

Kapitel 1

Nanotechnologie und Rastersondenmethoden

Als Geburtstag von Nanotechnologie und Nanoscience kann der 5. Januar 1979 [vonB92] gelten. An dem Tag erkannte Gerd Binnig die Möglichkeit, eine leitende Oberfläche mit einer stumpfen Nadel in atomarer Auflösung abzubilden. Das in den folgenden Jahren – zusammen mit Heinrich Rohrer und Christoph Gerber – entwickelte Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning Tunneling Microscope, STM) [Bin82], das auf dem quantenmechanischen Phänomen des Tunnelstroms basiert, zeigte schon bald sein immenses Potential zur Abbildung im Nanometer-Bereich in der Physik (Si(111)-Oberfläche [Bin83]), Chemie (Benzolmolekül [Oht88]) und Biologie (DNA [Lin88]). Mittlerweile existieren eine Vielzahl an Derivaten des STM, die zusammenfassend als Rastersondenmikroskope (SXM; engl. Scanning Probe Microscope/Microscopy, SPM) [Wie94] bezeichnet werden und die die Abbildung nahezu jeder gewünschten Eigenschaft auf Nanometer-Skala gestatten. Diese Mikroskope spielen daher eine zentrale Rolle bei der Technologie des Millionstel Millimeters.

Die vorliegende Arbeit möchte die Möglichkeiten und Schwierigkeiten des Einsatzes der Rastersondenmikroskopie in der Nanotechnologie darlegen. Sie gliedert sich in drei Hauptteile: Nach der Begriffs- und Methodenbeschreibung im ersten Teil wird im zweiten Teil auf die Nanoanalytik und im dritten auf die Nanostrukturierung per SPM eingegangen.

Der instrumentelle Schwerpunkt der Arbeit liegt bei der Rasterkapazitätsmikroskopie (engl. Scanning Capacitance Microscopy, SCM). Im zweiten Abschnitt wird sie für die Charakterisierung zweidimensionaler Dotierprofile eingesetzt. Und im dritten Teil wird ihr Potential für eine zukünftige ultra-dichte Datenspeichertechnologie (engl. Ultra-High-Density-Storage, UHDS) und für die Nanoelektronik ausgelotet.

1.1 Nanotechnologie

Wie mit jedem neuen Begriff ist mit „Nanotechnologie“, neben einem inflationären Gebrauch, auch eine gewisse Unschärfe bzgl. der genauen Bedeutung verbunden. Allgemein anerkannt ist folgende Definition:

Nanotechnologie: Technologie, die auf Funktionseinheiten mit Strukturgrößen im Bereich 0.1 bis 100nm beruht.

Diese Begriffsbestimmung eröffnet natürlich ein weites Feld, in das große Bereiche aus Physik, Chemie und Biologie hineinpassen. Ein besseres Gefühl für den Begriffsinhalt gibt das Ergebnis einer europaweiten Expertenbefragung [Mal99] nach den Bereichen, die der Nanotechnologie zugewiesen werden können. Wenn nicht einheitlich, so wurden doch mehrheitlich von ausgewiesenen Experten folgende Bereiche der Nanotechnologie zugeordnet:

- Nano- und Quantenelektronik
- Nanostrukturierte Materialien
- Rastersondentechniken
- Molekül-Elektronik
- Molekulare Nanotechnologie
- Mesoskopische Physik/Technologie
- Supramolekulare Chemie
- Cluster

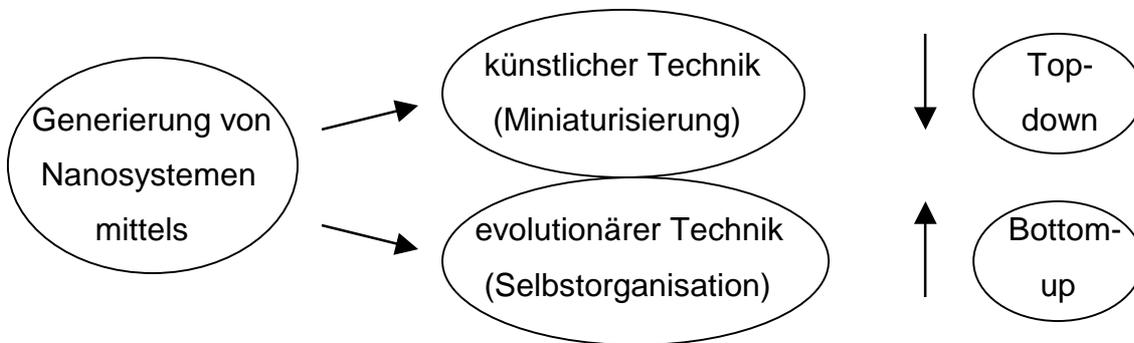
Viele dieser Bereiche treffen bei einem Nanosystem zwangsläufig aufeinander, wie sich auch im Laufe dieser Arbeit an konkreten Beispielen zeigen wird.

Noch über zwei entscheidende Eigenschaften der Nanotechnologie herrscht weltweit Übereinstimmung [Bac99]: erstens über das Aufeinandertreffen von Physik, Chemie und Biologie auf der Nanometerskala und zweitens darüber, dass zwei grundsätzlich konträre Herstellungswege zum Nanosystem führen können.

Die Interdisziplinarität wird deutlich, wenn mögliche Produkte aus der Nanotechnologie betrachtet werden; der Bogen spannt sich über die Physik (z.B. Datenspeicher, Datenverarbeitung, Datenaustausch) und Chemie (z.B. Korrosion- und Verschleißschutz, Katalysatoren, schmutzabweisende Oberflächen) bis zur Biologie

(z.B. Pharmazeutika, Kosmetika). Gerade neuartige „Nano-Produkte“ verlangen ein gemeinsames Vorgehen aller natur- und ingenieurwissenschaftlichen Disziplinen.

Zu einem Nanosystem führen prinzipiell zwei Ansätze:



Der Top-down-Ansatz begegnet uns in der Mikroelektronik, der Bottom-up-Ansatz in jedem biologischen System. Zu einem Nanosystem führen beide, aber erst die Kombination wird völlig neuartige Produkte ermöglichen.

Das Marktpotential für Nano-Produkte wurde 1996 mit 52 Mrd. DM/p.a. angegeben – mit einem Wachstum von 10%/p.a. Der Umsatz für Festplatten lag 1998 bei 60 Mrd. US\$, der für Halbleiter 1999 bei 150 Mrd. US\$ [9]. Beides sind Märkte mit immensen Zuwachsraten und dem Zwang zur Miniaturisierung. D.h. beides sind Märkte für zukünftige Nanoprodukte.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass diese Technologie staatlich massiv gefördert wird. Allein das BMBF investierte bereits 200 Mio. DM in die Förderung. Noch stärker wurden die Forscher in Japan vom MITI mit bisher mehr als 1 Mrd. DM (z.B. über das Ångström-technology-Projekt) gefördert. Diese Zahlen ließen sich leicht verdoppeln, wenn noch die Förderung für die Entwicklung neuer Lithografie-Verfahren (z.B. 250 Mio. US\$ für die Röntgenprojektionslithografie) für die Halbleitertechnologie hinzugerechnet würden. Anfang des Jahres gab die US-Regierung eine Verdoppelung ihrer Unterstützung zur Weiterentwicklung der Nanotechnologie bekannt [NNI00]. Im Jahr 2001 soll das Budget auf 495 Mio. US\$ erhöht werden.

