

3. Die Rasterkraftmikroskopie – eine ideale Methode für mesoskopische Untersuchungen organischer Nanostrukturen auf festen Subphasen unter Verwendung des *tapping mode*

3.1 Das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie^{3.1)}

Die Rasterkraftmikroskopie, mit der man die Topographie von molekularen Landschaften auf festen Subphasen charakterisieren kann, beruht dem Abtasten bzw. Abrastern der Probenoberfläche mit einer Silizium- oder Siliziumnitridspitze, die an einer Blattfeder, dem sogenannten Cantilever, angebracht ist (Abb. 3.1).

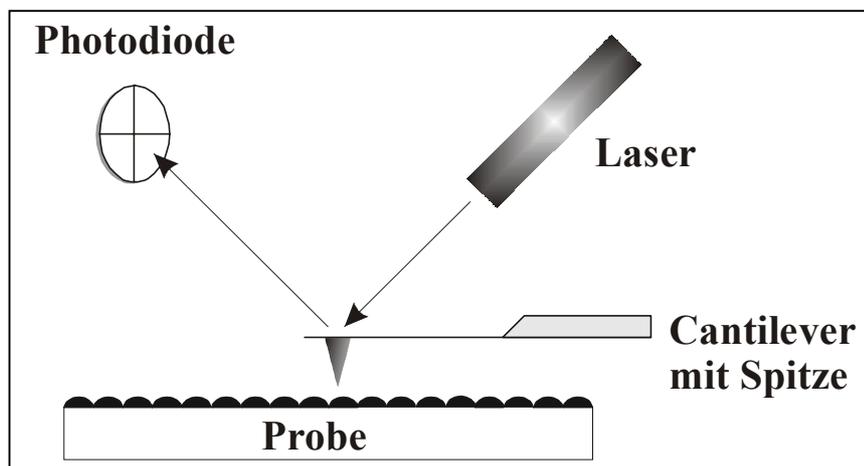


Abb. 3.1: Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskops. Die Auslenkung des Cantilevers wird über die Positionsveränderung des Laserstrahls registriert.

Ein Laserstrahl wird über der Spitze auf dem Cantilever positioniert und so justiert, dass er genau in die Mitte einer Photodiode reflektiert wird. Nun wird die Probe mit der zu untersuchenden molekularen Landschaft der Spitze angenähert und parallel zum Cantilever entlang einer vorgegebenen Fläche abgerastert. Hierbei erfahren die Atome der Spitze durch die Wechselwirkung mit den Atomen bzw. Molekülen der Probenoberfläche interatomare An- bzw. Abstoßungskräfte, die eine Auslenkung des Cantilevers zur Folge haben. Dadurch wird die Position des Laserstrahls auf der Photodiode verändert. Die Positionsänderung des Laserstrahls auf der Photodiode als Funktion der lateralen Position der Spitze über der Probe ergibt die Topographie (Höhenbild) der Probenoberfläche.

3.2 Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche

Bei der Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche werden in Abhängigkeit vom Abstand verschiedene Wechselwirkungen durchlaufen, die in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt sind. Befindet sich die Spitze ca. $10\ \mu\text{m}$ von der Probenoberfläche entfernt, so ist der Cantilever bei jeder Bewegung einer Luft-

