with 50 nm outermost zone width in hard X-ray region*. Japanese Journal of Applied Physics 44 (2005), S. 1994
- [93] UHLÉN F., NILSSON D., RAHOMÄKI J., BELOVA L., SCHROER C. G., SEIBOTH F., HOLMBERG A., HERTZ H. M., VOGT U.: *Nanofabrication of tungsten zone plates with integrated platinum central stop for hard X-ray applications*. Microelectronic Engineering 116 (2014), S. 40
- [94] KANG H. C., YAN H., WINARSKI R. P., HOLT M., MASER J., LIU C., CONLEY R., VOGT S., MACRANDER A. T., STEPHENSON G. B.: *Focusing of hard X-rays to 16 nanometers with a multilayer Laue lens*. Applied Physics Letters 92 (2008), S. 221114
- [95] HUANG X., YAN H., NAZARETSKI E., CONLEY R., BOUET N., ZHOU J., LAUER K., LI L., EOM D., LEGNINI D., HARDER R., ROBINSON I. K., CHU Y. S.: *11 nm hard X-ray focus from a large-aperture multilayer Laue lens*. Scientific Reports 3 (2013), S. 3562
- [96] KOYAMA T., TAKENAKA H., ICHIMARU S., OHCHI T., TSUJI T., TAKANO H., KAGOSHIMA Y.: *Development of multilayer Laue lenses; (1) linear type*. AIP Conference Proceedings 1365 (2011), S. 24
- [97] AWAJI M., SUZUKI Y., TAKEUCHI A., TAKANO H., KAMIJO N., TAMURA S., YASUMOTO M.: *X-ray imaging microscopy at 25 keV with Fresnel zone plate optics*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 467–468, Part 2 (2001), S. 845
- [98] KOYAMA T., TAKANO H., KONISHI S., TSUJI T., TAKENAKA H., ICHIMARU S., OHCHI T., KAGOSHIMA Y.: *Circular multilayer zone plate for high-energy x-ray nano-imaging*. Review of Scientific Instruments 83 (2012), S. 013705
- [99] KAMIJO N., TAMURA S., SUZUKI Y., HANDA K., TAKEUCHI A., YAMAMOTO S., ANDO M., OHSUMI K., KIHARA H.: *Fabrication of a hard x-ray sputtered-sliced Fresnel phase zone plate*. Review of Scientific Instruments 68 (1997), S. 14
- [100] MAYER M., KESKINBORA K., GRÉVENT C., SZEGHALMI A., KNEZ M., WEIGAND M., SNIGIREV A., SNIGIREVA I., SCHÜTZ G.: *Efficient focusing of 8keV X-rays with multilayer Fresnel zone plates fabricated by atomic layer deposition and focused ion beam milling*. Journal of Synchrotron Radiation 20 (2013), S. 433