Die genannten Zahlen machen die weltweite Einschätzung der Nanotechnologie für das 21. Jahrhundert deutlich.

1.2 Rastersondenmethoden

Obwohl erst Anfang der 80er Jahre das Fundament für diese neue Mikroskopieform gelegt wurde, existieren mittlerweile eine Vielzahl von Geräten, die alle demselben Funktionsprinzip unterliegen;

Rastersondenmikroskopie: Mikroskopie, die durch das Rastern einer Sonde über einer Oberfläche – im Nahfeld der entsprechenden Wechselwirkung – eine zweidimensionale Karte derselben erzeugt.

Durch die Messung der Nahfeld-Wechselwirkung wird die mögliche Auflösung, im Vergleich zu einer Fernfeld-Wechselwirkungsmessung (z.B. optische Mikroskopie), um Größenordnungen gesteigert, um den Preis, dass die durch den Computer erzeugte Karte kein optisches (in der Regel leichter verständliches) Bild der Oberfläche liefert. Atome auf einer Oberfläche werden als Berg oder als Tal abgebildet, je nach Wechselwirkung. Deutlich konnte dieser Effekt z.B. bei der Abbildung von Sauerstoffatomen auf einer Galliumarsenid-Oberfläche mittels STM beobachtet werden [Str88]. Somit entspricht dem „Sehen“ eines einzelnen Atoms das Computer-generierte Abbild des Tunnelstroms zwischen einer Sonde und der Probe. Damit liegt die Hauptherausforderung der Rastersondenmikroskopie auf der Hand: das Verstehen des Wechselspiels zwischen Sonde und Probe. Hierbei handelt es sich um ein mesoskopisches System, d.h. die benötigte Physik liegt zwischen den physikalisch gut verstandenen Bereichen des Makro- (unendlich ausgedehnter Festkörper) und Mikrosystems (einzelnes Atom) und führt uns geradewegs zur Nanotechnologie bzw. Nanoscience zurück. Die Überlagerung von makroskopischen (z.B. Spitzenform) und mikroskopischen (z.B. Tunnelstrom) Eigenschaften kann meistens nur mit einem Computermodell simuliert und damit auch quantitativ verstanden werden. Mesoskopische Systeme zeichnen sich besonders dadurch aus, dass das gesamte System samt Rändern und Kontakten betrachtet werden muss. Eine Zerlegung in unabhängige kleine Einzelsysteme – die analytisch behandelt und anschließend wieder zusammengefügt werden – ist oftmals unmöglich (z.B. kann bei mesoskopischen Proben nur von einem Leitwert, aber nicht von einer spezifischen Leitfähigkeit ausgegangen werden). Dies erschwert eine theoretische Erfassung beträchtlich, so dass bisher für Rastersondenverfahren zwar eine qualitative, aber

keine alles erfassende quantitative Theorie der jeweiligen Wechselwirkung angeboten werden kann.

Standen bei der Rastersondenmikroskopie in den Anfangsjahren eher technische Fragen im Vordergrund (Schwingungsisolierung und Positionierung von Sonde und Probe [Poh86]), so sind diese heutzutage – bis auf exotische Anwendungen (wie Messungen bei mK-Temperaturen [Pan99] oder auf dem Mars {Mars}*) – prinzipiell kein Thema mehr.

Im Allgemeinen konzentrieren sich jetzt die Weiterentwicklungen auf:

1. **Sondendesign**
2. **Probenpräparation**
3. **Sensor/Detektor**
4. **Verständnis der Sonden-Probe-Wechselwirkung (SPWW)**

Anhand dieser Punkte werden im Folgenden die im Zuge dieser Arbeit verwendeten SPMs diskutiert. Sie lassen sich gliedern in:

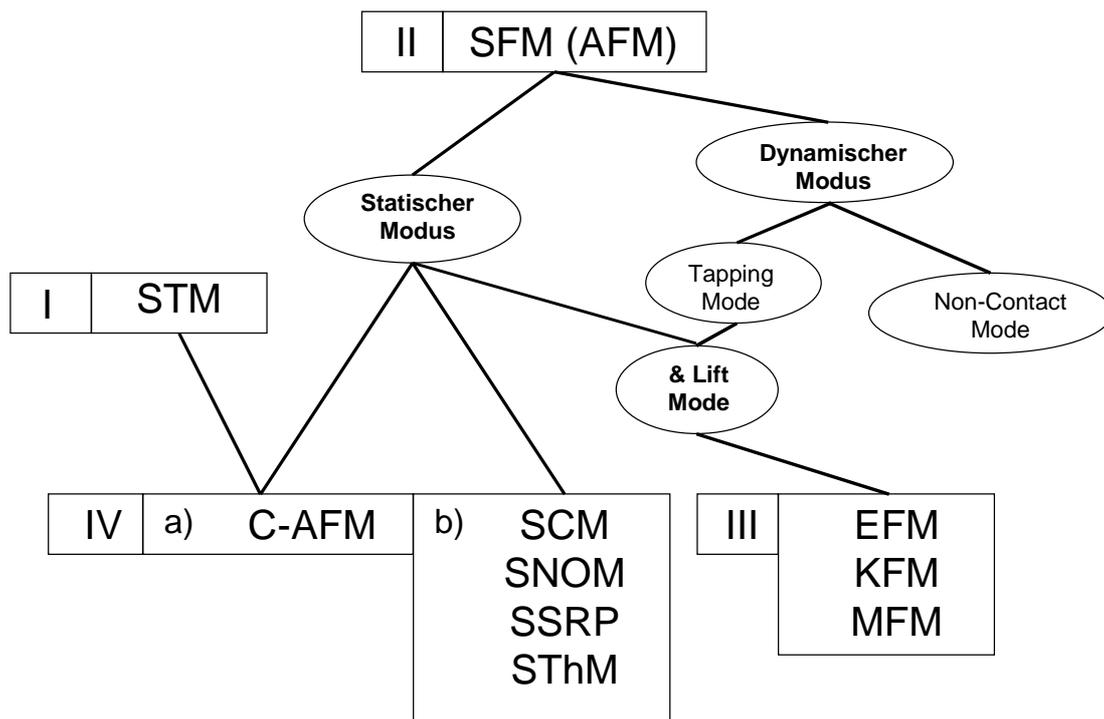


Bild 1: Klassifizierung der für diese Arbeit verwendeten SPMs (Scanning Tunneling Microscope, STM; Scanning Force Microscope, SFM; Atomic Force Microscope, AFM; Conducting-AFM, C-AFM; Scanning Capacitance Microscope, SCM; Scanning Near-field Optical Microscope, SNOM; Scanning Spreading Resistance Profiling/Microscope, SSRP/SSRM; Scanning Thermal Microscope, SThM; Electrostatic Force Microscope, EFM; Kelvin Force Microscope, KFM; Magnetic Force Microscope, MFM).