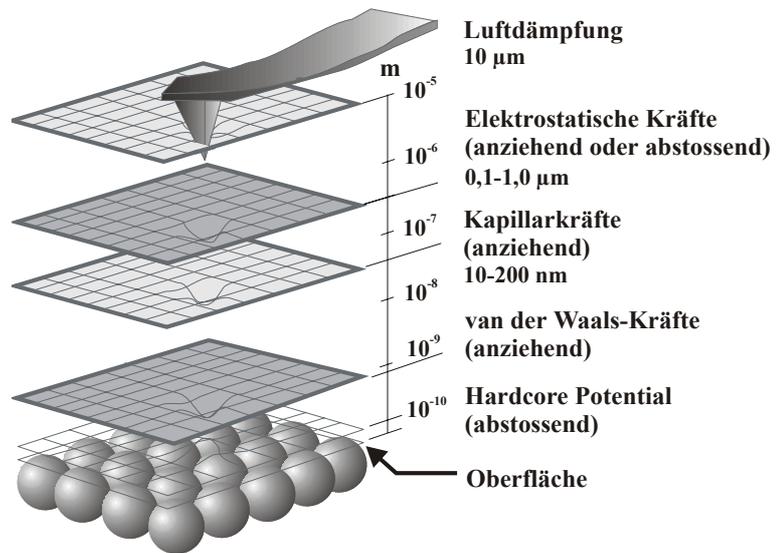


Abb. 3.2: Wechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche in Abhängigkeit vom Abstand.

dämpfung ausgesetzt, die einen Kontakt mit der Probe vortäuschen kann. Ist die Probe bzw. die Spitze elektrostatisch aufgeladen, so kann die elektrostatische Wechselwirkung mit einer Reichweite von bis zu $1\ \mu\text{m}$ erheblichen Einfluss auf die Qualität der Messung haben. Weiterhin können in einem Bereich von $10-100\ \text{nm}$ Kapillarkräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche auftreten. Auf Spitze und Probenoberfläche können bedingt durch die Luftfeuchtigkeit und/oder Probenpräparation einige Moleküllagen eines Wasserfilms kondensieren, die aufgrund der Oberflächenspannung des Wassers bestrebt sind, eine möglichst geringe Oberfläche auszubilden. Berühren sich die beiden Wasserfilme, so bildet sich ein Miniskus mit einer möglichst minimalen Oberfläche aus, was zu einer Anziehung zwischen Spitze und Probenoberfläche führt. Zur Ausschließung dieser Kapillarkräfte kann man die Probe unter Flüssigkeit, Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum vermessen.

Die für die Rasterkraftmikroskopie entscheidenden Kräfte sind die sich überlagernden van der Waals- und Hardcore-Kräfte, die im Nanometer- und Ångströmbereich wirken. Ursache der van der Waals-Wechselwirkung ist das gegenseitige Induzieren von Dipolmomenten in Atomen oder Molekülen der Spitze und der Probe. Im Abstand von einigen Ångström wird die Abstoßung dominieren, deren Ursache in der Überlagerung der Elektronen von Spitze und Probe liegt. Bei Ångström-Abständen zwischen zwei Atomen käme es zu einer Mehrfachbesetzung von Zuständen des Atoms A durch Elektronen des Atoms B und umgekehrt, was durch das Pauliprinzip ausgeschlossen wird. Stattdessen müssen höhere

Energieniveaus besetzt werden, was zu einer Erhöhung der Gesamtenergie des Systems führt und eine Abstoßung der Spitze von der Probenoberfläche zur Folge hat.

3.3 Der statische Modus (*contact mode*) und der dynamische Modus (*tapping mode*)

Das Rasterkraftmikroskop kann in zwei unterschiedlichen Modies betrieben werden:

1. Der statische Modus (*contact mode*)

Die Messwerte für den *contact mode* können auf zwei verschiedene Arten aufgenommen werden: Zum einen kann die Auslenkung des Cantilevers während der Annäherung der Spitze an die Probe bei einem bestimmten Sollwert (Setpoint) gestoppt und beim Rastern über der Probe konstant gehalten werden, indem die z-Position der Probe entsprechend nachgeregelt wird (Abb. 3.3 a).