- [101] TAMURA S., MURAI K., KAMIJO N., YOSHIDA K., KIHARA H., SUZUKI Y.: *Focusing efficiency of a multilayer Fresnel zone plate for hard X-ray fabricated by {DC} sputtering deposition*. Vacuum 59 (2000), S. 553
- [102] TAMURA S., YASUMOTO M., KAMIJO N., AWAJI M., TAKEUCHI A., UESUGI K., TERADA Y., SUZUKI Y., TAKANO H.: *Multilayer Fresnel zone plate with high diffraction efficiency for high energy X-ray region at AIST and Spring-8*. In: Proc. 8th Int. Conf. X-ray Microscopy IPAP Conf. Series Bd. 7 2004 S. 107
- [103] TAMURA S., YASUMOTO M., KAMIJO N., UESUGI K., TAKEUCHI A., TERADA Y., SUZUKI Y.: *Quasi-kinofom type multilayer zone plate with high diffraction efficiency for high-energy X-rays*. Journal of Physics: Conference Series 186 (2009), S. 012075
- [104] SAITOH K., INAGAWA K., KOHRA K., HAYASHI C., IIDA A., KATO N.: *Fabrication and characterization of multilayer zone plate for hard X-rays*. Japanese Journal of Applied Physics 27 (1988), S. L2131
- [105] BIONTA R. M., ABLES E., CLAMP O., EDWARDS O. D., GABRIELE P. C., MAKOWIECKI D., OTT L. L., SKULINA K. M., THOMAS N.: *8 keV X-ray zone plates*. SPIE Conference Proceedings 1160 (1989), S. 12
- [106] DÜVEL A., RUDOLPH D., SCHMAHL G.: *Fabrication of thick zone plates for multi-kilovolt X-rays*. AIP Conference Proceedings 507 (2000), S. 607
- [107] AWAJI M., SUZUKI Y., TAKEUCHI A., TAKANO H., KAMIJO N., YASUMOTO M., TERADA Y., TAMURA S.: *Microfocusing of 82 keV x rays with a sputtered-sliced Fresnel zone plate*. Review of Scientific Instruments 74 (2003), S. 4948
- [108] KAMIJO N., SUZUKI Y., TAKEUCHI A., ITOU M., TAMURA S.: *Microbeam of 200 keV X-ray with sputtered-sliced zone plate*. Japanese Journal of Applied Physics 48 (2009), S. 010219
- [109] THORNTON J. A.: *The microstructure of sputter-deposited coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology A 4 (1986), S. 3059
- [110] YASUMOTO M., TAMURA S., KAMIJO N., SUZUKI Y., AWAJI M., TAKEUCHI A., TAKANO H., KOHMURA Y., HANDA K.: *Suppression of corrugated boundaries in multilayer Fresnel zone plate for hard X-ray synchrotron radiation using cylindrical slit*. Japanese Journal of Applied Physics 40 (2001), S. 4747
- [111] MAYER M., GRÉVENT C., SZEGHALMI A., KNEZ M., WEIGAND M., REHBEIN S., SCHNEIDER G., BARETZKY B., SCHÜTZ G.: *Multilayer Fresnel zone plate for soft X-ray microscopy resolves sub-39 nm structures*. Ultramicroscopy 111 (2011), S. 1706
- [112] KESKINBORA K., ROBISCH A. L., MAYER M., SANLI U., GRÉVENT C., WOLTER C., WEIGAND M., SZEGHALMI A., KNEZ M., SALDITT T., SCHÜTZ G.: *Multilayer Fresnel zone plates for high energy radiation resolve 21 nm features at 1.2 keV*. Optics Express 22 (2014), S. 18440
- [113] GOLANT K. M., LAVRISHCHEV S. V., POPOV A. V., ARTYUKOV I. A., FESHCHENKO R. M., MITROFANOV A. N., VINOGRADOV A. V.: *Fabrication of X-ray zone plates by surface-plasma chemical vapor deposition*. Applied Optics 46 (2007), S. 5964

- [114] ARTYUKOV I. A., BUKREEVA I. N., CHERNOV V. A., FESHCHENKO R. M., GOLANT K. M., JARK W., LAVRISHCHEV S. V., MITROFANOV A. N., POPOV A. V., VINOGRADOV A. V.: *Zone plates for hard X-rays fabricated with the {SPCVD} technology*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 603 (2009), S. 66
- [115] YAN H., CONLEY R., BOUET N., CHU Y. S.: *Hard x-ray nanofocusing by multilayer Laue lenses*. Journal of Physics D: Applied Physics 47 (2014), S. 263001
- [116] BIONTA R. M.: *Transmission gratings that diffract 8 keV X-rays*. Applied Physics Letters 51 (1987), S. 725
- [117] KOIKE M., SUZUKI I. H.: *Nanofabrication of multilayer zone plates by helicon plasma sputtering*. Japanese Journal of Applied Physics 34 (1995), S. 6754
- [118] LIU Chian, CONLEY R., MACRANDER A. T., MASER J., KANG H. C., ZURBUCHEN M. A., STEPHENSON G. B.: *Depth-graded multilayers for application in transmission geometry as linear zone plates*. Journal of Applied Physics 98 (2005), S. 113519
- [119] KANG H. C., STEPHENSON G. B., LIU C., CONLEY R., KHACHATRYAN R., WIECZOREK M., MACRANDER A., YAN H., MASER J., HILLER J., KORITALA R.: *Sectioning of multilayers to make a multilayer Laue lens*. Review of Scientific Instruments 78 (2007), S. 046103
- [120] NAZARETSKI E., LAUER K., YAN H., BOUET N., ZHOU J., CONLEY R., HUANG X., XU W., LU M., GOFRON K., KALBFLEISCH S., WAGNER U., RAU C., CHU Y. S.: *Pushing the limits: an instrument for hard X-ray imaging below 20nm*. Journal of Synchrotron Radiation 22 (2015), S. 336
- [121] DIJKKAMP D., VENKATESAN T., WU X. D., SHAHEEN S. A., JISRRAWI N., MIN-LEE Y. H., MCLEAN W. L., CROFT M.: *Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material*. Applied Physics Letters 51 (1987), S. 619
- [122] FÄHLER S., KREBS H. U.: *Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals*. Applied Surface Science 96 (1996), S. 61
- [123] DEMTRODER W., JANTZ W.: *Investigation of laser-produced plasmas from metal-surfaces*. Plasma Physics 12 (1970), S. 691
- [124] FÄHLER S., STURM K., KREBS H. U.: *Resputtering during the growth of pulsed-laser-deposited metallic films in vacuum and in an ambient gas*. Applied Physics Letters 75 (1999), S. 3766
- [125] RÖDER J., LIESE T., KREBS H. U.: *Material-dependent smoothing of periodic rippled structures by pulsed laser deposition*. Journal of Applied Physics 107 (2010)
- [126] VALIPA M., BAKOS T., AYDIL A., MAROUDAS D.: *Surface smoothing mechanism of amorphous silicon thin films*. Physical Review Letters 95 (2005), S. 216102
- [127] RÖDER J., KREBS H.-U.: *Frequency dependent smoothing of rough surfaces by laser deposition of ZrO₂*. Applied Physics A 90 (2008), S. 609
- [128] RÖDER J.: *Analyse der Glättung rauer Oberflächen durch Dünnschichtdeposition*. Dissertation, Georg-August Universität Göttingen (2009)