* {} verweisen auf eine URL. Siehe Internet-Adressen im Anhang.

Im Folgenden soll jede Methode vorgestellt und diskutiert werden.

Das **STM** (siehe Bild1: I) ist sicherlich das – vom Aufbau her – einfachste und bestverstandenste SPM. Als Sonde sind abgezogene Pt/Ir-Drähte (an Luft) oder angeätzte W-Drähte (in UHV-Anlagen) gebräuchlich. Für die Probenpräparation steht heute ein ganzer Katalog an Vorschriften zur Verfügung, da fast jedes (leitende) Material schon mit dem STM untersucht wurde. Als Sensor wird ein Strom-Spannungswandler (z.B. OPA111 mit 1GΩ Widerstand) verwendet, der Konstantstrom-Messungen bis hinunter zu 1pA erlaubt. Eine Theorie zur SPWW wurde schon ein Jahr nach der Publikation der ersten experimentellen Ergebnisse [Bin82] entwickelt [Ter83] und stützt sich auf den störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung zur Lösung des Vakuumtunnels von Bardeen [Bar61]. Tersoff und Hamann [Ter83, Ter85] gehen von einer Spitze mit sphärischer Symmetrie mit s-artiger elektronischer Struktur aus und interpretieren die STM-Daten als das Abbild der lokalen Ladungsdichte bei der Fermikante der Probe. Ferner ergibt sich die Tunnelstromgleichung:

$$I(U) \propto \exp(-2 \cdot \kappa \cdot z) \quad \text{mit} \quad \kappa := \sqrt{2 \cdot m \cdot \phi} \quad (1)$$

und ϕ als die lokale Barrierenhöhe.

Mit den oben beschriebenen einfachen „STM-Kochrezepten“ lassen sich aber längst nicht alle physikalischen Effekte erfassen (schon gar nicht die interessanteren). Im speziellen geht es um (atomar) exakt definierte und präparierte Spitzen (z.B. ermöglicht eine magnetische Beschichtung die Charakterisierung von magnetischen Materialien auf atomarer Skala mit spinpolarisiertem STM [Wie90]). Und in der Theorie gibt es Bandstrukturen, Adhäsionskräfte, d-artige Spitzenzustände (Pt/Ir, W), inelastisches Tunneln und vieles mehr zu berücksichtigen, um die experimentellen Resultate verständlicher zu machen. Für die Abbildung von nicht atomar glatten Oberflächen – z.B. mit Clustern behafteten Oberflächen – ist die Faltung der Spitze mit der Oberflächenstruktur zu beachten. D.h. die abgebildete Oberfläche ist eine Faltung von „idealer“ Oberfläche mit der entsprechenden Instrumentenfunktion (im einfachsten Ansatz eine Faltung von idealer Oberfläche und einer Kugel als STM-Sonde, siehe Bild 2).

Bei STM-Messungen unter Umgebungsbedingungen müssen die dabei möglicherweise auftretenden hohen Kräfte zwischen Sonde und Probe beachtet werden. Auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) wurden Kräfte von 100-

1000nN gemessen [Mat89, Sal91] und auf Kapillarkräfte durch den an Luft stets vorhandenen dünnen Film aus Wasser und anderen Kontaminationen zurückgeführt [Mam86].

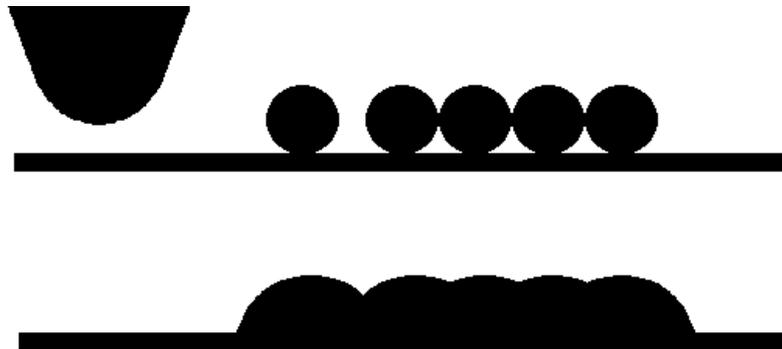


Bild 2: Vergleich von idealer und abgebildeter Oberfläche anhand des Modells der Faltung einer idealen Oberfläche (mit Clustern mit einem Durchmesser von 20nm) mit einem Konus (Spitzenradius von 20nm) als STM-Sonde.

Ferner haben diese Kontaminationen einen so großen Einfluss auf die STM-Messung, dass reproduzierbare I-V Kennlinien kaum möglich sind. Diese Probleme lassen sich durch den Einsatz eines STM in einer UHV- oder Argon-Kammer stark reduzieren, so dass reproduzierbare Messungen durchgeführt werden können.

Auf dem **SFM (siehe II)** basieren alle anderen in dieser Arbeit herangezogenen SPMs; deshalb wird dieses Mikroskop im Folgenden ausführlich dargestellt. Das Rasterkraftmikroskop (RKM; engl. Atomic Force Microscope, AFM; oder Scanning Force Microscope, SFM) [Bin86, Sar91, Schwa97] misst die Wechselwirkung der Kraft zwischen einer Sonde (meist ein mikromechanisch hergestellter Balken aus Silizium [Wol91] oder Siliziumnitrid [Alb90], der als Cantilever bezeichnet wird) und einer Probe. Die Auslenkung des Cantilevers wurde früher mit einer Tunnelstrommessung (ein STM über einem leitfähig beschichteten Cantilever [Bin86]) oder mittels kapazitiver Detektion [Göd90] bestimmt. Heute werden optische Verfahren bevorzugt, die auf dem Prinzip der Interferometrie [Mar87a] oder des Lichtzeigers (engl. Optical-Beam-Deflection) [Mey88] basieren, da sie sehr stabil und zuverlässig arbeiten. Kommt es auf besonders kompakten Aufbau an oder soll eine Probenbeleuchtung vermieden werden, eignen sich piezoresistive Cantilever, die auf eine Verbiegung mit einer Widerstandsänderung reagieren [Tor93]. In dieser Arbeit wurde mit den genannten Detektionsarten an folgenden Systemen gearbeitet:

Lichtzeigerprinzip	Discoverer TMX 2010 (Topometrix) Multimode, D3000, D5000 (Digital Instruments) NSOM100 (Nanonics) HS-Prototyp1 (Eigenbau)
Interferometrie	ULTRAObjective (Surface Imaging Systems)
Piezoresistiv	SFM-Eigenbau (Cantilever von ThermoMicroscopes und von dem Arbeitsbereich Technische Physik Prof. Kassing der Universität Kassel)