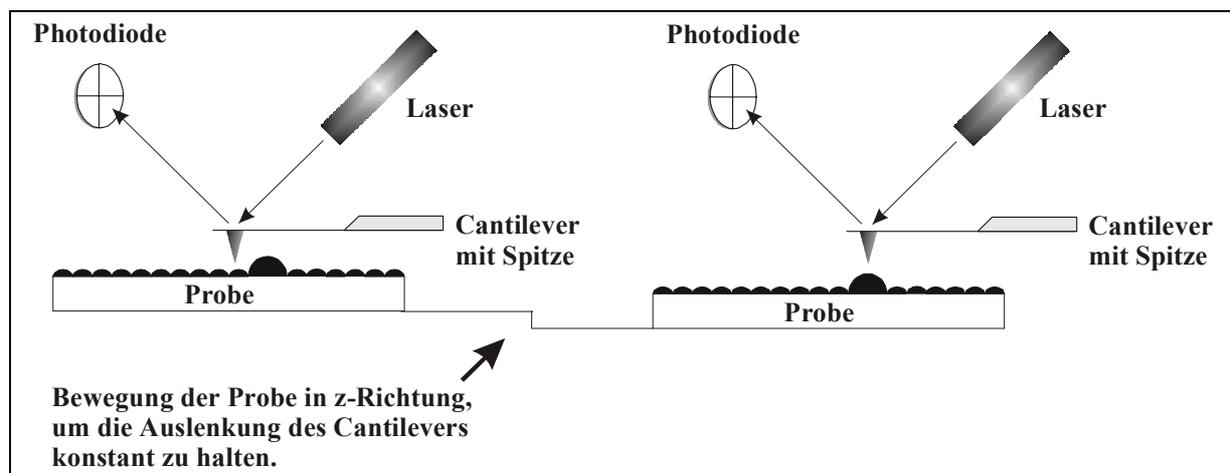


Abb. 3.3 a: Die Auslenkung des Cantilevers wird beim Rastern durch Regelung der z-Position der Probe konstant gehalten.

Das Messsignal ist dann die zur Regelung des z-Piezoes benötigte Spannung, wobei eine Spannungsänderung einer bestimmten Höhendifferenz entspricht. Das hierbei entstehende Bild wird als Höhenbild bezeichnet, welches charakteristisch ist für die Topographie der Probe.

Zum anderen kann, wie es in Abbildung 3.3 b dargestellt ist, beim Rastern der Oberfläche die z-Position der Probe konstant gehalten werden. Das Messsignal ist dann die von der Photodiode detektierte Auslenkung des Cantilevers als Funktion der lateralen Position der Spitze über der Probe.

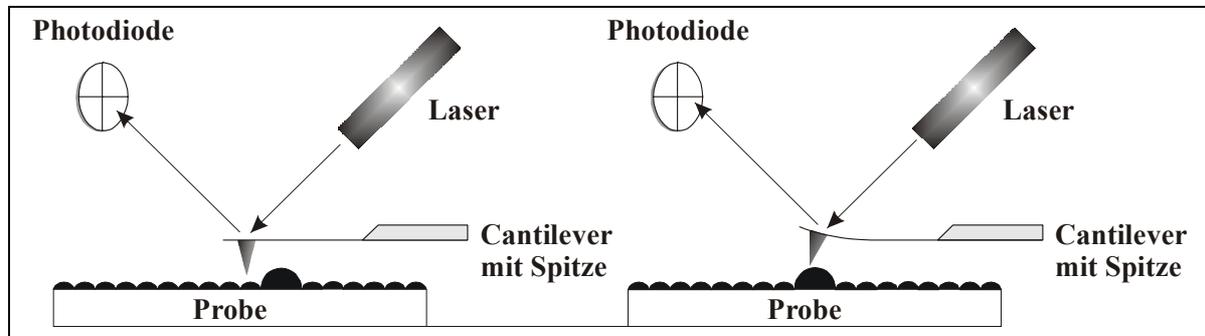


Abb. 3.3 b: Die z-Position der Probe wird konstant gehalten und die Auslenkung des Cantilevers wird mit Hilfe der Photodiode registriert.

Da im *contact mode* die Spitze in ständigem Kontakt mit der Probenoberfläche steht, kann es z.B. durch lateral auftretende Kräfte leicht zu einer Verschiebung oder Beschädigung der Moleküle auf der Probenoberfläche kommen, wobei Strukturen aus nicht kovalent gebundenen organischen Molekülen hierfür besonders anfällig sind. Aus diesem Grunde wurden alle in dieser Arbeit mit dem Rasterkraftmikroskop vermessenen Proben im *tapping mode* aufgenommen.