- [129] ZIBERI B., FROST F., TARTZ M., NEUMANN H., RAUSCHENBACH B.: *Ripple rotation, pattern transitions, and long range ordered dots on silicon by ion beam erosion*. Applied Physics Letters 92 (2008), S. 063102
- [130] MOSELER M., GUMBSCH P., CASIRAGHI C., FERRARI A., ROBERTSON J.: *The ultrasmoothness of diamond-like carbon surfaces*. Science 309 (2005), S. 1545
- [131] STURM K., KREBS H. U.: *Quantification of resputtering during laser deposition*. Journal of Applied Physics 90 (2001), S. 1061
- [132] FÄHLER S., STÖRMER M., KREBS H. U.: *Origin and avoidance of droplets during laser ablation of metals*. Applied Surface Science 109 (1997), S. 433
- [133] GIANNUZZI L. A.: *Introduction to focused ion beams*. Boston : Springer Science + Business Media, Inc. 2005
- [134] VOLKERT C. A., MINOR A.: *Focused ion beam microscopy and micromachining*. MRS Bulletin 32 (2007), S. 389
- [135] SAUERBREY G.: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik 155 (1959), S. 206
- [136] WILLIAMS D., CARTER C. B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Material Science*. New York : Springer Science + Business Media, Inc. 2009
- [137] UNDERWOOD J. H., BARBEE T. W.: *Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance*. Applied Optics 20 (1981), S. 3027
- [138] WINDT David L.: *IMD - Software for modeling the optical properties of multilayer films*. Computers in Physics 12 (1998), S. 360
- [139] PARRATT L. G.: *Surface studies of solids by total reflection of X-rays*. Physical Review 95 (1954), S. 359
- [140] WAGNER C.: *Structure of amorphous alloy films*. Journal of Vacuum Science and Technology 6 (1969), S. 650
- [141] WAASMAIER D., KIRFEL A.: *New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions*. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography 51 (1995), S. 416
- [142] CROMER D. T., WABER J. T.: *Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions*. Acta Crystallographica 18 (1965), S. 104
- [143] FABER T. E., ZIMAN J. M.: *A theory of the electrical properties of liquid metals: III. The resistivity of binary alloys*. Philosophical Magazine 11 (1965), S. 153
- [144] WAGNER C.: *Direct methods for the determination of atomic-scale structure of amorphous solids (X-ray, electron, and neutron scattering)*. Journal of Non-Crystalline Solids 31 (1978), S. 1
- [145] THIJSSSE B. J.: *The accuracy of experimental radial distribution functions for metallic glasses*. Journal of Applied Crystallography 17 (1984), S. 61
- [146] HOYER W., KABAN I., HALM T.: *Influence of the integration limits on the shape of pair correlation functions of non-crystalline materials*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 3 (2001), S. 255

