

**Fakultät für Physik und Astronomie  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

Bachelor Arbeit in Physik  
vorgelegt von

**Toni Seiler**

geboren in Altenburg (Deutschland)

**2019**



# Untersuchungen von Oberflächenstrukturen mit optischer Rasternahfeldmikroskopie und Spektroskopie

Diese Bachelorarbeit wurde durchgeführt von Toni Seiler am  
Kirchoff-Institut für Physik in Heidelberg  
unter der Betreuung von  
Prof. Dr. Annemarie Pucci



**Study of surface structures with Scanning Near-field optical microscopy and spectroscopy:** In the thesis at hand various surface structures were investigated with a scattering-type scanning near-field optical microscope (s-SNOM). By comparison of recordings for the optical phase with the topography of the sample it was possible to determine differences in the composition of the surface of the respective samples, which were further investigated with Nano-FTIR spectra. In a sample of TAPP-Br zonecasted on silicon it was possible to identify small polluting particles and areas, in which the orientation of the material did differ compared to the rest of the sample. Furthermore a comparison between the near field spectrum and conventional far field spectra of thin TAPP-Br films on silicon and gold was made. The far field spectra of TAPP-Br on silicon were taken in situ in the UHV chamber and under different angles of incidence in an external UHV-IR spectrometer, while the far field spectrum on gold was taken in IRRAS-geometry. In the last part of the thesis the near field spectra and the surface structures of a thin film of TAPP-Br coevaporated with calcium and the thin TAPP-Br films on gold and silicon were compared.

**Untersuchungen von Oberflächenstrukturen mit optischer Rasternahfeldmikroskopie und Spektroskopie:** In der vorliegenden Arbeit wurden dünne Schichten des organischen Halbleitermaterials TAPP-Br mit unterschiedlichen Morphologien mit Hilfe eines optischen Rasternahfeld Mikroskops untersucht. Durch den Vergleich von Messungen der optischen Phase des gestreuten Lichtes mit der zugehörigen Topographie konnten hierbei Materialkontraste auf den jeweiligen Probenoberflächen identifiziert und durch die Aufnahme von Nano-FTIR Spektren genauer charakterisiert werden. Bei den Messungen an auf gezonecastetem TAPP-Br konnten Verunreinigungen und Orte an denen das Material eine von der Norm abweichende Orientierung besitzt auf kleinsten Skalen genauer untersucht werden. Des weiteren wurden Nahfeldspektren mit herkömmlichen FTIR-Spektren von dünnen TAPP-Br Filmen auf Gold und Silizium verglichen. Die Fernfeldspektren wurden hierbei für TAPP-Br auf Silizium in-situ während der Herstellung, und für verschiedene Einfallswinkel aufgenommen, für TAPP-Br auf Gold wurde eine Messung in IRRAS Geometrie durchgeführt. Zum Abschluss wurden das Nahfeldspektrum und die Oberflächenstruktur, eines dünnen Films, von mit Kalzium koverdampfem TAPP-Br mit den Nahfeldspektren des TAPP-Br auf Gold und Silizium verglichen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen und Messmethoden</b>	<b>3</b>
2.1. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie . . . . .	3
2.2. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	6
2.3. Optische Streulicht-Nahfeldmikroskopie . . . . .	7
2.3.1. Arbeitsprinzip des s-SNOM . . . . .	7
2.3.2. Nano FTIR . . . . .	9
2.3.3. Aufnahme von Weißlichtbildern . . . . .	11
2.3.4. Unterdrückung des Hintergrundes . . . . .	11
2.3.5. Pseudoheterodyne Detektion . . . . .	13
2.4. Transmissionsmessungen mit unterschiedlichen Einfallswinkeln . . . . .	15
<b>3. Experimenteller Aufbau für Herstellung der Proben und Fernfeldmessungen</b>	<b>17</b>
3.1. IRRAS-UHV-Kammer . . . . .	17
3.2. IR-Mikroskop . . . . .	19
3.3. Verwendete Laser . . . . .	19
3.3.1. Quantenkaskadenlaser . . . . .	19
3.3.2. Superkontinuums laser . . . . .	20
<b>4. Materialien und Methoden</b>	<b>21</b>
4.1. Materialien . . . . .	21
4.1.1. TAPP-Br . . . . .	21
4.1.2. Siliziumsubstrat . . . . .	22
4.1.3. Goldsubstrat . . . . .	22
4.2. Herstellung der Proben . . . . .	23
4.2.1. Zonecasting . . . . .	23
4.2.2. Präparation der Substrate . . . . .	23
<b>5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>25</b>
5.1. Einfluss unterschiedlicher Einstellungen auf die pseudoheterodyne Aufnahme . . . . .	25
5.1.1. Messungen am Testgitter . . . . .	25
5.2. Untersuchung von auf Silizium gezonocastetem TAPP-Br . . . . .	30
5.2.1. Nano FTIR Spektrum von TAPP Br auf Silizium . . . . .	31
5.2.2. Messungen im Pseudoheterodynemodus . . . . .	35
5.2.3. Untersuchung eines sehr hohen Fleckes . . . . .	37