2. Der dynamischer Modus (*tapping mode*)

Im *tapping mode* wird der Cantilever von einem Piezooszillator nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt, wobei die Amplitude ca. 5-100 nm beträgt. Bei Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche kommt es aufgrund der einsetzenden Wechselwirkung zu einer Dämpfung der Oszillation und damit zu einer Verringerung der Schwingungsamplitude des Cantilevers. Die Änderung der Amplitude wird mit dem von der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahl und der Photodiode gemessen. Die Annäherung wird bei einer bestimmten Amplitude (Sollwert bzw. Setpoint) gestoppt und beim Rastern der Oberfläche konstant gehalten. Hierfür wird die z-Position der Probe relativ zur Spitze mit einer piezoelektrischen Scannerröhre entsprechend nachgeregelt. Das Messsignal ist also die zur Regelung benötigte z-Spannung als Funktion der lateralen Position

der Spitze über der Probe. Das im Höhenmodus aufgenommene Bild spiegelt die Oberflächentopographie wieder (Abb. 3.3 c).

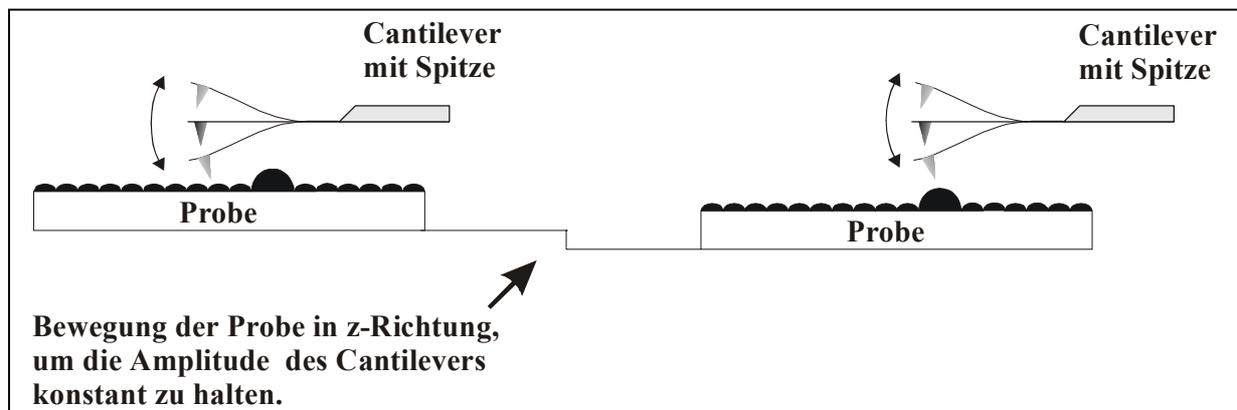


Abb. 3.3 c: Der Höhenmodus: Die Amplitude der Oszillation des Cantilevers wird beim Rastern durch Regelung der z-Position der Probe konstant gehalten.

Alle die für diese Arbeit vermessenen Proben wurden im Höhenmodus aufgenommen. Der Vorteil des *tapping mode* gegenüber dem *contact mode* liegt darin, dass die Probenoberfläche punktwise abgetastet wird und lateral wirkende Kräfte sehr klein werden. Deshalb eignet sich der *tapping mode* besonders gut für Untersuchungen an weichen Proben, wie sie im Falle dieser Arbeit vorliegen.

Weiterhin ist es auch möglich, die Messwerte im Amplitudenmodus aufzunehmen (Abb. 3.3 d). Hierfür wird die z-Position der Probe beim Rastern konstant gehalten oder nur sehr langsam mit der piezoelektrischen Scannerröhre nachgeregelt, wobei die abstandsabhängige Messgröße die Schwingungsamplitude des Cantilevers ist. Entsprechend der Probentopographie ergibt sich eine Modulation der Amplitude.