- [147] KAPLOW R., STRONG S. L., AVERBACH B. L.: *Radial density functions for liquid mercury and lead*. Physical Review 138 (1965), S. A1336
- [148] SHEN G., RIVERS M., SUTTON S., SATA N., PRAKAPENKA V., OXLEY J., SUSLICK K.: *The structure of amorphous iron at high pressures to 67GPa measured in a diamond anvil cell*. Physics of the Earth and Planetary Interiors 143-144 (2004), S. 481
- [149] KLUG H. P., ALEXANDER L. E.: *X-ray diffraction procedures*. New York : Wiley & Sons 1954
- [150] KREBS Hans-Ulrich: *Strukturuntersuchungen an amorphen und kristallinen (Zr,Hf)-Fe-Legierungen*. Dissertation, Georg-August Universität Göttingen (1984)
- [151] BORSCHEL C., SCHNELL M., RONNING C., HOFSSÄSS H.: *Simulation and fitting of high resolution Rutherford backscattering spectra*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 267 (2009), S. 1737
- [152] UHRMACHER M., HOFSSÄSS H.: *Ion accelerator facilities at the University of Göttingen*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 240 (2005), S. 48
- [153] ZIEGLER J. F., ZIEGLER M., BIRSACK J.: SRIM. Cadence Design Systems 2008
- [154] MUTZKE A., ECKSTEIN W., SCHNEIDER R., DOHMEN R.: *SDTrimSP: Version 5.00*. IPP Reports 12 (2011), S. 1
- [155] MÖLLER W., ECKSTEIN W.: *Tridyn textemdash: A TRIM simulation code including dynamic composition changes*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 2 (1984), S. 814
- [156] KALBFLEISCH S., NEUBAUER H., KRÜGER S. P., BARTELS M., OSTERHOFF M., MAI D. D., GIEWEKEMEYER K., HARTMANN B., SPRUNG M., SALDITT T.: *The Göttingen holography endstation of beamline P10 at PETRA III/DESY*. AIP Conference Proceedings 1365 (2011), S. 96
- [157] LENGELER B., SCHROER C., KUHLMANN M., BENNER B., GÜNZLER T. F., KURAPOVA O., ZONTONE F., SNIGIREV A., SNIGIREVA I.: *Refractive x-ray lenses*. Journal of Physics D: Applied Physics 38 (2005), S. A218
- [158] SALDITT T., OSTERHOFF M., KRENKEL M., WILKE R. N., PRIEBE M., BARTELS M., KALBFLEISCH S., SPRUNG M.: *Compound focusing mirror and X-ray waveguide optics for coherent imaging and nano-diffraction*. Journal of Synchrotron Radiation 22 (2015), S. 867
- [159] EBERL C.: *Charakterisierung und Optimierung von laserdeponierten W/Si-Schichtstrukturen*. Masterarbeit, Georg-August Universität Göttingen (2012)
- [160] USOSKIN A., FREYHARDT H. C., KREBS H. U.: *Influence of light scattering on the development of laser-induced ridge-cone structures on target surfaces*. Applied Physics A 69 (1999), S. S823
- [161] KREBS H. U., FÄHLER S., BREMERT O.: *Laser deposition of metallic alloys and multilayers*. Applied Surface Science 86 (1995), S. 86
- [162] CONDE J. C., LUSQUIÑOS F., GONZÁLEZ P., SERRA J., LEÓN B., CULTRERA L., GUIDO D., PERRONE A.: *Laser ablation of silicon and copper targets. Experimental and finite elements studies*. Applied Physics A 79 (2004), S. 1105

- [163] STRÖCKER H.: Taschenbuch der Physik. 5. Frankfurt (Main) : Verlag Harri Deutsch 2007
- [164] KELLY R., CUOMO J. J., LEARY P. A., ROTHENBERG J. E., BRAREN B. E., ALIOTTA C. F.: *Laser sputtering - Part 1. On the existence of rapid laser sputtering at 193 nm.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 9 (1985), S. 329
- [165] VAN DE RIET E., NILLESEN C., DIELEMAN J.: *Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals.* Journal of Applied Physics 74 (1993), S. 2008
- [166] HAEFER R. A.: Oberflächen-und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen. Bd. 6. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag 1987
- [167] SIGMUND P.: *Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets.* Physical Review 184 (1969), S. 383
- [168] BEHRISCH R., MADERLECHNER G., SCHERZER B. M., ROBINSON M. T.: *The sputtering mechanism for low-energy light ions.* Applied Physics 18 (1979), S. 391
- [169] BOHDANSKY J., ROTH J., BAY H. L.: *An analytical formula and important parameters for low-energy ion sputtering.* Journal of Applied Physics 51 (1980), S. 2861
- [170] YAMAMURA Y., MATSUNAMI N., ITOH N.: *Theoretical studies on an empirical formula for sputtering yield at normal incidence.* Radiation Effects 71 (1983), S. 65
- [171] ECKSTEIN W., GARCIA-ROSALES C., ROTH J., OTTENBERGER W.: *Sputtering data.* IPP Reports 82 (1993), S. 12
- [172] VOEVODIN A., JONES J. G., ZABINSKI J.: *Characterization of ZrO₂/Y₂O₃ laser ablation plasma in vacuum, oxygen, and argon environments.* Journal of Applied Physics 88 (2000), S. 1088
- [173] STURM K., FÄHLER S., KREBS H. U.: *Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gas.* Applied Surface Science 154 (2000), S. 462
- [174] HOFSSÄSS H., ZHANG K., MUTZKE A.: *Simulation of ion beam sputtering with SDTrimSP, {TRIDYN} and {SRIM}.* Applied Surface Science 310 (2014), S. 134
- [175] FÄHLER S., KAHL S., WEISHEIT M., STURM K., KREBS H. U.: *The interface of laser deposited Cu/Ag multilayers: evidence of the 'subsurface growth mode' during pulsed laser deposition.* Applied Surface Science 154 (2000), S. 419
- [176] BERG S., BARKLUND A. M., GELIN B., NENDER C., KATARDJIEV I.: *Atom assisted sputtering yield amplification.* Journal of Vacuum Science & Technology A 10 (1992), S. 1592
- [177] AUSTGEN M., KOEHL D., ZALDEN P., KUBART T., NYBERG T., PFLUG A., SIEMERS M., BERG S., WUTTIG M.: *Sputter yield amplification by tungsten doping of Al₂O₃ employing reactive serial co-sputtering: process characteristics and resulting film properties.* Journal of Physics D: Applied Physics 44 (2011), S. 345501
- [178] QUINEY H., PEELE A., CAI Z., PATERSON D., NUGENT K.: *Diffraction imaging of highly focused X-ray fields.* Nature Physics 2 (2006), S. 101