## *Inhaltsverzeichnis*

5.2.4. Untersuchung von Verunreinigungen . . . . .	40
5.3. Vergleich verschiedener Nah- und Fernfeldspektren von TAPP-Br . . . . .	42
5.3.1. Spektren von TAPP-Br auf Silizium . . . . .	42
5.3.2. Spektren von TAPP-Br auf Gold . . . . .	47
5.4. Spektren und Oberflächenstruktur dünner TAPP-Br Filme. . . . .	49
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>53</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>55</b>
A.1. Testgitter TGQ1 . . . . .	55
A.2. Weitere Pseudo Heterodyne Aufnahmen der optischen Phase . . . . .	56
A.3. Zusammenfügen zweier Spektren . . . . .	57



# 1. Einleitung

Seit jeher war die Untersuchung immer kleinerer Strukturen für das genaue Verstehen des Aufbaus und der Eigenschaften von Festkörpern unerlässlich. Eine Möglichkeit hierfür stellt die Lichtmikroskopie dar, welche den Grundstein für immer genauere Untersuchungen in Biologie, Medizin oder Materialwissenschaften legte [1, 2]. Hierbei wird allerdings das laterale Auflösungsvermögen durch, die Beugung der sich ausbreitenden Welle limitiert, sodass Objekte deren Abstand geringer ist, als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes geteilt durch Einfallswinkel und Brechungsindex des Mediums, sich nicht mehr unterscheiden lassen [3]. Die Auflösungsgrenze von sichtbarem Licht befindet sich daher zwischen 200 nm und 400 nm.

Die Entwicklung neuer Methoden ermöglicht es noch kleinere Strukturen aufzulösen. Beispiele hierfür sind die Aufnahme mit Strahlung geringerer Wellenlänge, wie UV oder Röntgenstrahlung, oder die Rasterelektronenmikroskopie, bei der Elektronen zur Bildgebung verwendet werden. Diese Techniken erlauben eine Auflösung bis hin zu einzelnen Atomen. Die hochenergetischen Photonen und Elektronen zerstören jedoch oft organische Proben. Eine zerstörungsfreie Technik die trotzdem eine Auflösung im Nanometerbereich liefert ist die Rastersondenmikroskopie (engl.: scanning Probe Microscopy). Die am häufigsten verwendete Art bildet hierbei die Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy, AFM), bei der durch Vermessung der Auswirkungen von auf atomarer Ebene wirkenden Kräfte die Topographie der Probe vermessen wird. Infrarotmikroskopie und Infrarotspektroskopie sind weitere wichtige Methoden zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung verschiedener Materialien [4], da vor allem im IR-Bereich die Anregungsenergien vieler charakteristischer Molekülschwingungen liegen. Durch die große Wellenlänge von IR-Strahlung limitiert das Beugungslimit die laterale Auflösung jedoch auf mehrere Mikrometer.

Eine weit fortgeschrittene Technik der optischen Mikroskopie, die dieses Problem umgeht ist die optische Streulicht Nahfeld Mikroskopie (s-SNOM). Hierfür wird ein Laser auf eine AFM-Spitze fokussiert, welche als Antenne fungiert, die die Strahlung an ihrem Ende konzentriert [5, 6]. In unmittelbarer Nähe zur Probe findet zwischen Spitze und Probe eine Nahfeldwechselwirkung statt. Dies führt dazu, dass das von der Spitze zu-

## 1. Einleitung

rückgestreute Licht in Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der untersuchten Probe modifiziert wird. Die effektive Fläche des verstärkten elektrischen Feldes befindet sich in Größenordnungen des Krümmungsradius der Spitze, wodurch es möglich wird sowohl optische als auch topographische Informationen der Probe auf der Nanometerskala zu erhalten. Ein großer Vorteil ist hierbei, dass diese Methode zerstörungsfrei ist, wodurch sie sehr gut für die Identifikation von organischen Substanzen verwendet werden kann [7, 8, 9]. Anwendungsgebiete sind beispielsweise Untersuchungen an organischen Halbleitern [10, 11], Solarzellen oder Mineralien.

Diese Arbeit besteht aus 6 Kapiteln, in Kapitel 2 wird auf theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden die in der Arbeit verwendet wurden eingegangen. Da für das Verständnis der Rasternahfeldmikroskopie der Aufbau des Mikrokops wichtig ist wird dieser ebenfalls in Kapitel 2 vorgestellt. Danach werden in Kapitel 3 weitere verwendete Experimentieraufbauten für die Messungen im Fernfeld, und die genutzten Laser vorgestellt. Die verwendeten Materialien und Herstellungsmethoden der untersuchten Proben werden in Kapitel 4 beschrieben. Anschließend werden in Kapitel 5 die in der Arbeit die Ergebnisse der Messungen vorgestellt. Kapitel 6 bildet eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.

## 2. Grundlagen und Messmethoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der experimentellen Methoden, die in der Bachelorarbeit verwendet wurden näher vorgestellt. Das Kapitel orientiert sich an früheren Arbeiten die in der Arbeitsgruppe durchgeführt wurden [12, 13], Arbeiten zum Themengebiet der optischen Streulicht Nahfeldmikroskopie [10, 14, 15] und gängigen Lehrbüchern der Festkörperphysik [16, 17].

### 2.1. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

Die Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (kurz FTIR-Spektroskopie) ist eine wichtige Methode zur Aufnahme von Spektren im Infraroten Bereich. Hierbei erhält man das Spektrum aus der Fourier Transformation des aufgenommenen Interferogramms. Das wichtigste Element des FTIR Spektrometers ist ein Michelson Interferometer.