Eine gebräuchliche Betriebsart des SFMs ist der *statische Modus*, bei dem der Cantilever im Kontakt (engl. Contact-Mode) und mit konstanter Auslenkung Δz (und damit auch konstanter Kraft) über die Probe geführt wird. Aus der Auslenkung lässt sich die Kraft über das Hookesche Gesetz

$$F = k \cdot \Delta z \quad (2)$$

berechnen, wenn die Federkonstante des Cantilevers bekannt ist. Sie ergibt sich aus den makroskopischen Größen des Cantilevers. Eine Messung der Resonanzfrequenz ω (per SFM-System), der Länge l , der Breite w und der Dicke t (mittels REM) ermöglicht eine Bestimmung [Sar97] über:

$$k = \rho \cdot l \cdot w \cdot t \cdot \omega^2 \quad \text{mit der Dichte} \quad \rho_{\text{Silizium}} = 2330 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (3)$$

$$\text{oder über} \quad k = \frac{E \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot l^3} \quad \text{mit dem Elastizitätsmodul} \quad E_{\text{Silizium}} = 179 \text{ GPa} . \quad (4)$$

Die berechneten k -Werte stimmen mit den realen Werten aufgrund von Materialfehlern, Geometrie (Materialschwachstellen) und Beschichtungen mit anderen Materialien selten exakt überein, so dass sich die quantitative Bestimmung der tatsächlich wirkenden Kräfte als nicht trivial erweist. Die Federkonstanten für Cantilever im Contact-Mode liegen zwischen 0.01 und 1 N/m. Damit können minimale Kräfte von 1 bis 100pN gemessen werden, bei einer typischen minimal detektierbaren Auslenkung von 0.1nm (mit speziellen Aufbauten und Cantilevern mit Federkonstanten von 10^{-4} N/m sind Kraftmessungen von 0.1pN möglich [Aok97]). Diese Begrenzung ergibt sich im Contact-Mode weniger durch die thermische Bewegung des Cantilevers, die sich über

$$\bar{z} = \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{k}} \quad (5)$$

bestimmen lässt (aus $k=1\text{N/m}$ folgt eine thermisch angeregte Amplitude von 0.06nm bei der Resonanzfrequenz), als vielmehr durch die technische Realisierung (Auslenkungsdetektion und Schwingungsisolation). Die Kraft, die während der Messung konstant gehalten wird – der sogenannte Setpoint – wird mit Kraft-Distanz Kurven bestimmt.

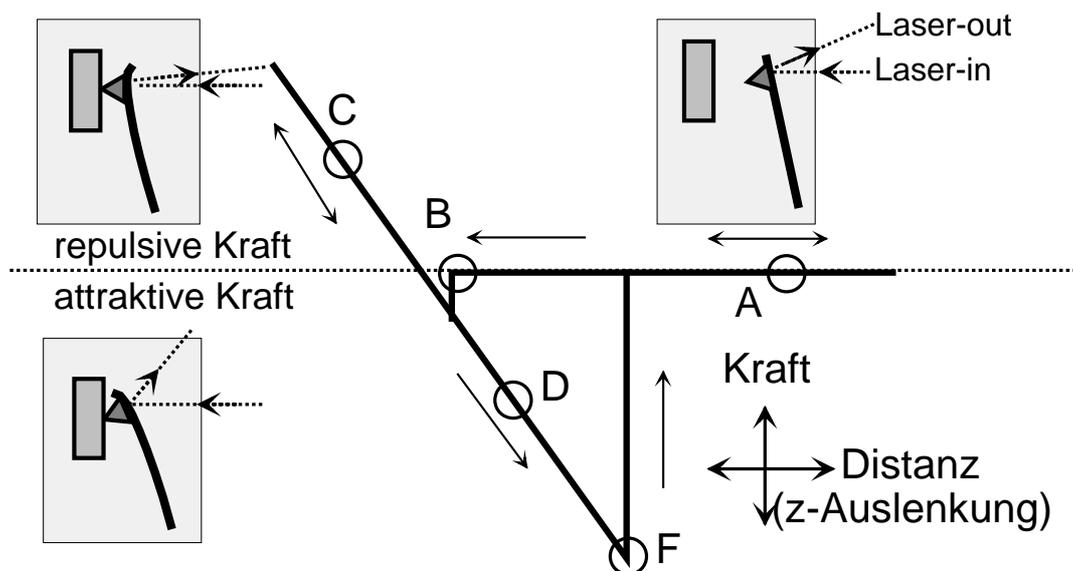


Bild 3: Typische Kraft-Distanz Kurve. Die Sonde nähert sich von oben (A nach B) der Probe und springt durch eine attraktive Wechselwirkung bei B auf die Oberfläche (jump-to-contact). Bei einer weiteren Erhöhung der Kraft wirken repulsive Kräfte (C). Beim Zurückziehen des Cantilevers (C nach F) bricht der Kontakt zur Probe aber nicht bei B, sondern erst bei F ab (jump-off-contact). Der Setpoint wird meist bei D gewählt, als Kompromiss zwischen minimaler Kraft und stabiler Messung. Eine hervorragende Einführung in das wichtige Thema Kraft-Distanz-Kurven wird in [Cap99] gegeben.

Bei Umgebungsbedingungen können eine große Anzahl an – meist noch nicht hinreichend verstandenen – Kräften auftreten (z.B. kapillare Kräfte/ Coulomb-Kräfte/ van der Waals-Kräfte/ Dipolschichten-Kräfte/ hydrophobe und hydrophile Kräfte [Cap99, Isr92]). Bei der während der Bildaufnahme lokal wirkenden Kraft kommt es auf die Einstellungen des Setpoints (siehe Bild 3), auf die Parameter des Regelkreises, auf die Federkonstanten des Cantilevers, auf die Rastergeschwindigkeit und auf die Probenstruktur an. Für eine typische Contact-Mode-Messung ist mit Kräften zwischen 10 und 100nN zu rechnen. Die dabei auftretende Auflagefläche A lässt sich im einfachsten Fall des elastischen Kontaktes mit der Hertzschen Kontakttheorie [Her81] berechnen (für weiterführende Theorien wie z.B. Dejaguin-Müller-Toporov oder Johnson-Kendall-Roberts siehe [Cap99]). Wenn sonst keine (attraktive/ repulsive) Wechselwirkung zwischen Probe und Sonde besteht gilt:

$$A = \pi \cdot \left(\frac{3 \cdot F \cdot r}{4 \cdot \hat{E}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{mit } \hat{E} = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (6)$$

Daraus folgt für die Auflagefläche eines Kobalt-beschichteten Cantilevers auf einer Siliziumdioxid-Oberfläche mit einem Spitzenradius von $r=30\text{nm}$, den Elastizitätsmodulen $E_{\text{Co}}=210\text{GPa}$ bzw. $E_{\text{SiO}_2}=85\text{GPa}$ und den Poissonzahlen $\nu_{\text{Co}}=0.3$ bzw. $\nu_{\text{SiO}_2}=0.16$, bei einer Kraft von 10nN ein Wert von 7.32nm^2 - und somit ein Druck von 1.4GPa ! Obwohl dieser Druck unterhalb der (makroskopischen) Brinell-Härte beider Materialien liegt, sorgen Reibungseffekte (Kräfte, die nicht in der Achse Sonde-Probe liegen und somit zu einer Torsion des Cantilevers führen) für einen Verschleiß und damit für eine Zunahme der Auflagefläche. Die beim Contact-Mode auftretenden minimalen Kräfte können folglich die Oberfläche und/oder Sonde irreversibel schädigen.