- [179] WARKEN F., RAUSCHENBEUTEL A., BARTHOLOMAUS T.: *Fiber pulling profits from precise positioning-precise motion control improves manufacturing of fiber optical resonators*. *Photonics Spectra* 42 (2008), S. 73
- [180] JACKSON T. J., PALMER S. B.: *Oxide superconductor and magnetic metal thin film deposition by pulsed laser ablation: a review*. *Journal of Physics D: Applied Physics* 27 (1994), S. 1581
- [181] AHMAD S.R., CARTWRIGHT M.: *Laser ignition of energetic materials*. John Wiley & Sons 2014
- [182] WEAVER J., LYNCH D., OLSON C.: *Optical properties of V, Ta, and Mo from 0.1 to 35 eV*. *Physical Review B* 10 (1974), S. 501
- [183] GAO L., LEMARCHAND F., LEQUIME M.: *Exploitation of multiple incidences spectrometric measurements for thin film reverse engineering*. *Optics Express* 20 (2012), S. 15734
- [184] JAQUET B.: *Untersuchung von Tantaloxid zur Herstellung laserdeponierter Schichten*. Bachelorarbeit, Georg-August Universität Göttingen (2014)
- [185] LABUSHEV M.: *Three packets of minerals of the periodic table of chemical elements and chemical compounds*. arXiv 1304.1280 (2013)
- [186] SCHARF T., FAUPEL J., STURM K., KREBS H. U.: *Intrinsic stress evolution in laser deposited thin films*. *Journal of Applied Physics* 94 (2003), S. 4273
- [187] WU C. L., CHEN B. T., LIN Y., TIEN W. C., LIN G. R., CHIU Y. J., HUNG Y., CHU A. K., LEE C. K.: *Low-loss and high-Q Ta₂O₅ based micro-ring resonator with inverse taper structure*. *Optics Express* 23 (2015), S. 26268
- [188] PETKOV V.: *RAD, a program for analysis of X-ray diffraction data from amorphous materials for personal computers*. *Journal of Applied Crystallography* 22 (1989), S. 387
- [189] NAKAMURA R., TODA T., TSUKUI S., TANE M., ISHIMARU M., SUZUKI T., NAKAJIMA H.: *Diffusion of oxygen in amorphous Al₂O₃, Ta₂O₅, and Nb₂O₅*. *Journal of Applied Physics* 116 (2014), S. 033504
- [190] CORDERO B., GOMEZ V., PLATERO-PRATS A. E., REVES M., ECHEVERRIA J., CREMADES E., BARRAGAN F., ALVAREZ S.: *Covalent radii revisited*. *Dalton Transaction* (2008), S. 2832
- [191] WARREN B. E., KRUTTER H., MORNINGSTAR O.: *Fourier analysis of X-ray pattern of vitreous SiO₂ and B₂O₃*. *Journal of the American Ceramic Society* 19 (1936), S. 202
- [192] OEHRLEIN G. S., D'HEURLE F. M., REISMAN A.: *Some properties of crystallized tantalum pentoxide thin films on silicon*. *Journal of Applied Physics* 55 (1984), S. 3715
- [193] KOFSTAD P.: *Oxidation of tantalum at 300-550°C*. Bericht, Sentralinstitutt for Industriell Forskning, Blindern, Norwegen (1961)
- [194] STEIDEL C. A., GERSTENBERG D.: *Thermal oxidation of sputtered tantalum thin films between 100° and 525°C*. *Journal of Applied Physics* 40 (1969), S. 3828

