

Rasterkraftmikroskopie
an dünnen organischen und metall/organischen Schichten auf
Siliziumoxid

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

von
Michael Reiniger

Fachbereich Physik
der
Universität Osnabrück

Osnabrück, Februar 2001

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen.....	5
1.1 Die Methode der Rasterkraftmikroskopie.....	5
1.1.1 Allgemeines.....	5
1.1.2 Wechselwirkungen in der Rasterkraftmikroskopie.....	8
1.1.3 Aufbau der Rasterkraftmikroskope.....	10
1.1.4 Die Cantilever.....	13
1.1.5 Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus.....	16
1.1.5.1 Die Normalkraft.....	16
1.1.5.2 Die Lateralkraft.....	19
1.1.6 Dynamische Rasterkraftmikroskopie.....	20
1.1.6.1 Der tapping mode™.....	22
1.1.6.2 Der noncontact Modus.....	23
1.1.6.3 Material und Topografieeinflüsse im noncontact Modus.....	27
1.1.6.4 Der Regelkreis des AFM/STM.....	30
1.2 Die untersuchten Schichtsysteme.....	32
1.2.1 Organische Dünnschichtsysteme.....	32
1.2.1.1 SAM's.....	33
1.2.1.1.1 OTS auf SiO _x	35
1.2.1.2 Charakterisierung der SAM's.....	39
1.2.1.2.1 Ellipsometrie.....	39
1.2.2 Die metallischen Schichten.....	41
1.2.2.1 Molekularstrahlepitaxie MBE.....	42
1.2.2.2 Die Mikroquartzaage.....	43
1.2.2.3 Die Augerelektronenspektroskopie.....	43
1.2.3 Metall/SAM-Multilagen.....	45
2 Experimentelles.....	47
2.1 Der neue UHV-Messplatz.....	47
2.2 Messen mit dem Rasterkraftmikroskop.....	51
2.2.1 Allgemeines.....	52
2.2.2 Kontaktmodus.....	55
2.2.3 Dynamischer Modus.....	61
2.3 Probenherstellung.....	64

2.3.1 SAM-Beschichtung.....	64
2.3.2 Die Metallbeschichtung.....	67
3 Ergebnisse und Diskussion.....	69
3.1 ODS-Submonolagen.....	69
3.1.1 Wachstum.....	69
3.2 Rasterkraftmikroskopie an den ODS-Substraten Schichtdicken.....	74
3.2.1 Rasterkraftmikroskopie an Luft.....	80
3.2.2 Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus.....	83
3.2.3 Rasterkraftmikroskopie im noncontact Modus.....	88
3.3 Ester/ODS Multilagen.....	96
3.4 Metall/ODS-Multilagen.....	98
3.4.1 Thermische Behandlung der ODS-Substrate.....	98
3.4.2 Silber/ODS.....	99
3.4.3 Eisen/ODS.....	104
4 Zusammenfassung.....	110
5 Anhang.....	115
5.1 Das „Auger-VI“.....	115
6 Literaturverzeichnis.....	117
7 Danksagung.....	125
8 Erklärung.....	126

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1.1: Rastersondenprinzip (hier Rasterkraftmikroskopie)	6
Abbildung 1.1.2: Potential, Kraft und Kraftgradient	8
Abbildung 1.1.3: Lichtzeigerprinzip	10
Abbildung 1.1.4: Foto des Nanoscope Multimode 3	11
Abbildung 1.1.5: Foto des AFM/STM	12
Abbildung 1.1.6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Cantilevers.	13
Abbildung 1.1.7: Schematische Darstellung des Pointprobe-Cantilevers	14
Abbildung 1.1.8: Normalkraft	16
Abbildung 1.1.9: Kraftkurve $F(z)$ in Abhängigkeit des Abstandes z	17
Abbildung 1.1.10: Kraft-Abstands-Kurve	18
Abbildung 1.1.11: Lateralkraftmikroskopie	19
Abbildung 1.1.12: Kraftgradient	23
Abbildung 1.1.13: Modell zur Kontrastentstehung: Materialkontrast	27
Abbildung 1.1.14: Topografiekontrast, gleiches Material, verschiedene Höhe	28
Abbildung 1.1.15: Materialkontrast verdeckt Topografie	28
Abbildung 1.1.16: Schematisches Bild der Signalwege des AFM/STM	31
Abbildung 1.2.1: AFM-Bild, Kontaktmodus im UHV, Topografie, ODS-„Inseln“	35
Abbildung 1.2.2: Schematische Darstellung, Reaktion OTS	36
Abbildung 1.2.3: Schematische Darstellung Adsorption ODS	36
Abbildung 1.2.4: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers	39
Abbildung 1.2.5: STM-Bild Cu-Strukturen auf Alkanthiol/Gold-Oberfläche	45
Abbildung 1.2.6: Modell für Metall/SAM-Multilagen	46
Abbildung 2.1.1: Foto der neuen AFM-UHV-Kammer	47
Abbildung 2.1.2: Foto der AFM-UHV-Kammer	49
Abbildung 2.1.3: Foto der AFM-UHV-Kammer	50
Abbildung 2.1.4: Foto der AFM-UHV-Apparatur	50
Abbildung 2.2.1: Blick von oben auf das AFM/STM.	52
Abbildung 2.2.2: Seitlicher Blick in die AFM-Kugel	53
Abbildung 2.2.3: Kamerablick auf die Cantileverrückseite	53
Abbildung 2.2.4: Scala-Software-Fenster, „AFM-Adjustment“	54
Abbildung 2.2.5: Scala-Software-Fenster, „AFM-Adjustment“	54
Abbildung 2.2.6: Scala-Software-Fenster "Z-control"	55

Abbildung 2.2.7: Scala-Software-Fenster "Topography preset"	55
Abbildung 2.2.8: Scala-Software-Fenster „Measurement Control“	56
Abbildung 2.2.9: LiNbO ₃ -Kristall, Topografie	58
Abbildung 2.2.10: F-F0 zu Abb. 2.2.9	58
Abbildung 2.2.11: LF Signal in Vorwärtsrichtung zu Abb. 2.2.9	58
Abbildung 2.2.12: LF Signal in Rückwärtsrichtung zu Abb. 2.2.9	58
Abbildung 2.2.13: TiO ₂ -Kristallite auf einem Mica-Substrat, Topografie	59
Abbildung 2.2.14: Lateralkraft, rückwärts, zu Abb. 2.2.13	59
Abbildung 2.2.15: Lateralkraft, vorwärts, zu Abb. 2.2.13	59
Abbildung 2.2.16: F-F0, rückwärts, zu Abb. 2.2.13	59
Abbildung 2.2.17: Scala-Software-Fenster „noncontact“	62
Abbildung 2.2.18: PE-Folie mit aufgedampftem Aluminium, Topografie	63
Abbildung 2.2.19: Dämpfung zu Abbildung 2.2.18	63
Abbildung 2.3.1: Schematische Darstellung einer SAM-Beschichtung	66
Abbildung 2.3.2: Schematische Darstellung einer Metallabscheidung	67
Abbildung 2.3.3: Quartzwaageneichung des MBE-Ofens für Eisen und Silber	68
Abbildung 3.1.1: ODS auf SiO _x , AFM an Luft, „Tapping mode™“	70
Abbildung 3.1.2: ODS auf SiO _x , AFM an Luft, „Tapping mode™“, Topografie	70
Abbildung 3.1.3: ODS auf SiO _x , AFM an Luft, „Tapping mode™“, Topografie	70
Abbildung 3.1.4: Abbildung ODS auf SiO _x , noncontact-Modus, Topografie	71
Abbildung 3.1.5: Histogramm zu Abb. 3.1.4	71
Abbildung 3.1.6: variierte Bedeckung der Substratoberfläche mit ODS	72
Abbildung 3.2.1: ODS auf SiO _x	74
Abbildung 3.2.2: Linienprofil zu 3.2.1	74
Abbildung 3.2.3: ODS auf SiO _x , noncontact-mode im UHV, Topografie	75
Abbildung 3.2.4: Linienprofil zu 3.2.3	75
Abbildung 3.2.5: ODS auf SiO _x , tapping-mode an Luft, Topografie	75
Abbildung 3.2.6: Linienprofil zu 3.2.5	75
Abbildung 3.2.7: Histogramm	77
Abbildung 3.2.8: Schema der Verkippung der Alkanketten	79
Abbildung 3.2.9: Schematische Darstellung der Nasszelle	80
Abbildung 3.2.10: Variation der Luftfeuchtigkeit, tapping-mode	81
Abbildung 3.2.11: ODS auf SiO _x , Topografie	84
Abbildung 3.2.12: Lateralkraft, zu Abb. 3.2.11	84

Abbildung 3.2.13 Lateralkraft, zu Abb. 3.2.11	84
Abbildung 3.2.14: Topografie	85
Abbildung 3.2.16: Lateralkraft, zu Abb. 3.2.14	85
Abbildung 3.2.17: Lateralkraft, zu Abb. 3.2.14	85
Abbildung 3.2.18: Friction Loop, Linienprofile der LF-Bilder 3.2.16 und 3.2.17.	86
Abbildung 3.2.19: Topografie	88
Abbildung 3.2.20: Dämpfung	88
Abbildung 3.2.21: Frequenzveränderung,	88
Abbildung 3.2.22: Entstehung des Dämpfungssignals	90
Abbildung 3.2.23: Topografie, df variiert	91
Abbildung 3.2.24: Dämpfung zu Abb. 3.2.23	91
Abbildung 3.2.25: Topografie, Amplitude variiert	92
Abbildung 3.2.26: Dämpfung zu Abb. 3.2.25	92
Abbildung 3.2.27: Topografie, Amplitude variiert	93
Abbildung 3.2.28: Dämpfung zu Abb. 3.2.27	93
Abbildung 3.2.29: Topografie, Kontrastveränderung	94
Abbildung 3.2.30: Dämpfung, zu Abb. 3.2.29	94
Abbildung 3.2.31: Frequenzveränderung, zu Abb. 3.2.29	94
Abbildung 3.3.1: Glycerin auf einer ODS/SiO _x -Oberfläche, Topografie	96
Abbildung 3.3.2: Dämpfung, zu Abb. 3.3.1	96
Abbildung 3.3.3: Zoom der Messung in Abbildung 3.3.1, Topografie	97
Abbildung 3.3.4: Dämpfung, zu Abb. 3.3.3	97
Abbildung 3.4.1: Thermische Behandlung, 250° C, Topografie	98
Abbildung 3.4.2: Thermische Behandlung, 350° C, Topografie	98
Abbildung 3.4.3: Thermische Behandlung, 380° C, Topografie	98
Abbildung 3.4.4: Reines ODS, Topografie	99
Abbildung 3.4.5: ODS mit 0,2 nm Ag, Topografie, Inseln verdeutlicht	99
Abbildung 3.4.6: ODS mit 1,0 nm Ag, Topografie	100
Abbildung 3.4.7: ODS mit 1,0 nm Ag, Topografie, Cluster verdeutlicht	100
Abbildung 3.4.8: LF, vorwärts, zu 3.4.7	101
Abbildung 3.4.9: FL, rückwärts, zu 3.4.7	101
Abbildung 3.4.10: ODS mit 1,0 nm Ag nach 15 h 250° C, Topografie	102
Abbildung 3.4.11: ODS mit 1,0 nm Ag nach 15 h 250° C, Topografie	102
Abbildung 3.4.12: Reines ODS, Topografie	104

Abbildung 3.4.13: 1,5 nm Fe auf ODS, Topografie	104
Abbildung 3.4.14: 1,5 nm Fe auf ODS, Topografie	105
Abbildung 3.4.15: 1,5 nm Fe auf ODS, Topografie	105
Abbildung 3.4.16: ODS mit 1,5 nm Fe nach 18 h 250° C, Topografie	106
Abbildung 3.4.17: Dämpfung zu Abb. 3.4.16	106
Abbildung 3.4.18: Linienprofil zu Abb. 3.4.16	106
Abbildung 3.4.19: ODS mit 1,5 nm Fe nach 15 h 250° C, Topografie	107
Abbildung 3.4.20: ODS mit 2,0 nm Fe nach 22 h 260° C, Topografie	107
Abbildung 3.4.21: Dämpfung zu Abb. 3.4.22	107
Abbildung 3.4.22: ODS mit 0,6 nm Fe nach 13 h 250° C, Topografie	107
Abbildung 3.4.23: REM-Aufnahme, ODS mit 1,5 nm Fe	108
Abbildung 5.1.1: Screenshot des Auger-Vi's	115

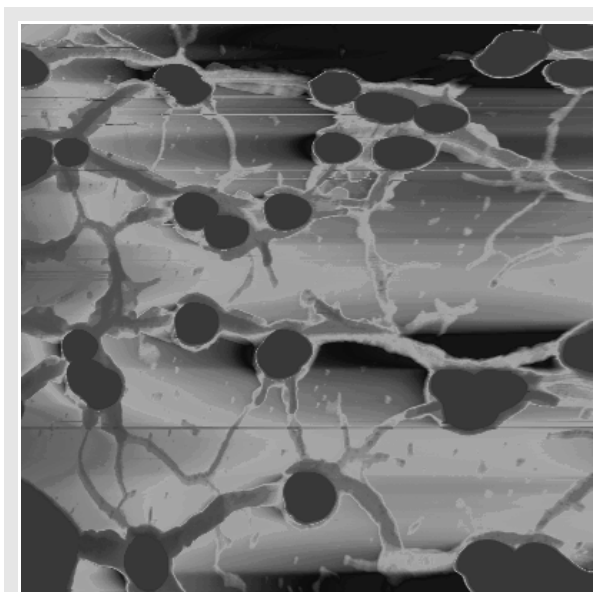
Einleitung

Im Zeitalter verschwimmender Fächergrenzen der Naturwissenschaften und der Ingenieurwissenschaften wird die Bedeutung interdisziplinärer Forschung immer größer. Mit Denken in (Fach-)Kategorien können die großen Probleme der angewandten Forschung heutzutage nicht mehr gelöst werden.

In dem Bereich der Mikro- und Nanoanalytik wird dieses um so deutlicher. Der aufsehenerregende Effekt der „Selbstreinigung“ der Blätter einer Lotuspflanze beschreibt dies sehr eindrucksvoll. Der sogenannte Lotus-Effekt[®], der von Biologen der Bonner Universität entdeckt wurde, konnte nur mit dem Wissen der Oberflächenchemie und -physik erklärt werden. Die Nanostruktur und die organische Terminierung (Wachse) der Oberfläche dieses biologischen Systems sind für diesen Effekt verantwortlich (Siehe auch <http://www.botanik.uni-bonn.de/system/bionik.htm>).

Das Gebiet der organischen Dünnschichten, mit speziellen technischen Anwendungen, erfährt gegenwärtig große Aufmerksamkeit. Dies wird unterstrichen durch die Verleihung des diesjährigen Chemie-Nobelpreises für leitfähige organische Polymere und durch jüngste Entwicklungen mit technischer Marktreife (organische Injektionslumineszenz-Farbdisplays). Insbesondere die selbstorganisierenden Monolagen (SAM, aus dem Englischen: Selfassembled Monolayer) spielen dabei eine wichtige Rolle.

Als eines der wichtigsten Werkzeuge zur Analyse isolierender Oberflächen, hat sich die Rasterkraftmikroskopie (AFM, aus dem Englischen: Atomic Force Microscopy) als bildgebendes Verfahren auf der Nanometerskala etabliert. Dieses Gerät hat längst den Weg aus der Oberflächenphysik in die angrenzenden Bereiche der Chemie, der Biologie und der Werkstoffkunde gefunden und ist dort zu einem unersetzlichen Tool geworden. Gerade in der Biologie erhofft man sich ein „direkteres Bild des Lebens“ machen zu



Actinfilamente auf Glimmer, Rasterkraftmikroskopieaufnahme


können. Ein sehr schönes Beispiel ist die gezeigte AFM-Aufnahme von einem Netzwerk aus Actin-Filamenten auf einer Glimmer-Oberfläche. Actine dienen als Stützskelette für Zellen, zum Beispiel in Muskeln. Diese Messung ist in unserer Arbeitsgruppe von Herrn Martin Görlich durchgeführt worden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von organischen (Sub-)SAM's auf natürlich gewachsenem Siliziumoxid und deren Metallisierung. Die Strukturen dieser Oberflächen sind mit unterschiedlichen Rasterkraftmikroskopen unter verschiedenen Bedingungen charakterisiert worden.

Im ersten Teil wurde die charakteristische Morphologie der organischen Sublagen mit einem Rasterkraftmikroskop, das an Luft arbeitet, und einem UHV-Gerät (UHV, Ultrahochvakuum) erforscht. Im präparativen Abschnitt werden die Einflüsse zweier Parameter auf die Abscheidung von Octadecyltrichlorosilan (OTS) in einer Toluol/Wasserlösung auf eine Oxidoberfläche eines Siliziumwaferstückes und deren anschließendem lateralen Erscheinungsbild beschrieben. Das Lösungsalter und die Eintauchzeit bedingen ein zweiphasiges Wachstumsverhalten, das sich in der Größe der entstehenden Octadecylsiloxan-Bereiche (ODS) zeigt. Die Submonolagen des ODS erscheinen in den Topografiebildern des Rasterkraftmikroskops als eine „Insellandschaft“. In der nachfolgenden AFM-Auf-



„Seekarte“ aus einem Topografiebild einer AFM-Messung, es zeigt die charakteristischen Strukturen des organischen SAM's (ODS) auf dem Siliziumoxidsubstrat.




nahme ist diese Struktur in Form einer „Seekarte“ gezeigt. Zahlreiche Arbeiten zu dem hier verwendeten System oder ähnlichen Kombinationen sind zum Beispiel in (Ulm99) beschrieben.

Diese Modellstrukturen mit stark unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften sind in dem methodischen Teil der Arbeit im UHV und an Luft (mit variiertter Feuchtigkeit) untersucht worden. Im Vordergrund stand hier die Kontrastentstehung in den AFM-Topografiebildern, das heißt es wurde die Stufenhöhe zwischen ODS und Siliziumoxid-Oberfläche betrachtet. Im Gegensatz zu der theoretischen Länge des ODS-Moleküls wurde eine geringere Höhe des adsorbierten Moleküls gemessen. Dies impliziert eine Verkippung der Alkanketten auf der Oberfläche.

Neben der Topografie wurden die weiteren Informationskanäle der unterschiedlichen Betriebsmodi der Rasterkraftmikroskope ausgewertet. Im sogenannten contact-Modus (aus dem Englischen, Kontakt) stehen hier die Normalkraft und die Lateralkraft zur Verfügung. Die Lateralkraft beschreibt im einfachsten Fall die Reibung der AFM-Spitze, des sogenannten Cantilevers (aus dem Englischen, Feder), auf der Oberfläche. Hier zeigt sich ein deutlich stärkeres Signal auf den ODS-Bereichen als auf dem Oxid. Im noncontact-Modus, bei dem der Cantilever eine Schwingung ausführt, stehen als zusätzliche Informationen die Frequenzveränderung und die Dämpfung der Schwingung während der Rasterbewegung zur Verfügung. Das Dämpfungssignal ist auf dem ODS schwächer als über dem Oxid. In diesem sehr komplexen Betriebs- und Regelmodus entspricht dies einer erhöhten Elastizität auf den organischen Bereichen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde untersucht, ob die ODS-(Unter)Struktur das Wachstum aufgedampfter Metallschichten beeinflusst. Die Idee, mit Masken aus organischen Strukturen, Metallfilme lateral zu texturieren, erscheint sehr reizvoll. Die Submonolagen des ODS sind leicht in ihrer lateralen Erscheinung zu beeinflussen und besitzen eine Gliederung im Bereich einiger bis einiger hundert Nanometer. Dieser Bereich ist mit konventionellen Methoden der Maskenbildung (wie z.B.: opto-chemischen) nicht erreichbar. Die Texturierung von Metallfilmen unterhalb von 100 nm ist ein sehr aktuelles Forschungsgebiet, nicht nur in der Halbleiter- und Speicherforschung.

Diese Fragestellung beinhaltet natürlich das grundsätzliche Verhalten von Metallfilmen auf SAM's und die Wechselwirkung mit deren Endgruppen. Da die wohlgeordneten organischen Filme eine Oberfläche mit gleicher Terminierung besitzen, wird diese Art von Mul-



tilage als Modellsystem für die Metallisierung von Polymeren benutzt (Her97). Am National Renewable Energy Laboratory in Golden Colorado (USA) sind Mitte der neunziger Jahre erste Anwendungen, wie zum Beispiel elektrochromatische Fenster, entwickelt worden.

Die Ergebnisse der Evaporation mit Silber und Eisen ergaben zum Teil überraschende Ergebnisse. Frisch aufgedampfte Filme ließen die Unterstruktur anhand der Größe der Metallcluster erkennen, wobei das Silber auf ODS größere Cluster bildete als Eisen auf ODS. Nach einer moderaten Temperaturbehandlung dieser Multilagen zeigten sich aber große Unterschiede. Das System Silber auf ODS/Siliziumoxid ließ bei entsprechender Schichtdicke keinerlei Merkmale der Unterstruktur sichtbar werden. Ganz anders verhielt sich das Eisen auf ODS/Siliziumoxid, die charakteristische ODS-Inselstruktur war klar zu erkennen, nur die Topografie schien invers zu sein. Die ehemaligen ODS-Inseln stellten sich als Täler dar und umgekehrt. Dieses Resultat erschien anfangs eher unglaubwürdig und wurde als Messartefakt betrachtet. Es ließ sich aber beliebig reproduzieren und steht damit als überraschendstes Ergebnis dieser Arbeit da. Eine weitere Klärung dieses Phänomens ist mit der Rasterkraftmikroskopie nicht zu erreichen und daher wurden erste Untersuchungen mit anderen Methoden geplant und gestartet.

1 Grundlagen

1.1 Die Methode der Rasterkraftmikroskopie

1.1.1 Allgemeines

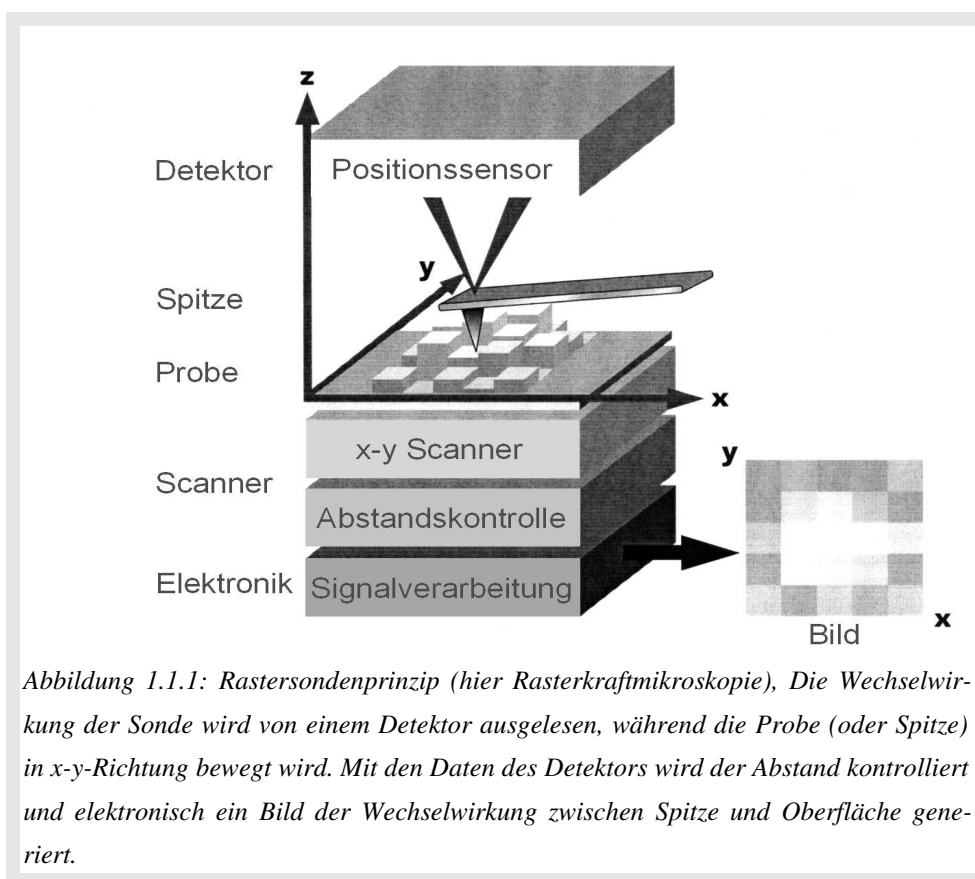
Die Forscher Gerd Binnig und Heinrich Rohrer stellten 1982 das Raster-Tunnelmikroskop der Öffentlichkeit vor (Bin82). Das Raster-Tunnelmikroskop (engl.: Scanning Tunneling Microscope, STM) war Ausgangspunkt einer Entwicklung, die eine große Vielfalt von Mikroskopen hervorgebracht hat, die alle ein Prinzip gemeinsam haben: Ein oberflächennaher Effekt wird in Echtzeit ausgewertet, indem eine Sonde, die für diesen Effekt sensitiv ist, in definiertem Abstand zeilenweise über die Oberfläche geführt wird. Die Piezotechnik machte es möglich, reproduzierbare Schrittweiten auszunutzen, um Proben oder Sonden auf subatomarer Skala zu bewegen. Durch dieses Abrastern in Zeilen entstehen dreidimensionale Topographien, die je nach Effekt eine Darstellung der Verteilung von den verschiedensten Oberflächeneigenschaften sein können. Je nach verwendetem Mikroskop können verschiedene Messkanäle in der Hin- und Rückbewegung des Scanners aufgenommen werden, bevor die nächste Zeile gescannt wird.

Vier Jahre, nachdem das Raster-Tunnelmikroskop vorgestellt worden war, ist das Rasterkraftmikroskop (engl.: Scanning Force Microscope bzw. Atomic Force Microscope, AFM) entstanden (Bin86), dessen Entwicklung mit der Fragestellung "Warum ausgerechnet tunneln?" (Bin89) begann. Gerd Binnig hatte zusammen mit Cal Quate und Christoph Gerber in Kalifornien am IBM San Jose Research Laboratory die Idee, das "Tunneln auszutauschen gegen Kraft" (Bin89). "Die beiden einander gegenüberstehenden Atome zweier Oberflächen (Sonde/Probe) spüren sich in dem Fall nicht mehr über einen Strom, sondern sie spüren sich über die Kraft, die sie aufeinander ausüben" (Bin89). Die Methode, die wechselwirkende Kraft für die Abstandskontrolle zu nutzen, ist in vielen verschiedenen Betriebsmodi und Bauarten von Rasterkraftmikroskopen umgesetzt worden. Ein spezielles Ziel ist es, die angreifenden Kräfte so weit zu minimieren, dass auch empfindlichste Oberflächen ohne Strukturveränderungen oder Strukturzerstörungen untersucht werden können.

Für eine reproduzierbare Messung ist es notwendig, Eigenschaften zu bestimmen, ohne sie durch den Messprozess unkontrolliert zu verändern.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird ein kraftempfindlicher Sensor in die Nähe der Oberfläche gebracht (siehe Abb.: 1.1.1). Der Sensor besteht aus einem Federbalken mit einer modifizierten Spitze und wird (aus dem Englischen kommend) „Cantilever“ genannt.

Im einfachsten Fall verbiegt die Wechselwirkung zwischen Probe und Sondenspitze den Federbalken. Die Auslenkung des Federbalkens kann auf verschiedene Arten gemessen werden, am etabliertesten ist die sogenannte Lichtzeigermethode. Andere Methoden messen die Auslenkung des Kraftsensors mit dem Tunneleffekt, über Interferometrie und mit piezorestiven Cantilevern (Bin86). Die Daten des Detektors werden an die Abstandskontrolle weitergegeben, die die z-Richtung des Scanners steuert. Durch das Abrastern der Probenoberfläche in x- und y-Richtung entsteht so ein (Kraft-)Bild der Oberfläche.



Mit Rasterkraftmikroskopen können heutzutage viele verschiedene Experimente, die über reine Topografiebestimmung der Oberfläche hinausgehen, durchgeführt werden. Je nach der Art der Wechselwirkung seien nur die etabliertesten, wie dynamische Rasterkraftmi-

kroskopie, Lateralkraftmikroskopie (engl.: Lateral Force Microscopy LFM), Magnetkraftmikroskopie (engl.: Magnetic Force Microscopy MFM), elektrostatische Kraftmikroskopie (Electric Force Microscopy EFM) und verschiedene Spektroskopiemethoden genannt. Die meisten Rasterkraftmikroskope können in zwei verschiedenen Modi betrieben werden, im Kontaktmodus und im dynamischen Modus.

1.1.2 Wechselwirkungen in der Rasterkraftmikroskopie

Die abstandsabhängige Größe, die beim AFM allgemein ausgenutzt wird, ist das Kraftfeld, das in unmittelbarer Nähe über der Oberfläche messbar ist. Für eine qualitative Betrachtung der Spitze-Probe-Wechselwirkung wird hier vereinfachend ein Lennard-

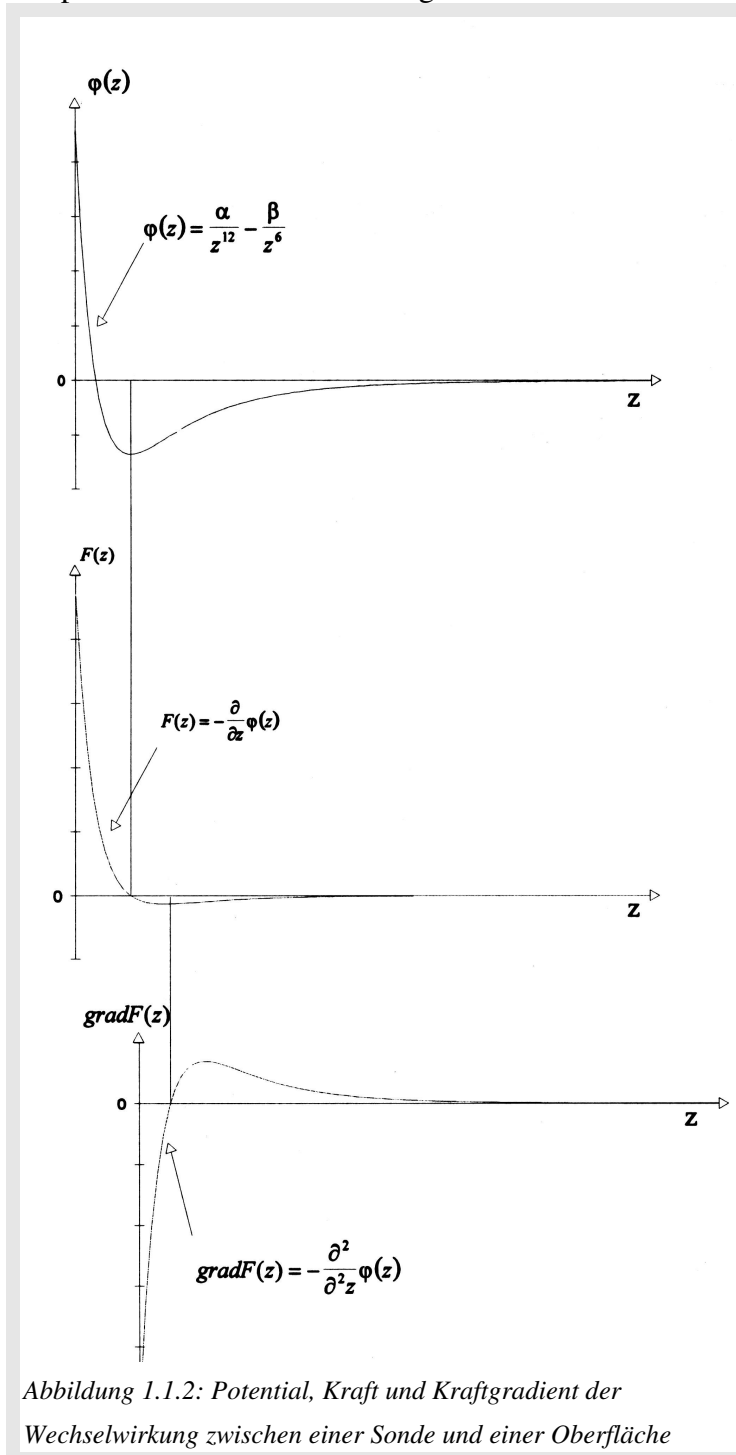


Abbildung 1.1.2: Potential, Kraft und Kraftgradient der Wechselwirkung zwischen einer Sonde und einer Oberfläche

Jones-Potential eingesetzt, aus dem die Kraft und der Kraftgradient folgt.

Die Graphen (Abbildung 1.1.2) stellen die Verläufe von Potential, Kraft und Kraftgradient dar. Allgemein berechnet man die Kraft mit $F = -grad \phi$ aus dem Potential. Die zweite Kurve ist eine Kraft-Abstands-Kurve, die in zwei Bereiche aufgeteilt wird. Auf der rechten Seite der skizzierten Senkrechten, die durch den Nulldurchgang der Kraftkurve geht, befindet sich der attraktive Bereich. Die Funktionswerte sind hier kleiner Null, während auf der anderen Seite im Bereich links der Senkrechten die Kraft repulsiv ist und ihr entsprechend positive Werte zugeordnet werden. Nähert man sich der Oberfläche an, so wird die Wechselwirkung, die sich aufbaut, eine zunächst attraktive Kraft sein, die mit Verringerung des Abstandes betragsmäßig zunimmt. Im Normalfall sind dies die van der Waals-Kräfte mit einer Reichweite bis zu 100 nm. An dem Punkt auf der Abstandsachse, an dem die Kraftkurve ihren Nulldurchgang hat, haben sich die repulsiven und attraktiven Kräfte kompensiert. Bei weiterer Annäherung überwiegen die repulsiven Kräfte, zu denen die Coulomb- und die Pauliabstoßungskräfte zählen. In einer „groben“ Einteilung kann man den repulsiven Teil mit dem Kontakt-Bereich (engl.: contact) und den anziehenden Teil mit dem Nicht-Kontakt-Bereich (engl.: noncontact) identifizieren.

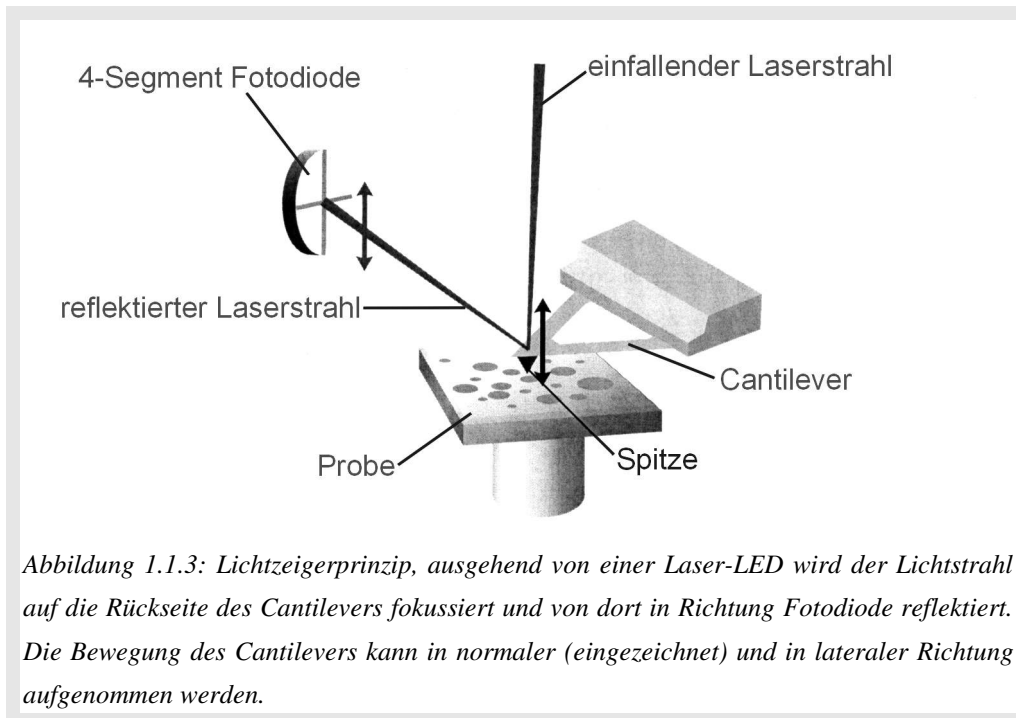
Eine Klassifizierung der relevanten Kräfte und deren Reichweiten ist in Tabelle 1 dargestellt und eine weitere Aufschlüsselung findet sich in (Mol00).

<i>Wechselwirkung</i>	<i>Reichweite</i>
Pauli-Abstoßung (repulsiv)	~ 0,1 nm
Coulombabstoßung (repulsiv)	~ 0,1 nm
Kovalente Bindung (attraktiv)	~ 0,1 nm
Metallische Bindung (attraktiv)	< 1 nm
Ionenbindung (attraktiv)	< 1 nm
Kapillarkräfte (attraktiv)	< 10 nm
Van der Waals Kräfte (attraktiv)	< 100 nm
Elektrostatische Kräfte (attraktiv oder repulsiv)	mehrere 100 nm
Magnetische Kräfte (attraktiv oder repulsiv)	mehrere 100 nm

Tabelle 1: Relevante Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze, Quelle (Mol00)

1.1.3 Aufbau der Rasterkraftmikroskope

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Rasterkraftmikroskope unterschiedlicher Bauart benutzt. Das Nanoscope Multimode 3 von der Firma Digital Instruments aus Santa Barbara Kalifornien/USA und das AFM/STM von der Firma Omicron aus Taunusstein/Deutschland. Das Nanoscope 3 Multimode SPM(r) ist ein AFM für den Einsatz an Luft bzw. in Flüssigkeit, das AFM/STM ist für den Einsatz im Ultrahochvakuum (UHV) konzipiert. Daher sind die Bauweisen und zum Teil die Messprinzipien grundlegend verschieden. Gemeinsam ist beiden Geräten das Lichtzeigerprinzip zur Detektion der Auslenkung des Cantilevers.



Ein Laser (AFM/STM: Laserdiode, 650 nm) bestrahlt den Cantilever von hinten und eine in vier Segmente geteilte Fotodiode misst das reflektierte Licht und somit die Auslenkung des Federbalkens. Mit dem Lichtzeigerprinzip ist es möglich, die Auslenkung des Cantilevers in normaler und lateraler Richtung simultan zu detektieren.

In Abbildung 1.1.3 ist die Auslenkung in Normalrichtung und deren Detektion auf der oberen bzw. unteren Hälfte der 4-Segment Fotodiode eingezeichnet, die laterale Auslenkung wird mit der linken bzw. rechten Hälfte der Fotodiode aufgezeichnet.

Die ersten Messungen im Rahmen dieser Arbeit sind an dem Rasterkraftmikroskop



Abbildung 1.1.4: Foto des Nanoscope Multimode 3. Im oberen Bereich ist die Probe, die Spitze, das Lichtzeigersystem und der Scanner zu sehen, im unteren Bereich ein Teil der Elektronik mit einem Anzeigedisplay. Das Gerät ist ca. 30 cm hoch und ca. 10 cm breit. Quelle: Digital Instruments

Nanoscope 3 Multimode SPMTM der Firma Digital Instruments durchgeführt worden (Abbildung 1.1.4). Das Gerät arbeitet an Luft wie in Flüssigkeit und ist dadurch in vielen Bereichen der Oberflächentechnik und der Biologie einsetzbar. Durch die Option, verschiedene Messzellen für Flüssigkeiten (Durchfluss), Gase und Elektrolyse zu verwenden, ist auch die Möglichkeit von in-situ-Messungen gegeben. Verschiedene Scannereinheiten erlauben einen Messbereich von mehreren hundert Nanometern bis hin zu wenigen Ångström. Das Gerät kann im Kontakt und im dynamischen Modus (intermittent bzw. "Tapping ModeTM ") betrieben werden. Die bei der Rasterkraftmikroskopie sehr wichtige Schwingungsdämpfung muss bei diesem Gerät durch eine externe Dämpfung realisiert werden. Die Aufstellung, auf einem

Luftkissentisch oder auf einer schweren Marmorplatte die an Gummiseilen hängt, wird vom Hersteller empfohlen. Das Anzeigedisplay im Fuß des Gerätes gibt Information zur Kalibrierung des Laserstrahls und zur Abstimmung der Schwingung im dynamischen Modus. Darüber befindet sich die Aufnahme für die Scannereinheit und der Scanner. Über der Probenaufnahme ist das Lichtzeigersystem untergebracht. Die Elektronik zur Steuerung und Auswertung ist in einem externen Computer (486er mit Windows Betriebssystem) untergebracht. Weitere Produkteinheiten sind den Webseiten der Firma Digital Instruments (<http://www.veeco-europe.com/>) oder (dig95) zu entnehmen.

Die Messungen im Ultrahochvakuum sind mit dem AFM/STM der Firma Omicron (Abbildung 1.1.5) erzielt worden. Das Design unterscheidet sich aufgrund der UHV-Tauglichkeit erheblich von dem Nanoscope3 MultimodeTM". Durch die UHV-Technik können viele "störende Einflüsse", wie Verschmutzungen oder Wasserbenetzung, bei Oberflä-

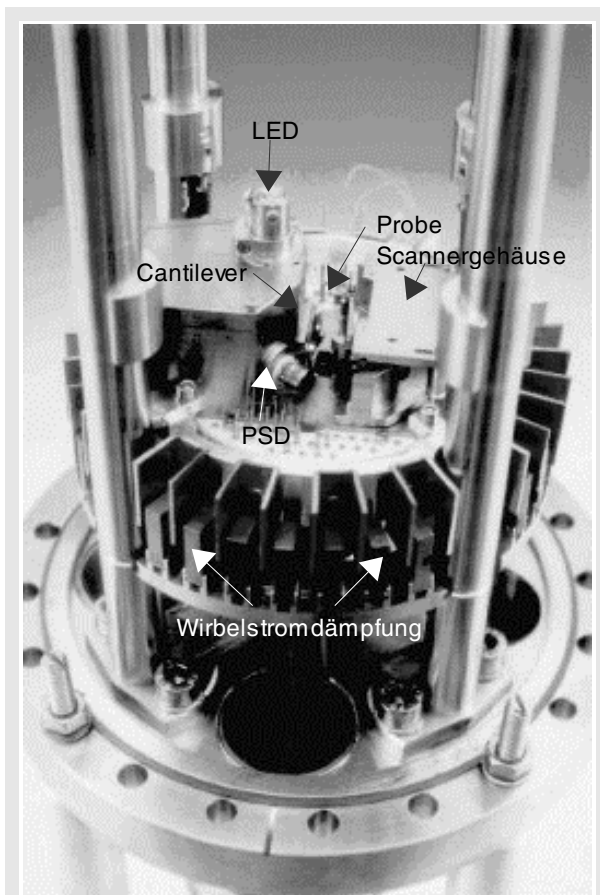


Abbildung 1.1.5: Foto des AFM/STM in ausgebautem Zustand. Auf dem UHV-Systemflansch (CV 150 mm) wird das AFM/STM von der auffälligen Wirbelstromdämpfung gehalten. Die Spitze und die Probe stehen senkrecht gegenüber. Rechts von der Probe befindet sich der „Tubescanner“ und links von dem Cantilever das Lichtzeigersystem. Quelle: Omicron GmbH

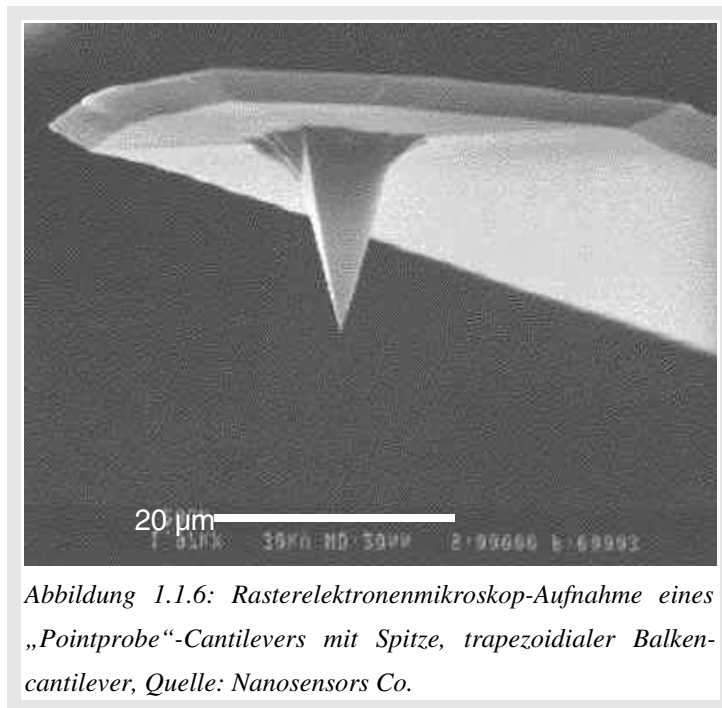
chenuntersuchungen eliminiert werden. Mit diesem Gerät können Messungen im Kontakt und im dynamischem Modus (noncontact) und damit Topografie, Lateralkraft, magnetische und elektrostatische Wechselwirkungen detektiert werden. Außerdem kann dieses Gerät als Rastertunnelmikroskop betrieben werden, was auch einen simultanen Betrieb von Rasterkraftmikroskopie mit Tunnelmikroskopie ermöglicht. Die Dämpfung ist bei diesem Mikroskop integriert. In der Abbildung 1.1.5 ist die Wirbelstromdämpfung zu erkennen. Die kreisförmig angeordneten U-Bleche lassen die zentrale AFM-Einheit in dem Ring aus Permanentmagneten schweben, so ist eine vollständige mechanische Entkopplung von der Umgebung realisiert. Die Ansteuerung und die Datenverarbeitung erfolgt auch hier über einen externen Computer (Workstation mit Solaris Betriebssystem) mit einer Kontrolleinheit für die Scannersteuerung

und den STM-Betrieb und einer zweiten für die AFM Anwendungen.