In Abbildung 2.1 ist der Aufbau eines FTIR Spektrometers dargestellt. Von einem thermischen Siliziumcarbidstrahler wird breitbandige Strahlung im infraroten Bereich ausgesandt. Diese wird mit Hilfe eines Parabolspiegels auf den Strahlteiler fokussiert. Dieser teilt den ankommenden Strahl in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität, da eine Hälfte des Lichtes transmittiert wird und die andere Hälfte reflektiert wird. Ein Strahl wird hierdurch auf einen ortsfesten Spiegel gelenkt, während der andere auf einen sich bewegenden Spiegel trifft. Aus dem Unterschied der Weglänge den beide Strahlen zurücklegen entsteht zwischen den beiden Strahlen ein Gangunterschied  $\Delta x$ . In Abhängigkeit von  $\Delta x$ , wird durch Interferenz die am Detektor gemessene Intensität konstruktiv verstärkt bzw. destruktiv verringert. Wenn sich der bewegliche Spiegel in seiner Ausgangsposition befindet, wird kein Gangunterschied erzeugt und alle Frequenzen der Lichtquelle interferieren konstruktiv. Diese Position wird als Zero Path Difference (ZPD) oder Weißlichtposition bezeichnet.

Die Proben können sowohl in Transmission als auch in Reflektion vermessen werden. Nachdem das Licht die Probe durchquert hat wird es durch einen Parabolspiegel auf den Detektor gelenkt. Aus der Messung der Intensität die am Detektor ankommt erhält

## 2. Grundlagen und Messmethoden

man ein Interferogramm, in welchem die Intensität in Abhängigkeit der Position des Referenzspiegels gezeigt wird. Um hieraus ein Spektrum der Intensität in Abhängigkeit der Frequenz bzw. Wellenzahl zu erhalten wird die Fouriertransformation verwendet.

Betrachtet man vereinfachend eine monochromatische Lichtquelle und nimmt an, dass beide Teilstrahlen die gleiche Intensität haben so ergibt sich für das elektrische Feld am Detektor:

$$E_D(\Delta x, t, \tilde{\nu}) = E(\tilde{\nu})e^{i(2\pi\tilde{\nu}x - \omega t)}(1 + e^{-i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)}) \quad (2.1)$$

Die Intensität ergibt sich als Betragsquadrat des elektrischen Feldes:

$$I_D(\Delta x, t, \tilde{\nu}) = |E_D(\Delta x, t, \tilde{\nu})|^2 = E(\tilde{\nu})^2(1 + e^{i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)})(1 + e^{-i(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)}) \quad (2.2)$$

$$= I(\nu)(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)) \quad (2.3)$$

In diesem Fall entspricht die Intensitätsverteilung einer einfachen Sinusfunktion. Da im Aufbau jedoch keine monochromatische Lichtquelle verwendet wird müssen nun alle Intensitäten über das gesamte Spektrum integriert werden:

$$I_D(\Delta x) = \int_0^\infty I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x))d\tilde{\nu} \quad (2.4)$$

$$= \text{const.} + \int_0^\infty I(\tilde{\nu})\cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)d\tilde{\nu} \quad (2.5)$$

Durch Vernachlässigung des konstanten Terms und anwenden einer inversen Fouriertransformation erhält man für das Spektrum:

$$I(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty I_D(\Delta x)\cos(2\pi\tilde{\nu}\Delta x)d\Delta x \quad (2.6)$$

Aus dieser Formel sieht man, dass man das gewollte FTIR Spektrum der Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl aus der Messung des Gangunterschiedes des Spiegels und der vom Gangunterschied abhängigen Intensität erhalten kann. Viele Einflüsse, wie Strahlungscharakteristik der Quelle, Detektoreigenschaften, die Restgaszusammensetzung im Strahlengang, und das verwendete Referenzsubstrat können das gemessene Spektrum in unerwünschter Weise verändern. Um diese Veränderungen zu minimieren wird für jede Messung ein Referenzspektrum auf bloßem Substrat aufgenommen, durch das das Probenspektrum geteilt wird. Das erhaltene Relativspektrum enthält die für das zu untersuchende Material relevante Information mit wenig Störung.