- [195] CHANDRASEKHARAN R., PARK I., MASEL R. I., SHANNON M. A.: *Thermal oxidation of tantalum films at various oxidation states from 300 to 700°C*. Journal of Applied Physics 98 (2005), S. 114908
- [196] DEMIRYONT H., SITES J. R., GEIB K.: *Effects of oxygen content on the optical properties of tantalum oxide films deposited by ion-beam sputtering*. Applied Optics 24 (1985), S. 490
- [197] BRANDON D. G., ZAHAVI J., ALADJEM A., YAHALOM J.: *Phase transformations in anodic oxide films*. Journal of Vacuum Science & Technology 6 (1969), S. 783
- [198] GIBER J., OECHSNER H.: *Dissolution of anodic Ta₂O₅ layers into polycrystalline tantalum*. Thin Solid Films 131 (1985), S. 279
- [199] HAASEN P.: *Physikalische Metallkunde*. 3. Berlin : Springer-Verlag 1994
- [200] SAMSONOV G. V.: *The oxide handbook*. New York 1982 (IFI Plenum)
- [201] BOUGHABA S., ISLAM M. U., SPROULE G. I., GRAHAM M. J.: *Characterization of tantalum oxide films grown by pulsed laser deposition*. Surface and Coatings Technology 120–121 (1999), S. 757
- [202] BOUGHABA S., ISLAM M., MCCAFFREY J. P., SPROULE G. I., GRAHAM M. J.: *Ultrathin Ta₂O₅ films produced by large-area pulsed laser deposition*. Thin Solid Films 371 (2000), S. 119
- [203] OHNISHI T., LIPPMAA M., YAMAMOTO T., MEGURO S., KOINUMA H.: *Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters 87 (2005)
- [204] SCHARF T., FAUPEL J., STURM K., KREBS H. U.: *Pulsed laser deposition of metals in various inert gas atmospheres*. Applied Physics A 79 (2004), S. 1587
- [205] FU Z. W., ZHOU M. F., QIN Q. Z.: *Temporal and spatial TaO emission generated from UV laser ablation of Ta and Ta₂O₅ in oxygen ambient*. Applied Physics A 65 (1997), S. 445
- [206] QIN Q. Z., FU Z. W.: *Processing and characterization of Ta₂O₅ films deposited by pulsed laser ablation*. Advanced Materials 11 (1999), S. 1119
- [207] LIESE T.: *Wachstum und Grenzflächenrauigkeit laserdeponierter MgO/Ti- und ZrO₂/Ti-Multischichtsysteme*. Diplomarbeit, Georg-August Universität Göttingen (2007)
- [208] PAGANIN D.: *Coherent X-ray optics*. Oxford University Press 2006
- [209] PFEIFFER F., WEITKAMP T., BUNK O., DAVID C.: *Phase retrieval and differential phase-contrast imaging with low-brilliance X-ray sources*. Nature Physics 2 (2006), S. 258
- [210] HOLLER M., RAABE J., DIAZ A., GUIZAR-SICAIROS M., QUITMANN C., MENZEL A., BUNK O.: *An instrument for 3D x-ray nano-imaging*. Review of Scientific Instruments 83 (2012), S. 073703
- [211] OSTERHOFF M., EBERL C., DÖRING F., WILKE R. N., WALLENTIN J., KREBS H. U., SPRUNG M, SALDITT T.: *Towards multi-order hard X-ray imaging with multilayer zone plates*. Journal of Applied Crystallography 48 (2015), S. 116

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, all denjenigen zu danken, die mich beim Anfertigen und Abschließen dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein erster und ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs, der durch seine exzellente Betreuung die gesamte Arbeit überhaupt erst ermöglichte. Er hat im wahrsten Wortsinn *jederzeit* auf die Frage, ob er kurz Zeit hätte, mit „Ja klar!“ geantwortet, woraus sich unzählige wertvolle Gespräche und fruchtbare Diskussionen ergeben haben. Uli, Deine beneidenswerte Begeisterung für Physik und unfassbar viele andere Dinge außerhalb der Uni sind immer sehr ansteckend und motivierend gewesen! Du hast (nicht nur mir) bewiesen, wie wichtig es – auch für die Arbeit – ist, sich neben allem wissenschaftlichen Ehrgeiz Leichtigkeit und Spaß zu wahren.