Für genauere Informationen siehe die Webseiten der Firma Omicron (<http://www.omicron-instruments.com/>) bzw. (omi99).

1.1.4 Die Cantilever

Der Cantilever ist die entscheidende Komponente in einem Rasterkraftmikroskop. Er ist vergleichbar mit der Tunnelspitze in einem Rastertunnelmikroskop und beeinflusst entscheidend die Qualität der Messung. Auflösung, Rauschen und Kontrast sind eng mit den Eigenschaften dieses Sensors verknüpft.



Die Cantilever bestehen aus einem Federbalken in trapezoidaler oder pyramidialer Form (siehe Abb.1.1.6) an dessen äußersten Ende sich die Spitze befindet. Die meisten Cantilever bestehen aus kristallinem Silizium oder aus verschiedenen Siliziumnitrid-Verbindungen.

Die Spitze hat am äußersten Punkt einen Radius von 10 - 100 nm. Der Spitzenradius und damit die effektive Kontaktfläche kann während der Messung stark variieren. Durch verschiedene Beschichtungen der Spitzen ist es möglich, bestimmte Eigenschaften zwischen Probe und Sensor hervorzuheben oder zu minimieren. Zum Beispiel werden Nickel/Cobalt-Beschichtungen für die Magnetkraftmikroskopie oder Goldbeschichtungen für die Untersuchung reaktiver Oberflächen benutzt.

Für die unterschiedlichen Anwendungen sind die mechanischen Eigenschaften von

besonderer Bedeutung; die Federkonstante spielt eine entscheidende Rolle. Sie lässt sich in zwei Anteile zerlegen: die Federkonstante in Normalrichtung und die Federkonstante in Torsionsrichtung. Die für uns wichtige Federkonstante k_n in Normalrichtung lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$k_n = 3E \frac{I_z}{l^3} = \frac{E}{4} d^3 \frac{b}{l^3} ,$$

mit E Elastizitätsmodul, I_z Flächenträgheitsmoment zur Normalrichtung und l Länge, d Dicke, b Breite des Federbalkens (nach den Herstellerangaben).

Die in dieser Arbeit verwendeten Cantilever sind Produkte der Firma Nanosensors Company. Die sogenannten Pointprobe Cantilever sind aus einkristallinem Silizium, bei der die Spitze in die $\langle 100 \rangle$ -Richtung zeigt und eine trapezoidiale Form besitzen. Der Cantilever wird einem Halter, dem sogenannten Substrat, gehalten. Eine genaue Ansicht mit den entsprechenden Maßen ist in Abbildung 1.1.7 zu sehen.

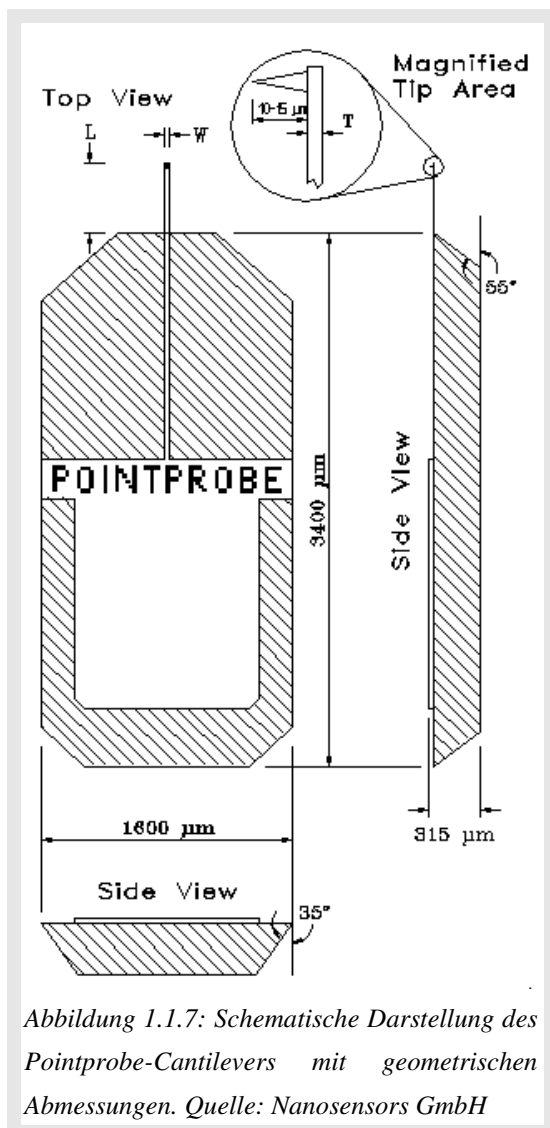


Abbildung 1.1.7: Schematische Darstellung des Pointprobe-Cantilevers mit geometrischen Abmessungen. Quelle: Nanosensors GmbH

Für die Messungen sind zwei Typen der Pointprobe® Cantilever der Firma Nanosensors GmbH & Co. KG Wetzlar-Blankenfeld benutzt worden: NCH-R -Typ für die dynamischen Messungen und CONT-R -Typ für die Messungen im Kontaktmodus. Das „R“ steht für das sogenannte Reflexcoating, einer Beschichtung die das Laserlicht der LED wirkungsvoller reflektiert und keine störenden Interferenzeinflüsse zulässt.

Für den Betrieb im dynamischen Modus sind die Resonanzfrequenzen der oszillierenden Cantilever von großer Bedeutung. Diese korrelieren eng mit den übrigen mechanischen Eigenschaften. Daher werden zur vollständigen mechanischen Charakterisierung immer die geometrischen Abmessungen, die Federkonstante und die Resonanzfrequenz individuell angegeben.

Eine Aufstellung der mechanischen Eigenschaften von Cantilevern ist in Tabelle 2 gezeigt.

	Dicke [μm]	Breite [μm]	Länge [μm]	Federkon- stante [N/m]	Resonanz- frequenz [kHz]
cont (Si)*	2	50	450	0,2	13
nch (Si)*	4	30	125	42	320
Triangle (Si₃N₄)	1	01.10.20	100-200	10-1	50-10

*Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften von Cantilevern. Die Bezeichnungen cont, nch und Triangle sind Produktbezeichnungen. Die angegebenen Zahlen sind typische Werte, die etwas variieren können. Der Triangle-Typ besitzt 4 benutzbare Cantilever auf einem Substrathalter, von denen alle etwas verschiedene Abmessungen besitzen. Die mit * -gekennzeichneten Modelle sind in dieser Arbeit benutzt worden.*

Da diese Cantilevertypen aus hoch dotiertem Silizium besteht, ist es bei entsprechender Vorbehandlung sogar möglich, mit dem Rasterkraftmikroskop zu „tunneln“. Dafür muss die natürliche Oxidschicht auf der Spitze entfernt werden, die eine Leitfähigkeit verhindert. Im Ultrahochvakuum stellt dies kein Problem dar. Ein Beschuss mit Argon⁺-Ionen („Sputtern“) trägt das Siliziumoxid ab und verhindert ein Nachwachsen des Oxides.

Neben den Pointprobe-Cantilevern der Firma Nanosensors werden noch andere Typen und Bauformen angeboten. Weit verbreitet ist ein Cantilever in Form eines Dreiecks (siehe Abbildung 1.1.3 und Tabelle 2), dieser Typ besteht aus einer Siliziumnitrid-Verbindung. Ein Nachteil bei diesem Material sind die möglichen Verspannungen und Inhomogenitäten.

1.1.5 Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus

1.1.5.1 Die Normalkraft

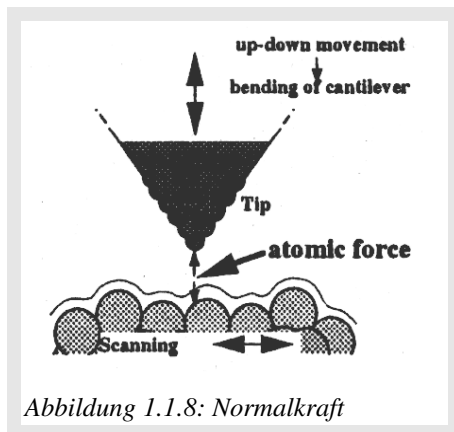


Abbildung 1.1.8: Normalkraft

Im Kontaktmodus werden Probe und Sonde so angenähert, dass sich beide "berühren". Die Kraft zwischen Spitze und Probe wird mit einem Cantilever detektiert und besitzt eine Größenordnung von 10^{-9} N (Abbildung 1.1.8). Im Kontaktmodus dient die statische Federverbiegung zur Oberflächennormalen (engl.: Force normal, F_N) als Regelsignal für den Abstand.

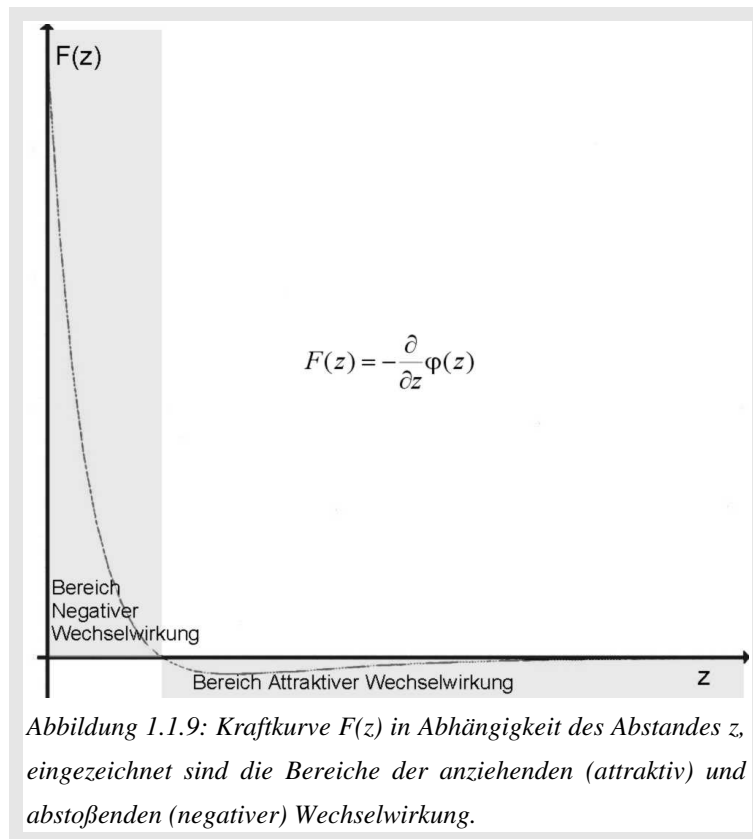
Bei einem eingestellten Sollwert für die Normalkraft wird die Probenoberfläche abgerastert und der Regelkreis versucht, diesen Sollwert konstant zu halten. Man erhält als Ausgangssignal eine Oberfläche mit „nahezu“ konstant gehaltenem Kraftwert, dass dann als Topografie interpretiert wird. „Nahezu“ meint hier bei schneller Regelung durch die Elektronik. Dies entspricht dem konstanten Kraftmodus (engl.: constant force mode). Wenn die Regelschleife sehr langsam eingestellt ist, wird in konstanter Höhe (engl.: constant height mode) die Oberfläche abgerastert und damit direkt die Kraft detektiert.

Aufgenommen werden die (absolute) Normalkraft F_N bzw. die relative Normalkraft $F_0 - F$ und die durch die Regelung ermittelte Topografie Z .

Die Auslenkung des Cantilevers ist in sehr guter Näherung proportional zur Kraft zwischen Spitze und Probe, was dem *Hooke'schen Gesetz* entspricht:

$$\Delta l = \alpha F_N \frac{l}{A}$$

mit l = Länge des Stabes, Δl = Verlängerung des Stabes, α = Dehnungszahl, F_N = (den Stab in Normalrichtung dehnende) Kraft, A = Querschnitt des Stabes. Aufgrund der kleinen Abmessungen des Cantilevers liegen die entsprechenden Kräfte, bei kleiner Auslenkung, im Nano-Newton-Bereich.



Die Kraftkurve (Abbildung 1.1.9) (negative Ableitung des Wechselwirkungspotentials) beschreibt das Verhalten der Kraft F_N in Abhängigkeit von dem Spitze-Oberfläche-Abstand z . Die Bereiche der negativen und positiven Wechselwirkung sind grau unterlegt.

Die praktische Entsprechung der Kraftkurve ist die sogenannte Kraft-Abstands-Kurve.

Mit den Kraft-Abstands-Kurven (engl.: Force Distance Curves) lässt sich die Abstandsabhängigkeit von Spitze und Probe direkt ablesen (siehe Abb. 1.1.10). Hierbei wird die Spitze in z -Richtung vor- und rückwärts bewegt, und die Auslenkung des Cantilevers gemessen. Auffällig sind hier die Sprungstellen im Kraftsignal. Die erste Sprungstelle ("snap in") (1) entsteht an dem Punkt, an dem die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche durch die rücktreibende Federkraft nicht mehr kompensiert wird. Die Spitze ist in Kontakt zu der Oberfläche. Durch die Piezobewegung wird der Federbalken von negativer zu positiver Kraftdetektion verbogen. Bei der Bewegung von der Oberfläche weg, erfährt die Auslenkung des Cantilevers eine zweite Sprungstelle ("snap off") (2). Die Adhäsionskräfte werden an dieser Stelle von der rücktreibenden Federkraft überwunden und lassen den Cantilever in seine Ausgangsposition zurückkehren.

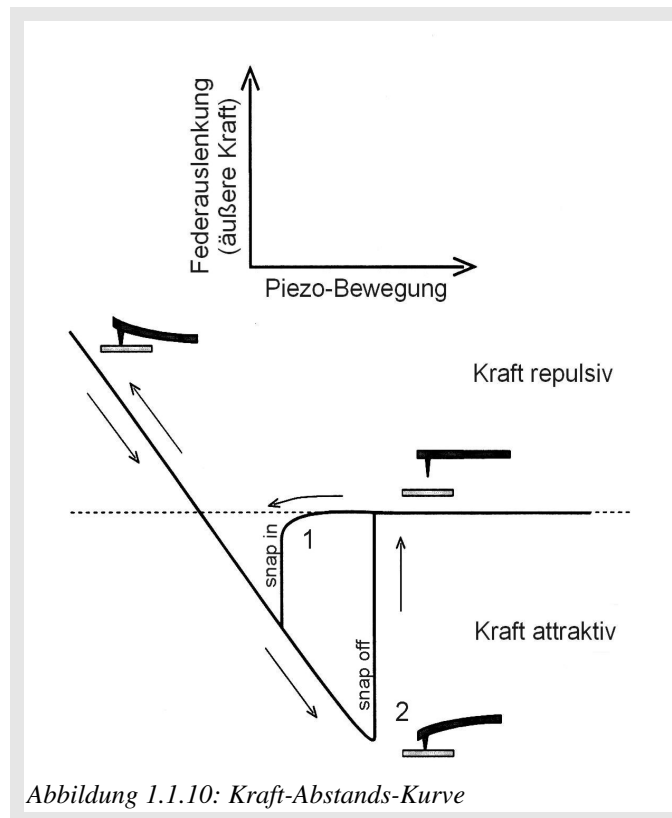


Abbildung 1.1.10: Kraft-Abstands-Kurve

Mit den Kraft-Abstands-Kurven wird die Kraftdetektion auf absolute Kraftwerte kalibriert. Hierbei wird die Federkonstante des Cantilevers berechnet. Für nähere Hinweise siehe hierzu (Omi97, Dig95).

Im normalen Messbetrieb ist dies eher unpraktisch, da die Spitze des Cantilevers nach einer vollständig durchgeführten Kraft-Abstands-Kurve beschädigt ist. In den meisten Fällen reicht eine Bestimmung über die geometrischen Abmessungen des Federbalkens aus, die der Hersteller mitliefert.

Ein besonderes Feature in der AFM/STM-Software stellt die ortsauflösende Kraftspektroskopie dar. Bei diesem sogenannten Kraftspektroskopie-Mapping wird die Normalkraft F_N in Abhängigkeit des Abstandes Probe-Spitze z in Abhängigkeit der Position (x, y) auf der Oberfläche aufgenommen. Die einzelnen Spektroskopiekurven können nur in einer z -Richtung (Z -Scanner annähern oder zurückziehen) durchfahren und aufgenommen werden, und sind somit nur unvollständige Kraft-Abstands-Kurven. Wünschenswert wäre die Möglichkeit komplette Kraft-Abstands-Kurven als Mapping zu messen. Dieses Detail ist laut Aussage der Firma Omicron in der nächsten Gerätegeneration verwirklicht.

1.1.5.2 Die Lateralkraft

Eine weitere wichtige Rolle im Kontakt-Modus spielt die torsionale Verbiegung des Cantilevers während des Scannens. Diese kann simultan zu der Topografie und dem Normalkraftsignal (LN) aufgenommen werden. Mit der sogenannten Lateralkraftmikroskopie wird die Torsionsbewegung des Federbalkens in Hin- und Rückrichtung detektiert, das

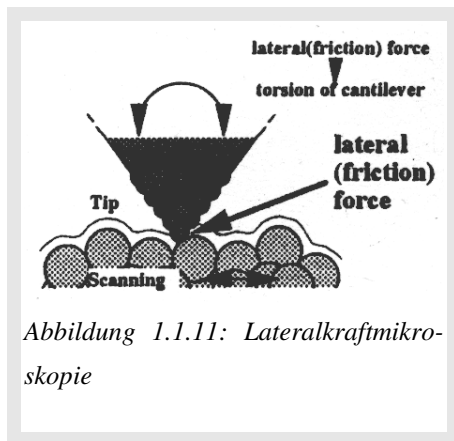


Abbildung 1.1.11: Lateralkraftmikroskopie

entsprechende Signal wird LF vorwärts ($LF \rightarrow$) und LF rückwärts ($LF \leftarrow$) genannt. Die Torsion der Feder wird durch die Reibung und die Topografie beeinflusst. Das Hauptaugenmerk bei der Lateralkraftmikroskopie liegt auf der Reibung zwischen Spitze und Probe. Deren Größe hängt von der Oberflächenbeschaffenheit, wie funktionellen Gruppen, Bindungskräften atomarer/molekularer Orientierung, Kristallrichtungen und anderen Faktoren ab .

Die Interpretation des Torsionskraft-Signals ist viel schwieriger als im Fall der Normalkraft. Durch innere Verspannungen des Cantilevers bei der Torsionsbewegung ist eine exakte Kraftanalyse nicht möglich.

Für Anwendungen, die eine genauere Deskription der Reibungskräfte benötigen, sind spezielle Rasterkraftmikroskope und entsprechende Cantilever entwickelt worden.

Das Verständnis der Reibung auf atomarer Ebene ist ein sehr aktuelles und kontrovers diskutiertes Forschungsthema (die sogenannte Nano-Tribologie). Eine Vertiefung würde über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Aus diesem Grund verweise ich auf folgende Literatur: (Sin92, Kaj96, Mey92, Tup94 und Nie99).

1.1.6 Dynamische Rasterkraftmikroskopie

Im dynamischem Modus wird die Blattfeder durch einen Schwingquarz zum Schwingen angeregt. Die Anregung des Cantilevers erfolgt in seiner Resonanzfrequenz. Im Gegensatz zum Kontaktmodus wird hier nicht die Federverbiegung gemessen, sondern der Einfluss des Kraftfeldes (genauer: des Kraftgradienten), der Oberfläche auf die Schwingung. Der Abstand zur Probenoberfläche ist im Mittel zwischen 1 nm und 100 nm. Bei entsprechenden Einstellungen (Schwingungsamplitude und mittlere Entfernung) ist so eine Messung ohne Kontakt zur Oberfläche möglich. Dies entspricht dem sogenannten „noncontact mode“. Diese Methode ist für die Oberfläche nahezu zerstörungsfrei.

Es ist auch möglich, die Einstellungen für den Regelschwingkreis so zu wählen, dass die Spitze kurzzeitig mit der Oberfläche in Berührung kommt. Dies wird dann tapping modeTM oder „intermittent contact“ genannt. Diese beiden Modi werden in verschiedenen Anwendungen und Bedingungen eingesetzt. Der noncontact mode wird vornehmlich für Experimente im Ultrahochvakuum eingesetzt, der tapping modeTM an Luft und in Flüssigkeit.

Anwendungsbedingt unterscheiden sich diese Geräte sehr stark im konstruktiven Design und der Messtechnik. Diese unterscheidet sich von der elektronischen Seite durch verschiedenen Abstandsregelungen (Spitze-Probe). Es werden unterschiedliche Eigenschaften der Schwingung bzw. der Wechselwirkung des schwingenden Cantilevers mit dem Substrat benutzt. Im tapping modeTM wird die Amplitudenmodulation (AM-Modus oder Slope-Detektion) durch die Oberfläche gemessen, im noncontact mode deren Frequenzmodulation (FM-Modus).

Die Anregung der Blattfederschwingung durch eine mechanische Oszillation eines externen Schwingquartzes, kann folgendermaßen beschrieben werden: In Abhängigkeit der Anregungsfrequenz verhält sich die Federschwingung sehr unterschiedlich. Ausgehend von kleinen Frequenzen (deutlich unterhalb der Resonanzfrequenz f_C der Blattfeder (Cantilever)) wird die Feder mit der Anregungsfrequenz f_A bewegt (quasistatisch), in diesem

Fall liegen die Phasen fast übereinander. Die Amplitude des Cantilevers A_C steht in folgender Beziehung zur anregenden Amplitude A_A :

$$A_C = \frac{A_A}{Q}$$

Mit Q = Güte der Federschwingung.

Nähert sich die Anregungsfrequenz der Resonanzfrequenz nimmt die Amplitude zu, die Phasen verschieben sich gegeneinander (Federschwingung hinkt Anregung hinterher).

Erreicht die Anregung die Resonanzfrequenz liegt die Phasendifferenz bei 90° und damit ist die Energieaufnahme durch die Feder maximal. Auch die Amplitude hat hier ihren Maximalwert A_{max} .

Eine weitere Erhöhung der Frequenz verschiebt die Phase weiter und die Amplitude sinkt wieder ab.

Die oben eingeführte Güte der Federschwingung Q berechnet sich aus:

$$Q = f_c / \Delta f$$

f_c ist die Resonanzfrequenz der Feder, Δf ist (in der Resonanzkurve) die Breite bei

$$A_{max} / \sqrt{2} \text{ .}$$

Die Schwingungsgüte variiert sehr stark mit der Umgebungsbedingung, an Luft liegen die Q -Faktoren zwischen 100 und 1000, im UHV zwischen 10000 und 100000. Die ist auch der Hauptgrund für die angewandten verschiedenen Messprinzipien des dynamischen Modus (FM- bzw. AM-Modus).

1.1.6.1 Der tapping mode™

Der tapping mode™ wird von dem Nanoscope Multimode 3 Rasterkraftmikroskop der Firma Digital instruments benutzt. „Tapping mode™“ ist ein geschütztes Warenzeichen der Firma Digital Instruments, Santa Barbara, CA (USA).

Der tapping mode™ ist ein dynamischer amplituden-modulierter Rasterkraftmodus (AM). Der Cantilever wird durch äußere Energiezufuhr zum Schwingen angeregt. Um die Schwingung stabil zu halten, wird der Federbalken in seiner Resonanzfrequenz angeregt. Ohne Wechselwirkung mit der Probe schwingt der Cantilever mit einer festen Amplitude und Frequenz. Für die Annäherung wird ein Amplituden-Sollwert eingestellt, der zwischen 95 und 60% der „freien“ Amplitude liegt. Die schrittweise Annäherung an die Oberfläche dämpft die Schwingung immer stärker, bis der Sollwert erreicht ist. Die Spitze berührt nur im unteren Umkehrpunkt der Schwingungsbewegung die Oberfläche, sie „tappt“. Während des Scannens misst der Regelkreis die Dämpfung der Schwingung und stellt damit die Entfernung zur Probe ein. Das erzeugte Topografiebild entspricht Werten gleicher Schwingungsamplitude.

Als weiteres Signal kann die Phasenverschiebung der Schwingung aufgenommen werden. Dieses Signal wird den chemischen Eigenschaften der Oberfläche, bzw. der „Bindungsstärke“ zwischen Spitze und Oberfläche, zugeschrieben.

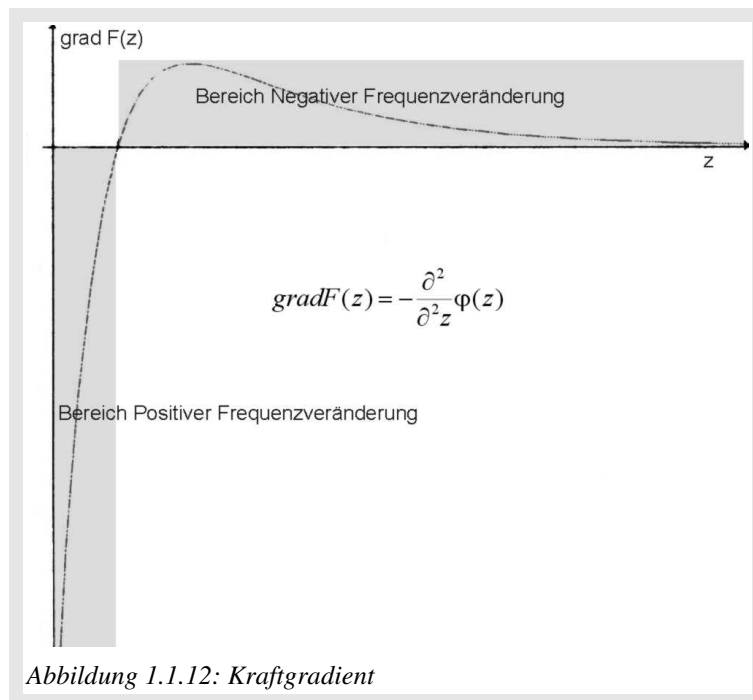
Die Penetration der Oberfläche ist geringer als im Kontakt-Modus und somit für weiche Proben geeigneter.

1.1.6.2 Der noncontact Modus

Die Bild- bzw. Kontrastentstehung im noncontact mode (frequenzmoduliert, FM-Modus) ist wesentlich komplexer als im Kontakt Modus oder im tapping modeTM. Zahlreiche Arbeiten aus den Gruppen Giessibl et al. (Gie95) und Perez et al. (Per98) beschäftigen sich mit diesem Thema und haben entsprechende Modelle entwickelt.

In dieser Arbeit wird ein Modell vorgestellt, das die Gruppe von Herrn Prof. Fuchs an der WWU Münster wesentlich mitentwickelt hat und das auf den oben genannten Arbeiten basiert.

Das AFM/STM der Firma Omicron benutzt den FM-Messmodus für die dynamische Rasterkraftmikroskopie. Entwickelt wurde die Methode von T.R. Albrecht et al..



Auch im noncontact mode (FM) schwingt der Cantilever mit seiner Eigenfrequenz und wird dann bei Annäherung an die Probe dem Kraftfeld ausgesetzt, das im noncontact Bereich anziehend wirkt. Die Wirkung des positiven Kraftgradienten besteht in einer Abnahme der Eigenfrequenz.

Ist die Anforderung für „echten“ noncontact Betrieb, dass jedes Atom der Spitze attraktive Kräfte spürt, so ist das Kriterium strenger als die Bedingung, dass die Spitze insgesamt angezogen wird.

So ist im zweiten Fall die Möglichkeit gegeben, dass die vordersten Atome der Spitze im unteren Umkehrpunkt schon repulsive Kräfte erfahren, während die weiter entfernte Mehrheit der Atome der Spitze angezogen und somit die Spitze insgesamt attraktive Kräfte erfährt. Die vordersten Atome könnten die Oberfläche berühren und verändern, womit in diesem Fall selbst der noncontact mode nicht zerstörungsfrei wäre. Das Ziel sollte die völlig kontaktlose Messung sein, hierzu siehe (Got97).

Betreibt man das Rasterkraftmikroskop im dynamischem FM-Modus, so können anhand der Amplitude zwei wesentliche Betriebsformen unterschieden werden:

Zum einen der Betrieb mit kleinen Amplituden, die etwa 1 nm oder kleiner sind, und zum anderen große Amplituden, die im Bereich 10-100 nm liegen (Krü97). Die Sonde durchläuft bei kleinen Amplituden Bereiche des Kraftfeldes, in denen der Kraftgradient nahezu konstant und eine Linearisierung der Kraft im Rahmen der Näherung zulässig ist. Die Bewegung wird als harmonisch angenommen, und eine analytische Lösung der Bewegungsgleichung ist möglich. Schwieriger zu lösen ist der Fall von großen Amplituden, die zur Folge haben, dass die Spitze in jedem Punkt ihrer Bewegung einen anderen Kraftgradienten spürt, da sie große Bereiche des Wechselwirkungsfeldes durchläuft, welches sich von der Grenzfläche ausgehend einige Nanometer in den Raum erstreckt.

Die Bewegung einer schwingenden AFM-Spitze, die von einer externen Kraft angetrieben wird und sich zusätzlich in einem äußeren Kraftfeld bewegt, kann durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden (Anc96):

$$m \ddot{z}(t) + \alpha \dot{z}(t) + k z(t) + F(z(t)) = F_0 \sin(\omega t)$$

Die Gleichung beschreibt einen, mit einer harmonischen Kraft angetriebenen gedämpften Oszillator, der in Wechselwirkung mit einer äußeren Kraft $F(z)$ steht. Das Prinzip ist, dass mit konstanter Frequenz und konstantem Oszillatorquartzhub angetrieben wird, wobei die Amplitude je nach Wechselwirkungskraft unterschiedliche Werte annimmt und dann gemessen wird (Anc96). Die äußere Kraft $F(z)$ bewirkt je nach Abstand z eine Veränderung der Resonanzbedingung des Oszillators, so dass bei konstant gehaltener Anregungsfrequenz keine resonante Anregung mehr stattfinden kann und die Amplitude folglich abnimmt.

Die in dieser Arbeit benutzte Methode basiert auf einem anderen Prinzip. Der Cantilever wird immer mit seiner aktuellen, vom Kraftgradienten abhängigen Eigenfrequenz angetrieben, was über eine aktive Rückkopplung gewährleistet wird. Außerdem wird die Amplitude der Schwingung mit einem Regelkreis auf einem konstanten Wert gehalten.

Dazu ist der Regelkreis, so wie er in der vorhandenen Elektronik eingebaut ist, leider nicht immer in der Lage (Rei99). Dies wird bei den folgenden Überlegungen aber nicht berücksichtigt. Das äußere Kraftfeld (bzw. Kraftgradient) wird hier, im Gegensatz zum AM-Modus, nicht über eine veränderlich Amplitude registriert, sondern über eine veränderliche Eigenfrequenz. Da der Maximalwert und die Frequenz der Kraft, die den Oszillator antreibt, nun nicht mehr konstant ist, sondern von der aktuellen Sondenposition abhängt, muss die Bewegungsgleichung diese veränderlichen Größen enthalten. Es ergibt sich folgende Differentialgleichung (Got97):

$$m \ddot{z}(t) + \alpha \dot{z}(t) + k_{eff} z(t) + F(z(t)) = R[A(t), \int A(t) dt] \cdot z(t - t_{phase})$$

Die Formel entspricht der Bewegungsgleichung eines gedämpften, variabel angetriebenen harmonischen Oszillators im Kraftfeld. Die Konstanten m für die Masse, α für die Dämpfungskonstante und k_{eff} für die effektive Federkonstante folgen aus den Eigenschaften des Cantilevers. Die Regelung der Amplitude (Entdämpfung der Schwingung) über Stellgrößen des Regelkreises wird in dem Term $R[A(t), \int A(t) dt]$ berücksichtigt.

Der Cantilever schwingt von Natur aus mit seiner Eigenfrequenz und erfährt im attraktiven Bereich eine negative Frequenzverstimmung, die immer eine Abnahme der Absolutfrequenz bedeutet. Das heißt, dass das schwingungsfähige System in einen anderen Zustand mit einer anderen Eigenfrequenz übergeht.

Möchte man Schwingungssysteme realisieren, die bei ganz bestimmten Eigenfrequenzen schwingen, so wird man über apparative Größen, wie z.B. die Federkonstante, versuchen, die Systeme abzustimmen. Hier liegt der Fall so, dass ein identisches System über einen äußeren Parameter, die wirkende Kraft, in seinen Eigenschaften verändert wird. Sollte man nur mit der Frequenz beurteilen, ob ein System die gewünschte Eigenfrequenz aufgrund einer von außen wirkenden Kraft oder wegen des apparativen Parameters, der hier die Federkonstante ist, aufweist, könnte man keinen Unterschied feststellen (sch98). Das erklärt auch, dass bei der mathematischen Formulierung des Systems (im Fall zulässiger Linearisierung der Kraft, bei kleinen Amplituden) die Größe der „effektiven Federkonstante“ eingeführt wird, denn sie gibt genau das variable Verhalten wieder und lässt somit die Beschreibung eines Cantilevers zu, der immer die gleichen apparativen Konstanten (Elastizitätsmodul, Breite, Länge, Höhe) besitzt, aber dennoch in seiner Eigenfrequenz durchgestimmt werden kann.

Die Ursache der Frequenzverschiebung ist der Kraftgradient des Oberflächenfeldes in

unmittelbarer Nähe der Oberfläche (bedingt durch das Lennard-Jones-Potential, Abbildung 1.1.12). Eine Änderung des Kraftgradienten bei Variation des Abstandes ist die Grundlage der Abstandskontrolle. Ein Kraftfeld, das nur linear ist, besitzt eine Kraftgradientenfunktion, die eine eindeutige Zuordnung eines Gradientenwertes zu einem Abstandswert nicht zulässt (Die Ableitung einer konstanten linearen Funktion ist eine Konstante). Es lässt sich kein stabiler Arbeitspunkt finden! Die Nichtlinearität des Kraftfeldes ist also zwingend notwendig, wenn man den Abstand kontrollieren will, damit ein Z-Signal für die Topografie erhalten werden kann.

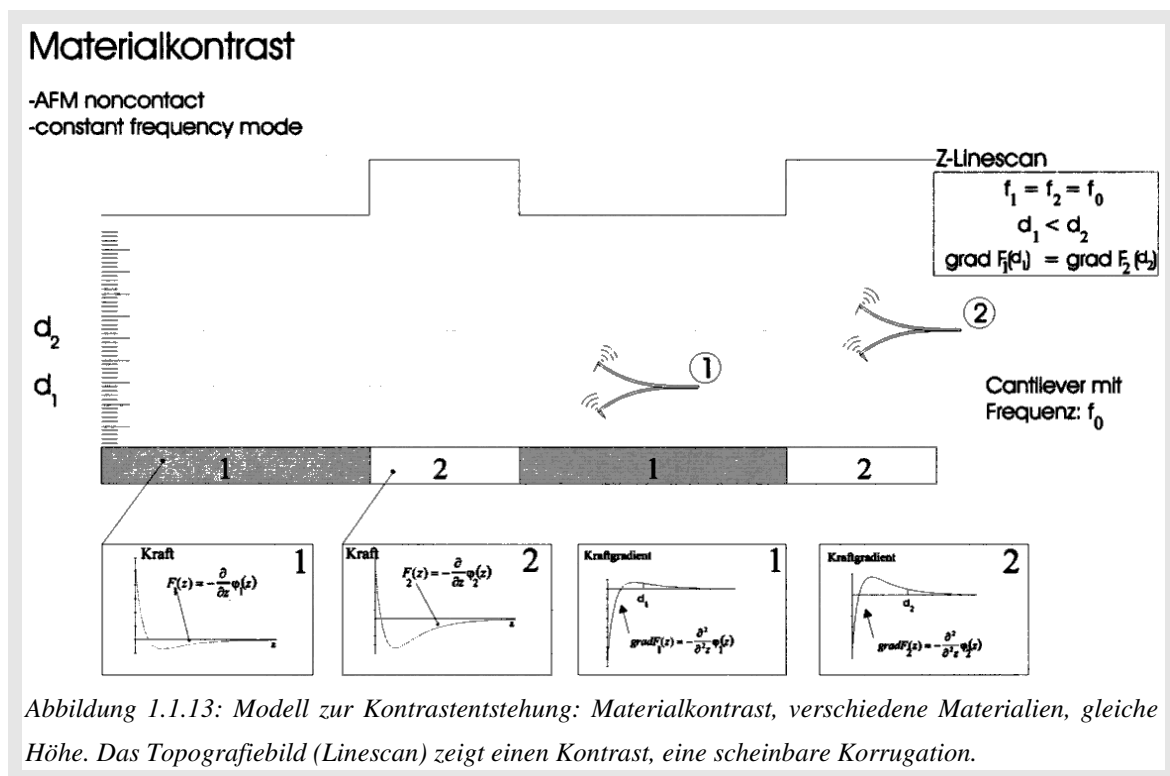
Das Vorzeichen der Frequenzveränderung df ist abhängig von dem Vorzeichen des Kraftgradienten $grad F(z)$ (Abbildung 1.1.12). Bei dem Annähern des Cantilevers an den Nulldurchgang des Kraftgradienten $grad F(z_0)$ wechselt die negative Frequenzveränderung (der Resonanzfrequenz) zu positiver Frequenzveränderung. Es ist zu beachten, dass der Abstand z_0 nicht mit dem Abstand des Wechsels in der Kraftkurve (attraktiv-repulsiv) übereinstimmt (siehe Abbildung 1.1.2).

Die Werte großer Amplituden (>10 nm) liegen um ein Vielfaches über dem, was als vertikale Auflösung im dynamischen Modus erreichbar ist. Bei entsprechender Dämpfung und Entstörung des AFM/STM ist laut Hersteller ein Auflösung von 0,05 nm erreichbar. Eine Höhenverschiebung des Schwingungszentrums um 0,05 nm ist mit der Messung eines anderen mittleren Kraftgradienten verbunden. Das bedeutet aber auch, dass die Spitze des Federbalkens bei einer Amplitude von >10 nm in jedem Punkt ihrer Bewegung einen betragsmäßigen anderen Kraftgradienten erfährt, der mit der Position variiert. Damit ändert sich ständig die effektive Federkonstante. Die Bewegung der Spitze wird daher anharmonisch sein, was die analytische Beschreibung erschwert (Gie95).

Bei der Wahl der Amplitude ist zu beachten, dass bei kleineren Amplituden der Cantilever empfindlicher auf die Oberfläche reagiert, größere sich jedoch positiver auf die Stabilität der Schwingung beim Annähern und Rastern auswirken.

1.1.6.3 Material und Topografieeinflüsse im noncontact Modus

Einflüsse von Topografie und Material auf die Kontrastentstehung des Z-Signals stellen die Abbildungen 1.1.13, 1.1.14 und 1.1.15 dar (diese Überlegungen gelten nur für den „echten“ noncontact Modus). Zuerst ist eine Probe gegeben, die von ihrer Topografie her eben ist, jedoch Bereiche unterschiedlicher Materialien besitzt (Abbildung 1.1.13). Aufgrund der verschiedenen stoffbedingten Potentialverläufe stellt sich ein unterschiedlicher Abstand zwischen Spitze und Oberfläche ein. Der entstehende Kontrast ist rein materialabhängig. Um die Frequenz während des Scannens konstant zu halten, folgt der Cantilever der Linie, auf der der mittlere Kraftgradient konstant ist. Dies ist im Bereich 1 in einem geringeren Abstand zur Probe gewährleistet, als im Bereich 2, da die Kraft-Abstands-Funktionen andere Formen besitzen. Befindet man sich im gleichen Abstand über den beiden Bereichen, so hat der Cantilever im Bereich 2 eine geringere Frequenz, was einer größeren Frequenzverschiebung entspricht als im Bereich 1.



Topographiekontrast

-AFM noncontact
-constant frequency mode

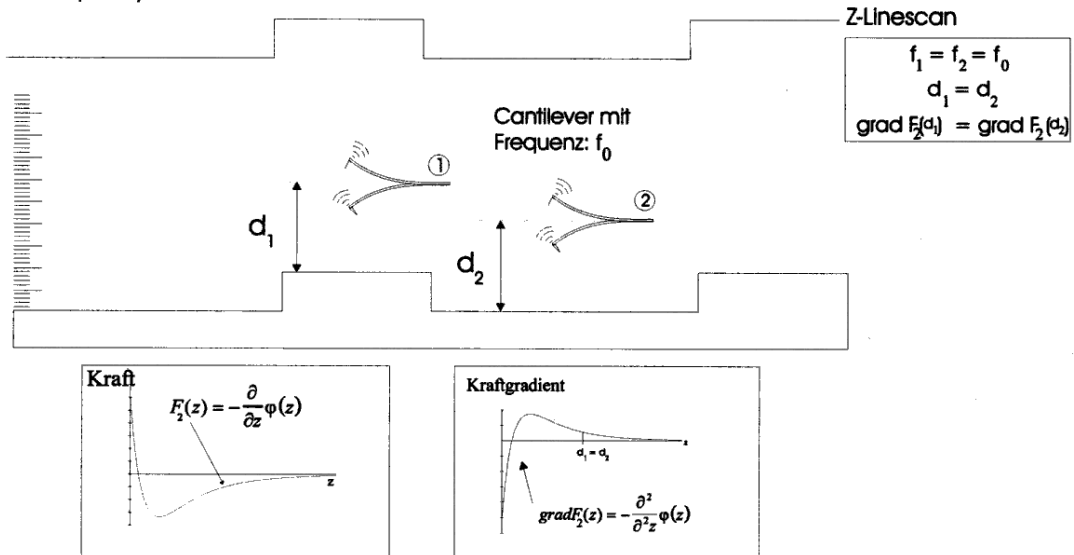


Abbildung 1.1.14: Topografiekontrast, gleiches Material, verschiedene Höhe, das Topografiebild (Linescan) zeigt die „echte“ Korrugation.

Materialkontrast verdeckt Topographie

-AFM noncontact
-constant frequency mode

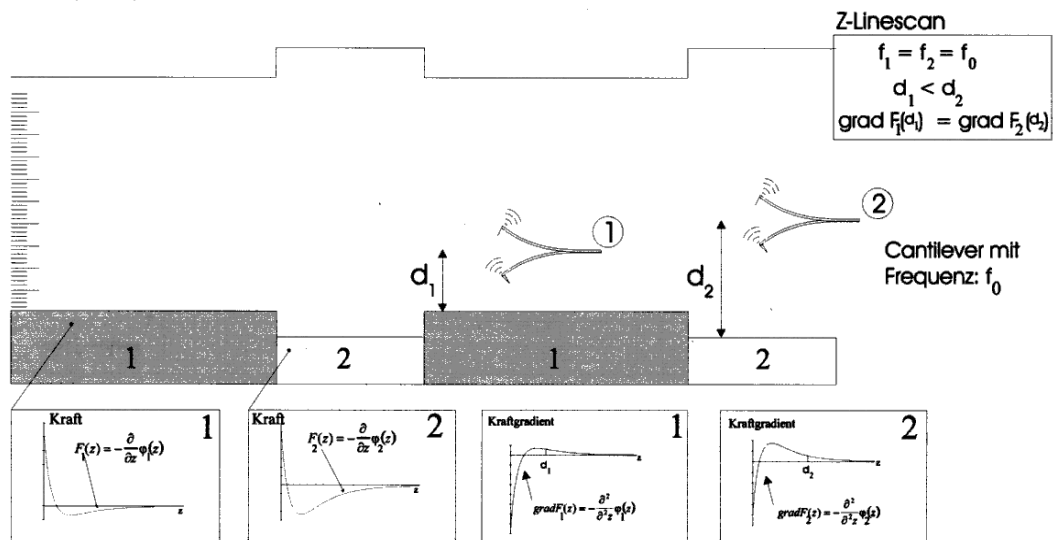


Abbildung 1.1.15: Materialkontrast verdeckt Topografie, verschiedenes Material, verschiedene Höhe, das Topografiebild (Linescan) zeigt eine „umgekehrte“ Korrugation.

Der nächste Abbildungsprozess soll allein von der Topografie der Oberfläche bestimmt sein (Abb. 1.1.14). Man erkennt nun, dass man nur anhand des Scans nicht aussagen kann, ob eine Topografieabbildung oder ein Materialkontrast vorliegt. Es kann sogar sein, dass eine schwach ausgeprägte Topografie von einem Materialkontrast, oder umgekehrt, kompensiert wird (wie Abbildung in 1.1.15). Man erkennt im Vergleich zu Abbildung 1.1.13, dass hier das Gebiet 2 relativ zu 1 tiefer liegt. Der lokale Abstand des Cantilevers zu den Bereichen regelt sich genauso ein, wie in Abbildung 1.1.13, nur ist jetzt die relative Höhenregelung des Cantilevers in Z-Richtung beim Übergang von Zone 1 zu Zone 2 geringer, wie der Linescan erkennen lässt. Trotzdem ist der Materialkontrast dominierend und überdeckt die Topografieinformation.