2.1. Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie

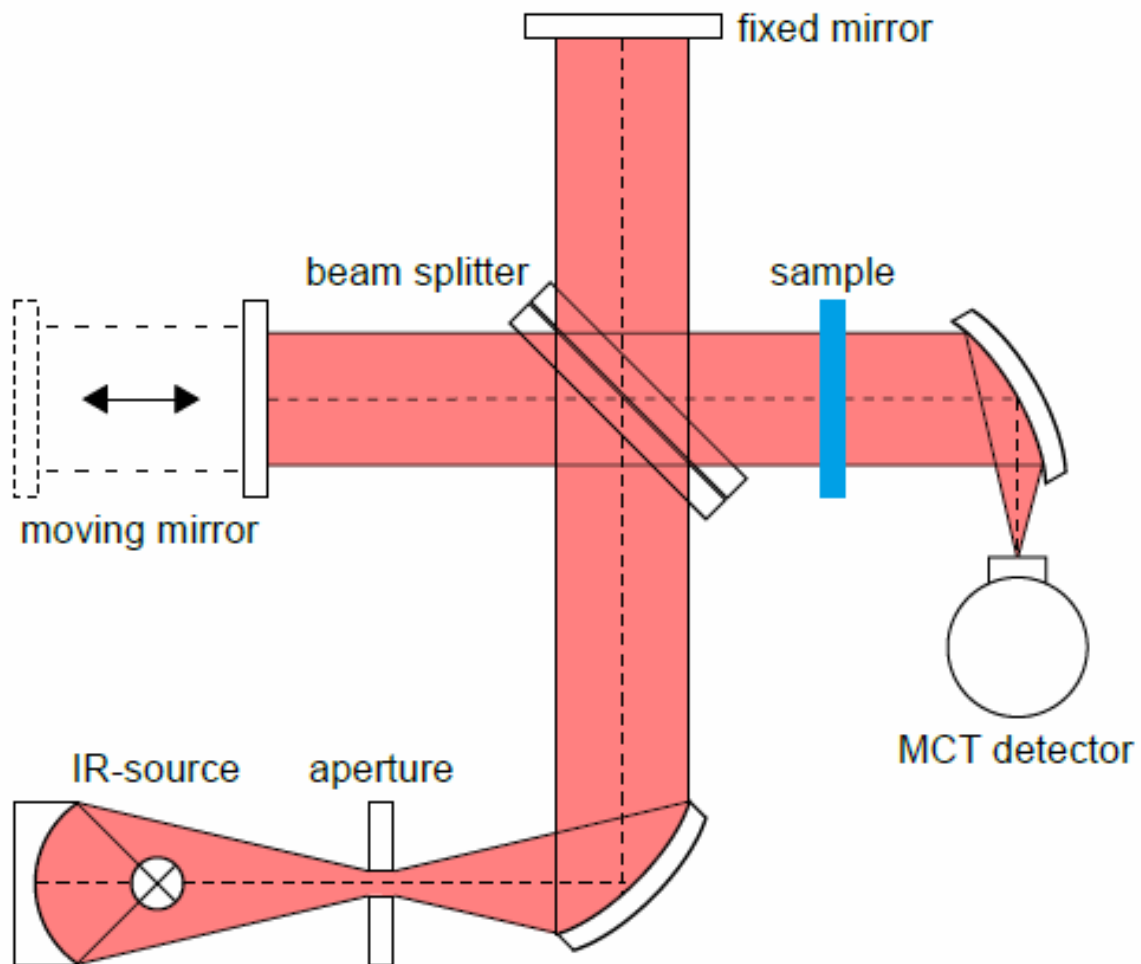


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines FTIR-Spektrometers. Entnommen aus [12]

## 2.2. Rasterkraftmikroskopie

Die Struktur der Oberfläche von Proben wurde mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy) untersucht. Das Messprinzip ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Eine Messspitze wird mit einem Cantilever sehr nah an die Probenoberfläche herangebracht. Für geringe Abstände im Nanometer-Bereich kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probenoberfläche. Diese beruht auf der Van der Waals Kraft, welche durch fluktuierende Ladungsverteilungen der Atome hervorgerufen wird und anziehend wirkt. Nähert man die Spitze weiter an die Oberfläche an, so kommt es durch überlappen der Wellenfunktionen der Atome dazu, dass durch das Pauli Prinzip Elektronen dazu gezwungen werden in höhere Energiezustände überzugehen. Dies führt zu einer abstoßend wirkenden Kraft. Durch die auf den Cantilever einwirkenden Kräfte bewegt sich dieser während die Probe abgerastert wird. Die Bewegung wird mit Hilfe eines Lasers, der von der Rückseite des Cantilevers auf eine Photodiode gelenkt wird aufgenommen.

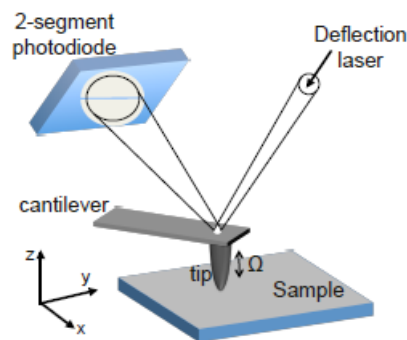


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung eines typischen AFM-Aufbaus, entnommen aus [14].

Das Rasterkraftmikroskop kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Für die Aufnahmen in dieser Arbeit wurde nur der Tapping Modus verwendet. In diesem oszilliert die AFM-Spitze in z-Richtung mit einer Frequenz nahe ihrer Resonanzfrequenz mit einer Amplitude im Nanometerbereich. Ein Feedbacksystem hält hierbei den Abstand der Spitze von der Probe konstant. Durch die auf die Spitze einwirkenden Kräfte kommt es zu einer Änderung der Resonanzfrequenz der Spitze, und somit ebenfalls zu einer Änderung der Amplitude. Im Feedbacksystem wird ein konstanter Wert der Amplitude eingestellt, und aus den Änderungen die durchgeführt werden müssen kann man Rückschlüsse auf die wirkenden Kräfte, und folglich auch die Topographie der Probe ziehen.

## 2.3. Optische Streulicht-Nahfeldmikroskopie

In dieser Arbeit wurde der Großteil der vorgestellten Messungen mit einem neaSNOM Streulicht-Nahfeld Mikroskop der Firma Neaspec durchgeführt. Im Folgenden Abschnitt werden Wirkungsweise und Aufbau dieses Messinstruments näher erläutert.