Herrn Prof. Dr. Konrad Samwer danke ich für das kurzfristige Bereiterklären, das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen.

Bei meinem Zweitbetreuer Herrn Prof. Dr. Hans Hofsäss bedanke ich mich insbesondere für die freundliche Unterstützung und die vielen Diskussionen bezüglich der SDTrimSP-Simulationen.

Ein ganz großer Dank gilt der gesamten PLD-Gruppe. Allen voran danke ich Florian „Flotus“ Döring, den ich sehr als Kollegen und als Freund sehr schätze. Seine Ratschläge und tatkräftige Unterstützung begrenzen sich bei weitem nicht nur auf die legendären Nachtschichten an der (M)FIB in den ersten beiden Jahren. Auch die grandiose Atmosphäre im Büro, die entspannt, heiter und produktiv zu gleich war, hat bei der Fertigstellung der Arbeit ungemein geholfen – von den Erlebnissen jenseits der Physik mal ganz zu schweigen (Cheffe, Ismael, Napoli, Werratour, Kaffeebuche, München, ...). Tobias Liese, in dessen große Fußstapfen ich getreten bin, danke ich für die anfängliche Einarbeitung und das Legen der Grundlagen an die ich anknüpfen konnte und die sich nicht nur auf die beeindruckende Programmierung des Laserprogramms beschränken. Auch Felix und Susanne Schlenkrich danke ich für ihre stetige Hilfsbereitschaft und die schöne Zeit nicht nur in der Uni. Bea Jaquet, Christina Klamt, Leonie Buntrock, Anna Major und Sinja Pagel als unsere Bachelor- bzw. Masterstudentinnen danke ich für die tolle Atmosphäre im 2. Stock und das Verständnis, wenn ich den Laser vor einer Strahlzeit mal wieder tagelang in Beschlag genommen habe.

Prof. Dr. Tim Salditt danke ich ganz herzlich für die großartige und fruchtbare Zusammenarbeit, die er enthusiastisch, mit viel persönlichem

Einsatz und einem scheinbar unerschöpflichen Ideenreichtum gefördert hat. Großer Dank gebührt auch Markus Osterhoff für das maßgebliche Vortreiben unseres gemeinsamen Linsen-Projektes durch Planung, unglaubliche Programmierkünste und die geduldigen wie verständlichen Erklärungen der mir oft unergründlichen Tiefen der Röntgenphysik. Ohne diese beiden sowie vielen weiteren Mitgliedern des Instituts für Röntgenphysik (u. a. Anna-Lena Robisch, Aike Ruhlandt, Sarah Hoffmann-Urlaub, Jakob Soltau, Robin Wilke, Martin Krenkel und Jesper Wallentin) wäre ein Großteil der Ergebnisse dieser Arbeit so nicht zustande gekommen.

Dem SFB 755 „*Nanoscale Photonic Imaging*“ danke ich für die finanzielle Unterstützung und die schöne Atmosphäre bei den Sommer- wie Winterschulen. Besonderen Dank gebührt dabei ganz sicher Eva Hetzel, Christine Wilke-Feist und Kerstin Grüny, die unmerklich im Hintergrund alle Fäden so gelegt und verknüpft haben, dass der SFB so wunderbar geschmiert laufen konnte – und mir so manches mal gelassen und mit einem Lachen halfen, den Weg durch den unwegsamen Bürokratiejungle zu finden.

Herrn Prof. Dr. Arno Rauschenbeutel und Herrn Thomas Hoinkes vom *Vienna Center for Quantum Science and Technology* danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit und das Bereitstellen präzise gezogener Glasfaserdrähte.

Conni Mewes danke ich für vielfältige Hilfen im Labor und das Übernehmen aller notwendigen Bestellungen – von der Turbomolekularpumpe bis zur Taschenlampe.

Michael Malchow danke ich für zahlreiche, unkomplizierte Hilfen in allen Fragen rund um die IT und allerlei „Nebenbei-“ Organisationsdingen.

Bei Volker Radisch, dem „FIB-Gott“, bedanke ich mich für sein aufrichtiges Interesse an unseren Projekten und dass er immer noch ein Kanninchen aus dem Hut zaubern konnte, wenn weder wir noch das FIB weiter wussten.