Diese Überlegungen gelten nur, wenn man den schwingenden Cantilever im Bereich (Z-Abstand) des ansteigenden Kraftgradienten (siehe Abbildung 1.1.12) hält. Bei einer Annäherung des Cantilevers in der Bereich des Umkehrpunktes des Kraftgradienten kann es bei gewähltem Setpoint von negativer Frequenzverschiebung zu einer topografie- und material-unabhängigen Kontrastumkehr kommen (siehe Mol00).

1.1.6.4 Der Regelkreis des AFM/STM

Im Regelaufbau des AFM/STM im FM-Modus ist der Cantilever das frequenzbestimmende Element einer Oszillatorschaltung mit aktiver Rückkopplung und schwingt somit immer in Resonanz.

Die Schwingung des Cantilevers erfährt auch im Ultrahochvakuum eine Dämpfung durch die Wechselwirkung mit dem Restgas und durch den Energieverlust. Aufgrund der Bewegung (Stauchung und Streckung) der Feder entsteht Wärmeenergie. Ohne Energiezufuhr würde die Schwingung zum Stehen kommen. Im UHV ist die Güte der Schwingung, im Gegensatz zu Atmosphärendruck, sehr hoch. Die verwendeten „nch“-Cantilever besitzen im UHV eine Güte in der Größenordnung von 10.000, an Luft liegt dieser Wert um ein Hundertfaches darunter. Die Energiezufuhr wird mit einem Piezoquartz realisiert, an den die Spitzenhalteraufnahme geklebt ist. Der Schwingquartz treibt den Cantilever mit seiner Eigenfrequenz an, die auch an dieser Stelle gemessen wird.

Die Schwingung des Cantilevers wird über das Lichtzeigersystem mit dem Photodetektor in ein Spannungssignal verwandelt, das dann geeignet verstärkt und phasenverschoben und schließlich zur Anregung des Piezos am Cantilever verwendet wird. Das Signal wird aus diesem Kreis abgegriffen und mit einem Frequenzdemodulator bezüglich der Frequenz analysiert. Das schematische Schaltbild in Abbildung 1.1.16 verdeutlicht die Signalwege. $HP \& A/A_0$ ist die Normierung des Detektorsignals auf dem eingestellten Amplitudensollwert A_0 , wobei die Gleichteile des Signals durch eine Hochpassschaltung HP abgezogen werden. Diode & TP ist eine einfache Schaltung zur Bestimmung der Amplitude A mit einem Tiefpass TP.

Wichtig dabei ist eine Amplitudenregelung in der Verstärkerstufe, die das Signal gerade so weit verstärkt, dass eine gewünschte Amplitude gehalten wird. Wäre diese Amplitudenregelung nicht vorhanden, so käme es entweder zur Abschwächung der Schwingung mit anschließendem Stillstand oder zur sogenannten Resonanzkatastrophe mit Zerstörung des Federbalkens. Der Schwingkreis wird durch die Amplitudenregelung zu einem nichtlinearen Oszillator. Durch die Veränderung des Amplitudensollwertes verändert sich auch die Eigenfrequenz (ohne Probenkontakt!).

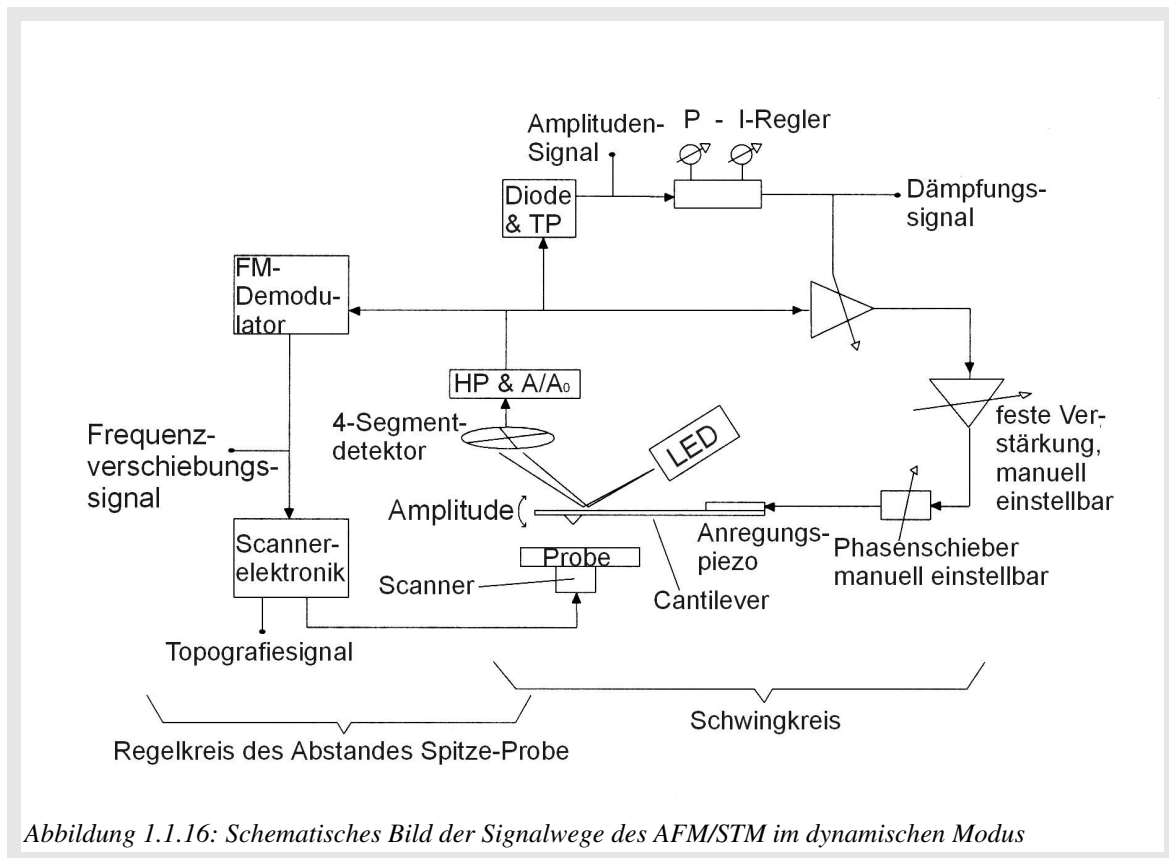


Abbildung 1.1.16: Schematisches Bild der Signalwege des AFM/STM im dynamischen Modus

Für die Abstandsregelung muss die Beziehung zwischen Ist- und Sollwert der Frequenzverschiebung eindeutig einer der entsprechenden Beziehungen zwischen Ist- und Sollabstand zugeordnet sein. Sollfrequenz (F_s) mit Istfrequenz (F_i) vergleichen: $F_i < F_s$ heißt Spitze zurückfahren, $F_i > F_s$ heißt Spitze annähern. Dies gilt, wie oben schon angemerkt, nur für Abstandswerte, bei denen sich das Vorzeichen des Kraftgradienten nicht ändert.

1.2 Die untersuchten Schichtsysteme

Bei der Wahl des zu untersuchenden Systems wurde ein Substrat ausgesucht, das einerseits wissenschaftlich ein sehr aktuelles Thema betrifft und andererseits ein ideale Oberfläche für eine Untersuchung mit dem Rasterkraftmikroskop darstellt.

In dieser Arbeit wurden organische Dünnschichtsysteme und metall/organische Multischichten hergestellt.

Als Substrate dienten Waferstücke aus Silizium(110) und Silizium(111), die eine natürlich gewachsenen Siliziumoxidschicht besaßen. Nach einer Reinigungsprozedur werden die organischen Schichten nasschemisch auf den Substraten adsorbiert. Die organische Beschichtung ist im sogenannten SAM-Verfahren (engl.: self assembled monolayer) durchgeführt worden. Bei diesem Verfahren bilden sich (organische) Monolagen durch Selbstorganisation/Selbstaggregation aus. Die SAM-Beschichtung wurde vor der vollständigen Bedeckung abgebrochen, es bildeten sich insel-artige Strukturen.

Die metallische Beschichtung, der mit den organischen Schichten belegten Proben, fand im UHV (Ultrahochvakuum) statt. Die Metalle sind aus der Gasphase aufgedampft worden. Dies ist mit dem sogenannten MBE-Verfahren (engl.: molecular beam epitaxy) vorgenommen worden. Die metallischen Deckschichten hatten eine Dicke vom Submonolagenbereich bis zu mehreren Monolagen.

1.2.1 Organische Dünnschichtsysteme

Das Interesse an organischen Dünnschichten ist in den letzten zwanzig Jahren, aufgrund immer spezieller werdenden Anforderungen an Oberflächen und deren Beschichtungen, stark gestiegen und dies wird in vielen Veröffentlichungen und Übersichtsartikeln deutlich (siehe zum Beispiel: Fis95, Him98). In der Polymerchemie, der Oberflächenchemie bzw. -physik und der Dünnschichttechnik sind die Bestrebungen groß, immer dünnere und funktionellere organische Schichten zu untersuchen und herzustellen. In der Chipindustrie werden zum Beispiel die Siliziumwafer durch organische Dünnschichten vor Umwelteinflüssen geschützt.

Die Techniken zur Produktion sind sehr vielfältig und reichen von den etablierten Produk-

tionsverfahren wie dem Spincoating, über nasschemische Abscheidung wie dem Langmuir-Blodgett-Verfahren (LB), der Selbstorganisation (SAM), der Kollodialabscheidung und der elektrochemische Polymerisation bis hin zu Vakuumtechniken wie Gasphasenabscheidung (CVD) und Vakuumevaporation.

Eine besonders moderne Technik ist das SAM-Verfahren, das ich in dieser Arbeit vorstellen möchte.

1.2.1.1 SAM's

Die spezielle Technik der SAM-Beschichtung ist ein sehr aktueller Bereich der Dünnschichttechnologie mit einem großen Potential für die Zukunft (Ulm91). Die Suche nach neuen SAM-Systemen mit immer neuen Anwendungsmöglichkeiten beschäftigt die Forscher aus vielen Bereichen der Oberflächentechnik.

SAM's sind molekular-geordnete Monoschichten, adsorbiert auf einer aktivierten Festkörperoberfläche. Sie zeichnen sich durch eine hohe mechanische Stabilität und ein äußerst gutes Bedeckungsverhalten bei einer extrem dünnen Schichtdicke (Nanometer-Bereich) aus.

SAM's besitzen einen exzellenten Modellcharakter für grundsätzliche Studien von Oberflächenreaktionen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, Methodencharakterisierung und Methodenentwicklung.

Die Fähigkeit selbstorganisierte Monolagen zu entwickeln, stellt bestimmte Anforderungen an die organische Substanz und die zu beschichtende Oberfläche. Entscheidend ist die Wahl geeigneter Moleküle, die drei verschiedene funktionelle Untereinheiten aufweisen müssen: die Ankergruppe, die an die Substratoberfläche bindet, der Mittelteil, der die Orientierung und Ordnung sichert, und die Endgruppe, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften der entstehenden Filme bestimmt. Der Anker bildet eine starke chemische Bindung an die Oberfläche. Zum Beispiel ist die Ankergruppe bei Organo-thiolen, eine Thiofunktion (-SH), die auf Gold ein sehr stabiles Thiolat bildet. Die Mittelgruppe sollte sich über van-der-Waals Bindungen an andere Mittelgruppen anlagern und eine entsprechende Kettenform besitzen, um sich orientieren zu können, wie dies der Fall bei Phenyl- oder Alkanketten ist. Die Endgruppe ist nicht so entscheidend für den Ordnungs- und Abscheidungsprozess und kann aktiv wie auch passiv sein. Einige Beispiele für geeignete Film/Substrat-Kombinationen sind organosulfure Substanzen auf Metallen (Gold, Silber,

Kupfer und Quecksilber), Fettsäuren auf Oxidoberflächen, Alkylsiloxane auf Silizium, Mica, Glass und Aluminium und Phosphonsäuren auf ionischen Übergangsmetallsalzen .

Es ist sogar möglich, auf diese Weise kristallin geordnete Oberflächen herzustellen, dies setzt aber gewisse Anforderungen an das Molekül, die Reinheit der Chemikalie und den Abscheideprozess voraus (Poi96, Ulm91, Ulm99, Scü00, Bie95a, Bie95b).

Ein theoretisches Modell für die selbstordnenden organischen Monoschichten ist in (Per97) entworfen worden. Das sogenannte „two-site molecular model“ basiert auf rechnergestützten Monte-Carlo Simulationen. In diesem einfachen Modell werden den langkettigen und mit einer funktionellen Gruppe bestückten Molekülen zwei „Reaktionsseiten“ zugeordnet: der funktionelle Kopf, der mit dem Substrat und anderen Kopfgruppen wechselwirkt, und die zweite Reaktionsseite (bzw. Kraftseite), die in der Mitte des Moleküls positioniert ist, die für die Ketten-Ketten- und Ketten-Substrat-Wechselwirkungen zuständig ist. Der letzte „Term“ beschreibt in erster Näherung den Ordnungs-„Willen“, der Erste die Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche und die feste Verkettung der Moleküle untereinander. Dieses Muster der SAM-Bildung lässt sich auch auf das in dieser Arbeit benutzte System anwenden. Eine schematische Darstellung der Reaktionsschritte findet sich in den Abbildungen 1.2.2 und 1.2.3.

1.2.1.1.1 OTS auf SiO_x

Das für diese Arbeit benutzte Molekül ist Octadecyltrichlorosilan (OTS) mit der Summenformel: C₁₈H₃₇Cl₃Si. Das Substrat ist die hydroxylierte Siliziumoxidoberfläche eines Si(110)- bzw. Si(111)-Wafers. Das kovalent an die Oberfläche gebundene OTS-Molekül besitzt eine theoretische Länge von 2,6 nm (Bie95a). Es wurden nur Submonolagen (Inselstrukturen) hergestellt. Die Abbildung 1.2.1 zeigt eine AFM-Aufnahme auf der die organischen Inseln (helle Bereiche) und das Substrat (dunkle Bereiche) zu sehen sind.

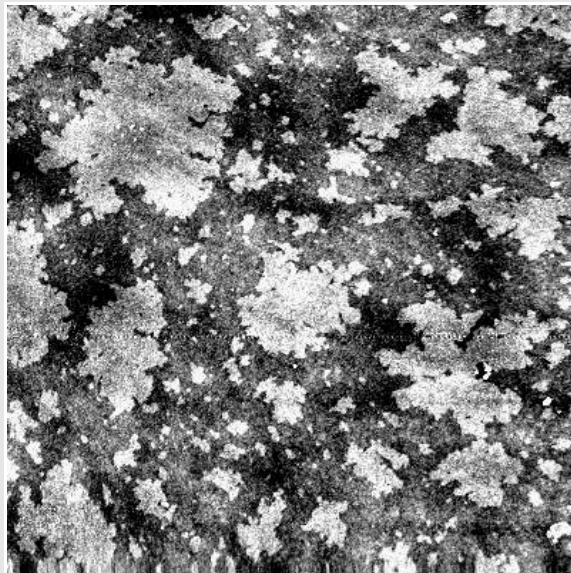
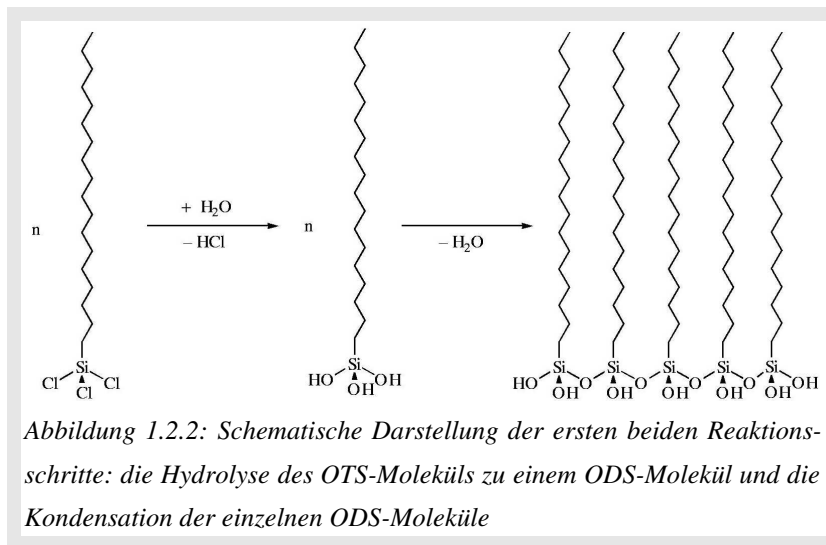


Abbildung 1.2.1: AFM-Bild aufgenommen im Kontaktmodus im UHV, Topografie, 2000 x 2000nm², Grauskala 0 - 3,5 nm. Die hellen Bereiche stellen die ODS-„Inseln“ dar, die dunklen Bereiche das SiO_x-Substrat.

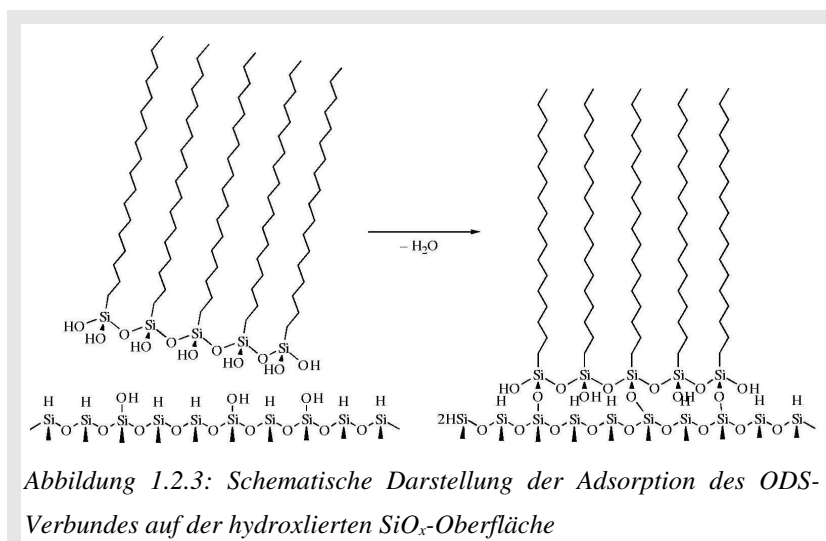
Die Adsorptionsreaktion von Alkylsilanen auf hydroxylierten Oberflächen in wasserhaltiger Lösung findet in drei Schritten statt. Der erste Schritt ist die Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen der einzelnen Trichlorosilane zu Si-OH an den funktionellen Köpfen.

Der zweite Schritt ist die Kondensationsreaktion der einzelnen Si-OH-Gruppen zu Si-O-Si-Bindungen zwischen den Alkylsilanolen. Der letzte Schritt ist die Adsorption der freien Si-OH-Gruppen an den Alkylsilanolen auf der hydroxylierten Oberfläche (Abbildungen: 1.2.2 und 1.2.3).



Die letzten beiden Schritte - die Reaktion der Silanol-OH-Gruppen mit anderen Silanol-OH-Gruppen oder mit Oberflächen-OH-Gruppen - geschehen gleichzeitig. Dies erklärt bei entsprechenden Parametern die Existenz von zwei Arten von Inseln mit unterschiedlicher mittlerer lateraler Größe.

Es wird im Reaktionsschema deutlich, dass das Vorhandensein von freien OH-Gruppen sehr wichtig für eine stabile „Verankerung“ der Moleküle ist. Unter normalen Laborbedingungen ist die Dichte der OH-Gruppen an einer natürlichen Siliziumoxidschicht ca. $5 \cdot 10^{14}$



OH-Gruppen/cm² (Bas99, Was89). Durch eine UV-Ozon Behandlung wird die Anzahl der freien OH-Gruppen noch erhöht. Den gleichen Effekt hat die Behandlung mit Caro'scher Säure. Eine detailliertere Beschreibung der Sicht der Reaktionstheorie findet sich in

(Par94, Fan95). Die Klärung des Problems der konkurrierenden bzw. gleichzeitig verlaufenden Adsorptionsmechanismen liegt zum Teil in der Reproduzierbarkeit der Abscheidung, dieses Thema wird in der Literatur kontrovers diskutiert (Was89).

Aufgrund der großen Anzahl von Einflussparametern (Bie95a) fällt ein systematischer Vergleich der veröffentlichten Ergebnisse schwer.

Das Wachstum von Alkylsiloxan Monoschichten ist sehr sensitiv auf eine große Zahl von Parametern:

1. Konzentration des OTS
2. Art der Lösung
3. Art des Substrates
4. Temperatur
5. Wasserkonzentration der Lösung
6. Alter der Lösung
7. Beschichtungszeit
8. Kettenlänge der Siloxane

Die erste Arbeit zu der Kombination OTS und Siliziumoxid wurde von Sagiv et al. (Sag80) durchgeführt. Danach wurden eine große Anzahl wissenschaftlicher Arbeiten zu diesem Komplex angefertigt, die sich mit den unterschiedlichen Einflussparametern auseinandergesetzt haben:

Zum Beispiel in (Ban95), wo beschrieben wird, dass mit steigender Kettenlänge die Ordnung des Filmes und die Adsorptionsgeschwindigkeit steigt.

Der Einfluss von verschiedenen Lösungstypen auf die Adsorptionsgeschwindigkeit wurde in (Bru99, Car98) untersucht. Die Wahl von Ethanol oder Toluol beeinflusst sehr stark die Reaktionsgeschwindigkeit, sie ist in einer Ethanollösung langsamer.

Die Orientierung, Packung und Ordnung hängen stark von den Substraten ab, was in (Ulm96, Bru98, Bru99) untersucht wurde. So unterscheiden sich die laterale Erscheinungsform und die Höhe des ODS sehr stark, bei den Substraten Mica, natürliches Siliziumoxid und geätztes Siliziumoxid.

Auch diese Experimente bestätigen die generelle Anforderung einer hohen OH-Gruppen-Dichte (Grad der Hydroxylation) an die Substratoberfläche (Bas99, Him98). Bei einer zu niedrigen Konzentration werden die ODS-Moleküle nur physisorbiert.

Die Lösungstemperatur während der Abscheidung beeinflusst die Ordnung und Größe der Inseln. Oberhalb einer kritischen Temperatur findet keine geordnete Abscheidung mehr statt. Diese Temperatur korreliert wiederum mit der Kettenlänge der Alkyle. Die Adsorptionsgeschwindigkeit an der Oberfläche fällt mit kleiner werdenden Temperaturen, was die Kondensation der Siloxane untereinander nicht so stark beeinflusst (Lei99, Par94).

Die Wasserkonzentration in der Lösung ist ein sehr kritischer Punkt in Hinsicht auf die praktische Ausführung der Beschichtung. Für die Reaktionen an Luft ist zu beachten, dass mit fortlaufender Zeit der Wassergehalt der Lösung durch die Luftfeuchtigkeit ansteigt. Daher sind die Abscheidungsexperimente allesamt unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt worden. In (Mcg94, Val98) wurde der Wassereinfluss untersucht und es zeigte sich, dass bei einer H₂O-Konzentration von 1,5 mg/l (0.08 mmol/l) die am dichtesten gepackten Monolagen entstehen.

Die kinetischen Zusammenhänge sind in (Bru98) beschrieben. Hier ist ein kinetisches Modell der Adsorption von SAM's entwickelt worden, was dem Langmuir'schen Adsorptionsmodell entspricht. Alle SAM-Adsorptionen sind grundsätzlich Reaktionen erster Ordnung (Per97).

In dieser Arbeit wurden in erster Linie die Eintauchzeit und das Lösungsalter variiert. Der Einfluss dieser Parameter wirkt sich auf die Größe der Inseln und die Bedeckung aus.

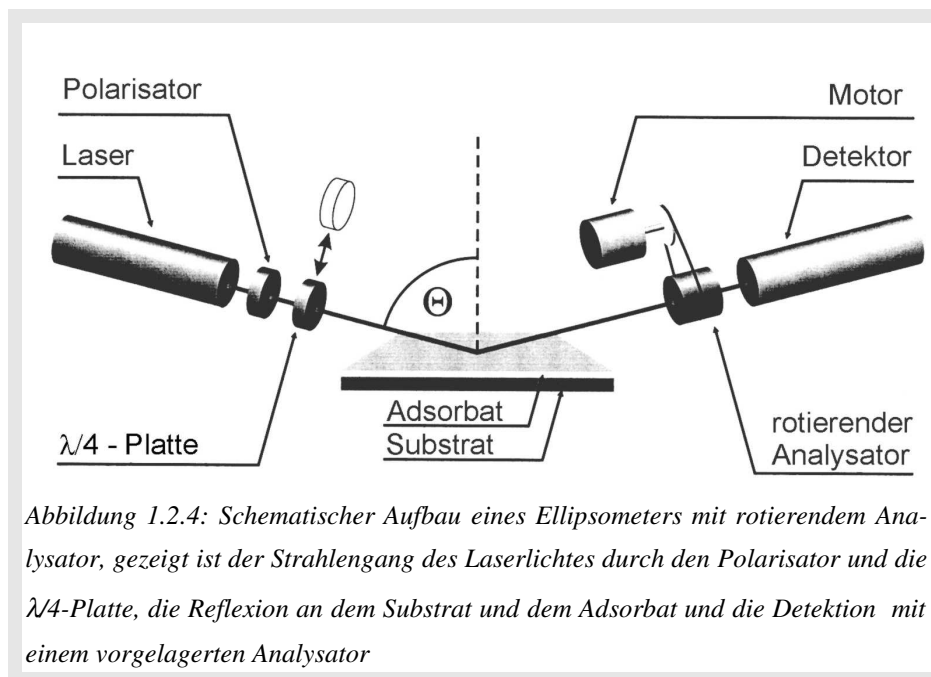
1.2.1.2 Charakterisierung der SAM's

Die Oberflächenphysik und -chemie stellen eine Reihe von Techniken zur Analyse von geordneten organischen Dünnschichten zur Verfügung. Hier sollen nur die etabliertesten genannt werden - ohne den Anspruch auf Vollständigkeit:

Infrarot-Spektroskopie (IR), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Röntgen Photoelektronen Spektroskopie (XPS), Ionen Streu Spektroskopie (ISS), Near-edge X-Ray fine structure spectroscopy (NEXAFS) und Ellipsometrie (weiteres unter: Ulm91, Ulm99, Him98).

Die von mir angewandten Methoden für die Untersuchung der SAM's sind die Rasterkraftmikroskopie und die Ellipsometrie. Die Rasterkraftmikroskopie als Hauptmethode dieser Arbeit ist in den vorhergehenden Kapiteln schon beschrieben worden. Die Ellipsometrie soll hier nur kurz erklärt werden.

1.2.1.2.1 Ellipsometrie



Die Ellipsometrie ist eine weit verbreitete Methode zur optischen Charakterisierung von transparenten Substrat-Adsorbat-Systemen. In der Halbleiterindustrie wird diese Methode zur Kontrolle bei der Chipherstellung eingesetzt. Die Methode gibt Auskunft über die Schichtdicke eines Adsorbates. Sie basiert auf dem Wechsel der Polarisation eines Licht-

strahls, der von einem Substrat-Adsorbat-Interface reflektiert wird (Azz86). Ein schematischer Überblick des benutzten Instrumentes, einem Plasmos SD 2300, zeigt Abbildung 1.2.4.

Die Lichtquelle ist ein Helium-Neon-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$, Strahldurchmesser $2\text{-}3 \text{ mm}^2$). Der Polarisator polarisiert das Licht linear, in 45° zu der Ebene des einfallenden Lichtes. Eine $\lambda/4$ -Platte wird in den Lichtstrahl gebracht, um das linear-polarisierte Licht in zirkular-polarisiertes Licht zu verwandeln. Der Strahl trifft die Substratoberfläche unter einem Einfallswinkel Θ , wobei sich die Amplitude und die Phase zwischen parallel- und senkrecht-polarisierter Komponente ändert. Der reflektierte Strahl ist jetzt elliptisch-polarisiert. Er wird in den rotierenden Analysator reflektiert, dieser konvertiert das elliptisch polarisierte Licht in zirkular polarisiertes Licht, das als Funktion des Analysatordrehwinkels aufgenommen wird. Das heißt, dem von der Probe reflektierten Licht wird durch den rotierenden Analysator eine Zeitabhängigkeit aufgeprägt, die der aufgewickelten Polarisationseellipse entspricht. Durch eine entsprechende Fouriertransformation dieser Ellipse können daraus die optischen Konstanten ermittelt werden, die sogenannten Stokes-Parameter MCS (Man00). Das mathematische Modell und der Zerlegungsalgorithmus ist sehr komplex. Aus diesen Parametern können folgende physikalischen Werte gewonnen werden: der Brechungsindex, die Adsorptionskonstante, die Schichtdicke für isotrope Filme (bei bekannten optischen Konstanten) und die Bestimmung der Schichtdicke von Multilag. Die Auflösungsgrenze des verwendeten Ellipsometers lag nach Herstellerangaben bei 10^{-11} m . Gemessen wurden in dieser Arbeit die Dicke der SiO_x -Schicht und der ODS-Schicht.

1.2.2 Die metallischen Schichten

Metallische Dünnschichten mit Dicken von einigen Mikrometern bis zu wenigen Ångström finden mittlerweile in vielen Bereichen des Lebens eine Anwendung. Vom Oberflächendesign bis hin zu technischen Anwendungen reicht die Produktpalette. Die Herstellung metallisierter Oberflächen erstreckt sich von der Massenproduktion bis in die Forschung. Entsprechend ist die Vielfältigkeit der Beschichtungstechnik. Als Beispiele seien hier die Abscheidung aus der Gasphase (z.B.: Molekularstrahlepitaxie MBE), der Abtrag von festen Körpern (Aufstäuben, engl.: sputtern) und elektrochemische Verfahren (z.B.: Galvanisation) genannt. Metallische Dünnschichten können auf fast alle feste Materialien aufgebracht werden.

Ein spezielles Arbeitsgebiet ist die Abscheidung von metallischen Filmen auf organischen Substanzen bzw. organischen Schichten. Polymer/Metall(oxid)-Verbundsysteme sind die Grundlagen von vielen alltäglichen Produkten, wie zum Beispiel Compact Discs und Automobilscheinwerfern. Obwohl die Techniken zur industriellen Beschichtung immer weiter entwickelt wurden, stellen sich noch viele Fragen grundsätzlicher Natur.

Ein Beispiel ist die Plasmabehandlung bei Polymeroberflächen vor der Metallisierung. Diese Technik wird schon länger erfolgreich zur Hafterhöhung benutzt, über deren physikalischen Ursachen wurde aber lange Zeit nur spekuliert. Die Kausalität zwischen Haftung und Rauigkeit bzw. chemischer Beschaffenheit ist ein sehr aktuelles Forschungsthema. Zur Verbesserung des Verständnisses sucht man sogenannte Modellsysteme mit definiertem organisch/metallischen Interface.

Ein Weg dorthin ist die Metallisierung von geordneten und gut definierten organischen Oberflächen, wie sie bei der SAM-Beschichtung entstehen. In der Forschung werden hierzu zwei Verfahren der Metallabscheidung auf SAM's angewandt. Das eine ist das Aufdampfen von Metallfilmen im UHV und das andere die elektrochemische Metallabscheidung mittels der Elektrolyse.

In dieser Arbeit wurden Metalle aus der Gasphase, mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE), auf SAM's abgeschieden. Die Untersuchung der metall/organischen Oberflächen wurde unter Ultrahochvakuum-Bedingungen ausgeführt.

1.2.2.1 Molekularstrahlepitaxie MBE

Zur Herstellung der Metallschichten wurde der Metallverdampfer (MBE-Ofen) EFM3 der Firma Omicron GmbH mit dem Steuergerät UHV Evaporator der Firma Focus GmbH benutzt. Dieser speziell für Beschichtungen im nm-Bereich entwickelte Verdampfer funktioniert nach dem Prinzip der „schmelztiegelfreien“ Verdampfung. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen sehr hohen Reinheitsgrad, verbunden mit einem sehr geringen Anstieg des Hintergrunddruckes beim Betrieb aus.

Als Verdampfungsmaterial dienten hochreines Eisen und Silber in Form eines Stabes (2 mm Durchmesser, 5 cm Länge). Dieser Stab wird 1 mm vor einer Filamentschleife (Wolfram) positioniert. Der Filamentstrom I ist ein zu wählender Parameter. Die aus dem Filament emittierten Elektronen werden durch eine Hochspannung auf die Spitze des Metallstabes beschleunigt. Dadurch wird sie lokal so stark erwärmt, dass dort das Metall verdampft. Der Emissionsstrom der Elektronen I , wie auch die Hochspannung V kann mit dem Steuergerät variiert werden. Eine integrierte Wasserkühlung sichert einen thermisch stabilen Betrieb.

Ein geringer Teil des Metaldampfes ist ionisiert. Ein Teil dieses Ionenfluxes $I_{MBEFlux}$ dient als Maß für die Aufdampfrate A_{Flux} und kann mit Hilfe eines Fluxmeters (Strommessung) am Rand der Öffnung des Verdampfers bestimmt werden. Hinter dem Fluxmeter befindet sich eine Blende, die manuell geöffnet oder geschlossen werden kann. Hiermit wird die Aufdampfzeit t_{ev} eingestellt.

Der Geometrieinfluss, die Entfernung und der Winkel zum Substrat wurde in (Man00) untersucht. Die Eichung des Ofens wurde mit einer Mikroquartzwage vorgenommen.

1.2.2.2 Die Mikroquartzwaage

Mit der Quartzwaage (MTM 10, Tectra GmbH) wird die Verschiebung der Resonanzfrequenz eines Schwingquartzes gemessen, während auf der Oberfläche des Quartzes Material abgelagert wird. Die mit der Materialablagerung einhergehende Massenerhöhung verändert die Resonanzfrequenz. Die Frequenzverschiebung wird detektiert und bei bekannter Oberfläche des Quartzes und eingegebener Dichte des abgeschiedenen Materials ist eine Schichtdickenmessung in Ångström-Schritten möglich (Sot92). Laut Herstellerangaben (www.tectra.de) ist mit diesem Gerät eine Genauigkeit der Dickenmessung von 1 Å zu erreichen. Um die Temperaturdrift des Quartzes möglichst gering zu halten, besitzt die Mikrowaage eine integrierte Wasserkühlung.

1.2.2.3 Die Augerelektronenspektroskopie

Mit der Augerelektronenspektroskopie (AES) sind die Metallschichtdicken nach der Abscheidung charakterisiert worden. AES ist eine elementspezifische Analysetechnik, bei der ein Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet wird. Mit einem Energieanalysator werden die aus der Probenoberfläche ausgelösten Elektronen detektiert. Im Detektorsignal werden, neben anderen Elektronen, Elektronen nachgewiesen, die den sogenannten Augerprozess durchlaufen haben.

Die Genauigkeit dieser Methode wird durch viele apparative und methodische Parameter beeinflusst. Bei optimalen Bedingungen ist die Bestimmung der Schichtdicke auf ca. ein Ångström genau (im Allgemeinen ein Fehler von 20% (Spe00)).

Näheres zu dem Augereffekt und der AES findet sich in zahlreichen oberflächenphysikalischen Arbeiten (Hen91).

Für die Messungen wurde ein hemisphärischer Energieanalysator (HA 100 mit HAC 500, VSW Ltd.) mit einer externen Elektronenquelle (EK 5 S, Staib GmbH) benutzt. Die Steuerung des Analysators und die Datenausgabe wurde mit einem selbstprogrammierten „virtuellen Instrument“ (VI) der LabView 5.1-Software (siehe Anhang) der Firma National Instruments realisiert.

Alle Messungen wurden mit einer Elektronenenergie von 3 kV und einem Probenstrom von ca. 1 μ A durchgeführt. Der Analysator wurde im sogenannten „Fixed Analyser Transmission“-Mode (FAT, 90 eV) betrieben, die Schrittweite betrug 1 eV mit einer

Messzeit von 300 ms pro Kanal. Die Zählrate und die Wiederholungen des Energiefensers (Scans) wurden auf eine „gute Statistik“ (>1000 cts/sec bei mind. 10 Wiederholungen) hin optimiert.

Die Auswertung der Spektren erfolgte nach einem einfachen Modus. Nach einer Glättung der Spektren wurden diese differenziert und die „Peak to Peak“-Werte der einzelnen Auger-Peaks relativ miteinander verglichen. Hierzu wurde der Sauerstoffpeak des Siliziumoxids (505 eV, KLL) mit dem Eisenpeak (703 eV, LMM) bzw. mit dem Silberzustand (351 eV, MNN) ausgewählt. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise findet sich in (Bac99).

Ein Vergleich der ermittelten Schichtdicken zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Quartzwaage.

1.2.3 Metall/SAM-Multilagen

SAM's mit Metallfilmen zu bedecken, ist eine neue Technik, die nur in wenigen Forschungsgruppen angewandt wird. Einerseits besitzt dieses System Modellcharakter für sämtliche metall/organischen Interfaces, andererseits sind erste Anwendungen in der Gruppe Czanderna et al. am National Renewable Energy Laboratory in Colorado/USA erforscht worden (Her95).

Bei den bisher durchgeführten Experimenten lag der Schwerpunkt in der Wechselwirkung der metallischen Overlayer mit den Endgruppen der SAM's, daher sind nur vollständig geschlossene SAM's benutzt worden.

Es werden zwei Methoden zur Metallisierung von SAM's verwendet:

Die elektrochemische Abscheidung und die Metalldeposition aus der Gasphase.

Die Abscheidung von Metallen auf SAM's mittels Elektrochemie wurde in folgenden Arbeiten untersucht: (Sce99, Cav97, Hag99a, Hag99b, Smi92). Die Vorgehensweise, die in (Sce99) angewandt wurde, soll hier kurz beschrieben werden. Goldelektroden werden mit organischen SAM's beschichtet und dann wird Metall auf elektrolytischen Wege auf dem organischen Layer deponiert.

In Abbildung 1.2.5 ist ein Beispiel für die Kupferabscheidung (0,1 M H_2SO_4 + 0,7 mM CuSO_4 , kleines Überpotential) auf kurzkettigen Alkanthiolen (Goldelektrode) zu sehen. Hier werden die Metallschichtdicken mit zyklischer Voltametrie bestimmt.

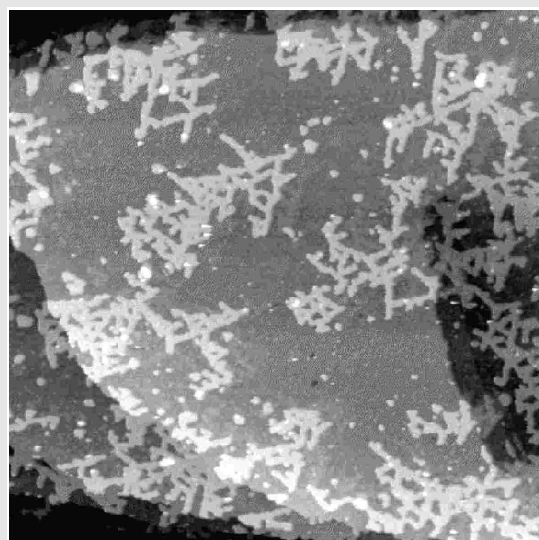
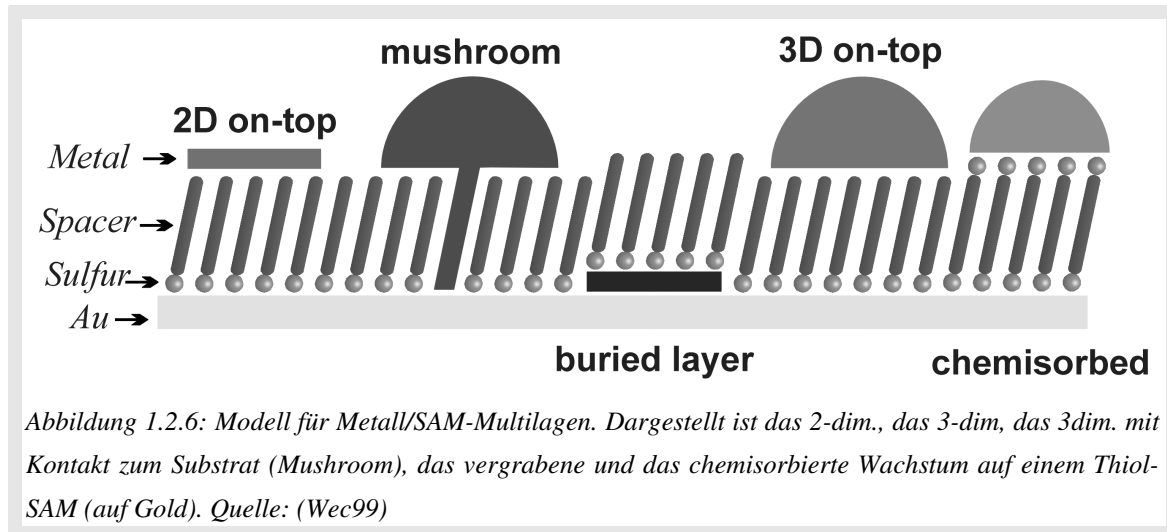


Abbildung 1.2.5: STM-Bild, $250 \times 250 \text{ nm}^2$, Cu-Strukturen auf einer Alkanthiol/Gold-Oberfläche. Quelle: (Weu99)

Die Beschichtung von SAM's im Ultrahochvakuum aus der Gasphase ist in (Her94, Her95, Her99, Woh99, Kon95) beschrieben. In einer Arbeit (Him99) ist der Einfluss eines Quecksilberdampfes auf die Packungsdichte und Orientierung von SAM's untersucht worden.

Mögliche Modelle für die Metalldeposition auf SAM's sind in Abbildung 1.2.6 dargestellt. Das Wachstumsverhalten und die Wechselwirkung Metall/SAM bestimmen das resultierende Aussehen der Multilagen.

Abgebildet sind fünf verschiedene Metall/SAM-Konstellationen. Das zweidimensionale Wachstum eines glatten Metallfilmes, das dreidimensionale Wachstum von Clustern, das pilzartige Wachstum und das Vergraben des Metalls in der Zwischenschicht. Die Reaktivität zwischen Metall und Endgruppe ist der entscheidende Faktor für die verschiedenen Wachstumsmodi. Czanderna et al. führen eine Klassifizierung der Wechselwirkungen ein. Drei Typen werden unterschieden: Die S-Konfiguration (Smooth metal) für starke Wechselwirkung, die C-Konfiguration (Clustered metal) für schwache Interaktion und die P-Konfiguration (Penetrating metal) für die sehr schwache Wechselwirkung (Her95).



In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt in der Gasphasenbeschichtung von Metallen, genauer dem MBE-Verfahren, auf Submonolagen des organischen Materials. Hier soll die Möglichkeit der Strukturierung von Metallfilmen durch laterale, organische „Masken“ untersucht werden. Es ist zu erwarten, dass der große chemische und topografische Unterschied zwischen den SAM-Inseln und der Siliziumoxidoberfläche das Wachstum und die Präparation der Metallfilme entscheidend beeinflusst. Es wurden Silber und Eisen für die Metallisierung ausgewählt: Silber als ein chemisch inertes und Eisen als ein reaktives und ferromagnetisches Metall.

2 Experimentelles

2.1 Der neue UHV-Messplatz

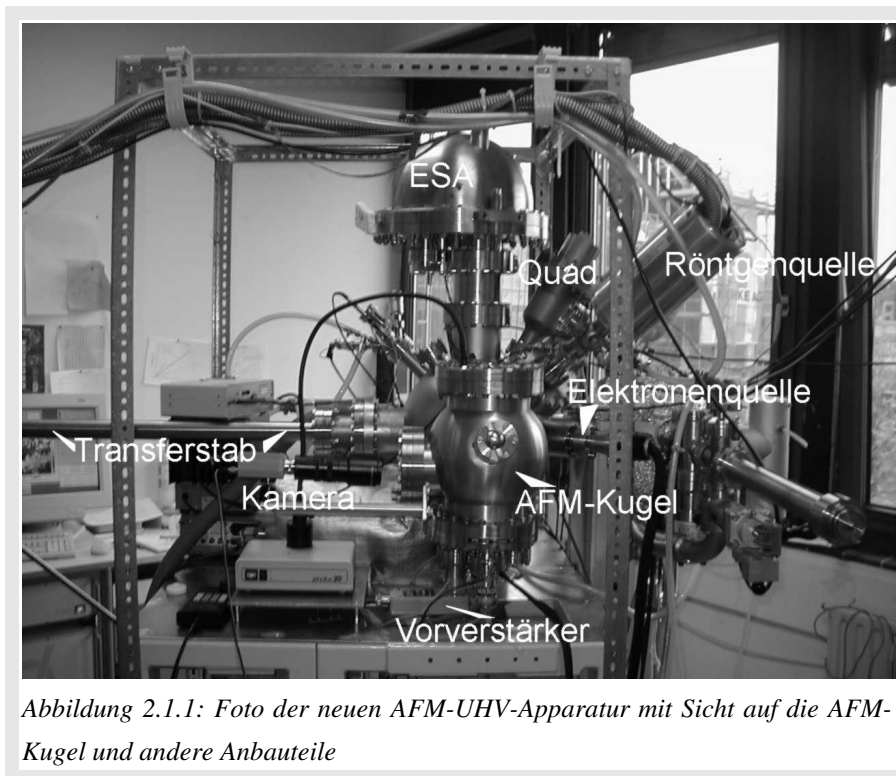


Abbildung 2.1.1: Foto der neuen AFM-UHV-Apparatur mit Sicht auf die AFM-Kugel und andere Anbauteile

Im Rahmen dieser Doktorarbeit ist ein neuer UHV-Messplatz in der Oberflächenphysik der AG Prof. Heiland aufgebaut worden.