### 2.3.1. Arbeitsprinzip des s-SNOM

Während die klassische Lichtmikroskopie durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes limitiert ist, wird in der optischen Streulicht Nahfeldmikroskopie die Messung durch den Krümmungsradius der verwendeten AFM-Spitze limitiert [18]. Das s-SNOM stellt eine Kombination aus den beiden in den vorigen Kapiteln vorgestellten Techniken dar. Die Streusonde ist hierbei eine AFM Spitze, die mit einem Laser im mittelinfraroten Wellenlängenbereich bestrahlt wird, und das zurückgestreute Licht wird mit einem FTIR-Spektrometer vermessen. Mit dem Nahfeldmikroskop werden Informationen aus der Nahfeldwechselwirkung zwischen der AFM-Spitze und der Probe die untersucht werden soll gewonnen.

#### Fokussieren des IR-Lichts im Nanometerbereich

Durch die Annäherung mit der AFM-Spitze auf sehr geringe Abstände zur Probe ( $\ll \lambda$ ) weist das elektromagnetische Feld, Komponenten von evaneszenten Feldern, sogenannten Nahfeldern auf, die optische Informationen zur Probe enthalten. Da die Nahfeldamplitude mit zunehmendem Abstand sehr schnell abklingt, ist es nicht möglich sie mit Fernfeldabbildungen zu messen. Der Unterschied zwischen einer evaneszenten (abklingenden) und einer sich ausbreitenden Welle ist hierbei rein Formal. Durch Störung der Feldverteilung in der Nähe der Oberfläche können zum Beispiel mit einer scharf definierten AFM-Spitze die evaneszenten Felder in propagierende Wellen umgewandelt werden, aus denen man Informationen über das Nahfeld und die optischen Eigenschaften gewinnen kann [19]. Hierfür wird durch einen Parabolspiegel das Licht auf einen Detektor fokussiert.

Die metallische AFM-Spitze, die sich am Ende eines Cantilevers befindet wird im s-SNOM mit einem Laser fokussiert. Die metallische Beschichtung in Kombination mit dem sehr geringen Radius lässt die Spitze hierbei als optische Antenne fungieren [20], weswegen sich das eintreffende elektrische Feld vor allem an der Spitze konzentriert. Aufgrund des sogenannten *lightning rod* Effekts [18, 21] und durch das Auftreten von Oberflächen Plasmon-Polaritonen entsteht am Spitzenende sehr starke locale elektrische

## 2. Grundlagen und Messmethoden

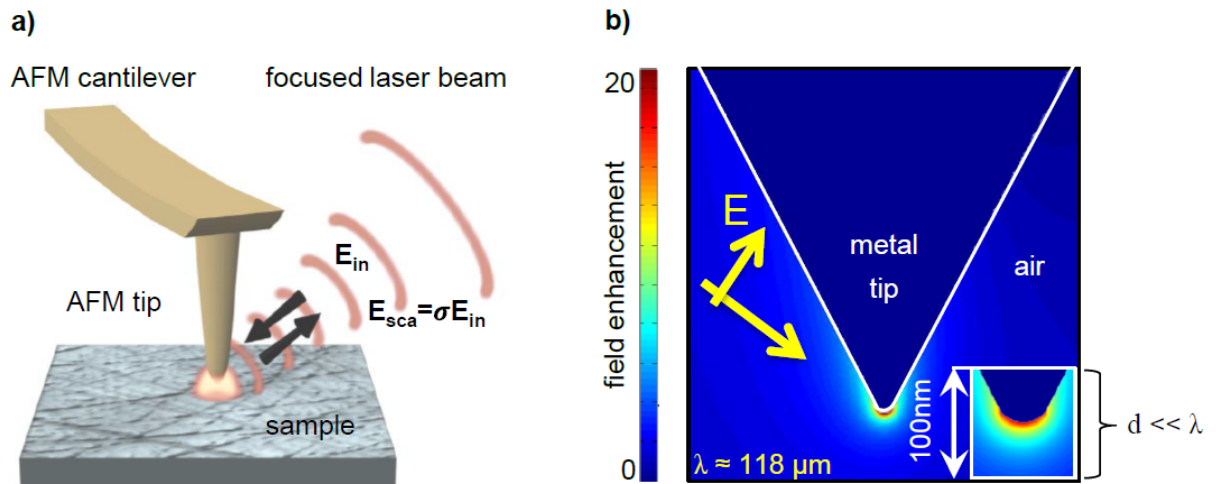


Abbildung 2.3.: a) Eine AFM-Spitze auf einem Cantilever wird durch einen Laser beleuchtet. b) Simulation der elektrischen Feldverteilung eines Metallkegels, welcher von Licht mit  $\lambda \approx 118 \mu\text{m}$  beleuchtet wird. Abbildung übernommen aus [14]

Felder. In Abbildung 2.3b) wurde eine scharf definiert AFM-Spitze simuliert, die mit Licht der Wellenlänge  $\lambda \approx 118 \mu\text{m}$  beleuchtet wurde. Die Farbskala zeigt die Verstärkung des elektrischen Feldes, welche am stärksten in der Nähe der Metallspitze ist. Man kann im vergrößerten Ausschnitt des Bildes außerdem sehen, dass die Verstärkung auf einer Skala exponentiell abnimmt, die sehr viel kleiner ist als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes.