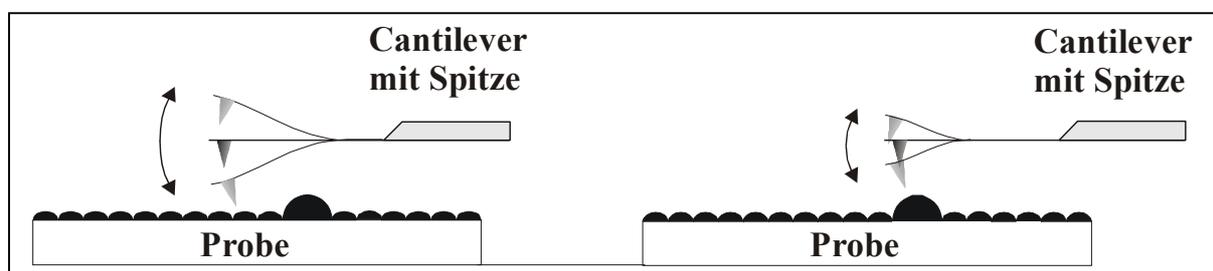


Abb. 3.3 d: Der Amplitudenmodus: Die z-Position wird beim Amplitudenmodus konstant gehalten, so dass die Amplitude des Cantilevers die abstandsabhängige Messgröße darstellt.

Das Messsignal ist die Amplitude als Funktion der lateralen Position der Spitze über der Probe. In der Praxis wird jedoch meist das Höhenbild zur Bestimmung der Oberflächentopographie aufgezeichnet, da meist der Amplitudendämpfung keine eindeutige Höhe zuzuordnen ist.

3.4 Das Phasenbild

Gleichzeitig zu dem Höhen- und Amplitudenbild kann die Phase der Oszillation des Cantilevers relativ zur Phase des Piezooszillators als Funktion der lateralen Position der Spitze über der Probe gemessen werden. Das Messsignal ist also die Phasenverschiebung als Funktion der lateralen Position der Spitze über der Probe (Phasenbild).

Diese Phasenverschiebung kann Aufschluss über die Viskosität und Elastizität der Probenoberfläche geben. So ist es möglich, zwei auf der Oberfläche aneinandergrenzende Materialien unterschiedlicher Härte im Phasenbild zu unterscheiden, obwohl sie im Höhenbild keine signifikanten Differenzen aufweisen.

3.5 Bestimmung der Breite von Nanoobjekten mit dem Rasterkraftmikroskop

Die Geometrie der Porphyrin-Türme beinhaltet vor allem Höhe und Breite. Der Fehler der Höhenmessung wird von der Rauheit der Oberfläche des Siliziumwafers bestimmt. Der Fehler bei der Bestimmung der Breite wird durch die Spitzengeometrie verursacht. Abbildung 3.5 A-C zeigt die Geometrie einer im Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscopy; SEM) hochaufgelösten Siliziumnitridspitze^{3,2)} mit einem Spitzenradius von 15 nm bzw. deren schematische Darstellung.