Der Messplatz ist für das neue AFM/STM konstruiert und gebaut worden. Ein besonderes Augenmerk bei der Konstruktion der Kammer und des Gestells lag in der Dämpfung des gesamten Systems.

Neben der Hauptmethode der Rasterkraftmikroskopie sind noch weitere Standardtechniken der Oberflächenphysik in die Kammer integriert worden.

Neben den mechanischen und elektronischen Arbeiten an der neuen Apparatur, ist in Zusammenarbeit mit Dipl. Phys. Michael Dirska eine Steuerung für das AES-Experiment programmiert worden. Zu diesem Zweck ist das Software-Programm LabView 5.1 von der Firma National Instruments beschafft worden. Dieses Programm generiert sogenannte virtuelle Instrumente (VI) auf dem Computer mit denen über eine Multi-I/O-Karte externe

Geräte gesteuert werden können.

Es folgt eine ausführlichere Beschreibung der neuen AFM-UHV-Apparatur mit der installierten Ausstattung und im Anhang des programmierten „Auger-VI's“.

Die UHV-Apparatur besteht aus zwei Teilen, der Hauptkammer für die Präparation und Analyse und der Probenschleuse.

Die Hauptkammer ist eine Edelstahlkugel mit einem Durchmesser von 30 cm und angeschweißten Systemflanschen für Pumpen, Manipulator und experimentellem Equipment. Der Rezipient ist ein „Altteil“ einer befreundeten Arbeitsgruppe, das den neuen Anforderungen angepasst wurde.

Das Pumpen- und Vakuumschutzsystem besteht auf der Probenschleusenseite aus einer kleinen Drehkolbenvorpumpe (DUO 43, Pfeiffer GmbH) und einer kleinen Turbomolekularpumpe (TPU 062, Pfeiffer GmbH) und auf der Analysenkammerseite aus einer Drehkolbenvorpumpe (DUO 10 M, Pfeiffer GmbH), einer Turbomolekularpumpe (TMU 260, Pfeiffer GmbH), einer Ionengetterpumpe (Typ unbekannt (Alter ca. 30 Jahre!), Varian) und eines Titanverdampfers (TG 30, Vacom GmbH) mit äußerem Kühlschild (Eigenbau). Die Vorpumpe der Hauptkammer ist aus Gründen der Vibrationsdämpfung aus dem Labor ausgelagert worden, und mit einem Rohrsystem mit der UHV-Apparatur verbunden worden. Bei Stromausfall und spontanem Druckanstieg schließt das UHV-Schutzsystem einen elektro-pneumatisch betätigten Pendelschieber, der die Hauptkammer vor der Turbomolekularpumpe und Vorpumpe verriegelt. In der Hauptkammer liegt der Basisdruck bei $1 \cdot 10^{-9}$ bar, der durch das Befüllen eines äußeren Tanks mit flüssigen Stickstoff noch verbessert ($\sim 5 \cdot 10^{-10}$ bar) werden kann. Der Stickstofftank ist um den Rohransatz des Titanverdampfers geschraubt, um dessen Pumpwirkung zu optimieren.

Ein Hauptaugenmerk bei einem Rasterkraftmikroskop liegt auf der Dämpfung des Gerätes. Das AFM/STM besitzt eine sehr effektive Wirbelstromdämpfung, die aber für Schwingungsstörungen im Bereich um 1 Hertz anfällig ist. Das heißt die komplette Apparatur muss im „Trittschallbereich“ gedämpft sein. Dies ist durch eine sehr stabile Tischkonstruktion mit verstellbaren Kautschuk-Füßen erzielt worden.

Die notwendige Ausheizvorrichtung für das UHV-System bestand aus einem „Ausheizzelt“ mit Umluftheizung und zusätzlichen Heizbändern. Aus Flexibilitätsgründen ist ein Aluminium-beschichtetes Mineralfasergewebe für die Zeltkonstruktion gewählt worden, das leicht zu bearbeiten ist. Die Gewebematten wurden auf einem am Apparaturtisch montiertem Gestell befestigt. Die Umluftheizung und die Temperatursteuerung ist ebenfalls

eine Eigenkonstruktion, die in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt entstanden ist. Die Abbildungen 2.1.1, 2.1.2, 2.1.3 und 2.1.4 zeigen die Apparatur mit dem angebautem Equipment, das im folgenden beschrieben wird.

Die Abkürzungen in Abbildung 2.1.1 stehen für: ESA, Hemispährischer Energieanalysator, der mit der Elektronenquelle für die Augerelektronenspektroskopie (AES) und mit der Röntgenquelle für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie gebraucht wird. Quad für Quadrupolmassenspektrometer, das für die Restgasanalyse und damit verbunden für eventuelle Lecksuche gebraucht wird. AFM-Kugel für den Sytemflansch in dem das eigentliche AFM/STM mit einem weiteren Probenkarussell untergebracht ist. Der Vorverstärker und die Kamera gehören zur Ausstattung des Rasterkraftmikroskops. Mit dem Transferstab

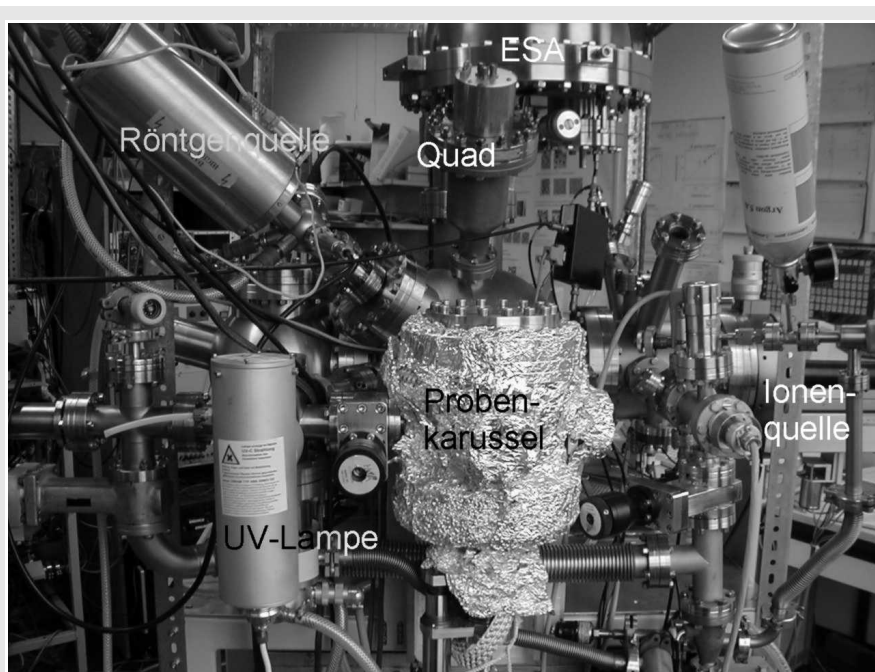


Abbildung 2.1.2: Foto der AFM-UHV-Kammer (90° gedrehte Sicht zu 2.1.1), im Vordergrund ist das Probenkarussell (an der Schleusen-Kammer), die Röntgenquelle, die UV-Lampe und die Ionenquelle mit Gaseinlass und Pumpensystem zu sehen.

transportiert man die Proben und Spitzen zwischen Manipulator und dem Probenkarussell an der Probenschleuse. In den Abbildungen 2.1.2, 2.1.3 und 2.1.4 sind noch die Mikroquartzwaage (QW), der MBE-Ofen, die UV-Lampe und die Ionenquelle zu sehen.

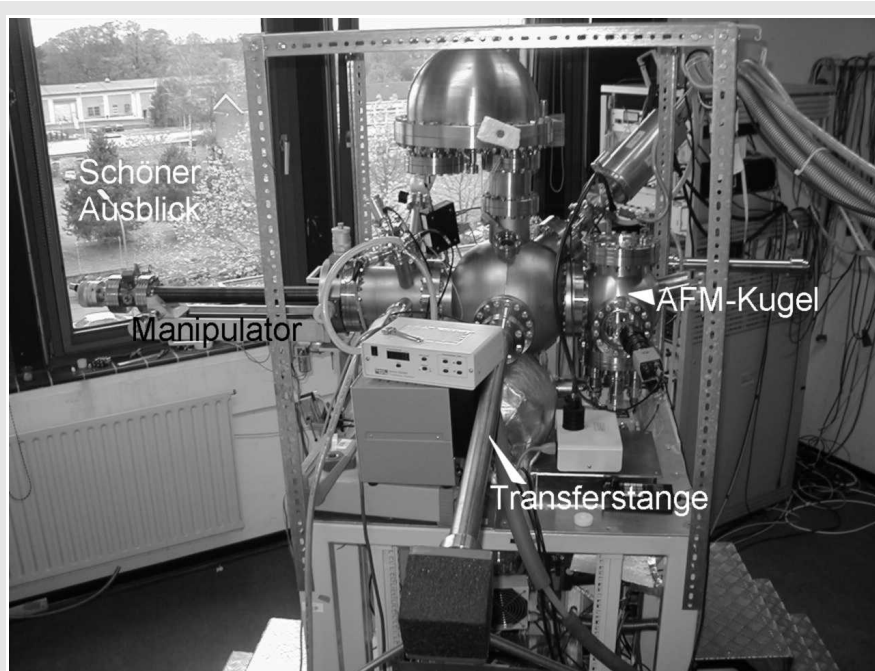


Abbildung 2.1.3: Foto der AFM-UHV-Kammer mit Blick auf die AFM-Kugel und den Manipulator und der Transferstange zum Probentransport zwischen dem Probenkarussell zum Manipulatorkopf.

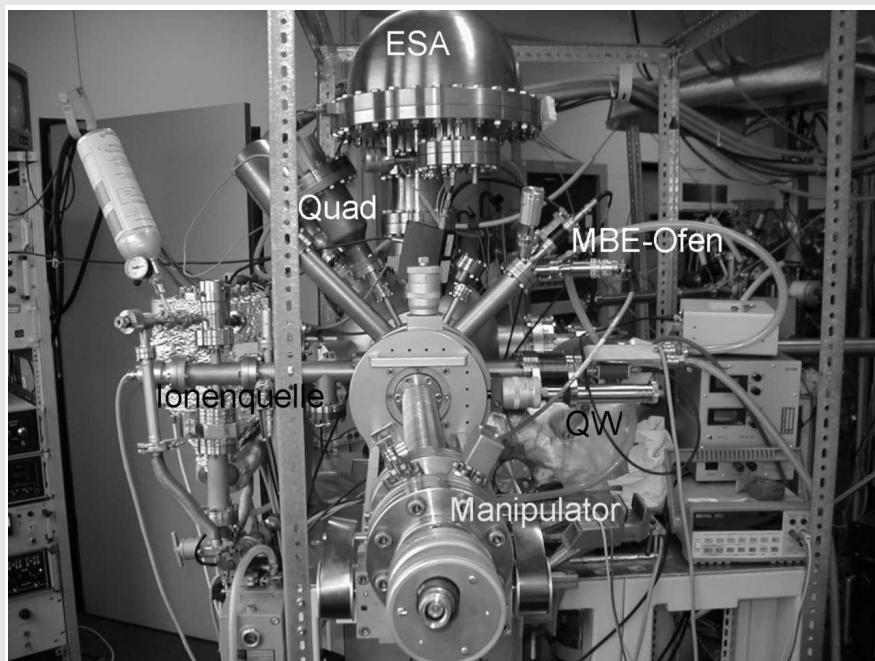


Abbildung 2.1.4: Foto der AFM-UHV-Apparatur mit Blick von der Manipulatorseite

2.2 Messen mit dem Rasterkraftmikroskop

Wie in den vorangegangenen Kapiteln schon erwähnt, ist diese Arbeit an zwei verschiedenen Rasterkraftmikroskopen durchgeführt worden. Der größte Teil der Experimente entstand an der Universität Osnabrück und ist somit auch als experimenteller Schwerpunkt zu sehen. Da ich im Rahmen dieser Arbeit die Erstinbetriebnahme des AFM/STM durchgeführt habe, waren bis zu diesem Zeitpunkt noch keine Erfahrungen an diesem äußerst komplexen Gerät innerhalb der Arbeitsgruppe gesammelt worden. Aus diesen Gründen möchte ich die experimentelle Beschreibung der Rasterkraftmikroskopie auf das AFM/STM beschränken. An dieser Stelle möchte ich nochmal auf die Handbücher (Omi97, Omi99) und die vielen hilfreichen Hinweise mündlicher und schriftlicher Art von Susanne Molitor (Mol00) hinweisen. Die folgenden Beschreibungen sollen nicht als Ersatz für das Handbuch angesehen werden, sondern als praktische und hilfreiche Ergänzung aus meinen Erfahrungen. Daher sind die Bereiche der Software- und Hardwarebedienung nicht vollständig beschrieben und in den Handbüchern nachzulesen.

Das Nanoscope Multimode 3 ist in jeder Hinsicht ein anwendungsfreundlicheres Rasterkraftmikroskop als das AFM/STM. Gründe dafür sind die einfachere Technik und die Vorteile der Benutzung an Luft. Dieses Rasterkraftmikroskop ist schon nach wenigen Tagen unter Anleitung erfolgreich zu benutzen. Die Tatsache, dass dieses Gerät im Praktikumsbetrieb eingesetzt wird, unterstreicht seine Bedienerfreundlichkeit.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Messungen beider Rasterkraftmikroskope zu erreichen, sind die gleichen Cantilevertypen der Firma Nanosensors benutzt worden.

2.2.1 Allgemeines

Die Messung an einem Rasterkraftmikroskop beginnt mit der Montage und Positionierung des Cantilevers. Der Cantilever wird auf einem speziellen Spitzenhalter (Omicron, AFM Tip carrier) befestigt. Dies geschieht durch Aufkleben mit einem speziellen Silberepoxid-Kleber (gehört zum Lieferumfang des AFM/STM). Die Cantilever werden mit Hilfe einer Schablone (im Lieferumfang des AFM/STM) oder durch die Gegenüberstellung eines gebrauchten Cantilevers mit dem Kleber auf den Spitzenhaltern positioniert. Es ist auf eine genaue Ausrichtung des Cantilevers auf dem Spitzenhalter zu achten, da eine Deplatzierung des Cantilevers die Ausrichtung des Lichtzeigersystems erschwert bzw. verhindert. Die Cantilever auf der Positionierhilfe werden nun mindestens drei Stunden in einem Ofen auf 150° C geheizt.

Die Cantilever auf dem Spitzenhalter werden in die UHV-Kammer eingeschleust und mit dem „Wobblestick“ in die Spitzenhalterung des AFM/STM gesteckt, siehe Abbildung 2.2.1. Links ist der Cantilever in der Spitzenaufnahme, im rechten Teil der Welle des „Wobblesticks“ zu sehen.

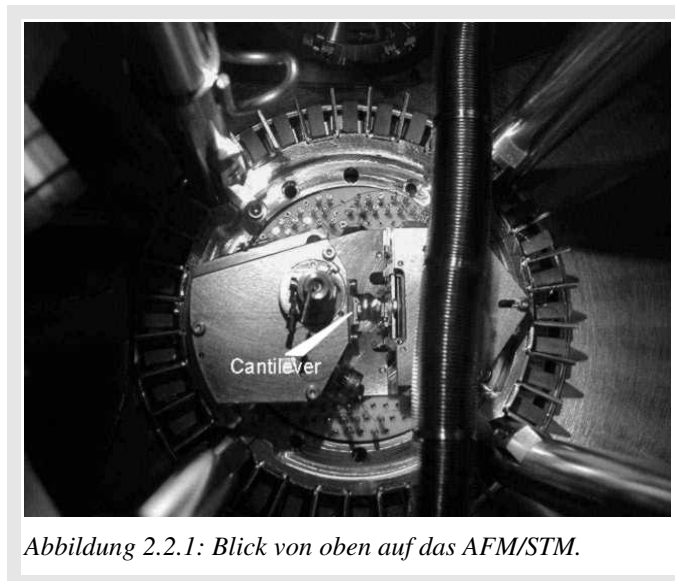


Abbildung 2.2.1: Blick von oben auf das AFM/STM.

Nun folgt die Justage des Lichtzeigersystems. Hierzu werden das Videosystem (Kamera und Monitor), die AFM-Remotebox und die Software (Omicron, Scala 3.1 pro) gebraucht. Die Kamera (Abbildung 2.2.2) muss für den AFM-Betrieb montiert sein. Hierzu wird sie an Halblechen, die sich an dem seitlichen Fensterflansch befinden, angebracht. In dieser Position ist es möglich, den Cantilever von hinten zu sehen. Der Blick der Kamera führt durch den seitlichen Viewport, durch eine ovale Öffnung in dem Gehäuse für das Lichtzeigersystem, auf die Rückseite des Cantilevers.



Abbildung 2.2.2: Seitlicher Blick in die AFM-Kugel, rechts im Bild ist das Objektiv der Videokamera und die ovale Öffnung im „Lichtzeigergehäuse“ zu sehen.

Mit der AFM-Remotebox sind die Grobpositionierung des Scanners (z-Richtung, x-Richtung und Rotationsrichtung) und die beiden Spiegel des Lichtzeigersystems von Hand steuerbar. Von der Remotebox wird auch die Annäherung der Probe von Hand (forward/ backward) bzw. die automatische Annäherung (auto approach) gesteuert.

Im Anschluss wird das Lichtzeigersystem justiert. Hierzu muss

die Steuerung samt Software gestartet werden. Man folgt in der Software dem Menü zum Unterpunkt „AFM“ und öffnet dort das „AFM-Adjustment“-Fenster (Abbildungen 2.2.4 und 2.2.5). In diesem Fenster schaltet man die Laser-LED an, und die gemessene Intensität auf der Fotodiode sollte durch das zusätzliche (Streu-) Licht steigen.

Auf der Remote-Box sollte das Untermenü Mirror 1 (Spiegel 1) ausgewählt werden, und mit den Positioniertasten des Laserspots auf den Cantilever gerichtet werden. Die Abbildung 2.2.3 zeigt Videokamera-Aufnahmen, bei der Ausrichtung des Spiegel 1. Das erste Foto zeigt einen „cont“-Cantilever der mit einer Lampe durch den oberen Viewport angestrahlt wird. Im nächsten Bild ist die Laser-LED eingeschaltet und strahlt den Spitzenhalter an. Im folgenden Bild ist der Laserspot mit dem Spiegel 1 auf den Cantilever gerichtet und im Letzten wurde die Intensität durch eine Feinjustage des Spiegels 1 maximiert.



Abbildung 2.2.3: Kamerablick auf die Cantileverrückseite bei der Justage des Spiegel 1.

Es ist etwas schwieriger einen „nch“-Cantilever zu „finden“, da dieser kleiner als der „con“-Typ ist (Bezeichnung siehe Kapitel 1.1.4). In diesem Fall bewegt man den Spiegel 1, so dass der Lichtfleck am Rand des Halters zu sehen ist. Nun wird der Lichtfleck in horizontaler Richtung über die Kante bewegt, bis ein Lichtblitz aufleuchtet.

Es ist grundsätzlich darauf zu achten, dass der Laser das obere Ende des Cantilevers anstrahlt, weil dort die Federauslenkung am größten ist.

Mit Hilfe des Spiegels 2 wird der vom Cantilever reflektierte Lichtstrahl auf der 4-Segment-Fotodiode zentriert. Nun folgt eine nochmalige Justage des Spiegel 1 mit dem Ziel die Intensität auf der Fotodiode wieder zu erhöhen. Dabei bewegt sich der Lichtfleck aus der Mitte der Fotodiode, so dass der Spiegel 2 nachjustiert werden muss. Diese Prozedur muss häufiger wiederholt werden, solange bis die Spiegel optimal stehen. Durch die Erwärmung des Cantilevers mit dem Laserlicht wird eine Nachjustage nochmals nötig.

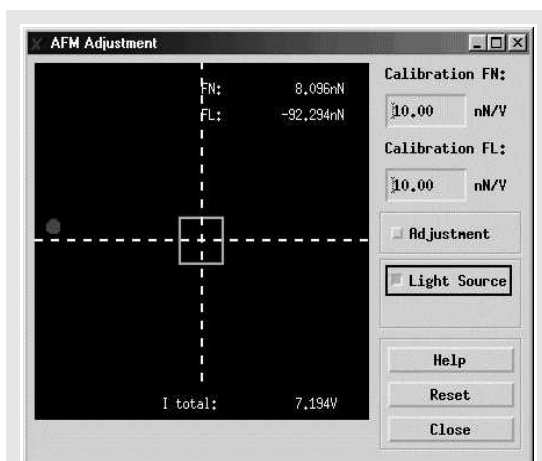


Abbildung 2.2.4: Scala-Software-Fenster, „AFM-Adjustment“ vor der Justage der Spiegel. Hier wird die Laser-LED eingeschaltet.

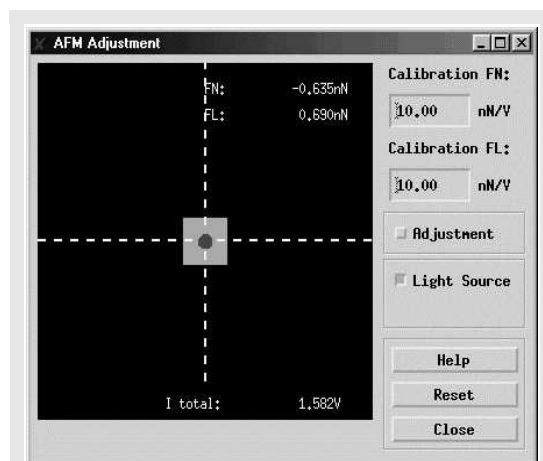


Abbildung 2.2.5: Scala-Software-Fenster, „AFM-Adjustment“ nach der Justage der Spiegel. Der Laserspot ist zentriert und auf eine Fotointensität von 1,852 V maximiert. Die Werte F_N und F_L beschreiben die Lage auf dem Detektor.

Die Justage des Lichtstrahls ist für die beiden Betriebsmodi grundsätzlich gleich. Im dynamischen Modus ist es nicht ganz so wichtig, das Zentrum der Diode zu treffen, da hier nicht die absolute Auslenkung der Feder gemessen wird, sondern die Wechselfrequenz zwischen oberer und unterer Fotodiodenhälfte.

2.2.2 Kontaktmodus

Nach dem Einstellen des Lichtzeigersystems kann der Messbetrieb im Kontaktmodus mit dem Annähern beginnen. In der Software (Scala-Software-Fenster „Topography preset“, Abbildung.2.2.7) wählt der User den Kontaktmodus und die Auflösung aus und stellt die aufzuzeichnenden Messkanäle (Topografie Z, Normalkraft FN bzw. normierte Normalkraft $F-F_0$ und die Lateralkräfte $F_{L->}$ und $F_{L<-}$) ein. Im Software-Fenster „Z-Control“ (Abbildung 2.2.6) kann der Z-Hub des Scanners beeinflusst werden (Omi97).

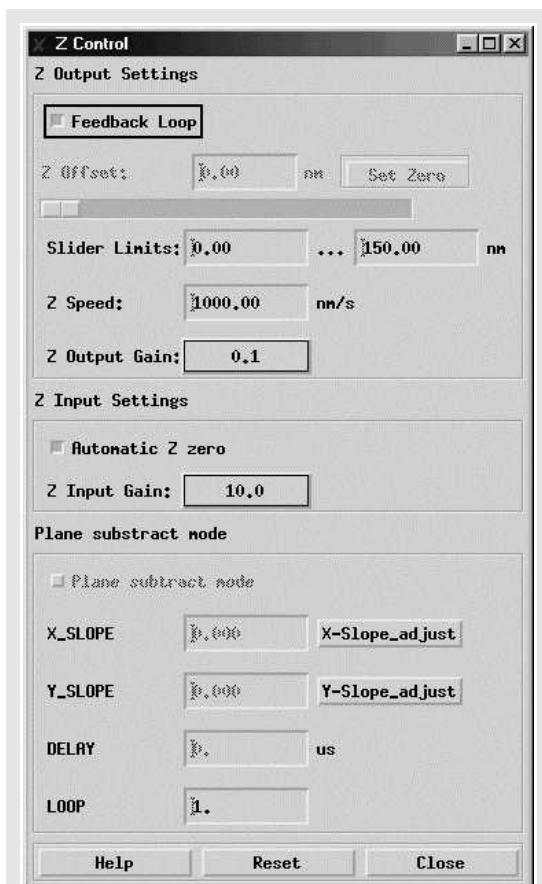


Abbildung 2.2.6: Scala-Software-Fenster "Z-control" mit Einstellmöglichkeiten für den Z-Hub des Scanners

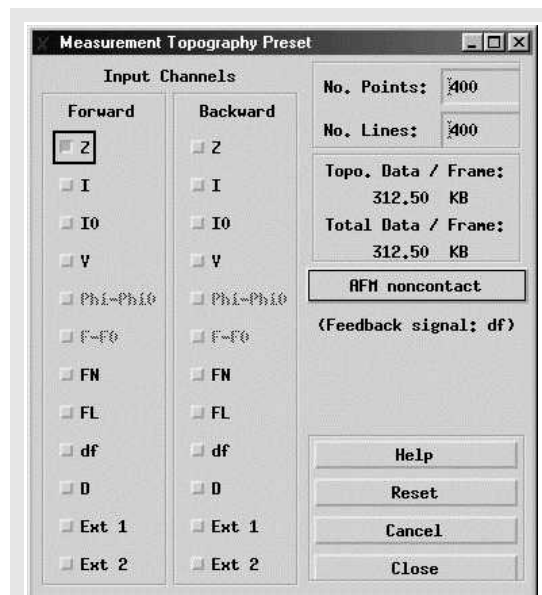


Abbildung 2.2.7: Scala-Software-Fenster "Topography preset", mit Menüpunkten für die Modiauswahl, den Aufzeichnungskanälen (Hin- und Rückwärts) und der Auflösung

Die Annäherungsparameter sind im Messkontroll-Fenster (Software-Fenster „measurement control“) zu wählen. Standardmäßig stellt man eine kleine positive Kraft (0,3 nN) als Setpoint und eine Regelgeschwindigkeit (Loop gain) von 10% ein. Das „grobe“ Annähern kann mit dem „bloßen“ Auge geschehen (bis auf einige Millimeter Abstand). Für die restliche Distanz benutzt der User

das Videosystem und die automatische Annäherung („auto approach“) der AFM-Remotebox. Auf dem Monitor sind zwei Lichtreflexe zu sehen: Der von hinten angestrahlte Cantilever (bewegt sich beim Annähern nicht!) und der Reflex der Probenoberfläche (bewegt sich). Diese nähert man so an, dass beide Reflexe auf dem Monitor gegenüberstehen, aber noch getrennt sichtbar sind. Bei durchsichtigen Proben, wie dünnen Folien, ist Vorsicht geboten, da der sichtbare Reflex von dem Probenhalter stammen könnte und sich die eigentliche Probenoberfläche näher an der Spitze befindet. Nun wählt man den „Auto approach“-Modus für die restliche Distanz.

Ist die Probe erfolgreich an die Spitze angenähert, kann die Messung beginnen. Nach dem Einstellen des Setpoints, des Loop gains, der Framegröße und -geschwindigkeit im „Measurement control“-Fenster (Abbildung 2.2.8) kann mit dem Scannen begonnen werden. Der Setpoint steht nach dem Annähern noch auf einem positiven Wert (oberer Bereich der Kraftkurve), d.h. die Feder wird in die Probe gedrückt. Um die Spitze nicht zu verändern oder zu beschädigen, sollte versucht werden, einen negative Sollkraft einzustellen, also die Feder von der Oberfläche wegzuziehen, ohne den „Snap off“-Wert zu überschreiten. Dazu wird der Setpoint in kleinen Schritten (0,1 nN oder noch kleiner) erniedrigt, bis die Spitze den Kontakt („Snap off“) verliert und der letzte Setpoint mit Probenkontakt wieder eingestellt ist. Hierbei ist

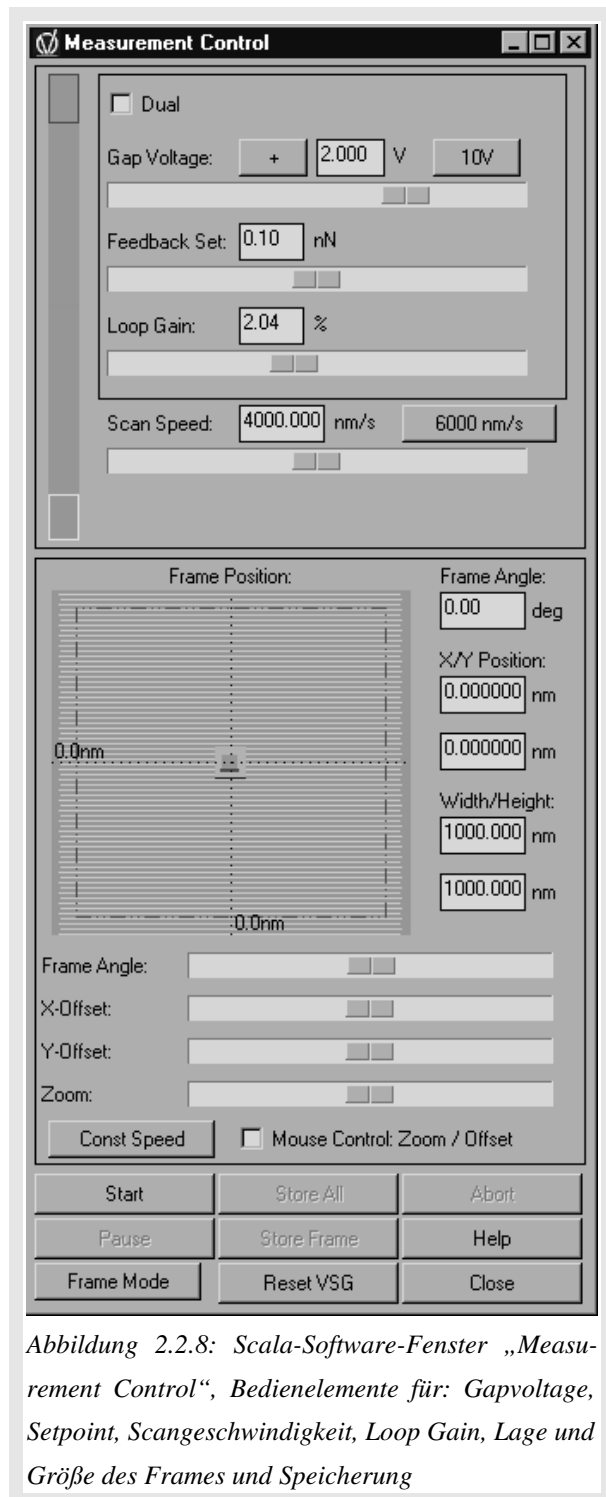


Abbildung 2.2.8: Scala-Software-Fenster „Measurement Control“, Bedienelemente für: Gapvoltage, Setpoint, Scangeschwindigkeit, Loop Gain, Lage und Größe des Frames und Speicherung

das sogenannte „Z-Meter“ im Messkontroll-Fenster im Auge zu behalten. Es ist auch möglich, den Setpoint über eine Kraft-Abstands-Messung zu ermitteln und zu übernehmen, aber die Gefahr dadurch die Spitze zu beeinträchtigen, ist sehr groß. Die Erfahrung zeigte, dass die aus dieser (statischen) Messung ermittelten Werte für den Setpoint zu klein (neg. Bereich, Betrag zu groß) waren. Durch die Bewegung während des Scannens „reißt“ die Spitze früher von der Oberfläche ab.

Damit die zu untersuchende Oberfläche möglichst wenig von der Spitze penetriert wird, sollte man in der Abstandsregelung möglichst kleine positive oder große negative Kräfte einstellen. Bei diesen Einstellungen wird die Spitze, wie auch das Substrat am wenigsten beschädigt.

Ist der Setpoint gewählt, stehen bei fester Rasterfeldgröße noch die Parameter Scangeschwindigkeit und „Loop gain“ zur Optimierung an. Hiermit wird die Auflösung der Topografie (und der restlichen Kanäle) beeinflusst. Die Scangeschwindigkeit sollte immer kleiner als die doppelte Seitenlänge des Frames pro Sekunde ($< 2\text{Hz!}$) sein und dann verlangsamt werden bis keine Kontrasterhöhung mehr zu erreichen ist. Die „Loop gain“ sollte so groß gewählt werden, dass kein zusätzliches Rauschen auftritt.

Nach einer „erfolgreichen Aufnahme“ folgt das Speichern und Auswerten der Bilder. Die abgespeicherten Rohdaten werden mit den Auswerte-Tools der „Scala 3.1 pro“-Software bearbeitet. Hier möchte ich nur die grundsätzlichen Schritte nennen: Den Ebenenausgleich (Plane subtract) und die Angleichung der Grauwerte der einzelnen Scanreihen.

In den Abbildungen 2.2.9, 2.2.10, 2.2.11 und 2.2.12 ist eine Messung an einer Lithiumniobat-Oberfläche (LiNbO_3) zu sehen. Die aufgezeichneten Kanäle sind die Topografie Z , die normierte Normalkraft $F-F_0$ und die Lateralkräfte (Vor- und Rückbewegung) LF . Sehr gut sind die Polierspuren, als „Kratzer“ auf der Kristalloberfläche im Topografiebild zu erkennen. Im $F-F_0$ – Bild ist der schärfere Kontrast und ein Schatteneffekt augenfällig, der die Oberfläche plastisch wirken lässt. Beides hat seine Ursache in der Darstellung des unausgeregelter Signals der direkten Cantileverbewegung. Der scheinbare „Schattenwurf“, einer am rechten Bildrand platzierten Lampe, wird durch die Scanrichtung von rechts nach links („rückwärts“) durch die verzögerte Regelung hervorgerufen. Die zusätzlichen „Features“, in Form rundlicher Flecken in den Lateralkraftbildern, weisen auf unterschiedliche Reibungskräfte hin.

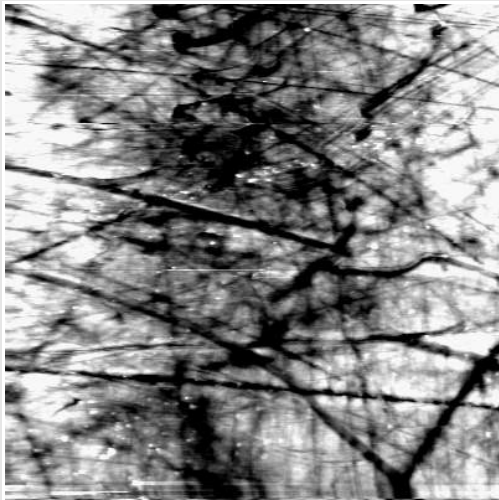


Abbildung 2.2.9: LiNbO_3 -Kristall, Topografie, $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, Grauskala: 0 – 5 nm, Kontaktmodus, Setpoint 0,3 nN. Deutlich sind Spuren (Kratzer) des Polierens zu erkennen.



Abbildung 2.2.10: $F-F_0$, Grauskala: 0,086 – 0,118 nN. Das normierte Kraftsignal zeigt deutlich mehr laterale Information als das Topografiebild.

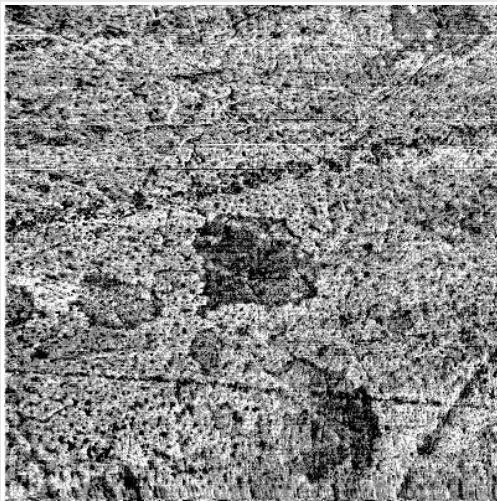


Abbildung 2.2.11: LF Signal in Vorwärtsrichtung, Grauskala: -0,010 – 0,010 nN. In beiden LF-Bildern fallen zusätzliche „Flecken“ auf. In diesen Bereichen ist die Lateralkraft niedriger als im Umfeld. Die Polierspuren sind nur vereinzelt zu sehen.



Abbildung 2.2.12: LF Signal in Rückwärtsrichtung, Grauskala: -0,010 – 0,010 nN. Das LF-Bild (rück) ist nahezu invers zu dem LF-Bild (vor) bis auf einen seitlichen „Shift“ von einigen hundert Nanometern.

Während des Scans kann es zu Veränderungen des Kontrastes in den aufgezeichneten Kanälen oder sogar zu einem „Abreißen“ der Spitze kommen. Dieses kann unterschiedliche Ursachen haben, zum Beispiel die Veränderung der Spitze oder eine Verschiebung des eingestellten (Kraft)-Nullpunktes der 4-Segment-Fotodiode.

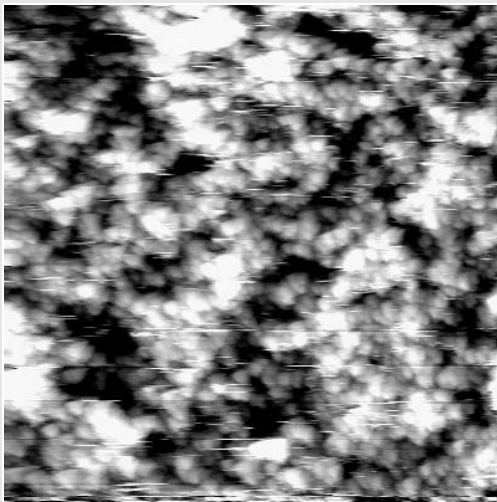


Abbildung 2.2.13: Gesinterte TiO_2 -Kristallite auf einem Mica-Substrat (hgst. M. Möller). Topografie, vorwärts, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, Grauskala 0 – 62 nm, Setpoint: 0,8 nN, Die Kristallite haben eine Größe von 40 – 60 nm.

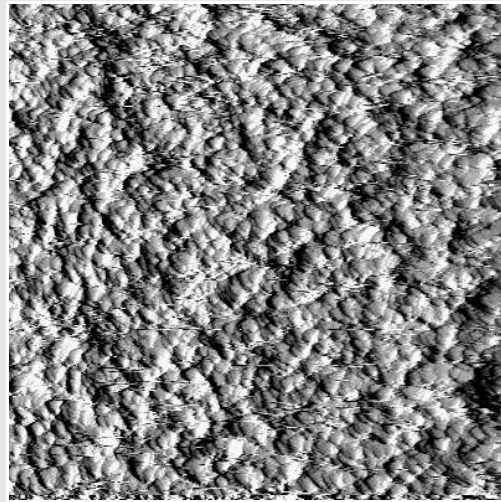


Abbildung 2.2.16: $F-F_0$, rückwärts, Grauskala: 0,37 – 0,61 nN

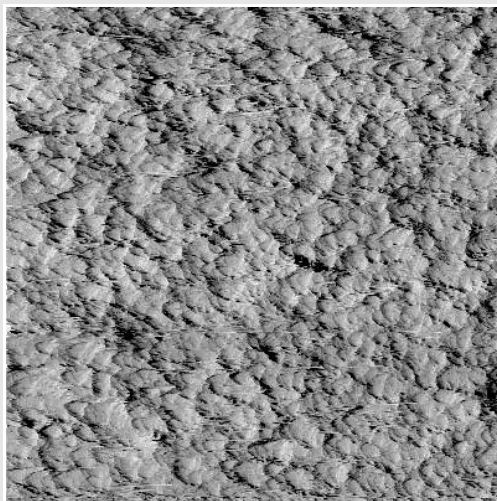


Abbildung 2.2.15: Lateralkraft, vorwärts, Grauskala: -0,17 – 0,17 nN

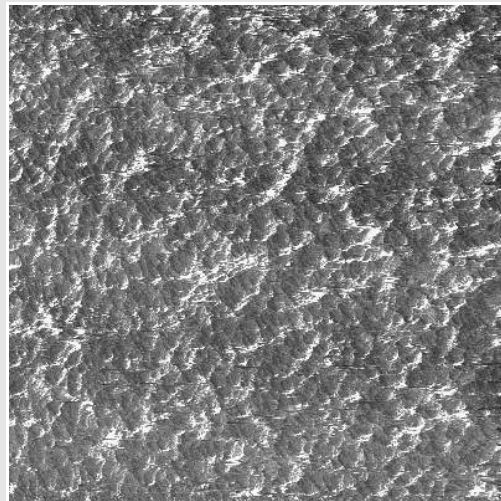


Abbildung 2.2.14: Lateralkraft, rückwärts, Grauskala: 0,17 – -0,17 nN

Ein Beispiel hierfür sind die Messungen an einer Oberfläche aus gesinterten TiO₂-Kristalliten. In der Abbildung 2.2.13, 2.2.16, 2.2.14 und 2.2.15 sind deutlich Streifen in der x-Richtung („schnelle Richtung“) des Scans zu erkennen. Eine mögliche Ursache wäre, dass einzelne TiO₂ -Kristallite an der Spitze haften und von der Spitze über eine kurze Distanz (in x-Richtung) mitgeführt werden und dann wieder abreißen. Während des Anhaftens der Kristallite ist der Kontakt zur Oberfläche völlig undefiniert. Dieses Artefakt-Verhalten kann grundsätzlich bei allen Probenoberflächen geschehen, auf denen sich nur sehr schwach gebundene Partikel, wie z.B. Verunreinigungen, befinden. Auch die Rauigkeit der Probe kann ein solches Sprungverhalten verursachen.

2.2.3 Dynamischer Modus

Der dynamische oder noncontact Modus (FM) ist in Bezug auf den „Messaufwand“ wesentlich umfangreicher und komplexer als der Kontakt-Modus. Eine erfolgreiche non-contact Messung beginnt mit der Anregung und Stabilisierung der Cantileverschwingung, dem Annähern von Spitze und Probe und der anschließenden Wahl des geeigneten Messabstandes bzw. Messparameters.

Nach der Justage des Lichtzeigersystems wird der noncontact Modus in dem Software-Fenster „Topography preset“ (Abbildung 2.2.7) ausgewählt. Hier sieht der User alle verfügbaren Informationskanäle des AFM/STM. Die Topografie Z , die Frequenzverschiebung df , die Dämpfung D und bei leitenden Proben der Strom I stehen im dynamischen Modus zur Auswahl.

Ein zusätzliches „noncontact“-Fenster (Abbildung 2.2.17) befindet sich in dem AFM-Menü, in dem die Software-Steuerung für die Schwingungsregelung untergebracht ist. Hier wird die Schwingungsanregung eingeschaltet, die Schwingungsamplitude vorgegeben, die Anregungsfrequenz geregelt und der Setpoint für die Frequenzverschiebung automatisch (auto df) ermittelt. Die zusätzliche Remotebox für den dynamischen Modus besitzt folgende Bedienelemente: Regler für die Verstärkung der Schwingung, deren Phasenlage und das Amplituden-Feedback.

In diesem Modus sollte ein zusätzliches Oszilloskop zur Hilfe genommen werden. Das FN_{in} -Signal, das Dämpfungssignal D oder das $\delta\phi N$ -Signal werden wahlweise über BNC-Buchsen an der Rückseite des AFM-Steuergerätes mit dem Oszilloskop verbunden. Das FN_{in} -Signal zeigt die Schwingung als Sinuskurve und sollte im AC-Modus des Oszilloskops dargestellt werden, das Dämpfungssignal und das $\delta\phi N$ -Signal sind DC-Signale.

Die mechanischen Eigenschaften des Cantilevers beeinflussen sehr stark den Einstellungsaufwand und die Qualität der Schwingung. Ob eine Justage der Regelparameter nach einigen Minuten oder einer Stunde zum Erfolg führt, hängt fast immer von den Eigenschaften des Cantilevers ab. Bei problematischem Schwingverhalten ist es ratsam, auch mal den Cantilever zu wechseln und *„nicht an den Fähigkeiten des Experimentators zu zweifeln“*.

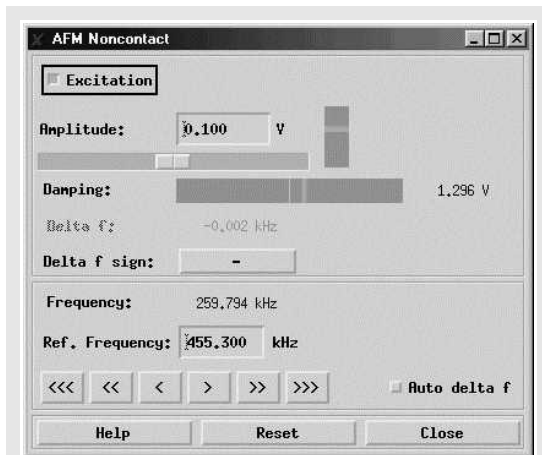


Abbildung 2.2.17: Scala-Software-Fenster „noncontact“ mit Schaltern für die Anregung (Excitation), Auto delta f, Regler für den Amplitudenwert und die Referenzfrequenz und Zeigern für die Resonanzfrequenz und Dämpfung

Der voreingestellte Amplitudenwert von 0,1 V hat sich als guter Startwert bewährt. Höhere Werte, und damit größere Schwingungsamplituden des Cantilevers, stabilisieren zwar die Schwingung, bringen aber Abbildungs Nachteile. Nachdem die Anregung für die Cantileverschwingung eingeschaltet ist, muss die Verstärkung „Output gain“ solange erhöht werden, bis eine Schwingung auf dem Oszilloskop sichtbar ist bzw. der Frequenzzähler in dem „noncontact“-Fenster eine Schwingungsfrequenz misst. Der nächste Schritt ist die Reduzierung der Dämpfung. Um dieses zu erreichen, verschiebt man die Phase („phase“-Drehpotentiometer und 180°-Schalter) der Anregungsfrequenz.