Durch die Annäherung der Spitze wird aufgrund der Nahfeldwechselwirkung das zurückgestreute Licht verändert. Das Licht wird mit dem Parabolspiegel gesammelt, welcher auch für die Fokussierung auf die Spitze verwendet wurde und dann mit einem Detektor aufgenommen, wodurch man hochaufgelöste optische Bilder der Probe im Nanobereich erhält. Die Nahfeldwechselwirkung kann durch den komplexwertigen Streukoeffizient  $\sigma_{sca} = s \cdot e^{i\phi}$  beschrieben werden, wobei  $s$  die Amplitude und  $\phi$  die Phase ist. Dieser setzt das einfallende Feld  $E_{in}$  und das gestreute Feld  $E_{sca}$  in ein Verhältnis:

$$E_{sca} = E_{in} \cdot \sigma_{sca} \quad (2.7)$$

Die Nahfeldwechselwirkung wird mit verschiedenen Modellen beschrieben. So wird für qualitative Aussagen über die Nahfeldwechselwirkung das Point-Dipole Modell verwendet. Hierbei wird das Ende der AFM Spitze als Kugel angenommen, in deren Zentrum



sich ein Punktdipol befindet. Das gestreute Licht wird dann durch die Nahfeldkopplung vom Punktdipol in der Spitze zum von diesem erzeugten Spiegeldipol bestimmt. Ein anderes Modell ist das Finite-Dipole Modell, in dem die Spitze als Rotationsellipsoid angenommen wird.

### 2.3.2. Nano FTIR

Die Fourier-Transformations-Infrarot nano-Spektroskopie (kurz nano-FTIR) kombiniert die Technik der FTIR-Spektroskopie (Kapitel 2.1) mit der Technik der Streulicht Nahfeld Mikroskopie (Kapitel 2.3.1) miteinander. Hierdurch wird es ermöglicht ein IR-Spektrum mit Auflösung im Nanometerbereich an einer festgelegten Position der Probe aufzunehmen. Den hierfür verwendeten Aufbau kann man in Abbildung 2.4 sehen.

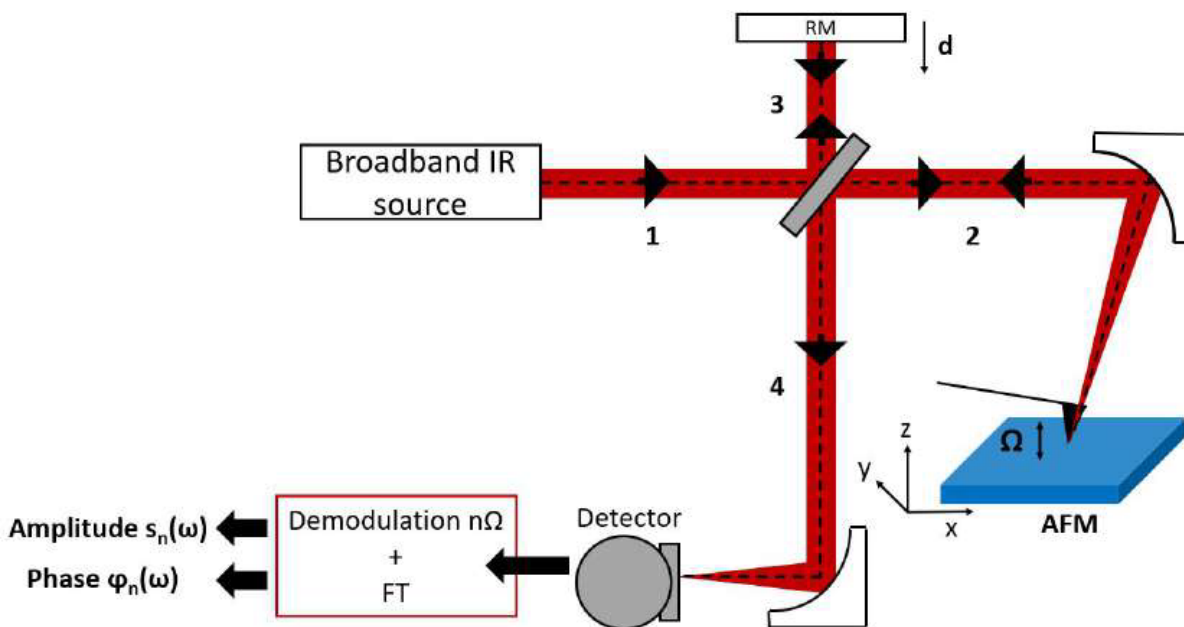


Abbildung 2.4.: Aufbau zur Aufnahme von Nano-FTIR Spektren und Weißlichtbildern. Aus [22] übernommen.