Bei der anderen SFM-Betriebsart, dem *dynamischen Modus*, wird der Cantilever zu Schwingungen nahe oder bei der Resonanzfrequenz angeregt. Gemessen wird die Änderung der Amplitude oder der Phase (bzw. Frequenz). Berührt die Sonde nicht die Oberfläche der Probe, wird dieser Modus als *Non-Contact-Mode* bezeichnet. Klopft (engl. tap) die Sonde während der Messung ständig auf die Oberfläche, so wird diese Betriebsart als *Tapping-Mode* (von Digital Instruments) [Zho93], oder auch als Intermittent-Contact-Mode bezeichnet. Bei einer großen Schwingungsamplitude ($>10\text{nm}$) hat der Cantilever genug Energie, um Kapillarkräfte eines eventuell vorhandenen dünnen Wasserfilms (an Luft auf allen hydrophilen Materialien) zu überwinden. Der Modus eignet sich hervorragend zur nahezu verschleißfreien Abbildung von weichen Materialien (z.B. DNA) und funktioniert selbst in einer Flüssigkeitszelle. Die maximal mögliche Auflösung liegt bei (instrumentenbedingten) $0,1\text{Grad}$ im Phasensignal.

Das Verständnis der SPWW beim SFM wird durch die große Anzahl möglicher Kräfte erschwert. Für ein spezielles Modellsystem (UHV, Aluminium-Sonde, Graphit-Probe) zeigte Ciraci [Cir90], dass das SFM-Bild, bei Probe-Sonde-Abständen von über 0.5nm , durch die totale Ladungsdichte einer Probe und bei kleineren Abständen durch die ionische Abstoßung bestimmt wird, und dass es atomare Auflösung ermöglichen sollte. Schon ein Jahr nach der Entwicklung des SFM wurden scheinbar atomar aufgelöste Strukturen veröffentlicht [Alb87]. Heute wird davon ausgegangen, dass das SFM im statischen Modus nur die Symmetrieabbildung von kristallinen Strukturen – aber keine Abbildung einzelner Atome – erlaubt. Mit einem einfachen

klassischen Modell (der Cantilever wird durch drei unabhängige Federn, die Oberfläche durch ein Modellpotential, in dem Kontaktfläche und Spitzengeometrie enthalten sind, beschrieben) konnten viele experimentelle Ergebnisse hervorragend verifiziert werden [Höl98], auch wenn einige Fragen noch offen sind. Eine echt-atomare Abbildung wurde aber erst mit dem dynamischen Modus erreicht [Gie95]. Bei der Abbildung von nicht-atomar flachen Proben muss wieder die Faltung von Sonde und Probe berücksichtigt werden (siehe Bild 4).

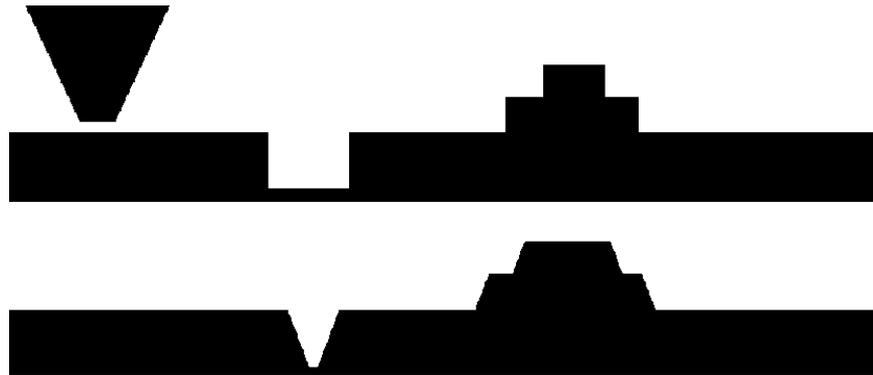


Bild 4: Vergleich von idealer und abgebildeter Oberfläche anhand des Modells der einfachen Faltung der idealen Oberfläche mit einer abgeflachten Spitze als SFM-Sonde.

Der *Lift-Mode* (von Digital Instruments), bei dem der Cantilever-Halter nach jeder aufgenommenen Topografielinie, dieser Linie in einigen 10nm Höhe nachgeführt wird, ermöglicht die unabhängige – und fast simultane – Bestimmung der Topografie und der langreichweitigen Wechselwirkungen (z.B. magnetische). Er kann im statischen Modus oder im dynamischen Modus durchgeführt werden, wobei letzterer in der Regel sensitiver und stabiler ist. Die gemessene Phasenänderung ist hier proportional zum Kraftgradienten. Es gilt

$$\Delta\phi \approx \frac{Q}{k} \cdot \frac{\partial F}{\partial z} \quad (7)$$

mit Q als Güte des Cantilevers (in Luft typischerweise 50 bis 250).

Die **Gruppe III** (siehe Bild 1) der in dieser Arbeit verwendeten SPMs basiert auf eben diesem Lift-Mode und damit auf einer Kraft- bzw. Kraftgradientenbestimmung. Die elektrostatische Rasterkraftmikroskopie (engl. Electrostatic Force Microscopy, EFM) [Mar88] und die Raster-Kelvin-Mikroskopie (engl. Kelvin Force Microscopy, KFM) [Non91] benutzen metallisierte nicht-magnetische, die Magnetkraftmikroskopie (engl. Magnetic Force Microscopy, MFM) [Mar87b] metallisierte magnetische Cantilever (typischerweise mit Kobalt oder Eisen beschichtet), mit Federkonstanten von jeweils

1-5N/m (dem entsprechen Resonanzfrequenzen von 50-70kHz). Eine entsprechende Probenpräparation soll das Übersprechen der elektrostatischen in die magnetische SPWW verhindern. Dazu muss mitunter die Probe entladen (z.B. mit Ethanol) oder notfalls mit einer dünnen Metallschicht bedeckt werden, die die elektrischen Felder der Probe abschirmt. Ferner sollte die magnetische Eigenschaft der Probe berücksichtigt werden, da eine starke hartmagnetische Sonde die magnetische Struktur einer weichmagnetischen Probe (z.B. Permalloy) zerstören kann; eine starke hartmagnetische Probe kann hingegen bei weichmagnetischen Sonden zur häufigen Ummagnetisierung der Sonde und damit zu Bildstörungen führen.