Es sollten zwei Dämpfungsminima ansteuerbar sein, eines der beiden ist das absolute Minimum. Bei weicheren Cantilevern („con“- oder MFM-Typ) gibt es unter Umständen nur ein Minimum. Nun sollte die Verstärkung so eingestellt werden, dass die Dämpfung einen Wert zwischen 1 – 2 V besitzt. Mit dem Amplituden-Feedback wird die Amplitude stabilisiert. Der Wert für den „Integral“-Teil sollte bis zu einem deutlichem „Brummen“ im Dämpfungssignal erniedrigt werden. Bei Messungen im UHV liegt dieser Wert unter 1, bei Messungen unter Atmosphärendruck darüber. Der „Proportional“-Teil sollte in der „11:00-Uhr“-Stellung verbleiben. Mit einigen Grobschritten (z-Richtung, rückwärts) des Piezos ist feststellbar, wie stabil die Schwingung unter dem Einfluss einer Störung ist. Bei einem deutlichen Zusammenbrechen der Sinuskurve auf dem Oszilloskop muss die Einstellung wiederholt werden. Nun kann mit der Software ein sogenannter „auto df“ durchgeführt werden, die Festlegung der Resonanzfrequenz für die Steuerung und damit des Setpoints. Dies wird mehrmals wiederholt.

Die Vorpositionierung der Probe erfolgt wie im Kontaktmodus. Im dynamischen Modus ist es noch wichtiger, dass sich der Cantilever im thermischen Gleichgewicht befindet. Zu diesem Zweck sollte die AFM-Steuerung mindestens eine halbe Stunde im Betrieb sein. Diese wird durch eine interne Heizung auf einem konstanten Temperaturniveau gehalten.

Auch hier empfiehlt sich die automatische Annäherung (auto approach) mit einem Setpoint von -50 Hz und einer Loop gain von 20%. Beim Annähern ist darauf zu achten, dass die Schwingung stabil ist, sonst wird die Probe unregelt in die Spitze gefahren! Die Automatik bricht den Annäherungsvorgang nicht ab, wenn die Schwingung zusammengebrochen ist.

Ist die Probe in Wechselwirkung mit der Spitze, sollte der Setpoint zurückgesetzt und nochmals angeglichen werden (z.B.: Setpoint: -2 Hz, „Auto df). (An dieser Stelle haben auch andere Vorgehensweisen zu einem Erfolg geführt, die hier nicht näher erläutert werden sollen)

Nach Wahl der Rasterfeldgröße und der Scangeschwindigkeit kann mit dem Scannen begonnen werden.



Abbildung 2.2.18: Polyethylen-Folie mit aufgedampftem Aluminium (maschinell erstellt, Mitsubishi) Topografie, $2 \times 1,5 \mu\text{m}$, Grauskala 0-45 nm, vorwärts, die hellen Partikel entsprechen dem Aluminium, der Untergrund ist PE-Folie.

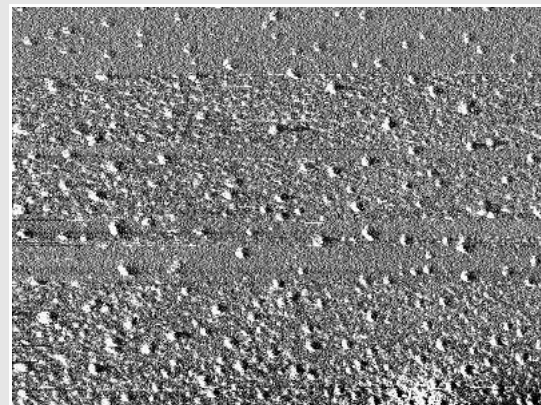


Abbildung 2.2.19: Dämpfungsbild zu Abbildung 2.2.18, Grauskala 0,3-1,3 V, vorwärts, deutlich sind die Al-Partikel an denselben Stellen zu erkennen.

Die Abbildungen 2.2.18 und 2.2.19 zeigen eine Messung mit simultan aufgezeichnetem Topografie- und Dämpfungssignal in Vorwärtsrichtung. Die Probe ist eine industriell hergestellte PE-Folie mit aufgedampften Aluminiumpartikeln. In beiden Bildern treten die Aluminiumpartikel deutlich hervor. In der Topografie heben sich die runden Partikel deutlich von der Unterlage ab und weisen zum Teil eine Höhe von 40 nm auf. Der Durchmesser liegt zwischen 30 und 80 nm. Diese sind im Dämpfungsbild ebenfalls gut zu erkennen.

2.3 Probenherstellung

Die organischen Schichten wurden von mir an der TU-Wien in dem Institut für anorganische Chemie und an der Universität Osnabrück in der Oberflächenphysik bzw. in der anorganischen Chemie hergestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Ausstattung der Labore ist die Präparation nicht völlig identisch gewesen, aber es wurde darauf geachtet, die gleichen Chemikalien zu verwenden.

Die metall/organischen Multilagen konnten nur in Osnabrück präpariert werden, da nur hier eine UHV-Apparatur mit MBE-Ofen zur Verfügung stand.

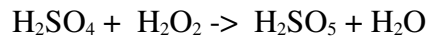
2.3.1 SAM-Beschichtung

Die SAM-Beschichtung beginnt mit der Präparation der Silizium-Substrate. Siliziumwafer ((110)- und (111)-Orientierung) wurden in kleine Stücke geschnitten und in einem Toluol-Ultraschallbad gesäubert. Danach wurden die Proben mit Toluol (Aldrich, HPLC-grade), Aceton (Aldrich, HPLC-grade) und Ethanol (Austriahefe bzw. Chemikalienausgabe Universität Osnabrück, vergällt) abgespült und in einem Stickstoffstrahl (4N) getrocknet. Anschließend wurden sie einer 15-minütigen UV-Ozon-Behandlung zur Hydroxylierung der Oberfläche unterzogen.

Die Reproduzierbarkeit dieser UV-Ozon-Behandlung stellte im Nachhinein ein Problem dar. Es war nicht mehr möglich, die genauen technischen Details (Wellenlänge und Intensität der Lampe) des an der TU-Wien verwendeten Gerätes (Boekel, UV-Clean), herauszufinden. Daraufhin wurde in Osnabrück, in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt, ein UV-Ozon-Strahler gebaut. Der mit einer UV-Lampe (Osram UV/Z 20W) bestückte Strahler zeigte aber nicht die gewünschte Wirkung. Es konnten keine organischen Schichten auf der SiO_x -Oberfläche chemisorbiert werden. Der Film war nur physisorbiert und wurde durch den ersten Reinigungsschritt (Ultraschallbad in Toluol, Dauer: 10 min) entfernt.

Wahrscheinlich ist die Intensität und die Energie der verwendeten UV-Lampe nicht groß genug gewesen, um eine ausreichende Anzahl von Hydroxylgruppen an der Oberfläche zu erzeugen.

Als Alternative wurde eine Behandlung in „Caroscher Säure“ vorgenommen. „Carosch'e Säure“, oder auch „Piranha-Lösung“ genannt, besitzt die Summenformel H_2SO_5 . Die Säure wird aus 3 mol 90% Schwefelsäure (H_2SO_4) und 1 mol 30% Wasserstoffperoxid (H_2O_2) hergestellt.



Die Waferstücke werden in die frisch präparierte Säure gelegt, die dann auf 80°C erhitzt wird. Nach einer Stunde werden die Proben mit bidestilliertem Wasser gespült. Anschließend in einem Stickstoffstrahl getrocknet.

Die erste Kontrolle zur Überprüfung einer erfolgreichen organischen Abscheidung bestand in der Benetzung der Proben mit hochreinem Wasser (bidestilliert). Hat sich ein organischer SAM abgeschieden, bilden sich größere Wassertropfen auf dem Waferstück, die abperlen. Die hydrophoben Enden des Alkylsilans verhindern eine gleichmäßige Benetzung mit Wasser.

Nach der UV-Ozon-Behandlung wurde die Dicke der Siliziumoxid-Schicht mit dem Ellipsometer gemessen (nur die Proben, die an TU Wien hergestellt wurden).

Die Herstellung der Beschichtungslösung und die Beschichtung wurde unter inerter Gasatmosphäre (Stickstoff, 4N) in einer sogenannten „Glovebox“ vorgenommen. Die Lösung bestand aus „wasserfreiem“ Toluol (Aldrich, HPLC-grade, mit einem Molekularsieb (3 nm) bei konstantem, niedrigem Wassergehalt aufbewahrt) und „wassergesättigtem“ Toluol (Aldrich, HPLC-grade Toluol, abgesättigt mit bidestilliertem Wasser). Die vorgenommenen Mischungen aus diesen Bestandteilen ergaben eine Wasserkonzentration von ca. 2 – 10 mmol/l.

In dem Reaktionsgefäß wurde mit einer Eppendorf-Pipette (0,5 – 10 μl) zwischen 1 und 2 μl Octadecyltrichlorosilan (Aldrich, 95%) auf dem Boden abgesetzt. Dann wurde die Toluollösung dazugegeben. Ab diesem Zeitpunkt wird der Parameter des Lösungsalters t_{LA} aufgenommen. Das Lösungsalter wurde von einigen Minuten bis zu einer Stunde variiert. Die entstehende OTS-Konzentration liegt im Bereich von $\sim 10^{-4}$ mol/l. Eine schematische Darstellung der Beschichtung ist in Abbildung 2.3.1 gezeigt.

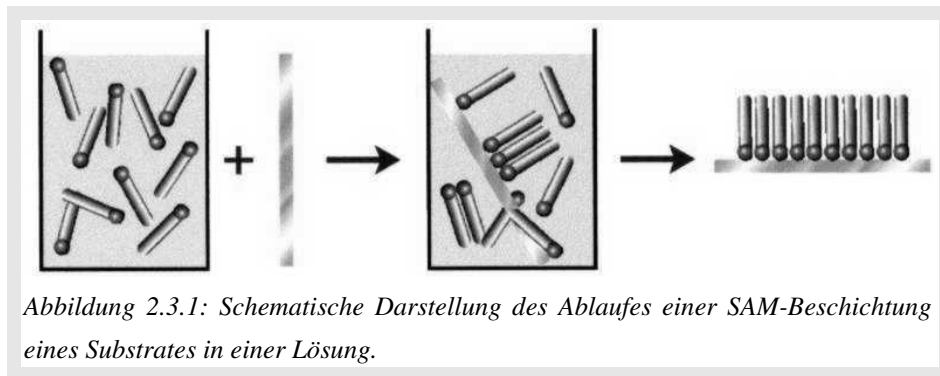


Abbildung 2.3.1: Schematische Darstellung des Ablaufes einer SAM-Beschichtung eines Substrates in einer Lösung.

Die Substrate werden nun in die Beschichtungslösung getaucht, die Parameter Beschichtungszeit t_{ads} liegt zwischen 5 und 120 Sekunden.

Die Parameter, die in dieser Arbeit variiert wurden, sind die Wasserkonzentration c_{Wasser} , die OTS-Konzentration c_{OTS} , das Lösungsalter $t_{\text{Lös}}$ und die Beschichtungszeit t_{ads} .

Alle Beschichtungsreaktionen sind bei Raumtemperatur (20°-25°C) durchgeführt worden. Eine Ausnahme bildeten die Proben, die an der TU Wien im Sommer 1999 hergestellt wurden. Dort herrschte in dem Labor an einigen Tagen 40°C. Bei dieser Temperatur ließen sich keine Filme chemisorbieren.

Nach der Adsorption wurde die Probe in eine Stopplösung (Toluol (Aldrich, HPLC-grade Toluol)) gelegt und anschließend aus der Glovebox ausgeschleust. Die abschließende Reinigungsprozedur gleicht dem ersten Reinigungsschritt bis auf eine kürzere Behandlung im Ultraschallbad mit geringerer Leistung (40%).

Der Sichtkontrolle mit dem hochreinen Wasser und der Untersuchung der Schichtdicke mit dem Ellipsometer folgten die Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop.

2.3.2 Die Metallbeschichtung

Zur Charakterisierung der SAM's sind die Proben erst mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht worden, bevor sie mit den Metallen bedampft wurden.

Die Präparation der Proben im UHV beschränkte sich auf ein Aufheizen (ca. 150° C, 1 h), um den restlichen Wasserfilm von der Oberfläche zu entfernen.

Es wurden die Metalle Eisen (Alfa Aesar, Fe, 99,995% Reinheit) und Silber (Alfa Aesar, Ag, 99,999% Reinheit) aufgedampft.

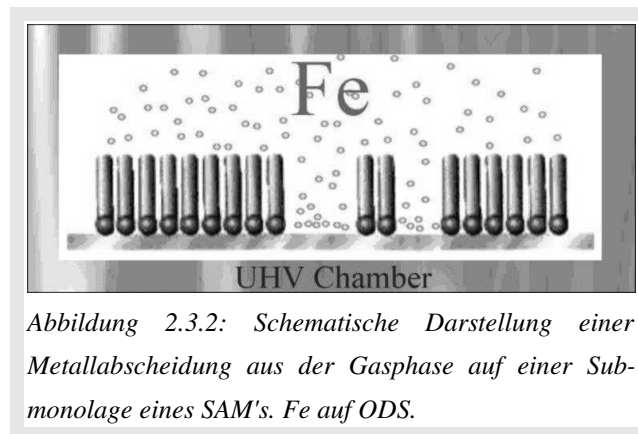


Abbildung 2.3.2: Schematische Darstellung einer Metallabscheidung aus der Gasphase auf einer Submonolage eines SAM's. Fe auf ODS.

Der MBE-Ofen wurde häufiger mit der Mikroquartzwage kalibriert, da sich nach jeder neuen Bestückung mit Verdampfermaterialien die Rate veränderte. Hierzu wurde bei verschiedenem Ionen-Flux $I_{MBEflux}$ des Ofens die Aufdampfrate mit der Quartzwage bestimmt. Das thermische Gleichgewicht des Verdampfers spielt eine große Rolle für die Reproduzierbarkeit der Aufdampfexperimente.

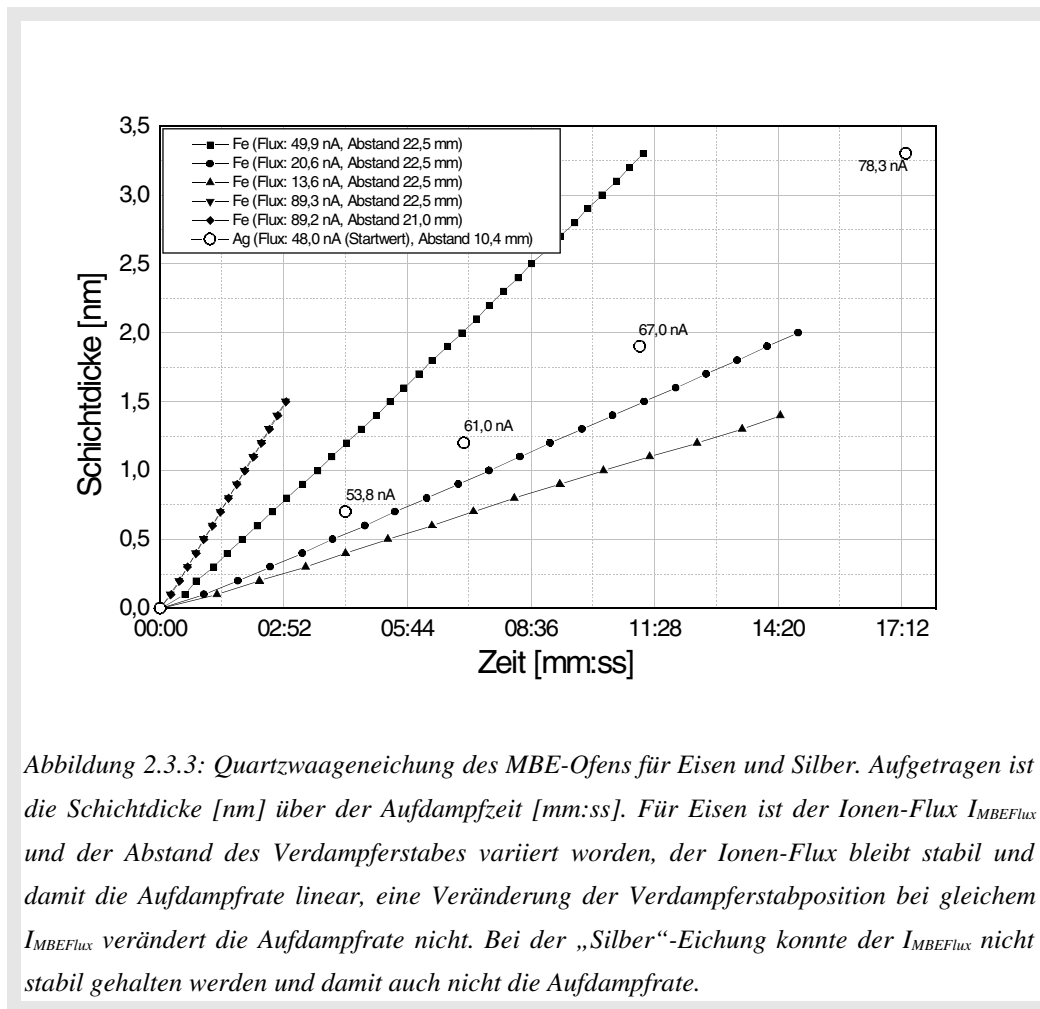


Abbildung 2.3.3: Quartzwaageneichung des MBE-Ofens für Eisen und Silber. Aufgetragen ist die Schichtdicke [nm] über der Aufdampfzeit [mm:ss]. Für Eisen ist der Ionen-Flux $I_{MBEflux}$ und der Abstand des Verdampferstabes variiert worden, der Ionen-Flux bleibt stabil und damit die Aufdampfrate linear, eine Veränderung der Verdampferstabposition bei gleichem $I_{MBEflux}$ verändert die Aufdampfrate nicht. Bei der „Silber“-Eichung konnte der $I_{MBEflux}$ nicht stabil gehalten werden und damit auch nicht die Aufdampfrate.

Es konnte bei der Eichung des Ofens festgestellt werden, dass bei konstant geregelter Emissionsstrom der „Eisenionen-Flux“ wesentlich schneller als der „Silberionen-Flux“ konstant wurde. Die Dicke der Beschichtung wurde durch die Aufdampfrate A_{flux} und -zeit t_{ev} variiert.

Nach der Metallabscheidung wurden die Proben im Rasterkraftmikroskop untersucht und anschließend wurde die Metallschicht mit der Augerelektronenspektroskopie charakterisiert. Nach diesen Schritten sind die Proben weiter im UHV präpariert worden. Nun wurden die Metallfilme ausgeheilt, hier ist die Ausheilzeit t_{an} und -temperatur T_{an} variiert worden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 ODS-Submonolagen

3.1.1 Wachstum

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der chemischen Einflüsse auf die SAM-Bildung des ODS auf dem SiO₂-Substrat vorgestellt. Das laterale Wachstumsverhalten der ODS-Submonolagen wurde von mir anhand der Inselgrößen, der Inseltypen und deren Verteilung untersucht. Zur Vergleichbarkeit der Daten ist eine einzelne Messreihe (Probenserie (aufgrund der Vielzahl der Einflussparameter)), ausgewählt worden, die an der TU Wien produziert wurde. Die veränderten Parameter waren die Beschichtungszeit (Eintauchzeit) t_{ads} und das Lösungsalter $t_{lös}$. Die folgenden Parameter wurden konstant gehalten: Die Temperatur der Lösung und der Umgebung entsprach Raumtemperatur ca. 20° C, Die ODS-Konzentration entsprach ca. 0,2 mmol/l und die H₂O-Konzentration 5 mmol/l (Toluollösung). Alle Substrate stammen von einem Wafer (Si(110)) und sind in gleicher Weise vorbehandelt worden (Reinigungsprozedur und 15 min UV-Ozon-Behandlung).

Die Ergebnisse der folgenden Untersuchungen sind mit den Rasterkraftmikroskopen (Nanoscope Multimode 3 (Luft) und AFM/STM (UHV)) erzielt worden.

In den Abbildungen 3.1.1, 3.1.2 und 3.1.3 sind Proben ausgewählt worden, in denen das typische Wachstumsverhalten der ODS-Inseln deutlich wird. Die Probe in Abbildung 3.1.1 ist in eine 3 Minuten alte Lösung 20 Sekunden lang eingetaucht worden. In Abbildung 3.1.2 und 3.1.3 entsprechend 4 und 12 Minuten bzw. 40 und 120 Sekunden. Bei dieser Probenserie ist ein Lösungsalter $t_{lös}$ von 3 – 20 Minuten und Beschichtungszeiten t_{ads} von jeweils 20, 40, 60 und 120 Sekunden gewählt worden. In diesem Zeitrahmen verhält sich die Adsorption bei diesen Parametern annähernd nach dem Langmuir'schen Adsorptionsmodell (Bru98, Bru99). Wie in (Lei00) gezeigt, verändert sich bei fortschreitendem Lösungsalter der Wassergehalt der Lösung zunehmend und lässt diesen (unkontrollierbaren) Parameter immer wichtiger werden. In (Lei99) wurde sogar gezeigt, dass sich das Adsorptionsverhalten drastisch ändert, wenn die Lösung 30 Minuten und älter ist.

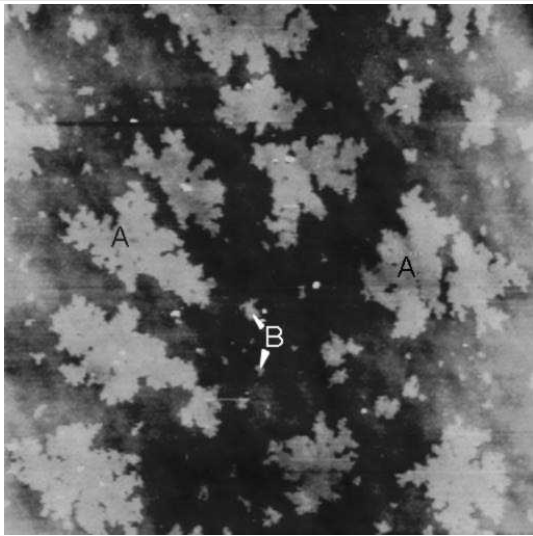


Abbildung 3.1.1: ODS auf SiO_x , AFM an Luft, „Tapping modeTM“, Topografie, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, Grauskala: 0 – 3 nm, $t_{\text{lös}}$: 3 min, t_{ads} : 20 s, Inseltyp: A laterale Größe mehrere hundert Nanometer, B laterale Größe weniger als hundert Nanometer

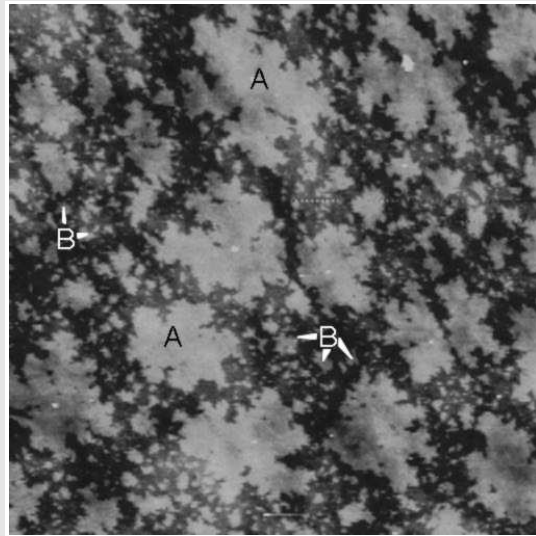


Abbildung 3.1.2: ODS auf SiO_x , AFM an Luft, „Tapping modeTM“, Topografie, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, Grauskala: 0 – 3 nm, $t_{\text{lös}}$: 4 min, t_{ads} : 40 s, Inseltyp: A laterale Größe mehrere hundert Nanometer, B laterale Größe weniger als hundert Nanometer

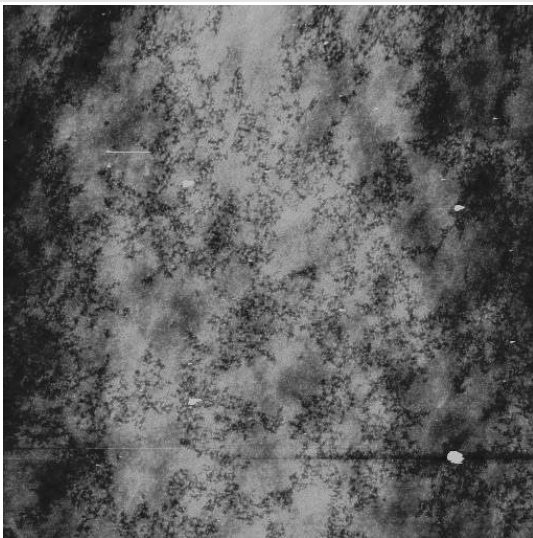


Abbildung 3.1.3: ODS auf SiO_x , AFM an Luft, „Tapping modeTM“, Topografie, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, Grauskala: 0 – 3 nm, $t_{\text{lös}}$: 12 min, t_{ads} : 120 s

Augenfällig sind die beiden Typen (A und B) von Inselgrößen, die in den Abbildungen 3.1.1 und 3.1.2 markiert sind. Der Typ A, mit einer lateralen Ausdehnung von 300 – 1000 nm, nimmt selbst bei kurzer Eintauchzeit t_{ads} einen großen Teil der ODS-Bedeckung in Anspruch. Diese steigt mit dem Lösungsalter. Erst bei längerer Beschichtungszeit t_{ads} steigt auch die Anzahl des Typs B (30 – 100 nm) und damit die Bedeckung. Eine Erklärung für dieses zweiphasige Wachstumsverhalten liegt in den gleichzeitig ablaufenden Reaktionsschritten der ODS-Adsorption.

Die Bedeckung mit dem Inseltyp A entspricht den in der Lösung kondensierten ODS-Molekülen, die schon nach sehr kurzer Eintauchzeit große Flächen bedecken. Bei dem Inseltyp B chemisorbieren einzelne ODS-Moleküle an der SiO_x – Oberfläche, von denen

die Nukleation startet. Einfach ausgedrückt, wächst der Inseltyp A (vornehmlich) in der Lösung und B auf dem Substrat.

Dieses Verhalten des SAM-Wachstums ist auch schon in (Bie95a) beobachtet und in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge untersucht worden.

Sehr leicht ist zu erkennen, dass mit Zunahme der Beschichtungszeit t_{ads} und des Lösungsalters $t_{lös}$ die Bedeckung steigt. Eine nähere Untersuchung des Bedeckungsgrades wurde mit Hilfe der AFM-Bilder und den dazugehörigen Histogrammen vorgenommen. In den Software-Paketen beider Rasterkraftmikroskope ist eine Auswertung der Bilder zu Histogrammen (Häufigkeitsverteilung der Grauwerte) vorgesehen. Ein Beispiel für eine solche Auswertung eines AFM-Bildes ist in den Abbildungen 3.1.5 und 3.1.4 zu sehen.

Das Histogramm in Abbildung 3.1.5 zeigt die relative Häufigkeit der Grauwerte des nebenstehenden AFM-Bildes. Die Verteilung ist mit zwei Gaussfunktionen angefitet worden. Aus den Werten des Fits ergibt sich eine Bedeckung von 50,2% mit ODS. In der folgenden Tabelle ist die Bedeckung in Abhängigkeit von t_{ads} und $t_{lös}$ von 18 Proben aufgelistet.

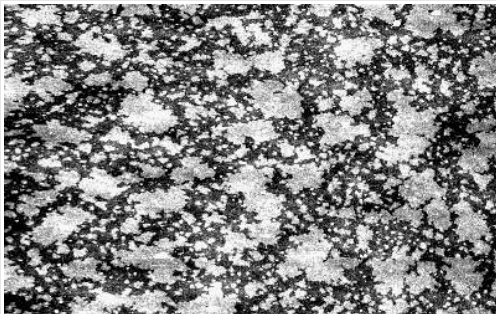


Abbildung 3.1.4: Abbildung ODS auf SiOx, AFM im UHV, noncontact-Modus, Topografie, $2 \times 1,26 \text{ mm}^2$, Grauskala: 0 – 3 nm, $t_{lös}$: 10 min, t_{ads} : 20 s.

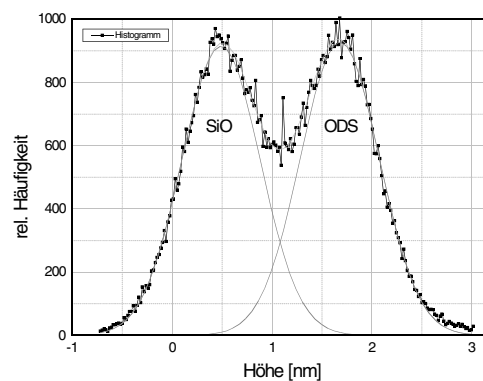


Abbildung 3.1.5: Histogramm zu dem AFM-Bild in Abbildung 3.1.4. Aufgetragen ist die relative Häufigkeit über die Höhe [nm] bzw. die Grauwertverteilung. Die Verteilung ist mit einem „Gaussfit“ angenähert worden. Ein Vergleich der beiden Gaussverteilungen ergibt eine nahezu halbe Bedeckung mit ODS. Durch den Ebenen- und Linienausgleich sind die Höhenwerte nur relativ zu sehen.

$T_{\text{lös}}$ [mm:ss]	3:00	4:10	5:00	5:30	6:40	7:30	8:00	9:10	10:00	10:30	11:40	12:30	13:00	14:10	15:00	15:30	16:40	17:30
T_{ads} [s]	60	40	20	60	40	20	60	40	20	60	40	20	60	40	20	60	40	20
ODS-Bedeckung [%]	30	35	37,8	42,3	45	45,6	49,1	47	50,2	53,2	55	54	62	63,2	62,8	66,2	67	67,2
ODS-Dicke [Å] Elpsm	13	13,2	13,3	13,4	12,9	14	13,9	14,2	14,6	15	15	14,8	16	14,9	15,8	16,3	16,6	17,9

Tabelle 3: Bedeckung und Schichtdicke (gemessen mit dem Ellipsometer) in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter t_{ads} und $t_{\text{lös}}$.

Aus experimentellen Gründen konnte nur jeweils eine Probe nach der anderen in das Beschichtungsbad getaucht werden. Die angegebenen Parameter beschreiben den realen Zeitverlauf der Probenherstellung.

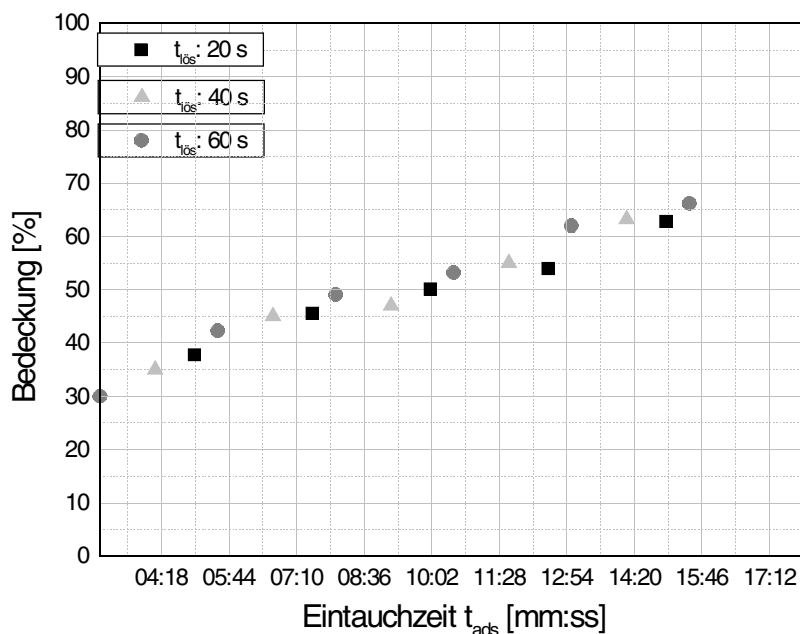


Abbildung 3.1.6: Bedeckung der Substratoberfläche mit ODS über dem Lösungsalter $t_{\text{lös}}$ für die verschiedenen Eintauchzeiten t_{ads} .

Die Ergebnisse bezüglich der Bedeckung aus Tabelle 3 sind in Abbildung 3.1.6 dargestellt. (Die angegebenen Werte für die Schichtdicke werden in den nächsten Kapiteln weiter erläutert), aufgetragen sind die Bedeckungen für die einzelnen Eintauchzeiten und dem entsprechenden Lösungsalter.

Wie in Abbildung 3.1.6 zu sehen, steigt die ODS-Bedeckung mit älter werdender Lösung, für eine bestimmte Eintauchzeit, an. Dieses Verhalten ist auch schon bei den oben beschriebenen AFM-Bildern erkannt worden und hat seine Ursache in der zahlenmäßigen Zunahme des Inseltyps A auf der Substratoberfläche. Das Wachstum dieses Typs nachzuweisen, dürfte schwierig sein (und über das Thema dieser Arbeit hinausführen), da hierfür eine genaue Flächenbestimmung der einzelnen Inseln des Typs A nötig wäre.

Die Zunahme der Bedeckung durch längere Eintauchzeiten ist am deutlichsten zu sehen, wenn man die Messpunkte in der Kombination 60 -> 40 -> 20 -> 60 s betrachtet. Am eindeutigsten wird der „Sprung“ von 20 auf 60 s. Zu bemerken ist, dass in dieser Reihenfolge (60 ->40->20->) das Lösungsalter die Tendenz abschwächt. Wenn die Proben gleichzeitig, also bei einem $t_{lös}$ -Punkt, eingetaucht würden und dann t_{ads} variiert wird, könnte eine eindeutigere Aussage gemacht werden. Innerhalb der variierten t_{ads} dürfte die Nukleation einzelner Moleküle oder kleinerer ODS-Konglomerate der wichtigere Faktor sein.

Eine ausführliche thermodynamische Beschreibung findet man in den oben genannten Veröffentlichungen.

3.2 Rasterkraftmikroskopie an den ODS-Substraten Schichtdicken

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Kontrastentstehung auf einer chemisch und topografisch unterschiedlichen texturierten Oberfläche. Das System ODS-Inseln/Siliziumoxidsubstrat stellt sich als ideale Modelloberfläche für die verschiedenen AFM-Modi dar. Beginnen möchte ich mit der Höhendarstellung in den Topografiebildern der verschiedenen Messmodi. Ein Vergleich der Höheninformation, gemeint ist die Stufenhöhe von SiO_x -Oberfläche zu ODS-Oberfläche, unter verschiedenen Umgebungen und mit unterschiedlichen AFM-Messprinzipien wurde mit demselben Probensatz durchgeführt. In den Abbildungen 3.2.1 bis 3.2.6 sind jeweils die Topografie und ein Linescan abgebildet. In der Abbildung 3.2.1 ist eine contact-mode-Messung mit einem typischen Inselprofil gezeigt. Diese Messung ist im Ultrahochvakuum mit dem AFM/STM ausgeführt worden,

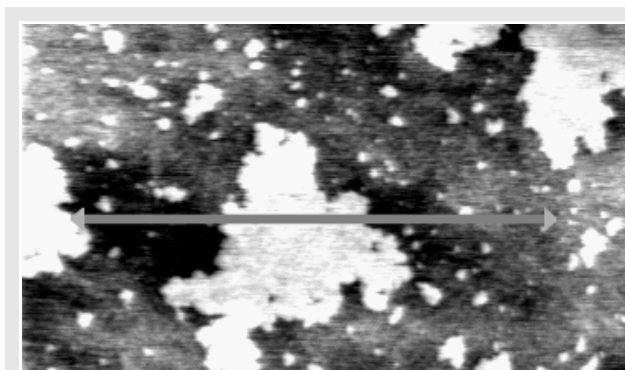


Abbildung 3.2.1: ODS auf SiO_x , contact-mode im UHV, Topografie, $1 \times 2 \mu\text{m}^2$, Grauskala: $-1 - 2 \text{ nm}$, FN:- $1,3 \text{ nN}$, markiert ist der Verlauf des Linienprofils in Abbildung 3.2.2

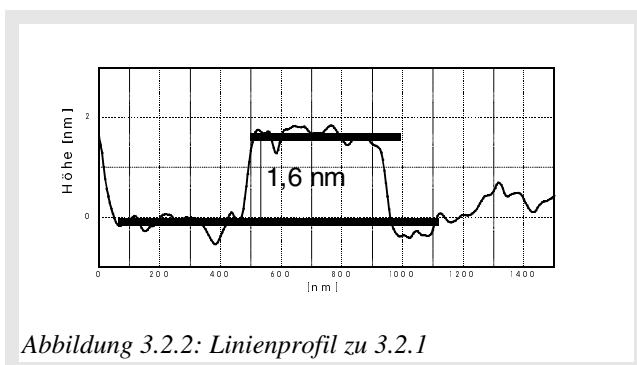


Abbildung 3.2.2: Linienprofil zu 3.2.1

bei der die Probe zuvor auf 100° C erhitzt wurde, um den Wasserfilm vollständig zu entfernen. Das Linienprofil bzw. der „linescan“ in Abbildung 3.2.2 beschreibt einen Schnitt durch die x-z-Ebene. In den Linienprofilen sind die Stufenhöhen der ODS-Inseln sehr gut zu erkennen. Es ergab sich eine mittlere Stufenhöhe von $1,6 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$. Dieser Wert wurde in allen ausgewerteten contact-mode Messungen dieser Arbeit reproduziert. Diese Stufenhöhe ist deutlich geringer als der Wert von $2,6 \text{ nm}$ für die Länge des ODS-Moleküls (siehe Grundlagen).

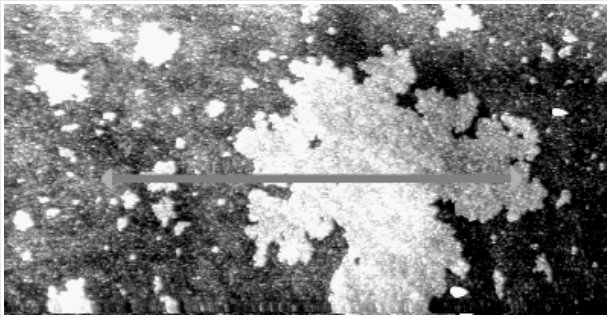


Abbildung 3.2.3: ODS auf SiO₂, noncontact-mode im UHV, Topografie 1 x 2 μm², Grauskala: -1,0 – 2,1 nm, df: -35 Hz, Amplitude 0,1 V, die eingezeichnete Linie entspricht dem Verlauf des Linienprofils.

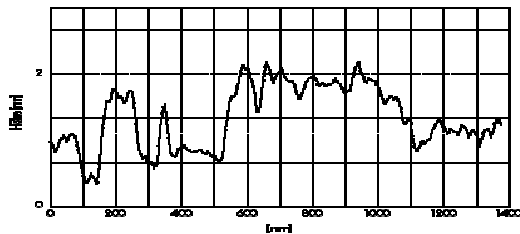


Abbildung 3.2.4: Linienprofil zu 3.2.3

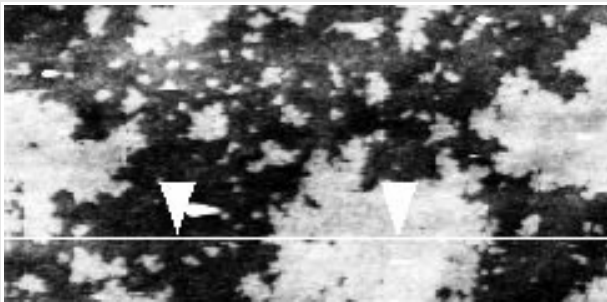


Abbildung 3.2.5: ODS auf SiO₂, tapping-mode an Luft, Topografie, 1 x 2 μm², Grauskala: -1,0 – 3,0 nm



Abbildung 3.2.6: Linienprofil zu 3.2.5

In den Abbildungen 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 und 3.2.6 werden Messungen gezeigt, die im dynamischen Modus aufgenommen worden sind. Beginnen möchte ich mit einer weiteren Messung (Abbildung 3.2.3) im Ultrahochvakuum mit dem AFM/STM (noncontact-mode).

Auch hier ist ein typisches ODS- Inselprofil ausgewählt worden, in dem beide Inseltypen enthalten sind. Der Rasterfeldausschnitt hat eine Größe von 1 x 2 μm² und einen Grauwertebereich von -1,0 bis 2,1 nm. In der Abbildung 3.2.4 ist das Linienprofil zu dem in Abbildung 3.2.3 markierten Bereich dargestellt. Unschwer ist auch hier eine mittlere

Höhendifferenz von 1,6 nm ± 0,5 nm ablesbar. Der laterale Inseltyp scheint keinen Unterschied bei der Höhe zu machen. Die Messungen an Luft mit dem Nanoscope Multimode 3 bestätigten diese Stufenhöhe ebenfalls. Ein Beispiel ist in der Abbildung 3.2.5 zu sehen. Diese Messung wurde im dynamischen „tapping-mode“ mit folgenden Parametern durchgeführt: Die Größe des Rasterfeldes ist 1 x 2 μm² und die Grauskalierung liegt zwischen -1,0 und 3,0 nm. In dem Bild darunter ist das zugehörige Linienprofil gezeigt.

Die Auswertung der Stufenhöhen erfolgte durch „geeignete“ Wahl mehrerer Linienprofil-Schnitte durch die einzelnen Topografiebilder. Hier zeigte sich kein erkennbarer Unterschied der verschiedenen Rasterkraftmodi und es ergab sich ein mittlerer Höhenwert für die ODS-Stufe von $1,6 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$. „Geeignet“ soll an dieser Stelle heißen, dass ich nur Schnitte gewählt habe, die keine erkennbaren Kontaminationen oder Scanfehler enthielten.

Die Fehlerabschätzung entspricht dem Wert der Rauigkeitsanalyse, die in der Auswertesoftware der Rasterkraftmikroskope enthalten ist (siehe Omi99). Ein Grund für die Größe des Fehlerwerts liegt in den Proben selbst. Durch die nasschemische Präparation der SAM-Beschichtung lassen sich keine „ideal“ glatten Oberflächen erzeugen, wie zum Beispiel bei CVD-Verfahren (engl.: Chemical Vapor Deposition) im UHV, die nahezu kristalline Strukturen erzeugen. Die Rauigkeit der natürlich gewachsenen Siliziumoxid-Oberfläche verstärkt diesen Effekt noch. In (Lei99) ist eine Rauigkeit von 1 nm für Rasterfeldgrößen bis $2 \mu\text{m}^2$ ermittelt worden.

Da bei der Auswahl der Linienprofile in den AFM-Bildern eine subjektive Selektion stattfindet, habe ich noch eine weitere Vorgehensweise zur Höhenbestimmung durchgeführt. Wie schon im Kapitel 3.1.1 (über das Wachstumsverhalten) verwendete ich dazu die Histogrammbildung der Softwarepakete. Damit diese Auswertung sinnvolle Ergebnisse liefert, müssen die Topografiebilder vorher mit der Software bearbeitet werden. Ein Ebenenausgleich und ein Angleichen der Grauwerte der Scanreihen (vornehmlich in der schnellen Scanrichtung (x), siehe Kapitel 2.2.2) ist unumgänglich. Der letzte Schritt ist eine Mittelwertbildung aller Reihen mit einer Umverteilung der Grauwerte. Diese mathematische Veränderung der Daten wirkt sich auch auf die Histogramme aus, was aber im folgenden nicht näher betrachtet wird.

In Abbildung 3.2.7 ist ein Histogramm dargestellt, das mit zwei Gaussfunktionen angefüttet wurde. Der Fit enthält Histogrammdaten von fünf verschiedenen Proben mit ODS-Bedeckungen zwischen 30 und 40 %. Die benutzten Messungen sind im contact-mode im UHV durchgeführt worden. Es wurden Rasterfeldgrößen zwischen 3 und $4 \mu\text{m}^2$ gewählt, damit eine große Inselanzahl (> 30) eine ausreichende Statistik garantiert. Im Fall der noncontact Messungen lagen nur Ergebnisse mit Rasterfeldgrößen $\leq 2 \mu\text{m}^2$ vor. Die Höhenwerte der beiden Maxima sind $0,65 \text{ nm}$ (SiO_x -Oberfläche) und $2,15 \text{ nm}$ (ODS-Oberfläche). Der resultierende Höhenunterschied ist demnach $1,5 \pm 0,1 \text{ nm}$.

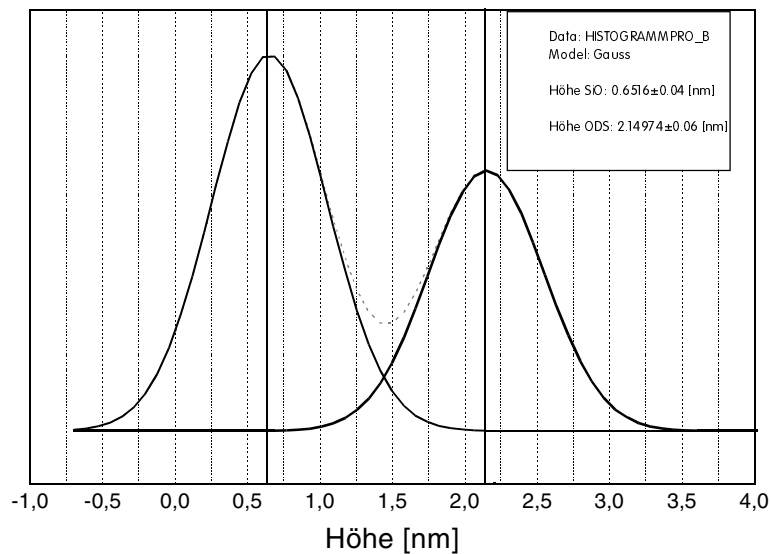


Abbildung 3.2.7: Histogramm, Fit (Gauss) aus Topografieinformationen von fünf Proben. Die Bedeckung lag zwischen 30 - 40%, die Framegröße zwischen 2 und 4 μm^2 . Die Maxima beider Verteilungen liegen bei 0,65 nm und 2,15 nm. Das ergibt einen Höhenunterschied von $1,5 \pm 0,1$ nm.