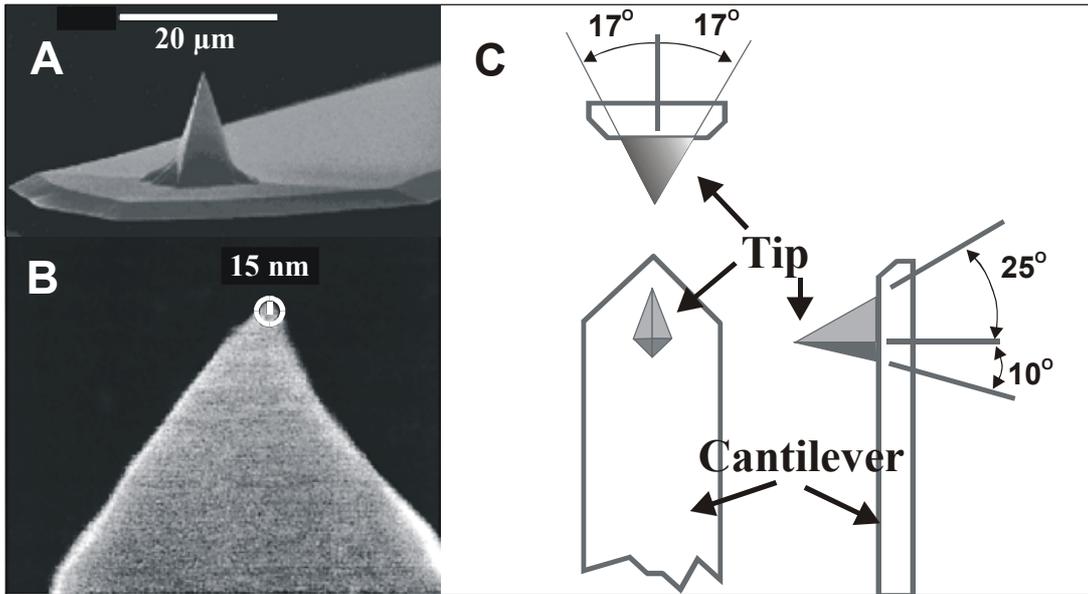


Abb. 3.5 A-C: A: SEM-Aufnahme eines Cantilevers mit Spitze. B: Hochaufgelöste SEM-Aufnahme einer Si₃N₄ Spitze. C: Schematische Darstellung eines Cantilevers mit Spitze.

Aufgrund der V-förmigen Spitzengeometrie werden Nanopartikel breiter abgebildet, als sie tatsächlich sind (Abb. 3.6). Die seitliche Flanke der Spitze tritt in Wechselwirkung mit dem Nanopartikel und erfährt eine Auslenkung in z-Richtung und lässt somit das Objekt breiter erscheinen. Mit der Formel A aus Abbildung 3.6 lässt sich die reale Breite aus der experimentell bestimmten Breite W, der experimentell ermittelten Höhe h und dem vom Hersteller angegebenen Spitzenradius R_T bestimmen^{3.3)}.

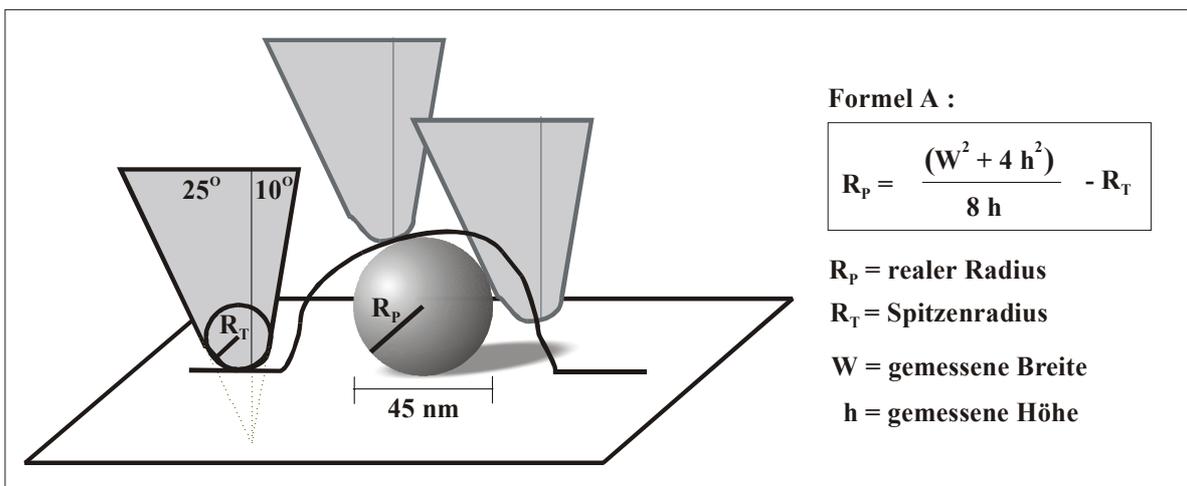


Abb. 3.6: Mit *Formel A* lässt sich unter Berücksichtigung der V-förmigen Spitzengeometrie die reale Breite von Nanopartikeln berechnen^{3.3)}.