Hierbei wird ein breitbandiger Superkontinuums laser (siehe Abschnitt 3.3.2) verwendet, welcher kohärentes Licht aussendet. Der Strahl wird auf einen Strahlteiler geleitet und ein Teil wird mittels eines Parabolspiegels auf die oszillierende AFM-Spitze fokussiert, wodurch am Spitzenende ein verstärktes Nahfeld erzeugt wird. Das zurückgestreute Licht wird über den Parabolspiegel zurück zum Strahlteiler geschickt und interferiert mit dem anderen Teilstrahl, welcher auf einen Referenzspiegel geschickt wurde. Das Licht beider Teilstrahlen wird hierauf mit einem Parabolspiegel auf den Detektor fokussiert und

## 2. Grundlagen und Messmethoden

mit einem Lock-in-Verstärker auf höhere Ordnungen der Oszillationsfrequenz demoduliert. Durch Verfahren diese zweiten Spiegels erhält man ein Interferogramm  $I_{D,n}(\Delta x)$ , welches hierbei auch von der Demodulationsordnung abhängt. Durch Fouriertransformation des Interferogramms erhält man das Einkanalspektrum der Probe. Hierbei ist wichtig zu bemerken, dass das aufgenommene nano-FTIR Spektrum aufgrund der asymmetrisch interferometrischen Detektion keine multiplikative Hintergrundstrahlung aufweist [14]. Auf diese Störung wird in Kapitel 2.3.4 näher eingegangen. Herkömmliche Techniken zur Aufnahme von IR-Spektren nutzen nur elektromagnetische Wellen, die aus dem Fernfeld resultieren. Aufgrund des geringen Abstands zwischen Spitze und Probe spielt in diesem Aufbau aber auch die Nahfeldwechselwirkung eine große Rolle. Da die Probe in einem der Arme montiert ist, ist es außerdem möglich Informationen über Nahfeldphase  $\phi_{nf,n}$  und Nahfeldamplitude  $s_{nf,n}$  zu erhalten, wohingegen man mit den Methoden im Fernfeld nur Informationen über die Amplitude erhält.

Auch für die Messung mit diesem Aufbau muss man Referenzspektren aufnehmen, dies hauptsächlich auf Gold oder Silizium durchgeführt. Als normiertes Spektrum erhält man:

$$\eta_n(\nu) = \frac{I_{D,n}(\nu)}{I_{D,n}^{ref}(\nu)} \propto \frac{E_{nf,n}(\nu)}{E_{nf,n}^{ref}(\nu)} \propto \frac{\sigma_{nf,n}(\nu)}{\sigma_{nf,n}^{ref}(\nu)} \quad (2.8)$$

Hieraus ergibt sich für die normierte Nahfeldamplitude  $s_n$  und die normierte Nahfeldphase  $\phi_n$ :

$$s_n(\nu) = \frac{s_{nf,n}(\nu)}{s_{nf,n}^{ref}(\nu)} \quad (2.9)$$

$$\phi_n(\nu) = \phi_{nf,n} + \phi_{nf,n}^{ref} \quad (2.10)$$

Innerhalb des gemessenen nano-FTIR Phasenspektrum erscheinen, ähnlich zu Fernfeldmessungen die Peaks an Positionen der Absorptionsbanden des untersuchten Probenmaterials. Dies liegt daran, dass durch die Absorption des Lichtes bei der Resonanzfrequenz der Molekülschwingung eine Verzögerung der Phase auftritt. Desweiteren wurde gezeigt, dass das nano-FTIR Phasenspektrum mit dem Absorptionsvermögen der Probe in Relation steht [23, 24]. Das Amplitudenspektrum in der Umgebung einer solchen Absorptionsresonanz erscheint stark dispersiv.

### 2.3.3. Aufnahme von Weißlichtbildern

Der Aufbau zur Aufnahme von nano FTIR-Spektren wird ebenfalls für die Aufnahme von Weißlichtbildern der Probe verwendet. Hierfür wird der Referenzspiegel vor der Messung auf die Weißlichtposition gefahren, in der alle Wellenlängen konstruktiv interferieren und beide Interferometerarme die gleiche Länge haben. Zur Aufnahme des Bildes rastert die AFM-Spitze die Oberfläche der Probe ab, während simultan die Werte der optischen Amplitude aufgenommen werden, wodurch man am Ende der Messung eine Karte mit dem Höhenprofil der untersuchten Stelle und die zugehörigen Werte der optischen Amplitude. Die optische Phase kann allerdings nicht gemessen werden, da die Position des Referenzspiegels sich nicht verändert. Ein Problem in diesem Messmodus ist, dass in einigen Fällen ein Kontrast der Topographie mit dem Kontrast der optischen Amplitude in Korrelation steht, was den Informationsgehalt eines auf diese Art aufgenommenen Bildes reduziert. Der Grund hierfür ist, dass das gestreute Licht, welches nur aus der Nahfeldwechselwirkung zwischen Spitze und Probenoberfläche kommt, stark vom Abstand abhängt. Wodurch es schwer ist den Einfluss der Topographie vom wirklichen optischen Kontrast zu unterscheiden.

### 2.3.4. Unterdrückung des Hintergrundes

Neben dem Nahfeld Signal, das man aus dem im Nahfeld zwischen Probe und Spitze gestreuten Licht erhält, entsteht auch sehr viel Hintergrundsignal, welches man nicht messen möchte. Dieses entsteht zum Beispiel durch Streuung am Spitzenstiel, der Probenoberfläche selbst oder dem Cantilever, da die fokussierte Fläche in der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Strahlung liegt ( $\lambda = 2 - 20$  nm). Das gesamte gestreute Feld lässt sich schreiben als:

$$E_{sca} = E_{nf} + E_{bg} \quad (2.11)$$

Die am Detektor ankommende Intensität ergibt sich dann als:

$$I_D \propto I_{sca} = |E_{sca}|^2 = (E_{nf} + E_{bg})(E_{nf} + E_{bg})^* \quad (2.12)$$

Um hieraus das gewünschte Nahfeldsignal zu erhalten wird der Abstand zwischen Spitze und Probe im Tapping Modus harmonisch mit einer Frequenz  $\Omega$  moduliert. Das gestreute

## 2. Grundlagen und Messmethoden

Feld  $E_{sca}$  wird ebenfalls moduliert und lässt in einer Fourier Reihe entwickeln:

$$\frac{E_{sca}}{E_{in}} = \sigma_{sca} = \sigma_{nf} + \sigma_{bg} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} [\sigma_{nf,n} + \sigma_{bg,n}] e^{in\Omega t} \quad (2.13)$$

Hierbei bezeichnen  $\sigma_{nf,n}$ ,  $\sigma_{bg,n}$  die Fourierkoeffizienten n-ter Ordnung von  $\sigma_{nf}$ ,  $\sigma_{bg}$ .