Bei der Analyse der Daten der übrigen beiden Methoden ergaben sich folgende Ergebnisse:

- „tapping modeTM“ (mittlere Bedeckung: 50%, Framegröße: 3 – 4 μm^2): $1,4 \pm 0,2$ nm,
- noncontact mode (mittlere Bedeckung: 50%, Framegröße: 2 μm^2): $1,3 \pm 0,1$ nm.

Der Unterschied von 0,1 – 0,3 nm der „Histogramm-Höhen“ und der „Linienprofil-Stufenhöhen“ hat mehrere Gründe, die ich nur qualitativ diskutieren möchte.

Bei den Linienprofilen werden selektiv Schnitte gelegt, in denen keine Störungen oder Verunreinigungen enthalten sind, und es werden nur die Stufenhöhen, also der Höhenunterschied des ODS-Plateaus zu der SiO_x -Oberfläche gemessen (siehe Abbildung 3.2.4). Im Gegensatz dazu wird das Histogramm aus dem ganzen Bild berechnet und enthält somit alle Informationen, auch die für den reinen Höhenunterschied unerheblichen Bereiche, wie zum Beispiel die Ränder der Inseln. Die Stufenbreite in diesem Randbereich fließt in das Histogramm mit ein, obwohl ihr Aussehen entscheidend durch die Form der Messspitze beeinflusst wird (siehe Mol00).

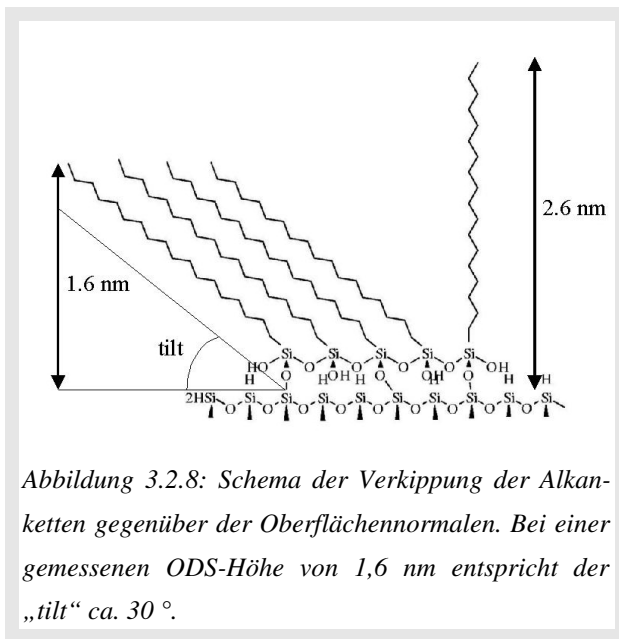
Die Auswertung der Stufenhöhe mit Hilfe der Linienprofile scheint meines Erachtens für dieses Probensystem am geeignetsten, obwohl dabei selektiv vorgegangen wird. Die

Auswahl geeigneter Schnitte zur Höhenbestimmung mag zwar subjektiv erscheinen, enthält aber die physikalisch relevanten Bereiche. Störeinflüsse durch Verunreinigungen oder Rasterfehler werden bei der Betrachtung der Ergebnisse vernachlässigt. Solche Einflüsse mathematisch zu beschreiben und aus der Erfassung der Stufenhöhe auszuklammern, scheint mir sehr schwierig. Daher gehe ich im folgenden von einer Stufenhöhe von 1,6 nm aus.

Die Diskrepanz der ermittelten ODS-Höhe von $1,6 \pm 0,5$ nm zu dem theoretischen Längenswert des Moleküls von 2,6 nm und den Werten von 1,6 – 2,8 nm, die in einigen Veröffentlichungen (z.B.: Fuj94, Bie95a, Val98) vorgestellt werden, möchte ich im Folgenden diskutieren.

Eine Möglichkeit ist die Koexistenz von zwei Adsorptionsphasen des ODS auf der Oberfläche, wie sie zum Beispiel bei Thiolen auf Gold auftreten kann. In (Poi96) ist beobachtet worden, dass sich einige Moleküle waagrecht auf der Goldoberfläche („lying down“-Phase) und einige Moleküle senkrecht („standing up“-Phase) ablagern. Dies würde im Rasterkraftmikroskop eine Verringerung der Höhendarstellung und im hier untersuchten Fall eine vollständig bedeckte Oberfläche bedeuten. Die Verringerung der Höhe sollte mindestens die Dicke der Alkankette von 0,4 – 0,5 nm (Lei99) betragen.

Eine Verkippung der adsorbierten Moleküle um die Oberflächennormale würde auch eine Verringerung der Höhendarstellung zur Folge haben. Die Ursachen hierfür können in dem Adsorptionsverhalten selber liegen. Die hohe Anzahl der Einflussparameter lässt eine Reproduzierbarkeit der Beschichtungsreaktion und damit eine Vergleichbarkeit mit Experimenten anderer Gruppen schwierig erscheinen. Als Beispiel möchte ich die OH-Gruppenkonzentration an der SiO_x -Oberfläche und die damit verbundene Dichte der resultierenden Verbindungen anführen.



Ein zusätzlich zu diskutierender Punkt (in Fuj94, Bie95a) ist die entstehende Packungsdichte der ODS-Moleküle in der kondensierten Phase. Die Packungsdichte ist in den oben genannten Arbeiten mit Hilfe der Kontaktwinkelbestimmung* analysiert worden.

Es ist leicht vorstellbar, dass innerhalb einer geringeren Moleküldichte die einzelnen Ketten leichter verkippen können. In Abbildung 3.2.8 ist solch eine Verkippung der Alkanenkettens dargestellt.

Bei einer absoluten Höhe des ODS von 1,6 nm würde der Kippwinkel ca. 30° zur Oberfläche bzw. 60° gegenüber der Normalen entsprechen.

Alternative Methoden zur Höhenbestimmung bzw. Kippwinkelbestimmung sind im Grundlagenkapitel schon kurz erwähnt worden. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, insbesondere die Analyse des inelastischen Hintergrundes, kann hier wertvolle Hinweise geben. Ein Beispiel ist in (Han92) zu finden, hier wurde der Kippwinkel und die Filmdicke eines Alkanthiols auf einer Goldoberfläche untersucht.

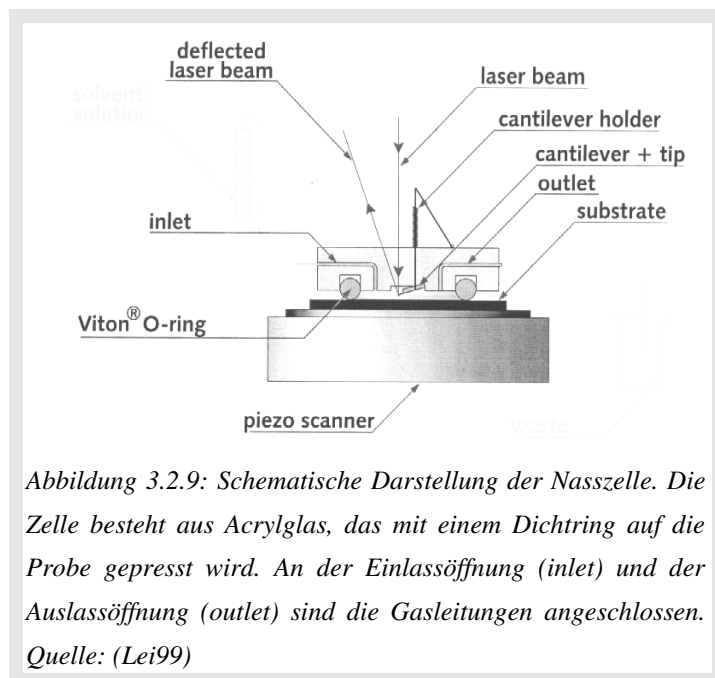
Es war geplant, XPS-Messungen an den Dünnschichten im Rahmen dieser Arbeit durchzuführen. Aufgrund eines Defektes in der Röntgenquelle des UHV-Systems bestand dazu leider keine Gelegenheit.

* Kontaktwinkelmessungen (Tropfenkonturanalyse), Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Flüssigkeitstropfen.

3.2.1 Rasterkraftmikroskopie an Luft

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse vorgestellt werden, die an dem Rasterkraftmikroskop Nanoscope Multimode 3 an der TU Wien in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Friedbacher erzielt wurden. Wie oben bereits beschrieben, arbeitet das Nanoscope an Luft bzw. in Flüssigkeit. Ein allgemeines Problem bei der Untersuchung von Oberflächen an Luft ist der Einfluss des Wasserfilms auf der Probe. Diese immer vorhandene Benetzung durch den Wassergehalt der Luft kann Oberflächen in ihrer Chemie wie auch Topografie stark beeinflussen. Besonders Experimente mit dem Rasterkraftmikroskop sind davon betroffen. Eine Verfälschung des Kontrastes in der Topografie und damit der Höheninformation ist möglich und in vielen Arbeiten beobachtet worden. Um dieses genauer zu untersuchen, habe ich AFM-Messungen durchgeführt, bei denen die Luftfeuchtigkeit von nahezu 0% (Stickstoffatmosphäre) bis ca. 95 % (wassergesättigte Luft) variiert wurde. Zu diesem

Zweck ist das verwendete Rasterkraftmikroskop mit einer Flüssigkeitszelle (Abbildung 3.2.9) ausgestattet worden, die den Raum um Probe und Spitze „wasserdicht“ verschließt. Die Zelle ist bei den folgenden Untersuchungen nicht mit Flüssigkeiten, sondern mit Luft (verschiedener Feuchtigkeit) geflutet worden. An den Ein- und Ausgangsöffnungen für die Flüssigkeiten sind Gaslei-



tungen angeschlossen worden, durch die mit 30 l/h synthetische Luft (Messer Griessheim) mit verschiedenem Wassergehalt gepumpt wurde.

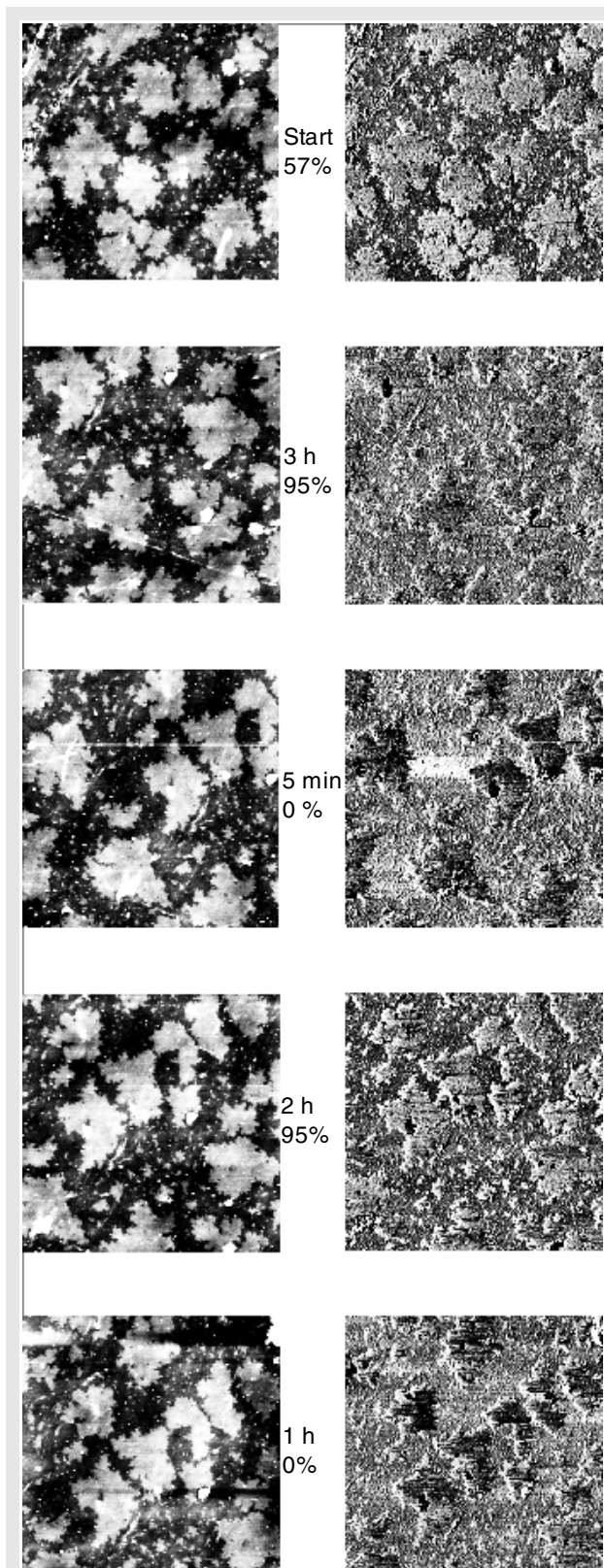


Abbildung 3.2.10: Variation der Luftfeuchtigkeit, tapping-mode, links Topografie, Grauskala 0 – 3 nm, rechts Phasenveränderung, Grauskala 0 – 5°, weitere Beschreibung siehe Text

In Abbildung 3.2.10 ist eine Messreihe mit einer Probe gezeigt, bei der jeweils die Topografie und die Phasenveränderung im „tapping-mode“ aufgenommen und die Luftfeuchtigkeit variiert wurde. Der Cantilever war ein „nch“-Typ der Firma Nanosensors mit einer Resonanzfrequenz von 265 kHz. Der Amplitudensetpoint betrug 80% (4 Volt) der freien Amplitude (5 Volt).

Die Framegröße ist $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ bei 256 x 256 Punkten, die Scangeschwindigkeit 2000 nm/s, die Grauskala der Topografie beträgt 0 – 3,5 nm, die des Phasenshifts 0 – 5°.

Die Messung startete mit synthetischer Luft mit einem Wassergehalt von 57%, dann wurde für 3 h wassergesättigte Luft mit ca. 95% durch die Nasszelle gespült und eine AFM-Messung durchgeführt. Dann wurde das Gas getauscht und 5 min Stickstoff (4N) in die Zelle geleitet, entsprechend wieder 2 h wassergesättigte Luft und anschließend 1 h N_2 -Gas.

In der Topografie ist keine Kontraständerung sichtbar, auch die Auswertung mittels Linienprofile erbrachte keine nennenswerte Veränderung der Höhendarstellung.

Auffällig ist die deutliche Veränderung der Phase, der Kontrast klappt

mehrere Male hin und her. Bei den „trockenen“ Oberflächen ist die Phasenveränderung auf den ODS-Inseln gering und bei den „sehr feuchten“ Oberflächen stärker. Dieses Verhalten ließ sich öfter reproduzieren und war unabhängig von der Probe.

Da sich keine Veränderung der Höheninformation zeigte, ist davon auszugehen, dass bei dieser Messung, mit den gewählten Parametern, der Einfluss auf die Topografiedarstellung zu vernachlässigen ist. Die schwingende Spitze „sticht“ regelrecht durch den Wasserfilm hindurch und erreicht erst im Kontakt mit der „wahren“ Oberfläche den Amplitudenwert des Setpoints. Fraglich bleibt weiterhin, ob eine Änderung der Luftfeuchtigkeit der Umgebung die Verhältnisse an der Oberfläche entsprechend verändert.

Dass die Schwingung selbst von dem Wassergehalt in der Zelle beeinflusst wird, zeigt eindeutig das Phasensignal. Da sich dieses Signal auf den Inseln und auf dem Substrat verschieden verhält, lässt sich ein Oberflächeneffekt des umgebenden Wassergehalts nicht ausschließen. Die chemisch verschiedenen Oberflächenbereiche lassen sich anscheinend unterschiedlich stark von dem Wasser beeinflussen. Eine naheliegende Vermutung ist, dass die hydrophoben Enden (CH_3) der Alkanketten nicht ganz so stark mit H_2O benetzen, wie die Oxidoberfläche des Siliziums. Um dies zu klären, müssten weitere Untersuchungen, wie zum Beispiel die Kontaktwinkelbestimmung, durchgeführt werden.

3.2.2 Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus

An dieser Stelle möchte ich damit beginnen die Ergebnisse der Untersuchungen des ODS/SiO_x-Systems im Ultrahochvakuum (UHV) vorzustellen. Bekanntermaßen ist es im UHV möglich, den Einfluss des Wasserfilms auf die Oberfläche gänzlich zu eliminieren.

Dies kann durch einfaches Abpumpen oder durch ein moderates Erhitzen der Proben geschehen. Das Erhitzen der Proben für 15 min auf ca. 150° C im UHV entfernt die Wasserbenetzung sehr schnell und zuverlässig. Den organischen Schichten schadet dieses Aufheizen nicht, wie in einem späteren Kapitel gezeigt wird.

Diese Experimente sind im contact mode mit dem AFM/STM durchgeführt worden. In diesem Modus stehen neben der Topografie, die Lateralkräfte und die Normalkraft als zusätzliche Bildinformationen bereit. Losgelöst von der Scanbewegung sind Kraft-Abstands-Kurven aufgezeichnet und die orts aufgelöste Kraftspektroskopie durchgeführt worden.

Eine der Fragestellungen im contact mode ist der Einfluss der Auflagekraft des Cantilevers auf die Oberfläche. Es ist leicht vorstellbar, dass ein zu großer Druck seitens der Spitze die Oberfläche zu verändern droht. In dem Fall des Systems ODS/SiO_x würde man vermuten, dass sich die Alkanketten bei großem FN komprimieren lassen. Dass „zusammengedrückte“ Alkanketten eine verringerte Höhe im Rasterkraftmikroskop zeigen, liegt auf der Hand. Eine anschließende Frage ist: Wird der Film nur elastisch verformt oder nachhaltig zusammengedrückt?

Einer der ersten Tests war also diese Abhängigkeit bei der Höhenbestimmung der ODS-Inseln zu ermitteln und dann auszuschließen.

Wie im Kapitel „Experimentelles“ schon beschrieben, wird zu Beginn jeder contact mode-Messung genau dieses getan. Nach dem Annäherungsvorgang mit einem relativ hohen positiven Setpoint FN (Standardwerte liegen zwischen 0,3 und 0,5 nN) wird mit diesem FN -Wert das Scannen begonnen. Nun wurde der Setpoint während des Scannens schrittweise um 0,1 nN verringert bis im negativen (Setpoint-)Bereich (attraktiver Wechselwirkungsbereich siehe Abbildungen 1.1.2 und 1.1.9) die Cantileverspitze von der Oberfläche „absnapte“. Dann wurde mit dem letzten (Kontakt-)Wert weitergescannt. Bei dieser Vorgehensweise ist die Höhendarstellung im Topografiebild beobachtet und in dem

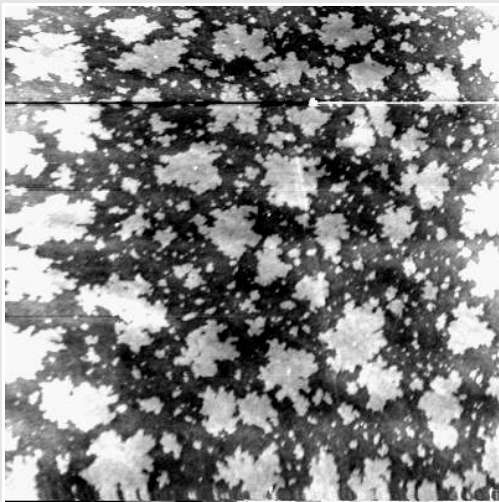


Abbildung 3.2.11: ODS auf SiO₂, Topografie, 4 x 4 μm², Grauskala: 0 – 3,5 nm, FN : -0,2 nN.

benutzten *FN*-Bereich kein Unterschied der Inselhöhen ermittelt worden. Da im Ultrahochvakuum ein konstantes Rastern im attraktiven Bereich, also mit negativer Cantileververbiegung, möglich ist, kann ein verfälschender Einfluss ausgeschlossen werden.

In den Abbildungen 3.2.11, 3.2.12 und 3.2.13 ist eine typische contact mode-Messung gezeigt. Die Framegröße beträgt 4 x 4 μm² und die Grauskalierung der Höhe reicht von 0 – 3,5 nm, bei einem Setpoint *FN* von -0,2 nN.

Dass die Lateralkraftbilder in der Hin- und

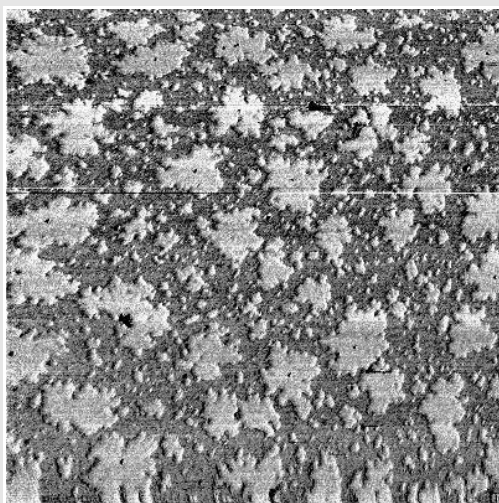


Abbildung 3.2.12: Lateralkraft, Vorwärtsrichtung, Grauskala: -0,2 – +0,2 nN

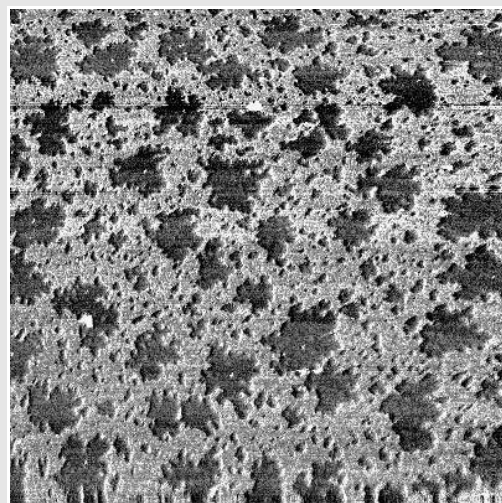


Abbildung 3.2.13 Lateralkraft, Rückwärtsrichtung, Grauskala: +0,2 – -0,2 nN

Rückrichtung genau das inverse Verhalten zeigen, ist, wie oben schon erwähnt, kein physikalischer, sondern ein messtechnischer Effekt. Die angegebenen *LF*-Grauwerte sind nicht quantitativ zu sehen, da diese Skala nicht kalibriert ist. Die Abbildungen 3.2.12 und 3.2.13 zeigen eine erhöhte Torsion der Feder auf den ODS-Inseln.

Dies entspricht im einfachsten Fall einer erhöhten Reibung auf den Alkanen, was wiederum im einfachsten Fall eine größere Kontaktfläche bedeutet. Diese kann durch das Eindringen der Spitze in das weiche und elastische Material erzeugt werden. Zwischen den

Inseln ist die Lateralkraft relativ homogen und lässt keine weitere Struktur erkennen. Der Schluss liegt nahe, dass die Bereiche „Insel“ und „Tal“ aus chemisch verschiedenen Materialien bestehen bzw. von unterschiedlicher Rauigkeit sind. Die *LF*-Bilder sind strukturreicher als die Topografie und enthüllen weitere Details der Oberfläche, die aber keine weiteren Höheninformationen ergeben. So werden zum Beispiel Verunreinigungen und andere „Fehler“ der Oberfläche in diesen Bildern viel deutlicher.

Dieses Verhalten lässt sich noch genauer in den Abbildungen 3.2.14 bis 3.2.17 und in dem sogenannten „friction loop“ (Abbildung.3.2.18.) erkennen. Der „friction loop“ ist ein Linienprofil der Lateralkraft, bei dem Hin- und Rückbewegung übereinandergelegt werden. Hier wird die torsionale Verbiegung des Cantilevers noch deutlicher als in den Bildern.

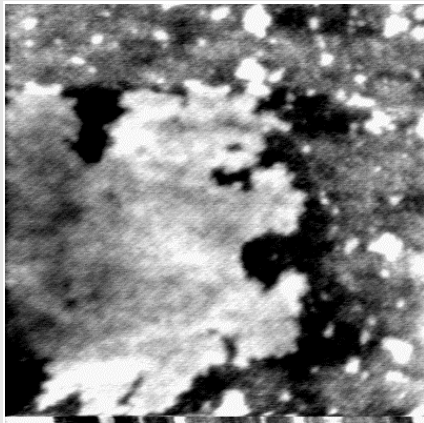


Abbildung 3.2.14: Topografie,
960 x 960 nm², Grauskala: 0 – 2,6 nm

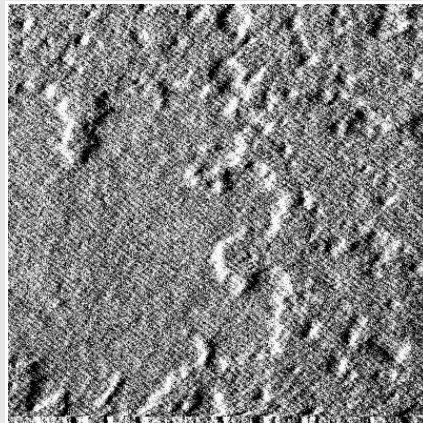


Abbildung 3.2.15: $F - F_0$,
Grauskala: -0,001 – 0,002 nN

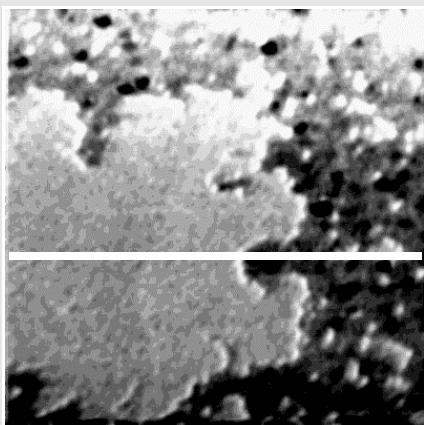


Abbildung 3.2.16: Lateralkraft, Vorwärtsrichtung, Grauskala: -0,025 - +0,025 nN, weiße Linie siehe 3.2.18

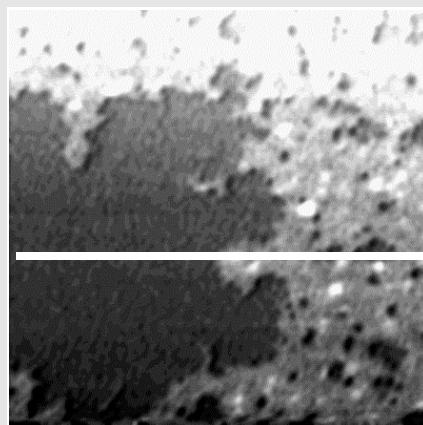


Abbildung 3.2.17: Lateralkraft, Rückwärtsrichtung, Grauskala: +0,025 --0,025 nN

In der Abbildung 3.2.15 ist das $F-F_0$ -Signal gezeigt, das die direkte (relativ) Auslenkung des Cantilevers beschreibt. Auch dieser Regelfehler ergibt eine räumlich erscheinende Signatur der Morphologie. Dieses Phänomen ist allen Regelgrößenänderungsbildern gemein (siehe Mol00).

An den Inselrändern wird

die Feder sehr stark in der Normalrichtung verbogen, dies wirkt sich auch unmittelbar auf die Torsionverbiegung aus. Die beiden Bewegungen des Cantilevers sind an diesen Stellen stärker gekoppelt als auf flachen Gebieten.

Die Fläche, die von dem „Friction loop“ umschlossen wird, ist ein Maß für die dissipierte Energie während eines Scanzykusses (Hin- und Rückrichtung). Der Offset in der Scanrichtung hat einen nicht-physikalischen Hintergrund. Der Tubescanner zeigt ein leichtes Hystereseverhalten (ca. 50 nm) bei dem Wechsel der Rasterrichtung von vor- nach rückwärts.

Da es bei dieser Arbeit nicht um die tribologischen Effekte im Nanometerbereich ging, sind keine Experimente durchgeführt worden, die den quantitativen Zusammenhang zwischen Normalkraft und Lateralkraft untersuchen. Alle Messungen sind bei nahezu gleichem negativem FN ausgeführt worden.

Als Ergebnis dieses Kapitels möchte ich feststellen, dass die Verfälschung der Höhendarstellung durch das zweiphasige Abscheidungsverhalten („lying down“ und „standing up“-Phase) der Siloxane auszuschließen ist. Die starken Unterschiede in den LF -Signalen auf und neben den Inseln lassen eine eindeutige Zuordnung aufgrund des chemischen Unterschiedes logisch erscheinen. Eine genaue Aussage über die Rauigkeit kann anhand der Topografiebilder nicht gemacht werden und daher als weitere Erklärung der Lateralkraftbilder nicht genügen. Auch die Beeinträchtigung der Höhenmessung durch Bedienfehler

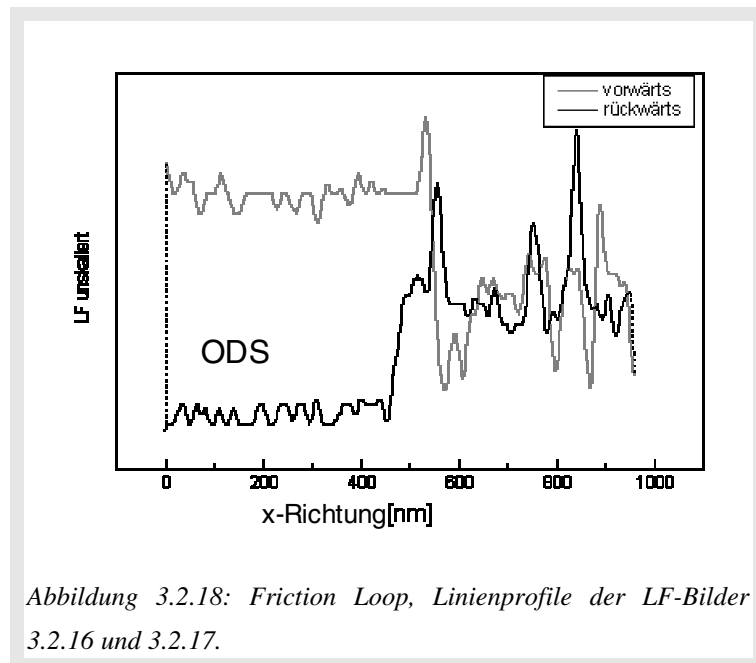


Abbildung 3.2.18: Friction Loop, Linienprofile der LF -Bilder 3.2.16 und 3.2.17.

oder Methodik ist sehr unwahrscheinlich. Die Auslenkung der Feder ist ein proportionales Abbild der Oberfläche und beschreibt, abgesehen von Einflüssen wie der Deformation, sehr direkt die Topografie. Dieser verfälschende Einfluss kann aufgrund der gewählten Parameter ausgeschlossen werden. Die Möglichkeit, im UHV auch mit einer negativen Kräfteinstellung zu rastern, stellt dieses sicher.

3.2.3 Rasterkraftmikroskopie im noncontact Modus

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Ergebnissen des noncontact modes. Wie auch in dem vorangegangenen Kapitel ist mit dem AFM/STM im Ultrahochvakuum gemessen worden.

Im noncontact mode stehen neben der Topografie noch die Dämpfung der Schwingung und das Regelsignal der Frequenzveränderung zur Verfügung. In den folgenden Abbildungen 3.2.19, 3.2.20 und 3.2.21 ist eine typische noncontact Messung auf dem System ODS/SiO_x zu sehen.

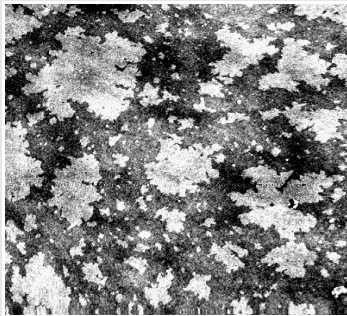


Abbildung 3.2.19: Topografie,
2 x 2 μm^2 , df : - 49 Hz, Grauskala: 0 – 1,9 nm,
Loop Gain: 15%

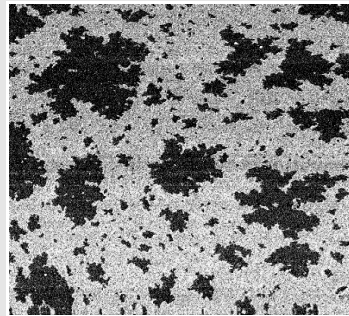


Abbildung 3.2.20: Dämpfung,
Grauskala: 0,8 – 1,8 V

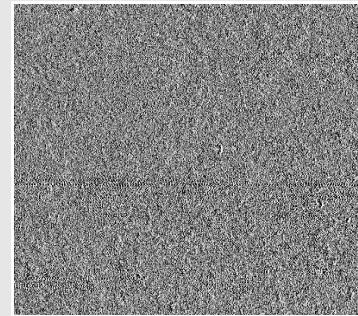


Abbildung 3.2.21: Frequenzveränderung,
Grauskala: -57 - -43 Hz

Eindeutig sind in der Topografie die typischen ODS-Inseln als die hellen Bereiche zu erkennen. Im Dämpfungsbild dagegen erscheinen diese organischen Bereiche als dunkle Strukturen. Im Frequenzveränderungsbild sind die Strukturen in diesem Fall nur zu erahnen, was nicht zuletzt an der hohen Regelgeschwindigkeit liegt.

Der Dämpfung gilt in diesem Kapitel das besondere Augenmerk. Sie ist das umgekehrt proportionale Anregungssignal der Schwingungsamplitude (des Amplitudenregelkreises), also ein Maß für den Energieverlust der Amplitude. In (Mo100) werden für Einkristalloberflächen einige Modellüberlegungen zur Dämpfung und damit zur Energiedissipation in die Oberfläche vorgestellt. Zur Erinnerung: Das AFM/STM arbeitet mit einem Regelkreis für die Amplitudenstabilisierung und einem Regelkreis für die Abstandsregelung durch die Frequenzmessung (FM-Modus). Die Phase kann nur händisch beeinflusst werden. Eine wünschenswerte Regelung bzw. Stabilisierung der Phase ist bei dieser Gerätegeneration

noch nicht realisiert.

In diesem Zusammenhang möchte ich die Frage stellen: Kann das Dämpfungssignal ein Maß für unterschiedliche Materialeigenschaften (chemisch und/oder mechanisch) einer Oberfläche sein? Und kann man diese sogar separieren?

Die Wahl einer Oberfläche mit sehr unterschiedlichen mechanischen und chemischen Eigenschaften, die chemisch inerte (CH_3 -terminierte) und mechanisch „weiche“ Oberfläche des Octadecylsiloxans und die reaktive und harte Oberfläche des Siliziumoxids, könnte Aufschluss über diese Frage geben. A priori nehme ich bei diesem Modellsystem an, dass die ODS-Oberfläche weich und die SiO_x -Oberfläche hart ist.

In Abbildung 3.2.20 ist die Dämpfung auf dieser Oberfläche dargestellt. Sie ist auf den organischen Oberfläche klein und auf der Oxidoberfläche groß.

Dies erscheint zuerst ziemlich überraschend! Betrachtet man den Stoß des schwingenden Cantilever mit der harten Oberfläche (in diesem Fall SiO_x) als elastisch, sollte der Energieübertrag klein sein und die kinetische Energie des Cantilevers annähernd gleich bleiben. Im Fall des ODS mit den langen Alkanketten nimmt man eher den inelastischen Fall an, da die Spitze auf oder in den (weichen) Ketten entsprechend Energie (zum Beispiel durch Wärme) verlieren sollte.

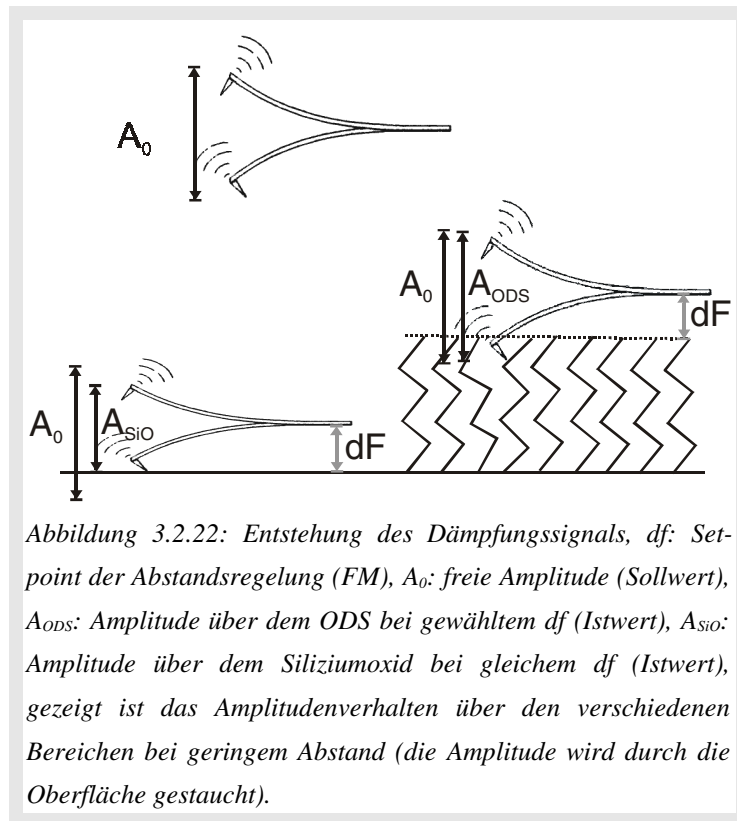
Dies widerspricht aber den Ergebnissen der Messungen, die das ODS als elastisch erscheinen lassen. Daher muss das Verhalten des Dämpfungssignals etwas differenzierter betrachtet werden.

Vor allen Überlegungen möchte ich nochmal auf das Problem der fehlenden Phasenregulierung hinweisen. Verändert sich das Verhältnis der anregenden und der Cantilever-Phase zueinander, ändert sich der Energieübertrag (der Phasenabgleich wird zu Beginn durchgeführt und auf ein Minimum in der Dämpfung eingestellt (90°)). Die Regelschleifenverstärkung „pumpt“ mehr Energie in die Schwingung und das entspricht (umgekehrt) der Dämpfung. Dieses „Problem überschattet“ daher die Diskussion über die Information, die aus dem Dämpfungssignal gezogen werden kann. Im folgenden werden die möglichen Ursachen für den Kontrast in der Dämpfung diskutiert.

Die einfachste Erklärung, abgesehen von den messtechnischen Gründen ist, dass die Alkanketten weich und elastisch sind, bildlich gesprochen wie Gummi. Dafür spricht das Verhalten im Kontakt Modus (insbesondere im Lateralkraftsignal) und das sich die Inseln nicht bleibend verformen bzw. in der Höhe verändern.

Eine wichtige Rolle spielt die Abstandsregelung durch die Frequenzverschiebung. Wie in

den vorhergehenden Kapiteln gezeigt, wird die Topografie und damit der mittlere Abstand des Cantilevers (Angelpunkt der Schwingung) auch im noncontact FM-Modus gut reproduziert. Es ist davon auszugehen, dass trotz unterschiedlicher Potential- bzw. Kraftgra-



dientenverläufe für die chemisch verschiedenen Oberflächenbereiche, und der dadurch verfälschten Höhendarstellung, die Topografie des gewählten Systems im Rahmen der Fehler korrekt wiedergegeben wird. Der Einfluss auf die Kontrastentstehung, wie er in den Abbildungen 1.1.13, 1.1.14 und 1.1.15 erklärt wird, scheint bei der „großen“ Stufenhöhe von $\sim 1,6$ nm in den Hintergrund zu treten.

Zwingt man das System (Feder-Regelung) den Abstand zu verringern, so dass die Amplitude gestaucht wird, schiebt die Amplitudenregelung Energie nach, um auf ihren Sollwert (A_0) zu kommen. Über Bereichen die „weicher“ sind, bleibt die Auslenkung der Feder (A_{ODS}) größer als über „harten“ (A_{SiO}). In Abbildung 3.2.22 ist dies schematisch verdeutlicht. Das Dämpfungssignal entspricht der Differenz zwischen A_0 und A_{ODS} bzw. A_{SiO}

Um diesen Verhalten noch etwas genauer zu untersuchen, möchte ich den Einfluss des Abstandes genauer klären.

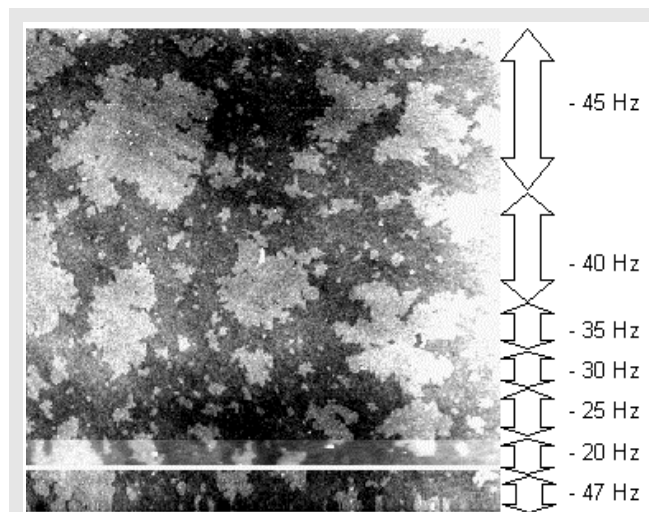


Abbildung 3.2.23: Topografie bei der während des Scannens der df -Setpoint variiert wurde. Abstand verringert

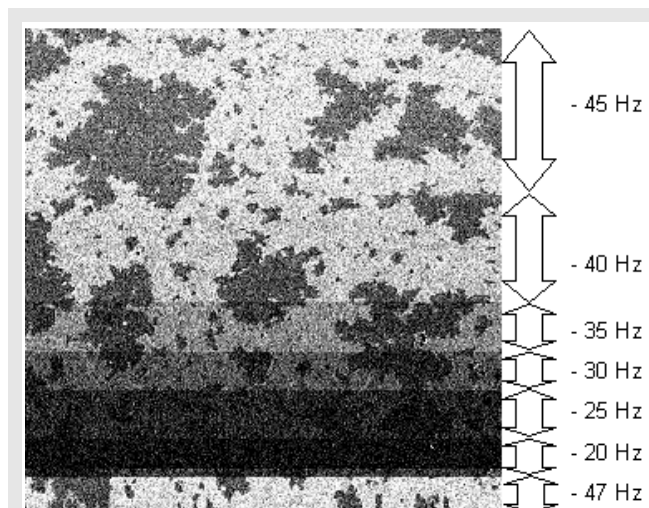


Abbildung 3.2.24: Dämpfung zu dem oberen Bild

Die spezielle Regeltechnik der Frequenzmodulation (FM-Modus) ist sensitiv genug, den schwingenden Cantilever (genauer den unteren Umkehrpunkt der Schwingung) einige Nanometer entfernt von der Oberfläche zu rastern. In dieser Messsituation wird die Amplitude nur durch das Restgas im Ultrahochvakuum und den Cantilever selbst (Wärmebildung etc.) gemindert. Möchte man das Dämpfungssignal als weitere Informationsquelle nutzen, muss der Umkehrpunkt näher an die Oberfläche gebracht werden. Dies kann auf zwei Weisen geschehen, durch Annähern des schwingenden Cantilevers (Setpoint $df \rightarrow$ negativer) oder durch Vergrößerung der Amplitude. Der zweite Weg führt zu einer Anharmonisierung der Schwingung und verschlechtert damit das Abbildungsverhalten

(Omi99).

Der Einfluss des eingestellten Setpoints wird in den Abbildungen 3.2.23 und 3.2.24 verdeutlicht. Die Messung beginnt mit einem Setpoint von -47 Hz, mit dem die Spitze angenähert wurde. Nun wurde ein paar Zeilen später der Setpoint zurückgesetzt. Von -20 Hz ausgehend ist der Setpoint in der Messung um jeweils 5 Hz erniedrigt worden. Aufgenommen wurde die Topografie und die Dämpfung.

Es ist deutlich zu erkennen, wie mit Verringerung des Abstandes erst der Kontrast der Topografie und dann der Kontrast in der Dämpfung zunimmt.

Für die Abbildung der Topografie ist diesem Fall ein Setpoint von -25 Hz ideal. Die laterale und horizontale Auflösung ist für dieses System ausreichend und eine weitere Annäherung birgt die Gefahr einer Spitzenmodifikation. Je mehr sich die schwingende Spitze der Probe nähert um so eher „berührt“ die Spitze im Umkehrpunkt die Oberfläche. Die Dämpfung, als Maß für die dissipierte Energie, gewinnt erst an Kontrast, wenn die Schwingung, hier die Amplitude, durch die Oberfläche beeinflusst wird. Im Dämpfungsbild zeichnen sich die ODS-Strukturen deutlich als dunkle Bereiche ab.