Bei KFM und EFM sind ebenfalls unerwünschte Ladungen auf der Probe zu entfernen. Auf der anderen Seite erlaubt diese Mikroskopart das Vermessen von Oberflächenladungen mit Einzelladungs-Auflösung [Schön90]. Bei der Bestimmung des Oberflächenpotentials sollte die starke Abhängigkeit desselben von Kontaminationen beachtet werden. Nur eine standardisierte Probenbehandlung führt zu reproduzierbaren Resultaten. Trotzdem wird das Potential unter Umgebungsbedingungen selten den idealen Werten entsprechen. Für Absolutmessungen ist eine Argon- oder UHV-Kammer und die richtige Probenpräparation unbedingt notwendig. Im statischen Lift-Mode misst das EFM die Kraft

$$F = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \cdot U^2, \text{ mit der Gleichspannung } U. \quad (8)$$

Die SPWW von EFM ist folglich kapazitiv, also langreichweitiger Natur. Bei einer Messung oder Simulation ist daher der gesamte Cantilever zu berücksichtigen. Dies erschwert quantitative Messungen mit hoher Ortsauflösung.

Beim KFM wird der Cantilever im Lift-Mode nicht durch einen Piezo zum Schwingen angeregt, sondern durch eine Wechselspannung. Unter Berücksichtigung des Oberflächenpotentials $\Delta\Phi$ gilt für die zwischen Probe und Sonde wirkende Spannung:

$$U = \Delta\Phi - V_{DC} - V_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t). \quad \text{Eingesetzt in (8) folgt mit (9)}$$

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{\partial F_{DC}}{\partial z} + \frac{\partial F(\omega)}{\partial z} + \frac{\partial F(2 \cdot \omega)}{\partial z} \quad \text{die „erste Harmonische“: (10)}$$

$$\frac{\partial F(\omega)}{\partial z} = (\Delta\Phi - V_{DC}) \cdot \frac{\partial C}{\partial z^2} \cdot V_{AC} \cdot \sin(\omega \cdot t). \quad (11)$$

Entspricht die angelegte Gleichspannung dem Oberflächenpotential, so ist die ω -Komponente des Kraftgradienten gleich Null. Dieser Zustand kann mittels Regelkreis während einer Bildaufnahme (Lift-Mode) realisiert werden, so dass das KFM ein

zweidimensionales Bild des Oberflächenpotentials produziert. Stemmer et al. [Jac97, Jac98] konnten mit numerischen Rechnungen zeigen, dass etwa 50% der mit dem KFM (EFM) gemessenen Kraft aus einem Radius von 100nm um den Spitze-Probe-Kontaktpunkt herum kommen, je nach makroskopischer Gestalt des Cantilevers. Je kleiner die zu messende Struktur ist, desto mehr wird das gemessene Potential der Struktur von dem Potential der Umgebung bestimmt, was quantitative Aufnahmen mit hoher Ortsauflösung verhindert. Mit einer etwas anderen Messtechnik wurden allerdings auch schon – im UHV – einzelne Dotieratome abgebildet [Som99]. Auch für die Untersuchung von biologischen Proben eignen sich KFM und EFM hervorragend (siehe Bild 5 und weiterführend [Fuj99] und die dort angegebenen Literaturhinweise).

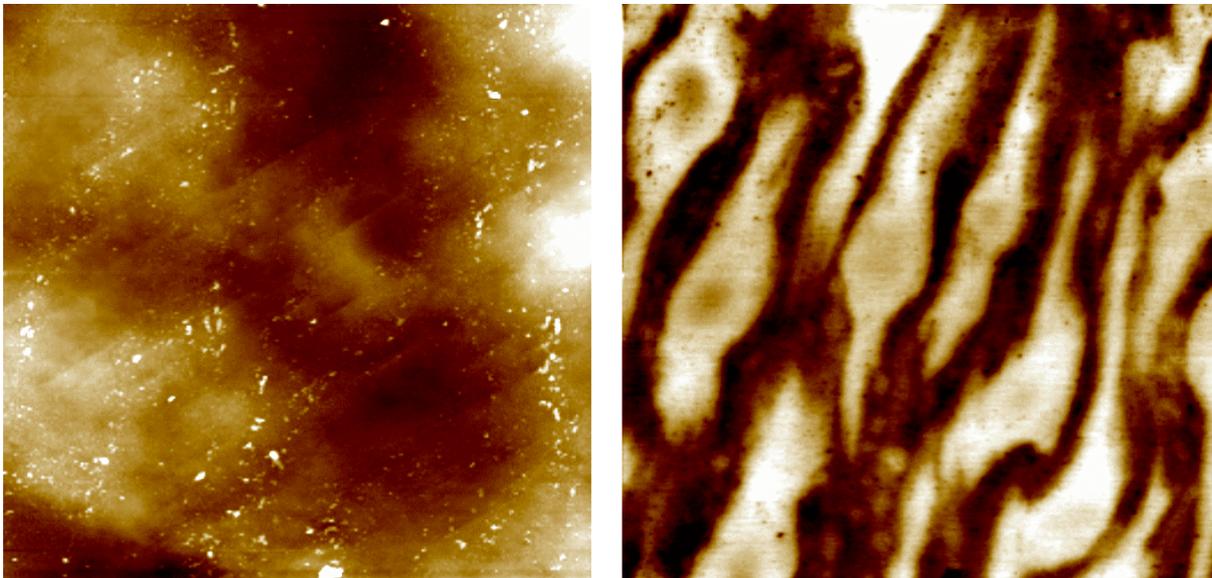


Bild 5: KFM-Aufnahme ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) eines Langmuir-Blodgett-Films aus DPPC, DPPG und Lungensurfactantproteinen C (SP-C) (näheres zur Herstellung und Struktur dieser Probe findet man in [vonN97]). Das linke Bild zeigt die Topografie (gemessen im Tapping-Mode), das rechte das Oberflächenpotential. Das Protein besteht aus einer positiv geladenen Kopf- (NH_3^+) und einer negativ geladenen Endgruppe (CO^-). Aus dem Oberflächenpotentialbild kann also auf die Anordnung der Proteine auf der Substratoberfläche geschlossen werden.

Die SPWW des MFM kann ebenfalls nur mit Finite-Elemente-Rechnungen, die die magnetische Feinstruktur von Sonde und Probe berücksichtigen, zufriedenstellend simuliert werden. In einfachster Näherung kann die Sonde als magnetischer Dipol (mit bestimmtem Dipolmoment m_z) an einer bestimmten Position in der Sonde und die magnetische Struktur von Sonde und Probe als unabhängig voneinander angesehen werden [Har89, Har99]. Für die gemessene Phasenänderung gilt dann:

$$\Delta\Phi = -\frac{Q}{k} \cdot m_z \cdot \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2}, \quad (12)$$

wobei H_z das magnetische Feld der Probe ist. Im Contact-Lift-Mode entspricht die gemessene Kraft

$$F = m_z \cdot \frac{\partial H_z}{\partial z}. \quad (13)$$

Die Bestimmung des Dipolmomentes kann z.B. mit einer Leiterbahn mit definierter Geometrie und definiertem Stromfluss – und somit auch definiertem Magnetfeld – durchgeführt werden [Bab96, Loh99] und ermöglicht somit eine quantitative Bestimmung des Magnetfeldes mit einer lateralen Auflösung von unter 100nm (siehe auch Bild 11).