Matthias Hahn danke ich für die gute Einarbeitung und Unterstützung am CM30/CM12. Ebenso danke ich ihm wie auch Vladimir Roddatis, Andreas Kelling und Burkhardt Roos für das Anfertigen von beeindruckenden Aufnahmen am ETEM.

Bei Peter Wilbrandt bedanke ich mich für die fundierte und sehr gewissenhafte Einweisung in das FIB und das *in-situ* REM.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei den Experten der Elektronikwerkstatt bedanken, die uns mehrfach mit viel Einsatz gerettet haben, wenn der Laser mal wieder zum denkbar ungünstigsten Zeitpunkt die Hufe hochgerissen hat und gar nichts mehr ging.

Ich danke auch Frank Köhler und Florian Oelkers-Hilker aus der Feinmechanikwerkstatt, die es verstanden, selbst unsere wildesten Konstruktionswünsche umzusetzen.

Dem gesamten Institut für Materialphysik danke ich für die Schaffung der Rahmenbedingungen und das freundliche Klima im Haus – insbesondere

auch unserer „kleinen Kaffeegruppe“ für das gemeinsame Bekämpfen des Mittagstiefs nach dem täglichen Nordmensa-Abenteuer.

Ich danke auch ausdrücklich all diejenigen, die sich meiner Arbeit als Korrekturleser angenommen haben und mir unter anderem viele meiner mir so geliebten, sicherlich schwer lesbaren, wenn auch nicht unbedingt immer unrichtigen, Schachtelsätze ausgetrieben haben und allerlei Tipp- und Rechtschreibfehler, die nun mal, egal wie oft man alles überprüft, nicht ausbleiben, gefunden und in dieser Konsequenz auch korrigiert haben.

Meinem großartigen Freundeskreis in und außerhalb von Göttingen danke ich für den starken Zusammenhalt und die vielen schönen („unphysikalischen“) Erlebnisse über das gesamte Studium und die Promotion.

Der wohl größte Dank aber gilt meiner Familie, ganz besonders meinen Eltern und Großeltern, ohne deren – bei weitem nicht nur finanzielle – Unterstützung ich weder das gesamte Studium noch diese Promotion hätte starten und erfolgreich beenden können. Ihr habt es mir ermöglicht, dass ich in diese glückliche Position kommen konnte. Ganz besonders möchte ich mich noch bei Dir bedanken, liebe Jule. Mit Deiner liebevollen Art ist es Dir gelungen, dass ich jeden noch so frustrierenden Physikmoment der letzten 4 Jahre immer in der Uni gelassen und nie mit nach Hause genommen habe. Ich freue mich ungemein, dass Du ab Oktober auch ganz „offiziell“ eine echte „Eber!“ sein wirst!

Arigatō gozaimasu!

„Bei dünnen Schichten sind dünne Schichten ja kein Problem.“

(U. K.)

Vor allem für biologische Proben stellt die Röntgenmikroskopie eine erfolgreiche Untersuchungsmethodik dar, da sie die Analyse unverfälschter Präparate ermöglicht. Um jedoch auch von Vorzügen harter Röntgenstrahlung – kleineren Wellenlängen und größeren Eindringtiefen – auf diesem Gebiet zu profitieren, sind spezielle Optiken erforderlich. Multilagenzonenplatten (MZP), bestehend aus dünnen Schichten, stellen hierbei vielversprechende optische Elemente dar, sofern sie glatte und wohldefinierte Multilagen aufweisen. Durch die Kombination von gepulster Laserdeposition (PLD) und Focused Ion Beam (FIB) ist es gelungen, eine Herstellungsmethode zu etablieren, die genau dies leisten kann. Zusammen mit vorfokussierenden Optiken konnte mit einer solchen MZP mit weniger als 5 nm der weltweit kleinste Röntgenfokus mit harter Röntgenstrahlung generiert werden. Um diesen außerordentlich kleinen Strahl für mikroskopische Anwendungen gewinnbringend einzusetzen, waren Verbesserungen hinsichtlich MZP-Geometrie essentiell, wofür wiederum das tiefe Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse (wie z.B. Targetveränderungen sowie Absputter- und Rückstreuereffekte während der Herstellung) die notwendige Grundlage darstellten. Entsprechend wurden Analysen mit komplementären Methoden wie u.a. Röntgendiffraktometrie (XRD) und -reflektometrie (XRR), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sowie SDTrimSP-Simulation durchgeführt. Dadurch konnten schließlich MZPs realisiert werden, die nachweislich mikroskopische Untersuchungen im Bereich von 50 nm ermöglichen und das Potenzial zu Auflösungen im sub-10 nm Bereich besitzen.