In den Abbildungen 3.2.25, 3.2.26, 3.2.27 und 3.2.28 wird die Abhängigkeit des gewählten Amplitudenwertes auf das Dämpfungssignal gezeigt.



Abbildung 3.2.25: Topografie, Amplitudensollwert: 0,05 Volt,
 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, df : - 20 Hz,
 Grauskala: 0 – 2,5 nm

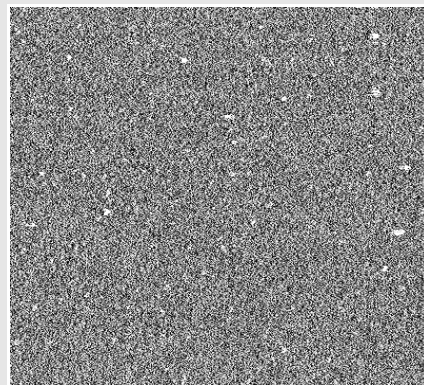


Abbildung 3.2.26: Dämpfung
 Amplitudensollwert: 0,05 V
 Grauskala: 1,1 – 2,3 V

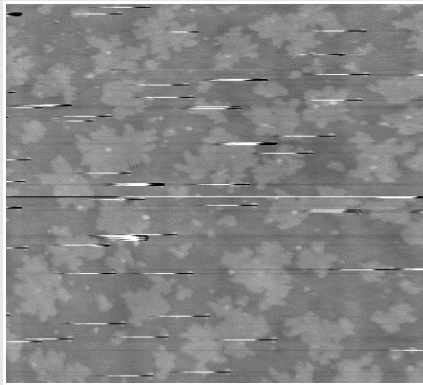


Abbildung 3.2.27: Topografie Amplitudensollwert: 0,2 Volt,
 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, df : - 20 Hz,
 Grauskala: 0 – 7 nm

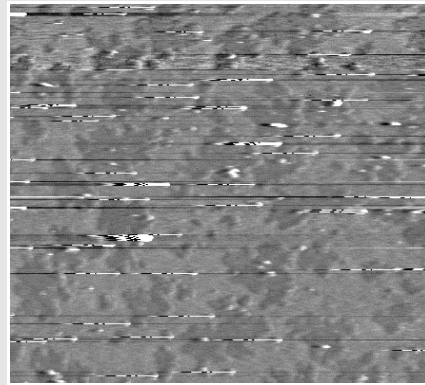


Abbildung 3.2.28: Dämpfung
 Amplitudensollwert: 0,2 V
 Grauskala: 1,6 – 8,2 V

Diese beiden hintereinander ausgeführten Messungen (bei gleicher Abstandsregelung df : -20 Hz) zeigen jeweils die simultan aufgenommenen Topografie- und Dämpfungskanäle. In Abbildung 3.2.26 ist bei einem Amplitudensollwert von 0,05 V kein Kontrast in der Dämpfung zu erkennen. Ganz im Gegensatz zu dem Dämpfungsbild in Abbildung 3.2.28, bei dem der Amplitudenwert 0,2 V beträgt. Die Streifen in der Topografie und der Dämpfung (Abbildung 3.2.27 und 3.2.28) haben ihre Ursache in einem kurzzeitigen Zusammenbrechen der Schwingung. Durch die große Auslenkung der Feder besteht die Gefahr, dass die Amplitudenregelung die Schwingung nicht an jeder Stelle stabil halten kann. Dies geschieht vorzugsweise, wenn die Spitze einen großen Höhenunterschied passiert, wie zum Beispiel bei Verunreinigungen. Durch die Umskalierung der Grauwerte erscheint die Struktur der Topografie und der Dämpfung kontrastärmer, was die Höheninformation aber (natürlich) nicht beeinflusst. Es ist bewusst auf eine Nachbearbeitung der Farbdynamik verzichtet worden, um die Größe der Störung zu verdeutlichen.

Als Resultat soll festgehalten werden, dass bei dem betrachteten System, unter der Annahme eines geringen chemischen Einflusses, ein niedriges Signal elastisch-weiche Strukturen, ein hohes Dämpfungssignal entsprechend inelastisch-harte Strukturen darstellt.

An dieser Stelle möchte ich noch die spontanen Kontrastveränderungen während des Rasterns im noncontact Modus behandeln.

Kontrastveränderungen können in allen Kanälen (Z , D und df) auftreten und sind im dynamischen Modus noch häufiger zu beobachten als im Kontaktmodus.

Um dies zu verdeutlichen, ist in den Abbildungen 3.2.29, 3.2.30 und 3.2.31 eine Messung

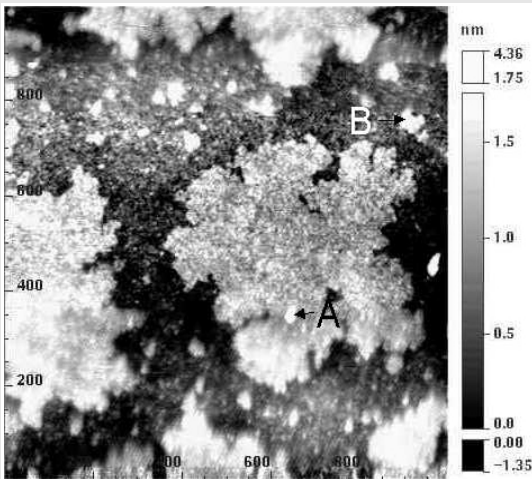


Abbildung 3.2.29: Topografie, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Kontrastveränderungen ohne Parameterwechsel. Zwischen A und B ist der Kontrast am stärksten

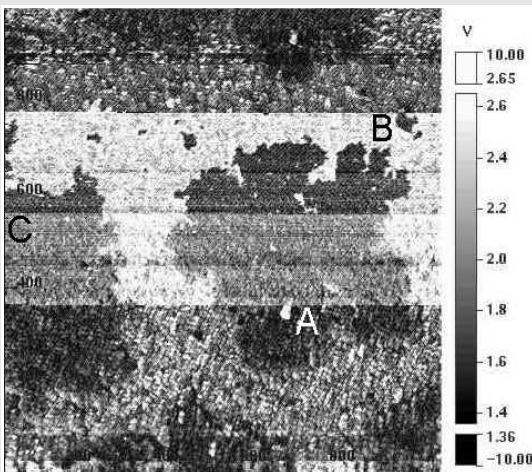


Abbildung 3.2.30: Dämpfung

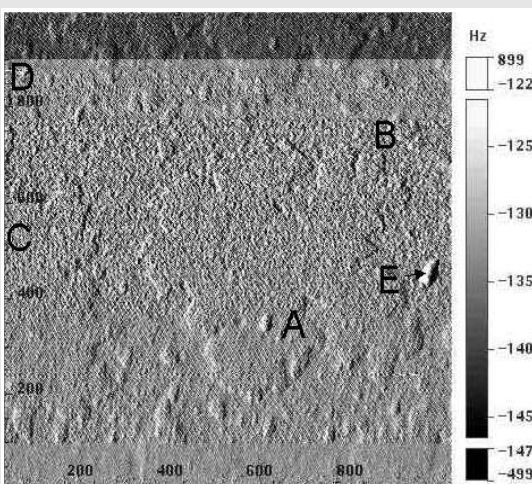


Abbildung 3.2.31: Frequenzveränderung

gezeigt, in der kein Parameter verändert wurde, der Kontrast aber wechselt. Hier hat eine Variation der Spitze und der Schwingungsbedingungen die Abbildung beeinflusst. Der anfängliche unscharfe Kontrast in der Topografie ändert (verbessert) sich schlagartig, wenn die Spitze eine Kontamination (A) passiert und verschlechtert sich wieder an der Stelle (B). Im Dämpfungs-Bild sind die Punkte (A) und (B) deutlich zu erkennen, aber der Kontrast ändert sich kaum. Erst in der Reihe (C) wird der Kontrast sehr hoch. Im df-Bild ist die Situation etwas anders, der Kontrast steigt in einigen Schritten an und fällt an der Stelle (B) wieder, bis es bei (D) zu einem Offset der df-Werte kommt. Der Punkt (E) ist hier am deutlichsten zu erkennen, hat aber in den beiden anderen Signalen keine Auswirkung auf den Kontrast gehabt. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist kaum möglich, stellt aber ein anschauliches Beispiel für die Komplexität der Kontrastentstehung im dynamischen Modus dar. Die möglichen Einflüsse auf den Cantilever und deren Auswirkungen soll hier kurz beschrieben werden.

Eine Veränderung der Spitze, chemisch wie mechanisch, hat einen großen Einfluss auf die Abbildung. Die mechanische Veränderung der Cantileverspitze durch Deformation verschlechtert im Allgemeinen das Abbildungsverhalten. Wird

eine Spitze in direkten (vollständigen) Kontakt mit der Oberfläche gebracht, vermindert sich die Auflösungsqualität. Ein solcher „Crash“ kann die Spitze auch völlig zerstören. Eine Verbesserung des Auflösungsverhalten der Spitze kann durch eine Nachbehandlung im UHV erreicht werden. Die Behandlung besteht aus Argon-Ionen-Beschuss (Sputtern: 500 eV-Ar⁺, 1μA, 20 min) und einer Nachbehandlung durch Aufheizen (Annealing: 500° C, 30 min).

Die Abmessungen und Form des Apex spielen letztendlich eine sehr wichtige Rolle beim Abbildungsverhalten. Im allgemeinen wird mit einer „schärferen“ Spitze eine bessere Auflösung erreicht.

Die chemische Beschaffenheit der Spitze beeinflusst die Wechselwirkungskräfte noch mehr. Eine reaktive Spitze, wie die benutzten Si- bzw. SiO_x-Cantilever, kann sehr schnell chemisch modifiziert werden und damit das Abbildungsverhalten stark variieren. Bei den verwendeten Proben, die alle nasschemisch präpariert wurden, ist der Kontaminationsgrad höher als bei UHV-präparierten Einkristalloberflächen und somit die „Gefahr“ noch größer die Spitze zu „verschmutzen“.

Zwei weitere Gründe für einen spontanen Kontrastwechsel liegen im messtechnischen Bereich.

In (Gar00) wird ein Effekt der dynamischen Rasterkraftmikroskopie beschrieben, der den schwingenden Cantilever selbst betrifft. In Abhängigkeit des Abstandes besitzt die Schwingung zwei stabile Amplitudenzustände. Wird der Arbeitsabstand des Cantilevers in die Nähe des Übergangs gelegt, ist es möglich, dass innerhalb eines Bildes der Amplitudenzustand wechselt und damit der Kontrast der Topografie. Dieser theoretische Ansatz ist bisher nur bei Experimenten an Luft bestätigt worden. Trotz des großen Unterschieds in der Schwingungsgüte gilt er prinzipiell aber auch für Messungen im UHV.

Der zweite Grund liegt in dem abstandsabhängigen Vorzeichenwechsel der Frequenzänderung der Resonanzfrequenz im Kraftgradientenverlauf (siehe Abbildung 1.1.12).

Befindet sich die Spitze ganz oder teilweise in diesem kritischen Abstandsbereich, kann es dazu kommen, dass in der Topografie plötzlich der Kontrast umkehrt. Dies führt dazu, dass bei einer Erhöhung, die Weiß dargestellt wird, an der „obersten“ Stelle plötzlich ein „schwarzes“ Loch in der Topografiedarstellung erscheint. Es ist auch möglich, dass dies sogar größere Bereiche betrifft, wie zum Beispiel nach einer atomaren Stufe auf einer Terasse. Eine ausführliche Beschreibung dieses Effektes ist in (Mol00) zu finden.

3.3 Ester/ODS Multilagen

Eine erste Modifikation der ODS/SiO_x-Oberfläche wurde mit einer Beschichtung mit Glycerin durchgeführt. Dieses „Auffüllen“ mit einem Ester diente dazu, den Einfluss einer schwach bindenden Substanz auf der charakteristischen Inselstruktur zu untersuchen. Die Frage war: Lässt sich die Struktur im Rasterkraftmikroskop noch erkennen, wenn eine undefinierte Schicht aus Fettmolekülen oder Konglomeraten darüber liegt? Die Annahme war, dass der Ester keine bevorzugten Bindungsplätze auf der Oberfläche findet und sich homogen ablagert. Es sind keine weiteren Untersuchungen (bis auf die Ellipsometrie) oder Referenzen verwandt worden, um die Aussagekraft der Rasterkraftmikroskopie zu überprüfen. In den Abbildungen 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 und 3.3.4 ist ein Beispiel dieser Multilagen gezeigt.

Die Abscheidung des Glycerin ist in einer Toluol/Wasser-Lösung geschehen. Die ODS/SiO_x-Proben sind jeweils 10 s in diese Lösung getaucht und danach gereinigt worden (gleiche Prozedur wie bei der ODS-Lagen-Herstellung). Es sind Proben mit ODS-Bedeckungen von 30 – 60 % benutzt worden. Nach der Abscheidung sind die Schichtdicken des Ester mit dem Ellipsometer vermessen worden. Die Schichtdicke des deponierten Glyce-

rins beträgt $25,5 \pm 1,0 \text{ \AA}$ und das unabhängig von der ODS-Bedeckung.

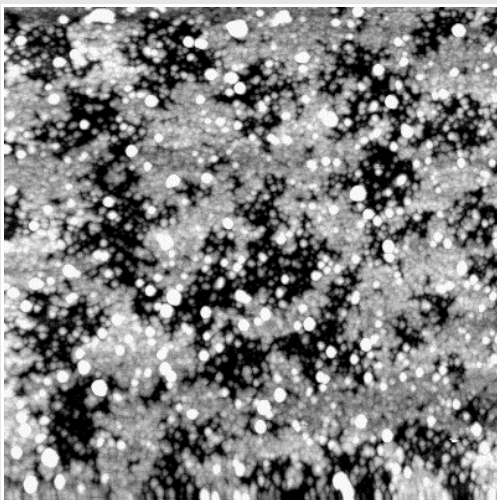


Abbildung 3.3.1: Glycerin auf einer ODS/SiO_x-Oberfläche, Topografie, noncontact, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, Grauskala: 0 – 3,9 nm, df : - 52 Hz

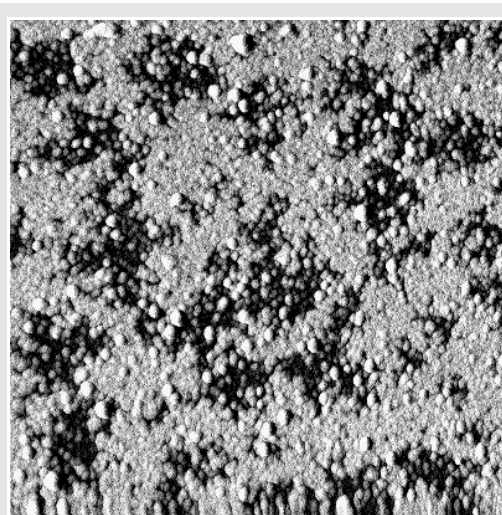


Abbildung 3.3.2: Dämpfung, Grauskala 2 – 3,4 V

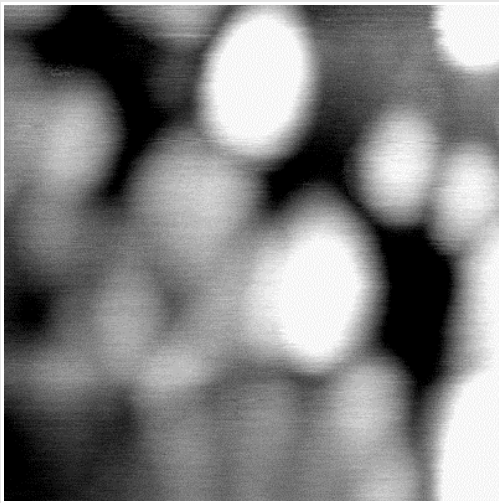


Abbildung 3.3.3: Zoom der Messung in Abbildung 3.3.1, Topografie, noncontact, $86,2 \times 86,2 \text{ nm}^2$, Graskala: 0 – 2,5 nm, $df: - 76,6 \text{ Hz}$

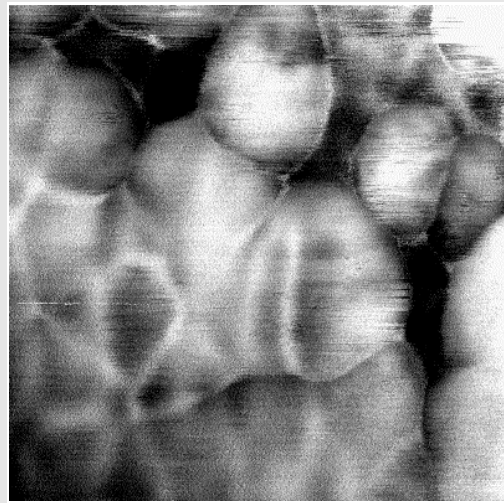


Abbildung 3.3.4: Dämpfung, Graskala: 0,6 – 1,5 V

Alle Proben zeigten danach im Rasterkraftmikroskop ein ähnliches Aussehen. In der Topografie lassen sich kleinere Ester-Konglomerate (Durchmesser zwischen 20 – 50 nm) und eine Unterstruktur erkennen, die von den ODS-Inseln stammen könnte. Trotz der unterschiedlichen ODS-Bedeckungsrate war eine Zuordnung dieser Struktur nicht möglich. Auch das Dämpfungsbild lässt darüber keine Aussage zu. Hier entsprechen die Bereiche hoher Dämpfung den hohen Stellen in der Topografie. Dies ist aber nur eindeutig bei den großen Rasterfeldern, wie in Abbildung 3.3.2, zu sehen. Zoomt man auf die kleineren Ester-Kugeln und betrachtet dann das Dämpfungsbild, kann man Topografie und Dämpfung nicht mehr eindeutig einander zuordnen. Hier erscheinen topografische Erhöhungen mal hell, mal dunkel (Abbildungen 3.3.3 und 3.3.4).

Eine Interpretation der AFM-Daten ist bei diesem System sehr schwierig. Ohne weitere Kenntnisse über das Adsorptionsverhalten und der chemischen Wechselwirkungen bei diesen Multilagen können aufgrund der AFM-Bilder nur Vermutungen aufgestellt werden.

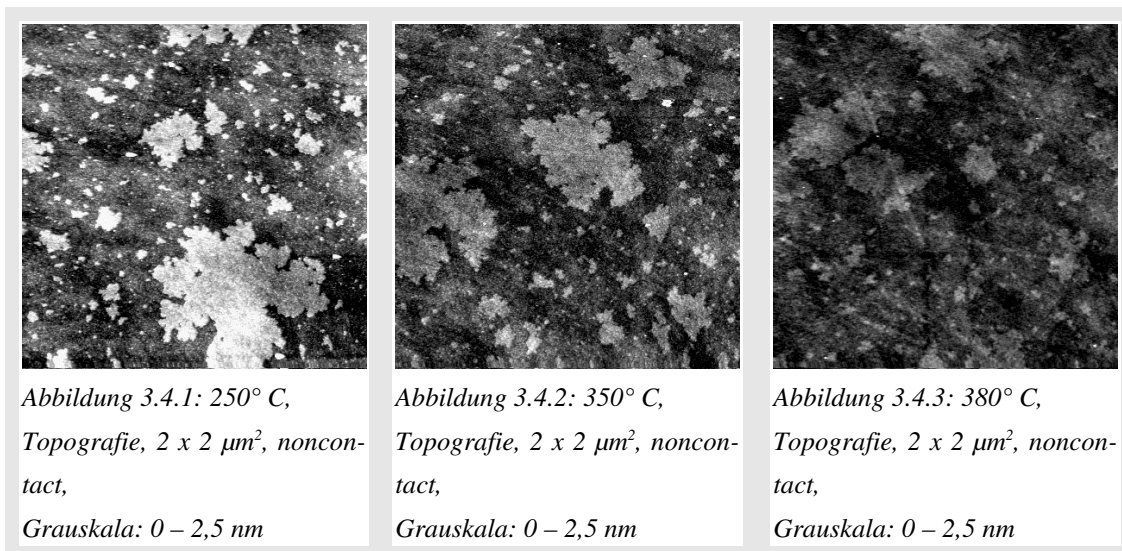
Dieses Beispiel soll verdeutlichen, wie aussageschwach eine reine AFM-Untersuchung bei einem, für den Experimentator, völlig unbekanntem System sein kann.

3.4 Metall/ODS-Multilag

3.4.1 Thermische Behandlung der ODS-Substrate

Bevor die ODS/SiO_x-Oberflächen mit Metallen bedampft wurden, musste noch festgestellt werden, wie temperatur-beständig diese Strukturen sind. Der Hintergrund hierfür ist das geplante Ausheilen der Metallfilme im Ultrahochvakuum. Zu diesem Zweck sind die Proben auf dem Manipulator im UHV schrittweise hochgeheizt (150° - 400°C, jeweils 1h) und nach dem Abkühlen im Rasterkraftmikroskop betrachtet worden.

Aus Untersuchungen an Luft ist bekannt, dass geschlossene ODS-Filme auf Siliziumoxid bei einer Temperatur von 300° C aufbrechen (Bas99). In den folgenden Abbildungen 3.4.1, 3.4.2 und 3.4.3 sind beispielhaft die Ergebnisse des Aufheizens gezeigt.



Bei allen Topografiebildern sind die Grauwerte auf einen Bereich von 0 – 2,5 nm angeglichen worden. Bei einer Temperatur von 350° C wurde eine deutliche Verringerung der ODS-Inselhöhe beobachtet, was durch weiteres Aufheizen verstärkt wurde. Bei einer Temperatur von 380° C ist von der Struktur fast nichts mehr zu erkennen.

Jede Temperaturerhöhung ging mit einem Anstieg des Druckes in der UHV-Kammer einher. Der größte Druckanstieg war bei 290° C zu verzeichnen, wahrscheinlich brechen ab dieser Temperatur die Alkanketten auf.

3.4.2 Silber/ODS

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Metallisierung der ODS/SiO_x-Substrate mit Silber vorgestellt. Wie schon erwähnt, wurden die Metallschichten mittels MBE-Verfahren auf die Oberflächen im UHV aufgebracht. Nach einer Kalibrierung des Ofens mit der Mikroquartzaage wurden die Proben mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht und anschließend die Metallschichtdicke mit der AES charakterisiert.

Im Folgenden möchte ich anhand einer Messreihe mit derselben Probe das Schichtwachstum beschreiben. So beginne ich mit der unbedeckten ODS/SiO_x- Oberfläche dieser Probe. Auf die wurden dann in zwei Schritten verschiedene Silberbedeckungen aufgebracht und zum Schluss wurde die Probe in mehreren Schritten aufgeheizt.

Im Unterschied zu Einkristalloberflächen sind diese Substrate jeweils nur einmal zu gebrauchen und nicht immer wieder präparierbar.

Alle Messungen dieses Kapitels sind im contact mode ausgeführt worden.

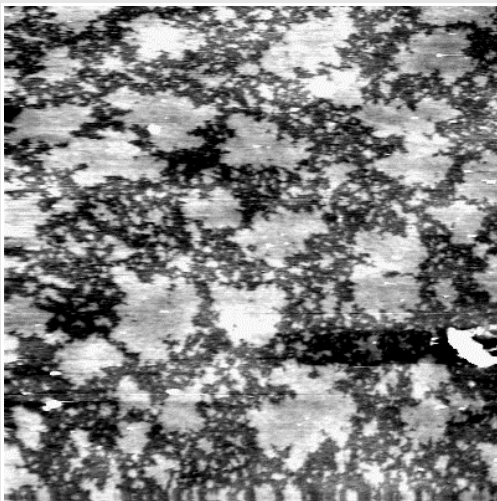


Abbildung 3.4.4: Reines ODS, Topografie, contact-mode, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, FN: -0,1 nN, Grauskala: 0 - 2,6 nm

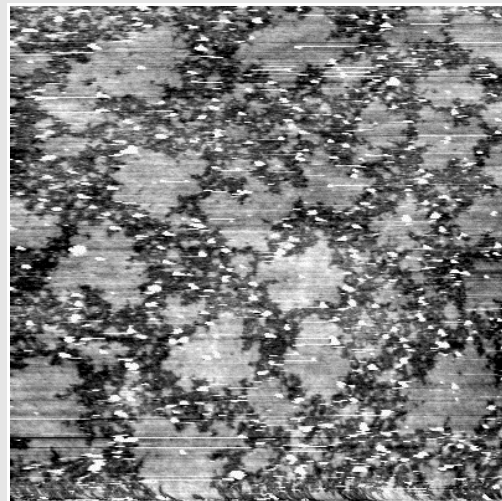


Abbildung 3.4.5: ODS mit 0,2 nm Ag, Topografie, contact-mode, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, FN: -0,1 nN, Grauskala: 0 - 2,6 nm

In Abbildung 3.4.4 ist als Referenz nochmal die „reine“ ODS/SiO_x-Oberfläche gezeigt, wie sie aus den vorherigen Kapiteln bekannt ist. In Abbildung 3.4.5 ist eine frisch bedampfte ODS-Oberfläche mit 0,2 nm Silber abgebildet. Alle Schichtdickenangaben beziehen sich auf ein theoretisches layer-by-layer (aus dem Englischen: lagenweise) Wachstum, was bei

dieser Oberflächenstruktur nicht zu erwarten ist. In der Topografieabbildung sind einzelne Ag-Cluster zu erkennen, diese befinden sich zum größten Teil in Bereichen des Siliziumoxids. Die Streifigkeit des Bildes ist ein typischer Effekt für contact mode-Messungen an schwach gebundenen Partikeln auf einer Oberfläche (siehe Abbildung 2.2.13). Die AFM-Spitze führt einzelne Ag-Cluster mit und verschiebt sie. Dass diese Umverteilung sich besonders auf die erhöhte Häufigkeit der Silberpartikel auf dem Oxid auswirkt, kann nur eine Vermutung bleiben.

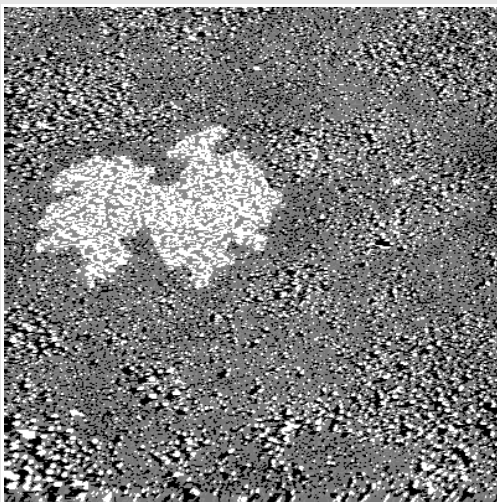


Abbildung 3.4.6: ODS mit 1,0 nm Ag, Topografie, contact-mode, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, FN: -0,05 nN, Grauskala: 0 - 4 nm. Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Rauigkeit und Clustergröße ist ein Bereich beispielhaft hervorgehoben worden.

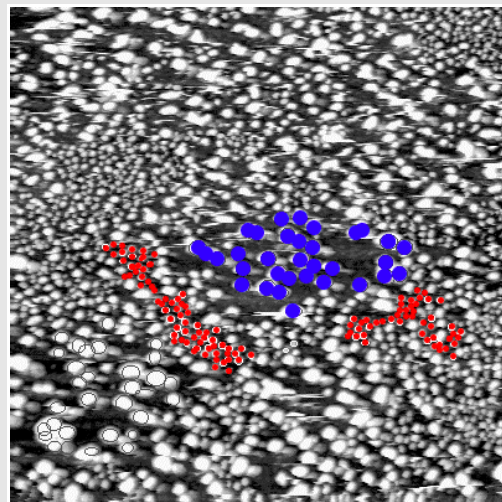


Abbildung 3.4.7: ODS mit 1,0 nm Ag, Topografie, contact-mode, $0,46 \times 0,46 \mu\text{m}^2$, FN: -0,1 nN, Grauskala: 0 - 4 nm, einige der Cluster sind hervorgehoben.

Die Silberbedeckung ist bei den folgenden Aufnahmen (Abbildungen 3.4.6, 3.4.7, 3.4.9 und 3.4.8) auf eine Schichtdicke von insgesamt 1,0 nm erhöht worden. Der Silberfilm scheint sich in der Topografiedarstellung fast geschlossen zu haben. Es zeichnet sich trotzdem eine Struktur durch unterschiedlich große Partikel auf der Oberfläche ab. In Abbildung 3.4.6 ist ein Bereich hervorgehoben, indem die Ag-Cluster eine annähernd gleiche Größe besitzen. Hierin erkennt man die charakteristische ODS-Inselstruktur wieder. Es ist davon auszugehen, dass unter dieser Stelle ein ODS-Bereich liegt. In der folgenden Abbildung 3.4.7 ist ein solcher Bereich in einem Ausschnitt der Größe $460 \times 460 \text{ nm}^2$ gezeigt. Hier sind deutlich zwei Größenklassen der Cluster zu erkennen, die beispielhaft an einigen Partikeln durch Kreise hervorgehoben sind. Der laterale Durchmesser der

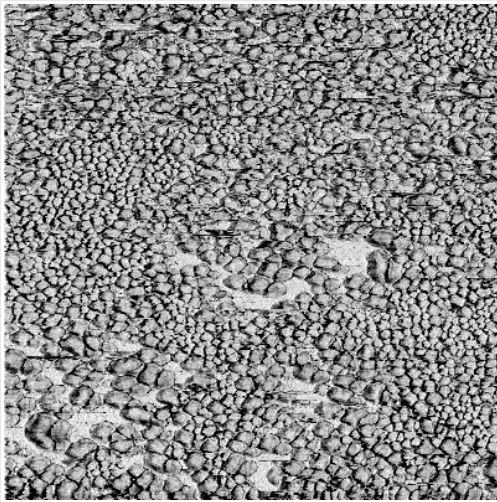


Abbildung 3.4.8: LF, vorwärts, zu 3.4.7

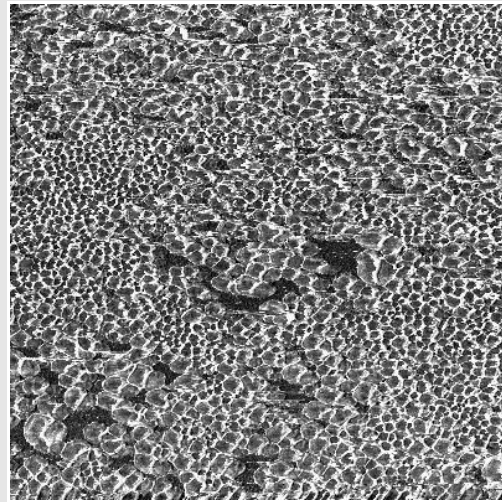


Abbildung 3.4.9: LF, rückwärts, zu 3.4.7

Cluster (bzw. Clustergröße) auf dem ODS (blaue Kreise) entspricht ca. 20 nm, auf SiO_x (rote Kreise) ca. 5 nm. Entsprechend unterscheidet sich die mittlere Rauigkeit auf diesen Bereichen:

ODS ca. 1,6 nm (rms, Root Mean Square) und SiO_x ca. 1,0 nm (rms) (Roughness-Analyse der Scala 3.1 Software).

In den Lateralkraftbildern wird überdies deutlich, dass selbst bei einer Bedeckung von 1,0 nm Silber noch freie Bereiche vorhanden sind. Diese befinden sich ausnahmslos in den ODS-Bereichen. In diesen Bildern sind die zwei Größenklassen deutlich zu erkennen.

Diese Beobachtungen lassen sich in Ergebnissen der Gruppe Czanderna et al. (Her94, Her95 und Her97) wiederfinden. In diesen Arbeiten werden, mit Hilfe von XPS- und ISS-Messungen, große Cluster bei dem System Ag auf Octadecanhiol (ODT) vorhergesagt. ODT und ODS besitzen jeweils CH₃ als Endgruppe und sind damit für unseren Fall vergleichbar, da nur das Verhalten des Silbers auf der Alkankette betrachtet wird. Czanderna et al. und Konstadinidis et al. (Kon95) führen eine Systematik ein, in der die Reaktivität mit dem Verhalten auf oder innerhalb des SAM's klassifiziert wird (siehe Abbildung 1.2.6). Dem System Ag/CH₃ wird dort eine schwache Wechselwirkung zugeordnet mit entsprechend großer Clusterbildung. Entsprechend gilt: Je größer die Wechselwirkung desto kleiner die Clustergröße bis hin zu glatten Filmen.

In (Scm96) wurden TEM¹- Messungen an verschiedenen Metalladsorbaten (geringe Bedeckungen: 0,2 – 0,4 nm Schichtdicke) auf amorphen Siliziumoxid und amorphen Kohlenstoff beschrieben. Der Vergleich des Wachstums von Ag auf a-SiO₂ und a-C zeigt das

1 TEM: Transmissionselektronenmikroskopie

gleiche quantitative Verhalten bei den Clustergrößen, wie auf der SiO_x/ODS -Oberfläche.

Die funktionale Oberfläche aus ODS und SiO_x kann diese Tendenz auf eindrucksvolle Weise bestätigen. Hier ist es gelungen, einen Film (unter den selben Bedingungen) auf zwei chemisch verschiedene Bereiche aufzubringen und innerhalb eines Experimentes zu charakterisieren. Der Vergleich der Clustergrößen in den AFM-Messungen erfolgt hier direkt und lässt so eine eindeutige Aussage zu. Die Wechselwirkung zwischen dem System Ag/SiO_x ist größer als bei Ag/CH_3 .

Die Abbildungen 3.4.11 und 3.4.10 zeigen dieselbe Probe, nachdem sie 15 h bei 250°C ausgeheilt wurde. In dem großen Frame ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) ist keinerlei Struktur durch darunterliegende organische Inseln zu erkennen. Es sind auch keine verschieden große Clustergruppen mehr auszumachen. Eine Rauigkeitsanalyse ergibt einen Wert von ca. 0,95 nm (rms) und die durchschnittliche Clustergröße beträgt lateral ca. 10 nm. STM-Untersuchungen an evaporiertem Silber auf verschiedenen Festkörpersubstraten im UHV haben für Schichtdicken von 10 bis 100 nm eine durchschnittliche Inselgröße von 10 nm erbracht (Col99).

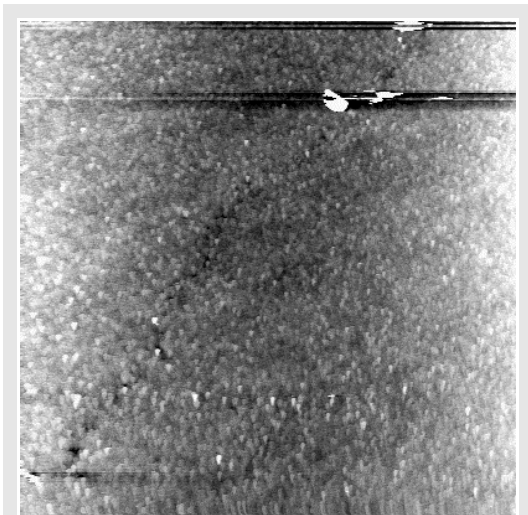


Abbildung 3.4.10: ODS mit 1,0 nm Ag nach 15 h 250°C , Topografie, contact-mode, $4 \times 4 \mu\text{m}^2$, FN: -0,2nN, Grauskala: 0 - 7 nm

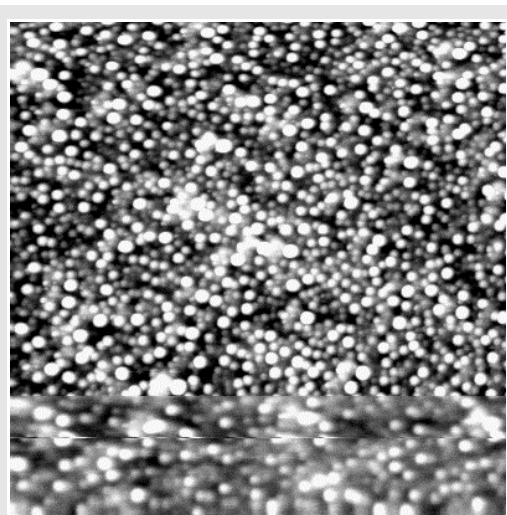


Abbildung 3.4.11: ODS mit 1,0 nm Ag nach 15 h 250°C , Topografie, contact-mode, $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, FN: -0,1 nN, Grauskala: 0 - 2nm

Aufgrund der AFM-Daten ist nicht zu entscheiden, wie das Wachstum und die Struktur der darunter liegenden Lagen aussieht und wie die ODS-Inselstruktur verschwinden konnte. Klar zu erkennen ist, dass die Temperaturerhöhung die Mobilität des Silbers stark erhöht hat und somit die Struktur der Oberfläche grundlegend veränderte.

Zwei Szenarien sind vorstellbar:

- 1.) Zum Einen könnte das Silber die Bereiche zwischen den ODS-Inseln ausgefüllt haben und in ein gleichmäßiges Stranski-Krastanov-Wachstum übergegangen sein. Aus Untersuchungen an Silberfilmen auf Silizium bzw. Siliziumoxid (Scm96, Sar00, Iid00, Lay83) ist bekannt, dass eine Silizidbildung des Silbers sehr unwahrscheinlich ist und nur auf reinen Si-Oberflächen bei erhöhten Temperaturen (ab 500 K) stattfindet.
- 2.) Eine Penetration des SAM's durch das Silber könnte die Packungsdichte des SAM's beeinflussen und eine Umorientierung fördern, in diesem Falle eine Glättung (Inselhöhenverringering) der ODS-Inseln. In (Him99, Tho98) ist beobachtet worden, dass sich die Packungsdichte eines Alkanthiolfilms, adsorbiert auf einer Goldoberfläche, nach einer Behandlung in einer Quecksilber-Gasatmosphäre, nach anschließendem Wiedereintauchen in die Thiol-Lösung, veränderte. Das beeinflusst die Schichtdicke der organischen Lage.

3.4.3 Eisen/ODS

Anstelle des Silbers wird nun Eisen für die Metallisierung benutzt, da es wesentlich reaktiver ist. Die folgenden Ergebnisse präsentieren die verschiedenen Stadien der Behandlung eines ODS/SiO_x-Substrates, ausgehend von der unbedeckten Oberfläche über verschiedene Schichtdicken bis hin zum ausgeheilten Metallfilm.

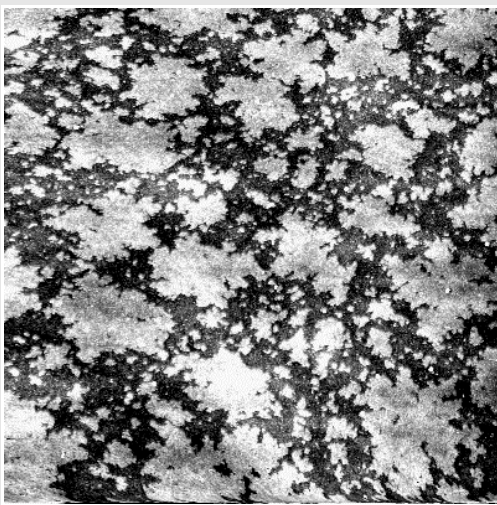


Abbildung 3.4.12: Reines ODS, Topografie, noncontact-mode, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $df: -2 \text{ Hz}$, Grauskala: 0 - 2,2 nm

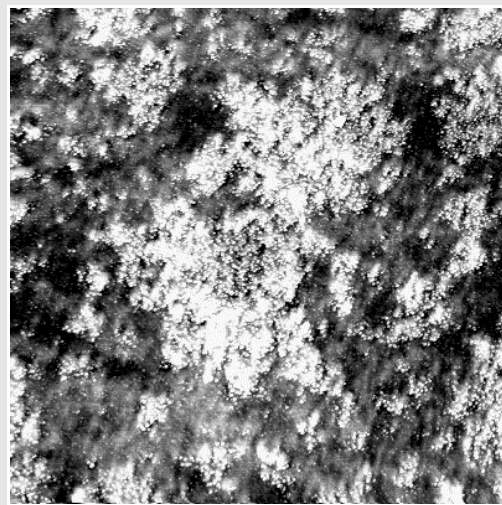


Abbildung 3.4.13: 1,5 nm Fe auf ODS, Topografie, noncontact-mode, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, $df: -2 \text{ Hz}$, Grauskala: 0 - 2,2 nm

Die Abbildung 3.4.12 stellt eine unbedampfte ODS/SiO_x-Oberfläche mit der typischen Inselstruktur dar. Rechts daneben, in Abbildung 3.4.13, ist dieselbe Oberfläche mit einem frisch aufgedampften Eisenfilm abgebildet. Die Fe-Schichtdicke beträgt 1,5 nm und zeigt eine komplette Bedeckung der Oberfläche. Deutlich lässt sich die Unterstruktur der organischen Submonolagen ausmachen. Die Struktur des Eisen lässt wiederum kleinere Cluster erkennen. In den folgenden Abbildung 3.4.14 und 3.4.15 wurde auf ein Rasterfeld von 360 x 360 nm bzw. 92 x 92 nm gezoomt. Dort sind die Cluster genauer zu erkennen und es zeigen sich wiederum zwei Größen. Die Verteilung der Größenklassen lässt auch hier die Unterstruktur des ODS erkennen. Die Auswertung der Größenverteilung ergab einen mittleren Durchmesser von $5 \pm 3 \text{ nm}$ auf dem Oxid und $10 \pm 6 \text{ nm}$ auf dem ODS. Die Rauigkeitsanalyse ergab in 3.4.14 auf dem ODS einen Wert von 0,6 nm (rms) und auf dem Oxid von 0,4 nm (rms).

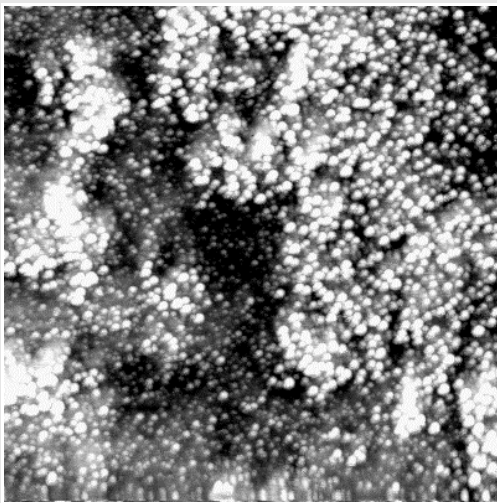


Abbildung 3.4.14: 1,5 nm Fe auf ODS, Topografie, noncontact-mode, $360 \times 360 \text{ nm}^2$, $df: -20 \text{ Hz}$, Grauskala: 0 – 1,6 nm

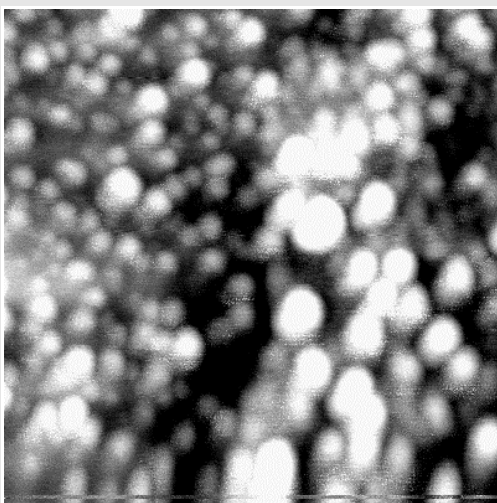


Abbildung 3.4.15: 1,5 nm Fe auf ODS, Topografie, noncontact-mode, $92 \times 92 \text{ nm}^2$, $df: -20 \text{ Hz}$, Grauskala: 0 – 1,2 nm

Ein Vergleich mit Ag-ODS/SiO_x zeigt eindeutig: die Eisen-Cluster auf dem ODS sind kleiner als die Silber-Cluster auf dem ODS. Und das relative Größenverhältnis beträgt:

Ag/ODS : Ag/SiO_x, 4 : 1 und

Fe/ODS . Fe/SiO_x, 2 : 1.

Dieses Verhältnis ist bei allen untersuchten Bedeckungen zwischen 0,6 und 2,0 nm ermittelt worden.

Das Modell von Czanderna et al. (Her95 und Abbildung 1.2.6) sagt eine kleinere Clusterbildung bei stärkerer Wechselwirkung zwischen Metall und SAM voraus. Dies kann anhand dieser Ergebnisse bestätigt werden, das inerte Metall Silber bildet eine schwächere Interaktion mit dem CH₃ aus und bildet daher große Cluster, das reaktive Eisen kleine Cluster. Je stärker die Wechselwirkung zwischen Metall und CH₃, um so kleiner die resultierende Clustergröße. Dies ist auch die Tendenz, die in (Kon95) gefunden wurde, wo aber der organische Wechselwirkungspartner variiert wurde. In der Arbeit wurde das Verhalten von aufgedampften Titan mit verschiedenen organischen Endgruppen (COOCH₃, CN, OH und CH₃) untersucht. Die Stärke der Wechselwirkung wurde anhand des Shifts des Kohlenstoff Core-Levels (C1s) in

XPS-Untersuchungen ermittelt.

Ein weitergehender Schritt in dieser Arbeit bestand im moderaten Aufheizen der Eisenfilme auf eine Temperatur unterhalb des kritischen Punktes, bei dem die Alkanketten aufbrechen.