Die **Gruppe IV** (SThM, SNOM, SCM, SSRM und C-AFM) zeichnet sich durch die Kombination eines SFMs im Contact-Mode mit einem speziellen Sensor und Sondendesign aus, die beide für die jeweilige SPWW optimiert sind.

Das Rasterthermomikroskop (engl. Scanning Thermal Microscope, SThM) [Wil86, Non92, Maj99] verwendet als Sonde ein Thermoelement (basierend auf dem Seebeck-Effekt) oder einen Widerstand und erlaubt die Bestimmung der lokalen Temperatur oder der lokalen thermischen Leitfähigkeit einer Probe. Die laterale Auflösung ist bestimmt durch die Größe der Sonde und die Höhe der Luftfeuchtigkeit. Majumdar et al. [Luo97] konnten zeigen, dass der dünne Wasserfilm der Probe einen entscheidenden Einfluss auf die Wärmeübertragung zwischen Probe und Sonde und somit auch auf die laterale Auflösung hat.

Die optische Nahfeld-Rastermikroskopie (engl. Scanning Near-field Optical Microscopy, SNOM oder auch NSOM) [Poh84, Lew84, Bet91, Pae96, Fis98] ist die konsequente Weiterentwicklung der optischen Mikroskopie für den Nahfeldbereich mit einer Auflösung, die nicht mehr durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzt ist. Die meisten SNOMs benutzen eine metallisierte gezogene Glasfaser als Sonde, die am Spitzenende eine kleine Öffnung (kleiner als die benutzte Wellenlänge) aufweist. Der Abstand von der Oberfläche wird meist mit der Scherkraftdetektion (engl. Shear-Force) gemessen, d.h. die Dämpfung der parallel zur Probenoberfläche schwingenden Glasfaser wird detektiert. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten SNOM wurde die Glasfaser zu einem Cantilever umgebogen, und die Auslenkung des SNOM-Cantilevers konnte durch das Lichtzeigerprinzip bestimmt werden. Damit stehen diesem SNOM-Typ prinzipiell alle Messmodi des SFMs zur Verfügung (Contact-, Tapping-, Lift-Mode). SNOMs können in Reflektion

oder Transmission arbeiten. Beim verwendeten Gerät wurde das Licht in die Glasfaser eingekoppelt, auf der Probe reflektiert, anschließend gefiltert und mittels Photomultiplier – der auf einem optischen Mikroskop aufgebaut war – gemessen. Bei diesem Aufbau wurde die Probe (Einzelheiten zum Aufbau siehe [Mün98]), beim D3000 die Sonde gerastert.

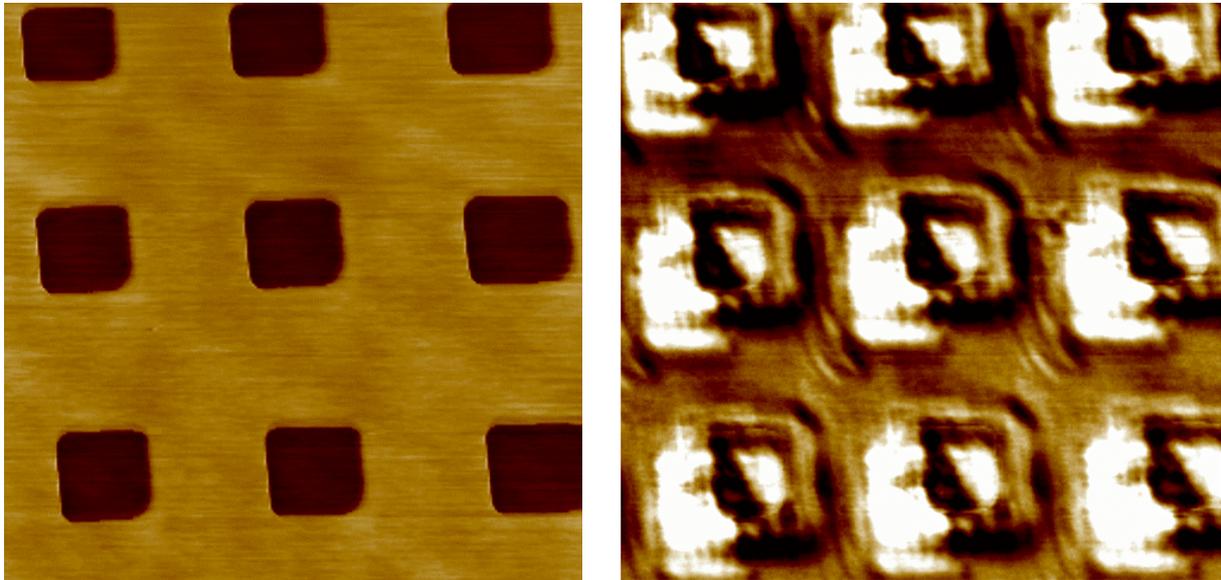


Bild 6: Das SNOM-Abbild ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) einer Teststruktur (links Topografie und rechts die ortsauflöste Photonenzahl) veranschaulicht eine Hauptproblematik der Rastersondenmikroskopie (Hier führte eine schlecht beschichtete Glasfaser zu störenden Effekten). Nur mit gut charakterisierten Sonden sind brauchbare Resultate zu erzielen.

Als Schwierigkeit im Contact-Mode erwies sich der schnelle Verschleiß der SNOM-Spitze, da auf durchweg harten Materialien (ICs) gemessen wurde. Im Tapping-Mode konnte diese Schwierigkeit zwar überwunden werden. Trotzdem bleibt das für die optische Nahfeld-Rastermikroskopie fundamentale Problem der schlecht definierten Apertur, die nicht für jede Sonde mit gleicher Güte hergestellt werden kann. Deshalb konzentrieren sich z. viele Projekte auf die mikromechanische Herstellung von SNOM-Sonden. Während einige Gruppen versuchen, den Lichtleiter in einen SFM-Cantilever zu integrieren, sind andere dazu übergegangen, eine ganze Laserdiode auf die Spitze eines Cantilevers zu fabrizieren.

Auf die Rasterkapazitätsmikroskopie (SCM) [Bar91] und die Ausbreitungswiderstands-Rastermikroskopie (engl. Scanning Spreading Resistance Profiling, SSRP; oder auch SSR Microscopy, SSRM) [Sha94] wird im folgenden Kapitel ausführlich eingegangen. Erstere misst die Kapazität, zweitere den Ausbreitungswiderstand zwischen einer leitfähigen Spitze und einer Probe.

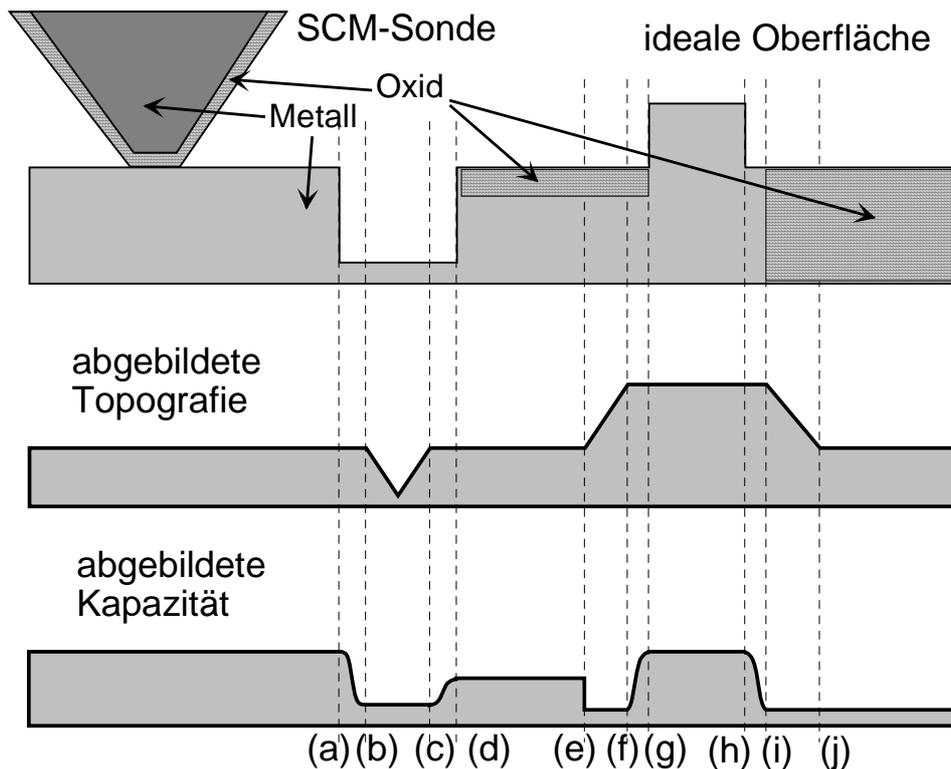


Bild 7: Vergleich von idealer und abgebildeter Oberfläche anhand des Modells der einfachen Faltung der idealen Oberfläche mit einer abgeflachten Spitze als SCM-Sonde und des Plattenkondensatormodells zur Bestimmung des kapazitiven Signals. Für die Bestimmung der abgebildeten Kapazität (hier $C=Q/V$) wird davon ausgegangen, dass die gemessene Änderung der Kapazität vom Spitze-Proben-Kontakt (= Plattenkondensator) dominiert wird. Alles andere führt nur zu einem gleichbleibenden Offset (= Streukapazität). Fährt die Sonde von (a) nach (b), so wird die direkte Kontaktfläche und damit die Kapazität kleiner. Zwischen (d) und (e), wie auch zwischen (i) und (j) sorgt ein Oxid für eine kleinere Kapazität. Bei (e) verliert die Sonde abrupt den Kontakt zur Oberfläche, dementsprechend fällt dort die Kapazität schneller ab (umgekehrt proportional zum Abstand) als z.B. bei (a) (proportional zur Fläche).

Das conducting-AFM (C-AFM, oder auch tunneling-AFM, t-AFM) [Mur93] misst ebenfalls den Widerstand zwischen Sonde und Probe, allerdings – im Gegensatz zum SSRM, das einen ohmschen Kontakt benötigt – den einer Tunnelbarriere. Diese SPM-Spielart kann also als eine Kombination von STM und SFM angesehen werden und wird größtenteils zur Charakterisierung dünner Oxide eingesetzt (siehe Bild 10). Die Güte der Abbildung hängt wiederum entscheidend von der Wahl der richtigen Sonde ab. Dies wurde schon früh erkannt und entsprechend untersucht [Osh95, Olb99].

Zusammenfassend lässt sich für die **Gruppe IV** (SThM, SNOM, SCM, SSRM und C-AFM) der hier eingesetzten SPMs Folgendes festhalten: Gemessen wird im Contact-Mode eine zusätzliche weitere Quantität der Oberfläche mithilfe eines speziellen Sensors. Die größte Herausforderung stellen die Sonden – die bisher oftmals nicht

mit der entsprechenden Qualität hergestellt werden können (besonders beim SNOM und SThM) – und die Theorie zur SPWW dar. Für ein volles Verständnis der Methoden ist neben umfangreichen Simulationen auch der mitunter starke Einfluss der Umgebung mit einzubeziehen. Exemplarisch wird so eine Analyse im zweiten Kapitel für das SCM vorgeführt.

Eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit eingesetzten SPMs wird in der Tabelle1 gegeben.

SPM	SPWW	Typ. min. lat. Aufl. [nm]	Typ. min. Aufl. der SPWW	Typ. Sonde	1. Lit.	Übers. Lit.
c-AFM	Strom	10	10fA	l-Cant.	[Mur93]	[Olb99]
EFM	Elektr. Feld	50	1mV	l-Cant.	[Mar88]	[Sar91]
KFM	Elektr. Feld	50	1mV	l-Cant.	[Non91]	[Jac97]
MFM	Magnet. Feld	50	1Oe	m-Cant.	[Mar87b]	[Har99]
SCM	Kapazität	20	1aF	l-Cant.	[Mat85]	2. Kap.
SFM	Kraft	1	1pN	Cant.	[Bin86]	[Sar91]
SNOM	Licht/Photonen	50	10Photonen	Glasfaser	[Poh84]	[Fis98]
SThM	Wärmefluss (Temperatur)	100	1mK	Thermo-element	[Wie86]	[Maj99]
STM	Tunnelstrom	0.1	0.1pA	l-Draht	[Bin82]	[Wie94]
SSRM	Strom	20	1pA	l-Cant.	[Sha94]	[deW98]

Tabelle1: Eigenschaften der verwendeten SPMs.

Die Abkürzung „1. Lit.“ steht für die erste Veröffentlichung zu dem jeweiligen Mikroskopiety und „Übers. Lit.“ verweist auf einen Übersichtsartikel. „l-Cant“ und „m-Cant“ für leitfähiger und magnetischer Cantilever. Die Werte bzgl. der minimalen Auflösung sollen einen ersten Anhaltspunkte geben. Sie hängen von vielen Faktoren wie Sondendesign, Umgebungsbedingungen, Eigenschaften der Probe und natürlich auch der Bandbreite der Messung, also der Rastergeschwindigkeit ab.