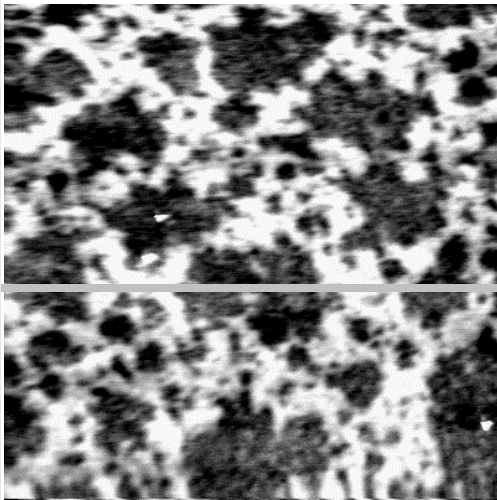


Abbildung 3.4.16: ODS mit 1,5 nm Fe nach 18 h 250° C, Topografie, noncontact-mode, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, df: -3 Hz, Grauskala: 0 – 2,6 nm

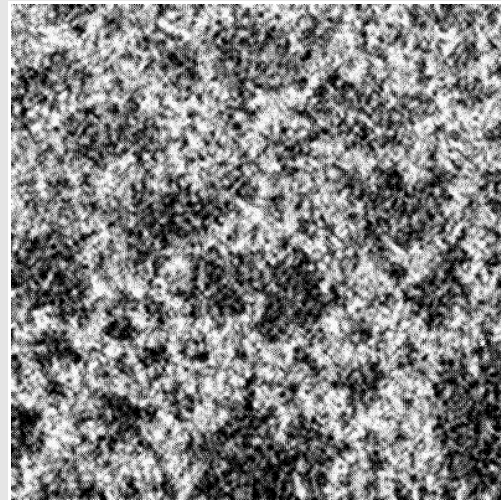


Abbildung 3.4.17: Dämpfung zu 3.4.16, das Bild ist nachträglich bearbeitet (Smooth 16 nm) worden um den Kontrast zu erhöhen.

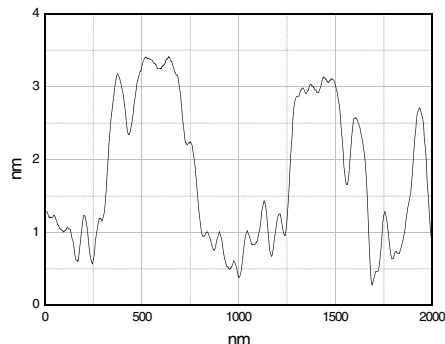


Abbildung 3.4.18: Linienprofil

Die Probe wurde 18 h Stunden bei 250° C erwärmt. Die folgenden Bilder beschreiben die sehr überraschenden Ergebnisse. Abbildung 3.4.16 zeigt einen $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ Ausschnitt der Oberfläche aufgenommen im noncontact-Modus. Die charakteristische laterale ODS-Struktur ist deutlich zu erkennen, aber der Kontrast ist im Vergleich zu den unbedeckten ODS/SiO_x-Oberflächen invers. Die ehemaligen ODS-Inseln erscheinen als dunkle fraktale Täler.

Das Linienprofil (Abbildung 3.4.18) verdeutlicht die radikale Änderung der Topografie, die Stufenhöhe liegt hier zwischen 3-4 nm und steigt jetzt von dem (ehemaligen) ODS-Bereich aus an. Das Dämpfungssignal hat sich vor wie nach dem Ausheilen qualitativ nicht verändert. In Abbildung 3.4.17 ist zur Erhöhung des Kontrastes das Bild mit einem Smooth-Algorithmus (16 NN bei 400 x 400 Punkten) nachbearbeitet worden.

Dieses Verhalten des ausgeheilten Eisenfilmes ist bei Schichtdicken zwischen 0,6 und 2,0 nm reproduziert worden. Einige Beispiele werden in den folgenden Abbildungen gezeigt.

Die Frage nach den Ursachen für diese sehr drastische Änderung der Morphologie und die

resultierende chemische Zusammensetzung der verschiedenen Bereiche kann mit Rasterkraftmikroskopieuntersuchungen nicht beantwortet werden.

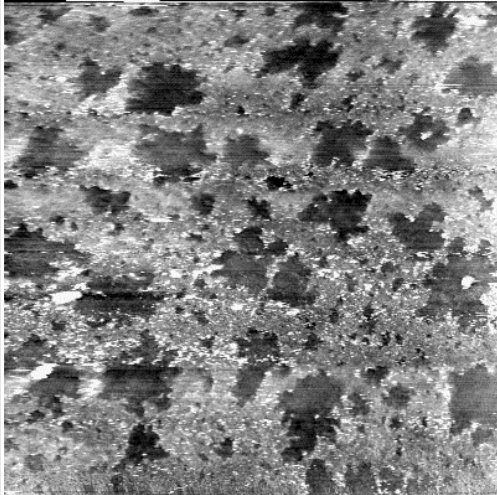


Abbildung 3.4.20: ODS mit 2,0 nm Fe nach 22 h 260° C, Topografie, contact-mode, $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, FN :-0,1nN, Grauskala: 0 – 4 nm

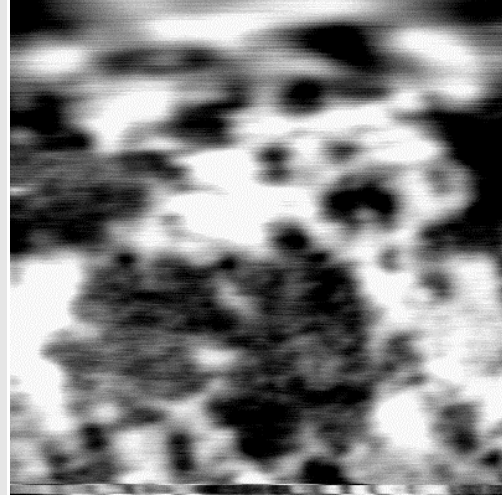


Abbildung 3.4.19: ODS mit 1,5 nm Fe nach 15 h 250° C, Topografie, noncontact-mode, $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, df: -3 Hz, Grauskala: 0 – 3,0 nm

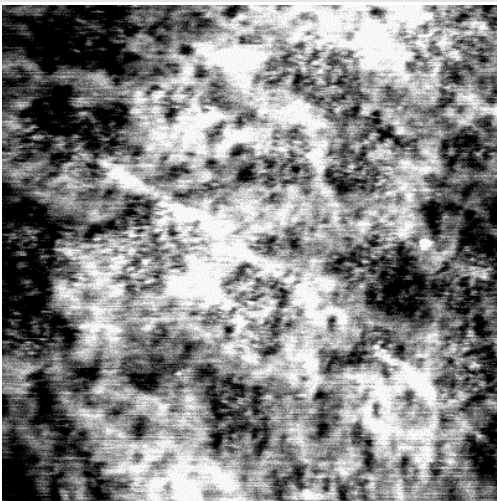


Abbildung 3.4.22: ODS mit 0,6 nm Fe nach 13 h 250° C, Topografie, noncontact-mode, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, df: -12 Hz, Grauskala: 0 – 2,0 nm

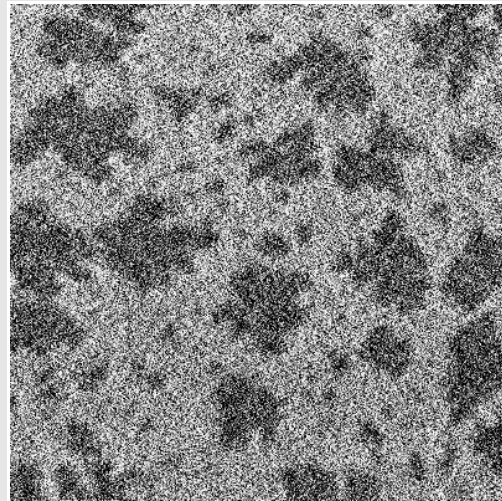
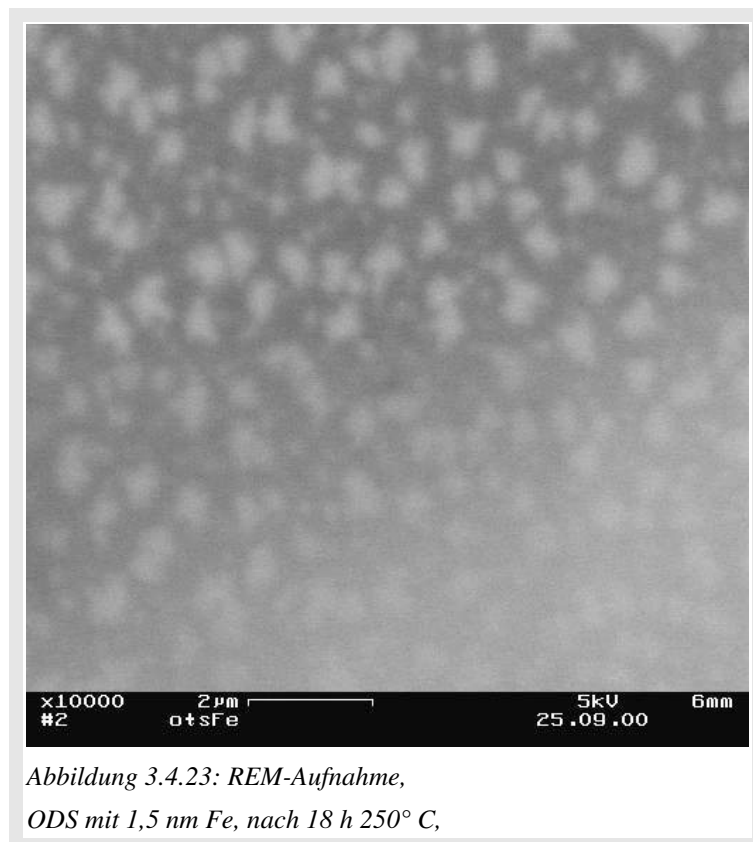


Abbildung 3.4.21: Dämpfung zu 3.4.22

An dieser Stelle möchte ich aber ein paar anfängliche Erklärungen geben und mögliche Ansätze für deren experimentelle Überprüfung aufzeigen. Das Ausheilen der Oberfläche hat eine Veränderung in der Topografie verursacht, die sicherlich auch eine Veränderung der Oberflächenchemie beinhaltet. Aus der Literatur (Sc100) ist bekannt, dass dünne Eisenfilme ($< 10 \text{ nm}$) auf amorphem Silizium

nach einer Temperaturbehandlung ein durchgehendes Eisensilizid bilden. So würde ein chemisch begünstigtes Wachstum des Eisen auf den SiO_x -Bereichen, dessen Umverteilung fördern. Die Dichte des mobilen Eisens würde auf den organischen Bereichen immer geringer und das Eisen wüchse gleichzeitig auf dem Siliziumoxid als Silizid. Die Dämpfungsdaten und die Höhe des Eisen deuten daraufhin, dass der Effekt nicht einfach durch Verschieben des ODS hervorgerufen wird. Für dieses Erklärungsmodell müsste die chemische Beschaffenheit an der Oberfläche bzw. der Bindungen bestimmt werden, hierzu würde sich eine XPS-Untersuchung oder eine orts aufgelöste Analyse die eine REM/EDX²-Untersuchung anbieten. Ein erster Ansatz ist mit einer Voruntersuchung an dem REM/EDX-Messplatz der Universität und der Fachhochschule Osnabrück von mir unternommen worden. Wegen des begrenzten Auflösungsvermögen des verwendeten Rasterelektronenmikroskops und der zu geringen Zählrate des EDX, aufgrund der geringen Schichtdicken, brachten diese Messungen aber keine weiteren Informationen. In Abbildung 3.4.23 ist eine REM-Aufnahme gezeigt, in der das ODS als helle Bereiche zu erkennen sind.



Ein zweiter Ansatz ist mit XPS-Messungen an der ESCA³-Anlage in der Arbeitsgruppe

2 REM/EDX: Rasterelektronenmikroskop/ engl.: Energy Dispersive X-ray Emission Microscopy

3 ESCA oder XPS: engl., Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

Prof. Dr. Neumann im Fachbereich Physik an der Universität Osnabrück begonnen worden. Da die Proben nicht in situ in der ESCA-Apparatur mit den Metallfilmen präpariert werden können, ist ein Vergleich der Daten mit den in situ im AFM gefertigten Schichten äußerst schwierig. Die Kontamination durch Sauerstoff und Kohlenstoff bei dem Transport an Luft dürfte gerade die Eisenfilme durch Oxidation stark verändern.

Außerdem haben beide hier vorgeschlagenen Methoden leider den Nachteil, das sie den SAM beschädigen können (Ses96, Scü00).

4 Zusammenfassung

Die vorliegende wissenschaftliche Abhandlung ist im interdisziplinären Bereich zwischen organisch-analytischer Chemie und Oberflächenphysik angesiedelt. Dies bezieht sich auf Methoden, Systeme und Präparation. In der Arbeit wurden Schichtsysteme aus organischen Submonolagen, den SAM's, und metall-organischen Multilagen mit der Rasterkraftmikroskopie und weiteren analytischen Oberflächenmethoden untersucht.

Dazu wurde im ersten Teil der Arbeit die Präparation der Octadecylsiloxan-Schicht auf einer natürlich gewachsenen Siliziumoxid beschrieben. Dazu wurden Waferstücke aus Si (110) und Si (111) durch eine Reinigungsprozedur und eine Oxidationsbehandlung aufbereitet. Anschließend sind diese in eine Lösung aus Wasser/Toluol und Octadecyltrichlorosilan getaucht worden. Die laterale Wachstumsverhalten der organischen Submonolagen wurde mit den Parametern Lösungsalter und Eintauchzeit variiert. Die entstehenden charakteristischen ODS-Inselstrukturen wurden mit der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Abhängigkeit des lateralen Wachstums von der Adsorptionszeit und dem Lösungsalter zeigte ein zweiphasiges Verhalten, bei dem jedes für sich genommen das grundlegende Adsorptionsverhalten nach dem Langmuir'schen Modell zeigt.

Die Struktur aus ODS-Inseln und SiO_x -Tälern wurde als Modellsystem für einen systematischen Vergleich verschiedener Rasterkraftmikroskope in verschiedenen Umgebungen benutzt. Die Substrate ließen sich an Luft wie im UHV und im contact-Modus wie im dynamischen Modus ohne eine Veränderung der Oberfläche untersuchen. Die Proben erwiesen sich als sehr inert gegenüber einer extremen Veränderung der Umgebung und auch die Messungen im contact-Modus hinterließen keine Spuren.

Der erste Punkt, der geklärt wurde, war die Kontrastentstehung in der Topografie. Das wurde anhand der ODS-Inselhöhen bzw. deren Stufenhöhen untersucht. Beide Instrumente mit ihren sehr verschiedenen Arbeitsweisen ergaben das gleiche Ergebnis bei der Höhe der ODS-Inseln. Auch der Einfluss verschiedener Umgebungen (UHV, Luft bzw. Wasserfilm) beeinträchtigte die Topografie-Messung nicht. Die resultierende Höhe von $1,6 \pm 0,5$ nm steht zu der theoretischen Länge des OTS-Moleküls im Widerspruch. Durch weitere Untersuchungen unter Zuhilfenahme zusätzlicher Informationskanäle der Rasterkraftmikroskope wurde ein methodischer Fehler ausgeschlossen. Die Begründung liegt in einer Verkippung der länglichen Kettenmoleküle gegenüber der Oberflächennormalen. Diese hat

ihre Ursache in dem Adsorptionsverhalten auf dem Siliziumoxid. Ein Grund ist der Grad der Hydroxilierung, der die Packungsdichte der ODS-Moleküle und damit deren Ausrichtung bestimmt.

Im Folgenden wurden die oben erwähnten zusätzlichen Informationskanäle auf dieser Modelloberfläche eingesetzt. Der Vorteil, dass zwei Bereiche mit großem chemischen und mechanischen Unterschied auf einer Oberfläche nebeneinander liegen, und diese von der lateralen Form gut zu unterscheiden sind, ist nahezu ideal für eine Untersuchung mit einem Rasterkraftmikroskop.

Im contact-Modus ist neben der Topografie noch die Normalkraft, das Regelgrößenänderungssignal und die Lateralkraft zu detektieren. In der Lateralkraftmikroskopie liegt das Augenmerk auf der Reibung. Bei den Experimenten ist festgestellt worden, dass die mikroskopische Reibung auf den ODS-Inseln, also auf den CH₃-terminierten Enden der Alkanketten, höher ist als auf dem Siliziumoxid. Die Rauigkeit beider Teilbereiche ist nach den Informationen der Topografiebilder und der Normalkraftbilder annähernd gleich und scheidet damit als Erklärung aus. Daher erscheint dieses Resultat zunächst überraschend, aber die Überlegung, dass die Cantileverspitze auf den weichen und elastischen Inseln eine größere Kontaktfläche hat als auf dem harten Oxid, lässt dieses Ergebnis logisch erscheinen.

Da eine eingehendere Untersuchung tribologischer Effekte nicht beabsichtigt war, möchte ich nur das Ergebnis der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften in den Vordergrund stellen.

Eine weitere Feststellung der contact-Modus Experimente ist: Die organischen Bereiche werden, mit den hier benutzten Auflagekräften des Cantilevers, nicht nachhaltig verändert. Es war keine Umordnung oder Abrieb erkennbar.

Im dynamischen noncontact-Modus (FM) stehen als weitere Signale die Frequenzänderung und die Dämpfung als Signal zur Verfügung. Das besondere Augenmerk lag in der Beschreibung und Auswertung des Dämpfungssignals. Hierbei stellte sich heraus, dass der dynamische frequenzmodulierte Modus des AFM/STM die ODS-Inseln als elastisch und die Oxid-Täler als inelastisch darstellt. Dieses Ergebnis ist kritisch, unter der Berücksichtigung der Besonderheiten des FM-Regelkreises, diskutiert worden.

Nach diesen methodischen Untersuchungen der ODS/SiO_x-Substrate sind diese Oberflächen für die Herstellung von Heterosystemen benutzt worden. Die nasschemisch präparierten Proben sind nun im UHV mittels MBE mit Silber- und Eisenschichten bedampft

worden. Es sollte festgestellt werden, ob die Metallfilme durch die charakteristische Unterstruktur in ihrer Morphologie beeinflusst werden.

Das System Ag auf ODS/SiO_x zeigte bei den frisch präparierten Oberflächen ein eindeutiges Ergebnis. Das Wachstumsverhalten der Silbercluster stand im kausalen Zusammenhang mit seinem Untergrund. Die Cluster auf den ODS-Bereichen sind viermal so groß wie die Cluster auf den Oxid-Bereichen. Dies ist als Ergebnis der unterschiedlichen Stärke der Wechselwirkungen des Metalls mit der Unterstruktur zu sehen. Die ausgeheilten Filme ließen keinerlei Strukturen mehr erkennen.

Das System Fe auf ODS/SiO_x zeigt ein ähnliches Verhalten bei sehr „jungen“ Oberflächen. Hier ist das Größenverhältnis zwischen Cluster auf ODS und auf SiO_x 2 : 1. Die große Überraschung zeigten hier die erhitzten Multilagen, die Inselstrukturen waren weiterhin gut zu erkennen, aber als inverses Abbild der unbedeckten ODS/SiO_x-Oberfläche. Die Temperaturbehandlung scheint eine Veränderung der Chemie an der Oberfläche und eine erhöhte Mobilität des Metalles begünstigt zu haben. Diese Umkehr der Morphologie scheint durch ein Wachstum von Eisensilizid auf den ODS-unbedeckten Bereichen entstanden zu sein.

Eine Klärung des Verhaltens des ausgeheilten Metallfilme ist nur mit weiteren Methoden möglich, die sichere Informationen über die Chemie (idealerweise orts aufgelöst) an der Oberfläche liefern. Ein erster Test mittels REM und EDX ergab keine zufriedenstellende Ergebnisse. Auch die Testmessungen mit der ESCA können nur als Weg für die zukünftige Vorgehensweise gesehen werden.

Um den Ausblick an dieser Stelle weiterzuführen, sollten folgende methodische und präparative Arbeiten ausgeführt werden:

- Weitergehende Höhenbestimmung der organischen Submonolagen mittels alternativer Techniken, wie zum Beispiel XPS.
- Submonolagen aus SAM's mit verschiedenen Funktionsgruppen und Kettenlängen auf verschiedenen Substratoberflächen. Interessant wären hier SAM's mit Kopfgruppen, die eine bestimmte Funktionalität besitzen.
- Und dessen Kombination mit verschiedenen Metallsorten.

Zum Schluss möchte ich noch den Neuaufbau des UHV-AFM-Messplatzes erwähnen, da er einen großen Teil der Promotionszeit in Anspruch nahm. Die Leistungen diesbezüglich sind natürlich eher von der technischen als von der wissenschaftlichen Seite zu sehen - der physikalische Anteil ist aber unbestreitbar. Für mich ist diese „Erfahrung“ von sehr

großem Wert, da es mir die Möglichkeit gab über den „Tellerrand“ der Physik hinauszusehen.

5 Anhang

5.1 Das „Auger-VI“

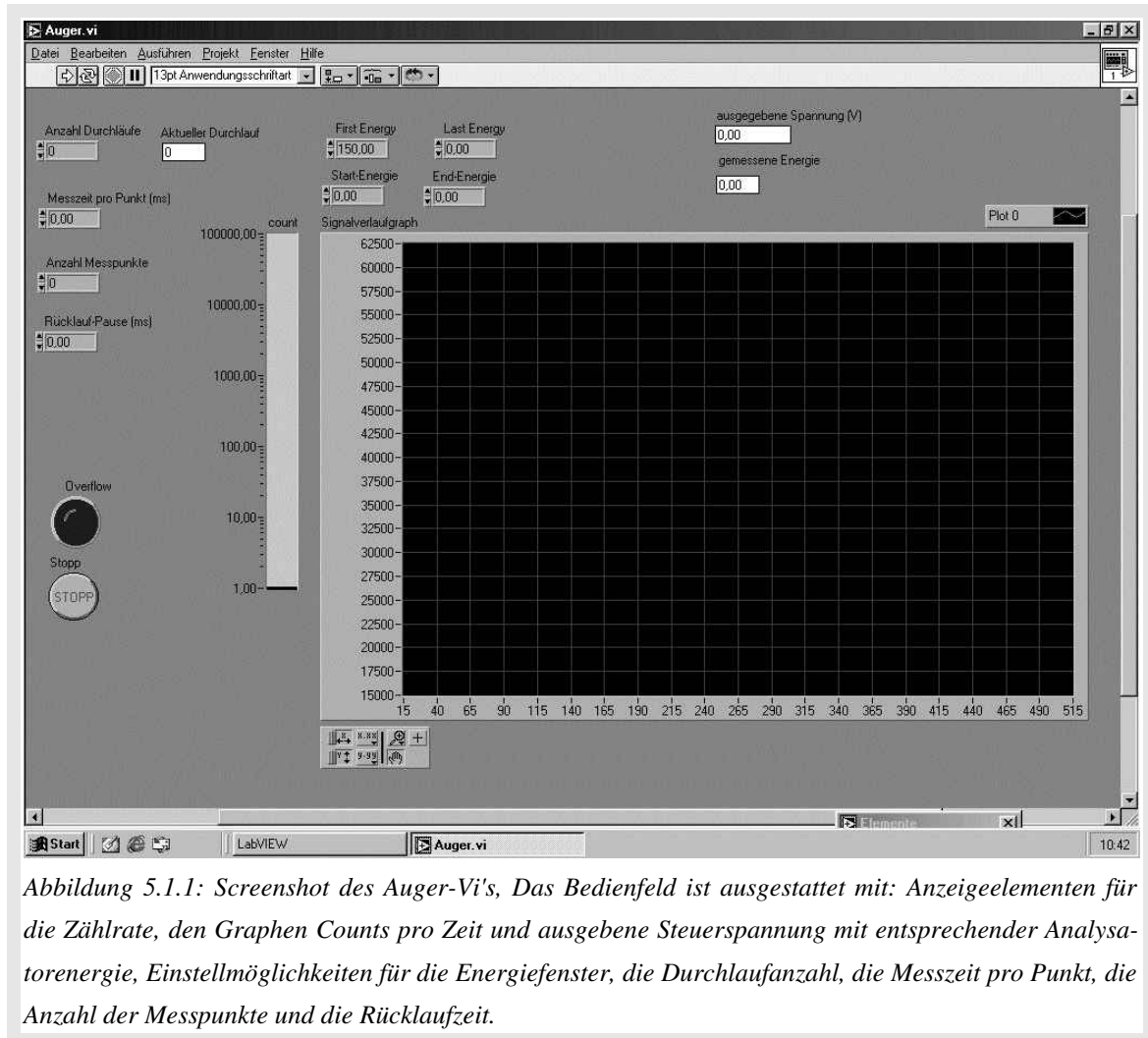


Abbildung 5.1.1: Screenshot des Auger-Vi's, Das Bedienfeld ist ausgestattet mit: Anzeigeelementen für die Zählrate, den Graphen Counts pro Zeit und ausgebene Steuerspannung mit entsprechender Analyse-torenergie, Einstellmöglichkeiten für die Energiefenster, die Durchlaufanzahl, die Messzeit pro Punkt, die Anzahl der Messpunkte und die Rücklaufzeit.

Die Steuerung und die Datenausgabe des Energianalysators (HA 100, VSW) bzw. des Steuergerätes (HAC 5000, VSW) wurde mit dem Software-Paket LabVIEW 5.1 im Rahmen dieser Arbeit realisiert. Dieses Programm ist eine grafische Programmiersprache für messtechnische Anwendungen, dass sogenannte virtuelle Instrumente (VI) auf dem Computer generiert (Lab99). Das Programm ist unter wesentlicher Mithilfe von Dipl. Phys. Michael Dirska entstanden und wurde „Auger-Vi“ genannt. Ein „Screenshot“ der Bedienoberfläche des Auger-Vi's ist in Abbildung 5.1.1 gezeigt. Die Funktionen der einzelnen Elemente (im Text unterstrichen) wird im folgenden Text beschrieben.

Das Programm steuert über eine Multi I/O-Karte das „Energiefenster“ des Analysators und

zählt gleichzeitig die ausgehenden Pulse des Detektors.

Eine Spannungsrampe (Anzeige: ausgegebene Spannung) wird an den analogen Eingang (externe Analysatorsteuerung) an das Steuergerät gelegt. Diese fährt kontrolliert die Analysatorenergie (Anzeige: gemessene Energie) im gewünschten Energiebereich durch. Die Energieauflösung (hier ist nicht die Energieauflösung des Analysators gemeint) wird durch die Anzahl der Messpunkte, also die Schrittzahl innerhalb der Rampe und der Rampengröße (Betragswert von „Start- und End-“-Energie) im Auger-Vi eingestellt. Die I/O-Karte kann maximal einen Spannungsbetrag von 10 Volt ausgeben, dieser sollte bei den Messungen auch möglichst ausgenutzt werden, um nicht deren Auflösungsgrenze von 0,005 V zu erreichen. Der entsprechende Eingang an dem Steuergerät ist auch für 10 Volt ausgelegt.

Die Werte für „First-“ und „End-“-Energie werden im Auger-Vi von der Analysatorsteuerung übernommen. Innerhalb dieses Bereichs kann mit den frei wählbaren Werten für die „Start- und End-“-Energie der Bereich des zu messenden Spektrums eingegrenzt werden. Das heißt, die Voreinstellungen für die „First-“ und „End-“-Energie am Analysator-Steuergerät sollten für eine Messung mit maximaler Auflösung (der I/O-Karte) den Steuerwerten „Start- und End-“-Energie entsprechen. Praktischerweise nimmt man erst ein Übersichtsspektrum auf und „zoomt“ in die interessanten Bereiche.

Mit der Rücklauf-Pause stellt man eine Verzögerung zwischen den Durchläufen ein, damit der Potentialsprung im Energieanalysator angeglichen werden kann.

Die Zählpulse des Detektors werden in TTL-Pulse gewandelt und auf den Countereingang der I/O-Karte gelegt. Das Auger-Vi gibt die Zählpulse zum passenden Energiewert im Signalverlaufsgraphen aus. Das „Count-“-Element zeigt die Zählrate von Ereignissen pro Sekunde an. Bei einer Zählrate von über 1 Million Counts pro Sekunde leuchtet eine Warnlampe (Overflow) auf, die auf eine Sättigung des Detektors hinweist. Im Stellelement Messzeit pro Punkt kann die Dauer der Zählung pro Energiewert eingestellt werden. Im Stellelement Anzahl der Durchläufe wählt man die Zahl der Wiederholungen des Spektrums aus. Mit Messzeit pro Punkt und Anzahl der Durchläufe wird die Statistik der Messung beeinflusst.

Unabhängig von der Software beeinflussen noch diverse Parameter des Analysators und der Elektronenquelle die Qualität der Messung.

6 Literaturverzeichnis

- Anc96: B. Anczykowski, D. Krüger, H. Fuchs: Cantilever dynamics in quasinoncontact force microscopy: Spectroscopic aspects, *Phys. Rev. B*, 53(23) (1996) 15485-15488
- Anc97: B. Anczykowski, D. Krüger, K.L. Babcock, H. Fuchs: Basic properties of dynamic force spectroscopy with the scanning force microscope in experiment and simulation, *Ultramicroscopy* (1997)
- Azz86 R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, North Holland, Amsterdam (1986)
- Bac99: Andreas Bachmann: Die Struktur von reinen und mit Cobalt bedeckten vizinalen Kupfer(111)-Oberflächen, Diplomarbeit, Universität Osnabrück (1999)
- Ban95: R. Banga, J. Yarwood, FTIR and AFM studies of the Kinetics and Self-Assembly of alkyltrichlorosilanes and (perfluoroalkyl)trichlorosilanes onto glass and silicon, *Langmuir* 11 (1995) 4393-4399
- Bas99: Bernhard Basnar, Einführung in das Labor Analytische Chemie
- Bas01 B. Basnar, G. Friedbacher, H. Brunner, Th. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann: Analytical evaluation of tapping mode atomic force microscopy for chemical imaging of surfaces, *Applied Surface Science* 171 (2001) 213-225
- Bie95a: K. Bierbaum, M. Grunze, A.A. Baski, L.F. Chi, H. Fuchs: Growth of Self-Assembled n-Alkyltrichlorosilane on Si(100) Investigated by Atomic Force Microscopy, *Langmuir* 11 (1995), 2134-2150
- Bie95b: K. Bierbaum, M. Kinzler, Ch. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid, F. Effenberger: A Near X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Film Properties of Self-Assembled Monolayers of Organosilanes on Oxidized Si(100), *Langmuir* 11 (1995), 512-518
- Bin82: G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, *Phys. Rev. Lett.* Vol 49 (1) (1982) 57-61

- Bin86: G.Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Lett. Vol.56 (9) (1986) 930-933
- Bin89: G. Binnig, Aus dem Nichts, R. Piper GmbH & Co. KG, München 1989
- Bru98: H. Brunner: Dissertation, Technische Universität Wien (1998)
- Bru99: H. Brunner, T. Vallant, H. Mayer, H. Hoffmann, B. Basnar, M. Vallant, G. Friedbacher: Substrate Effects on the Formation of Alkylsiloxane Monolayers, Langmuir (1999), 15, 1899-1901
- Car98: C.Carraro, O.W. Yauw, M.M. Sung, R.J. Maboudian, Observation of three growth mechanisms in self-assembled monolayers, J. Phys. Chem. B 102 (1998)
- Cav97: O. Cavalleri, S. E. Gilbert, K. Kern: Growth manipulation in electrodeposition with self-assembled monolayers, Chem. Phys. Lett. 269 (1997) 479-484
- Col99: Colton, Engel, Frommer, Gaub, Gewirth, Guckenberger, Heckl, Parkinson and Rabe (Editors): Procedures in Scanning Probe Microscopies, John Wiley & Sons Ltd. (1999)
- Dig95: Digital Instruments, Santa Barbara: Nanoscope Multimode3 User`s Guide, 1995
- Dor95: M. Dorogi, J. Gomez, R. Osifchin, R.P. Andres, R. Reifenberger: Room-temperature Coulomb blockade from a self-assembled molecular nanostructure, Phys. Rev. B 52, 12 (1995) 9071
- Fan95: J.Fang, A. I. Buzin, Yu. K. Godovsky, N. N. Makarova, X. Wang, and C. M. Knobler, Collapse of Monolayers of Cycloliner Poly(organosiloxane)s at the Air/Water Interface: A Brewster-Angle Microscopy and Scanning Force Microscopy Study, The Journal of Physical Chemistry B; 1999; 103(51); 11372-11381
- Fis95: R. O. Fischer: Erzeugung dünner Schichten: neue Herausforderung für die Metallorganische Chemie, Chemie in unserer Zeit 29/3 (1995)

- Fuj94: M. Fujii, S. Sugisawa, K. Fukada, T. Kato, T. Shirakawa, T. Seimiya: Packing of Hydrocarbon and Perfluorocarbon Chains Planted on Oxidized Surface of Silicon As Studied by Ellipsometry and Atomic Force Microscopy, *Langmuir* 10 (1994) 984
- Gar00: Ricardo García, Alvaro San Paulo: Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface, *Phys. Rev. B* (2000), Vol. 61, 20 (Rapid communications)
- Gie95: F.J. Giessibl, Atomic Resolution of the silicon (111)-(7x7) Surface by AFM, *Science* 267, 68-71 (1995)
- Got97: B.Gotsmann, D. Krüger, H. Fuchs: Tip-sample interactions in scanning force microscopy using the frequency-modulation technique: Experiments and computer simulations, *Europhys. Lett.* 39 (2) 153-158 (1997)
- Güt96: Peter Güthner: Simultaneous imaging of Si (111) 7x7 with atomic resolution in TM, AFM and AFM non-contact mode *J. Vac. Sci. Technol.* B14(4) (1996)
- Hag99a: H. Hagenström, M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb: Modification of a Au(111) electrode with ethanethiol. 1. Adlayer structure and electrochemistry, *Langmuir* 15 (7): 2435-2443(1999)
- Hag99b: H. Hagenström, M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb: Copper underpotential deposition on ethanethiol-modified Au(111) electrodes: kinetic effects, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 1141
- Han92: H.S. Hansen, S. Tougaard, H. Biebuyck: The adsorption of alkanthiols on gold studied quantitatively by XPS inelastic background analysis, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 58 (1992) 141-158
- Hen91: M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, Stuttgart 1991
- Her94: G.C. Herdt, A.W. Czanderna: Metal Overlayers on self-organized molecular assemblies. IV. Ion scattering spectroscopy of the Ag/CH₃ interface, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(4) (1994)
- Her95: G.C. Herdt, D.R. Jung, A.W. Czanderna: Weak Interactions between deposited metal Overlayers and organic functional groups of self-assembled Monolayers, *Prog. Surf. Sci.* 50 (1995) 103-129

- Her97: G.C. Herdt, A.W. Czanderna: Metal Overlayers on organic functional groups of self-organized molecular assemblies: VII. Ion scattering spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy of CuCH₃ and Cu/COOCH₃, J. Vac. Sci. Technol. A 15(3) (1997)
- Him98: H.-J. Himmel, Ch. Wöll: Herstellung organischer Dünnschichten, Chemie in unserer Zeit 6/32 (1998)
- Him99: M. Himmelhaus, M. Buck, M. Grunze: Mercury induced reorientation of alkanethiolates adsorbed on gold, Appl. Phys. B 68 (1999) 595-598
- Iid00 S. Iida, T. Okui, T. Tai, S. Akao: Thin Ag film formation onto Si/SiO₂ substrate, Applied Surface Science 166 (2000) 160-164
- Ika96: Atsushi Ikai: STM and AFM of bio/organic molecules and structures, Surface Science Report 26/8 (1996) 261-332
- Kaj96: T. Kajiyama, K. Tanaka, s.-R. Ge, A. Takahara: Morphology and Mechanical Properties of Polymer Surfaces via Scanning Force Microscopy, Prog. Surf. Sci. (1996) 32,
- Kon95: K. Konstadinidis, P. Zhang, R.L. Opila, D.L. Allara: An in-situ X-ray photoelectron study of the interaction between vapor-deposited Ti atoms and functional groups at the surfaces of self-assembled monolayers, Surface Science 338 (1995) 300-312
- Krü97: D. Krüger, B. Anczykowski, H. Fuchs: Physical properties of dynamic force microscopies in contact and noncontact operation, Annalen der Physik 6 (1997) 314-363
- Lab99: Das LabView 5.1 User-Handbuch (1999)
- Lay83 G. Le Lay: Physics and electronics of the noble-metal/elemental-semiconductor interface formation: North-Holland, a status report, (1983)
- Lei00: Thomas Leitner, Gernot Friedbacher, Thomas Vallant, Hellmut Brunner, Ulrich Mayer, Helmuth Hoffmann: Investigations of the Growth of Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayers with Atomic Force Microscopy, Microchim. Acta. 133, (2000), 331-336

- Lei99: Thomas Leitner: Atomic Force Microscopy Investigations on the Growth of Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayers, Diplomarbeit, TU Wien (1999)
- Mcg94: M.E. McGovern, K.M.R. Kallury, M. Thompson: Langmuir 10 (1994) 3607
- Mey92: E. Meyer, R. Overney, R. Lüthi, D. Brodbeck, L. Howald, J. Frommer, H.-J. Günthrod, O. Wolter, M. Fujihira, H. Takano, Y. Gotoh: Friction force microscopy of mixed Langmuir-Blodgett films, Thin Solid Films, 220 (1992), 132-137
- Mol00: S.Molitor: Rasterkraftmikroskopie im UHV: Abbildungsprozesse im Kontaktmodus am Beispiel der Gold (111) $22(\pm 1) \times \sqrt{3}$ - und der Si (111) 7×7 -Oberfläche, Dissertation 2001, Universität Osnabrück
- Mol99: Susanne Molitor, Peter Güthner, Thomas Berghaus: Contrast inversion in dynamic force microscopy on Si(111) 7×7 and gold (111) $23 \times \sqrt{3}$, Appl. Surf. Sci. 140 (1999), 276-280
- Nie99a: H.-Y. Nie, M.J. Walzak, N.S. McIntyre, A.M. El-Sherik: Application of lateral force imaging to enhance topographic features of polypropylene film and phot-cured polymers, Appl. Surf. Sci. 144-145 (1999), 63-637
- Nie99b: H.-Y. Nie, M.J. Walzak, B. Berno, N.S. McIntyre: Atomic force microscopy study of polypropylene surfaces treated by UV and ozone exposure: modification of morphology and adhesion force, Appl. Surf. Sci. 144-145 (1999), 627-632
- Nuz83: R. G. Nuzzo: J. American Chemical Society 105 (1983), 4481
- Omi97: Omicron GmbH, Taunusstein: The UHV AFM/STM User`s Guide, Version 1.3 1997
- Omi99: Omicron GmbH, Taunusstein: The Scala 3.1 pro User`s Guide, Version 1 1999
- Par94: Atul N. Parikh, David L. Allara, Issam Ben Azouz, Francis Rondelez: Intrinsic Relationship between Molecular Structure in self-Assembled n-Alkylsiloxane Monolayers and Deposition Temperature, J. Phys. Chem. (1994), 98, 7577-7590

- Pau01: Alvaro San Paulo, Ricardo Garcia: Amplitude, deformation and phase shift in amplitude modulation atomic force microscopy: a numerical study for compliant materials, *Surface Science* 471 (2001) 71-79
- Per97: A.J. Pertsin, M. Grunze: Monte Carlo studies of self-assembled monolayers using simple generalized models. II. A two-site molecular model, *J. Chem. Phys.* 106 (1997)
- Per98: Rubén Pérez, Michael C. Payne, Ivan Stich, Kiyoyuki Terakura: Contrast mechanism in noncontact AFM on reactive surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 123/124 (1998), 249-254
- Poi96: G. E. Poirier, E.D. Pylant: The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111), *Science* 272 (1996), 1145
- Pol98: C. Polaczyk, T. Schneider, J. Schöfer, E. Santer: Microtribological behavior of Au(001) studied by AFM/FFM, *Surf. Sci.* 402-404 (1998) 454-458
- Rei99: M.Reichling, Posterbeitrag ECOSS 1999 Wien
- Rei00 M. Reiniger, M. Schleberger, B. Basnar, G. Friedbacher: Atomic force microscopy of thin organic films on silicon in ultra high vacuum and under ambient conditions, *surface and interface analysis* (2000) accepted
- Rei01 M. Reiniger, M. Schleberger: Iron and Silver on submonolayers of octadecyltrichlorosilane investigated by atomic force microscopy, submitted (2001)
- Res99: R. Resch, M. Grasserbauer, G. Friedbacher, Th. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann: In situ and ex situ AFM investigations of the formation octadecylsiloxane monolayers, *Applied Surface Science* 140 (1999) 168-175
- Sag80: J. Sagiv: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 92
- Sce99: M.A. Schneeweiss, H. Hagenström, M.J. Esplandiu, D.M. Kolb: Electrolytic metal deposition onto chemically modified electrodes, *Applied Physics A* 69 (1999) 537-551

- Sch98: M.Schmidt, Molekulare Auflösung und Charakterisierung von Strukturdefekten einer organischen Monolage des Adsorbats PTCDA auf Ag(110) im UHV mittels AFM-noncontact-Technik, Diplomarbeit WWU Münster 1998
- Sc100 M. Schleberger: Quantitative investigation of amorphous Fe/Ge and Fe/Si by inelastic peak shape analysis, Surface Science 445 (2000) 71-79
- Scm96 A.A. Schmidt, H. Eggers, K. Herwig, R. Anton: Comparative investigation of the nucleation and growth of fcc-metal particles (Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au) on amorphous carbon and SiO₂ substrates during vapor deposition at elevated temperatures, Surface Science 349 (1996) 301-316
- Ses96: Kannan Seshadri, Karl Froyd, Atul N. Parikh, David L. Allara, Michael J. Lercel, Harold G. Craighead: Electron-Beam-Induced Damage in self-Assembled Monolayers, J. Phys. Chem. (1996), 100, 15900-15909
- Shü00: H. Schürmann: Die elektronische und geometrische Struktur von Schichten ungesättigter Kohlenwasserstoffketten, Dissertation, Universität Osnabrück, 2000
- Sin92: I.L.Singer, H.M.Pollock; Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes, NATO ASI Series Kluwer, Academic Publishers, 1992
- Smi92:: E.L. Smith, C.A. Alves, J.W. Anderegg, M.D. Porter, L.M. Siperko: Deposition of Metal Overlayers at End-Group-Functionalized Thiolate Monolayers Adsorbed at Au. 1. Surface and Interfacial Chemical Characterization of deposited Cu Overlayers at Carboxylic Acid-Terminated Structures, Langmuir 8 (1992) 2707-2714
- Sot92: S. Sotier: Vakuum in der Praxis, 3 (1992), 182
- Spe00 S. Speller, mündliche Mitteilung
- Tho98: J. Thome, M. Himmelhaus, M. Zharnikov und M. Grunze: Increased Lateral Density in Alkanthiolate Films on Gold by Mercury Adsorption, Langmuir 14 (1998) 7435-7449
- Tup94: Kenneth J. Tupper, Donald W. Brenner: Molecular dynamics simulations in self-assembled monolayers, Thin Solid Films, 253 (1994) 185-189

- Ulm91: A. Ulman: An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to self-Assembly, Academic Press (1991)
- Ulm96: A. Ulman: Organic thin films and surfaces: Directions for the Nineties, Academic Press 20 (1995)
- Ulm99: A. Ulman: Self-assembled Monolayers of Thiols, Academic Press 24 (1999)
- Val98: T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch, G. Friedbacher: Formation of Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayers on Mica and Silicon Surfaces Studied by Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy, J. Phys. Chem. B (1998), 102, 7190-7197
- Wan99: Rong Wang , Atul N. Parikh, Jaime D. Beers, Andrew P. Shreve, Basil Swanson: Nonequilibrium Pattern Formation in Langmuir-Phase Assisted Assembly of Alkylsiloxane, J. Phys. Chem. B (1999), 103, 10149-10157
- Was89: S.R. Wasserman, Y.-T. Tao, J.M. Whitesides, Langmuir 7 (1989) 1074
- Weu99: <http://www.uni-ulm.de/echem/sam/web0599.htm>
- Woh99: P. Wohlfahrt, J. Weiß, J. Käshammer, C. Winter, V. Scheumann, R.A. Fischer, S. Mittler-Neher: Selective ultrathin gold deposition by organometallic chemical vapor deposition onto organic self-assembled monolayers (SAM's), Thin Solid Films 340 (1999) 274-279
- Yan99: C. Yan, A. Götzhäuser, M. Grunze, Ch. Wöll: Formation of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on Oxidized Gold Surfaces, Langmuir 15 (1999), 2414-2419

7 Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

- Privatdozentin Dr. Marika Schleberger für die exzellente Projektbetreuung und die außerordentliche Freiheit bei der Themenwahl.
- Prof. Dr. Werner Heiland für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe.
- Dem gesamten Team im Labor, das wären Natascha Niermann, Martin Görlich, Michael Dirska und Jörg Manske.
- Den „wissenschaftlichen“ Angehörigen der Arbeitsgruppe, das wären Dr. Sylvia Speller, Andreas Bachmann, Martin Hoheisel, Abel Robin und sämtlichen ehemaligen Mitgliedern und Gästen.
- Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gernot Friedbacher an der TU Wien für die Einführung in die Welt der organischen und analytischen Chemie.
- Den „nichtwissenschaftlichen“ Angehörigen der Arbeitsgruppe, das wären Marion von Landsberg und Herrn Guth.
- Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ALENET in der European Science Foundation für die finanzielle Unterstützung.
- Meinem Vater und meinen Brüdern Uli und Jens.
- Und Simone.

8 Erklärung

Erklärung nach 3 Abs. 2a der Promotionsordnung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst und die verwendeten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Osnabrück, den 27. Februar 2001