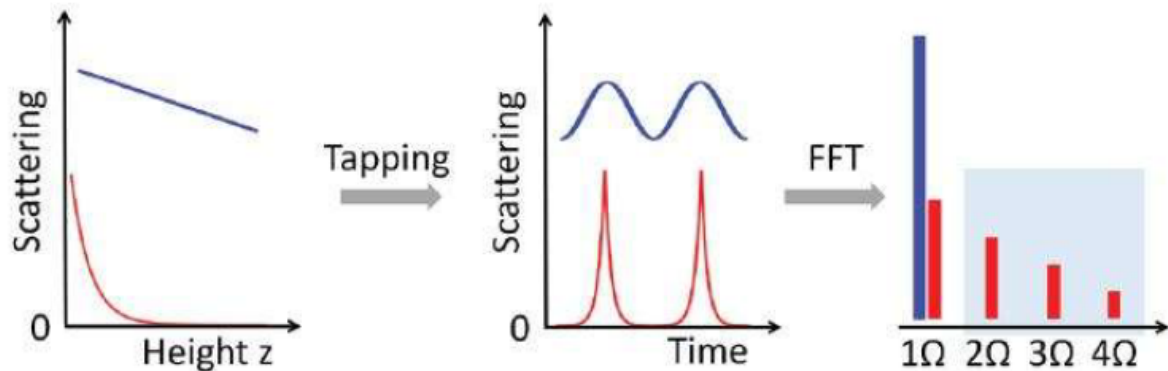


Abbildung 2.5.: Unterdrückung der Hintergrundstreuung in höheren Demodulationsordnungen durch Verwendung der Fourier-Transformation. Entnommen aus [25].

Zur Unterdrückung des Hintergrunds werden das Nahfeld Signal und das Hintergrund Signal in verschiedener Weise moduliert. Die Nahfeldstreuung nimmt exponentiell mit zunehmendem Abstand zwischen Spitze und Probe ab, während die Abhängigkeit der Hintergrundstreuung als linear zum Abstand angenommen wird, da die Amplitude mit der die Spitze oszilliert um Größenordnungen kleiner ist als die verwendete Wellenlänge. Dies kann man im ersten Teil von Abbildung 2.5 dargestellt sehen. Durch die Oszillation der Spitze resultieren verschiedene Signalformen die man im mittleren Teil der Abbildung sehen kann. Zuletzt wird durch die Entwicklung in der Fourierreihe n-ter Ordnung mit Frequenz  $\Omega$  ersichtlich, dass sich das Hintergrundsignal hauptsächlich aus der Frequenz der Spitzenoszillation  $\Omega$  ergibt. Im Nahfeldsignal ergibt sich aufgrund der exponentiellen Natur eine Modulation bis in höhere Ordnungen. Somit kann die Hintergrundstreuung für Ordnungen  $n \geq 2$  verglichen mit der Nahfeldstreuung vernachlässigt werden. Könnte man das elektrische Feld des gestreuten Lichts direkt messen, so würde eine Demodulation am Detektor durch einen Lock-in-Verstärker das Nahfeldsignal herausfiltern können. Für Strahlung mit hoher Frequenz ist es jedoch aufgrund der starken Oszillation nur möglich Mittelwerte der Amplitude, und damit die Intensität, nicht aber

die Phase der eintreffenden Welle zu messen. Einsetzen von (2.13) in (2.12) ergibt:

$$I_D \propto |E_{sca}|^2 \propto \sigma_{bg,0} \sigma_{nf,n}^* + \sigma_{bg,0}^* \sigma_{nf,n} \quad (2.14)$$

In dieser Gleichung zeigt sich, dass in der Intensität trotz der Demodulation noch Anteile der Hintergrundstreuung enthalten sind. Diese Anteile werden als multiplikativer Hintergrund bezeichnet [26].

### 2.3.5. Pseudoheterodyne Detektion

Zuletzt wird in diesem Teil auf eine weitere Methode eingegangen die in dieser Arbeit häufig verwendet wird. Für die pseudoheterodyne Detektion (PsHet) wird das Signal zweifach moduliert, indem wie zuvor die AFM-Spitze mit der Frequenz  $\Omega$  oszilliert, und eine zusätzliche Oszillation des Referenzspiegels mit einer Frequenz  $M \ll \Omega$  erfolgt. Dies ermöglicht es die Störungen durch den multiplikativen Hintergrund zu beseitigen, und eine Aufnahme der optischen Nahfeldamplitude  $s_{nf,n}$  und der optischen Nahfeldphase  $\phi_{nf,n}$  durchzuführen. In Abbildung 2.6 ist der dafür verwendete Aufbau dargestellt.

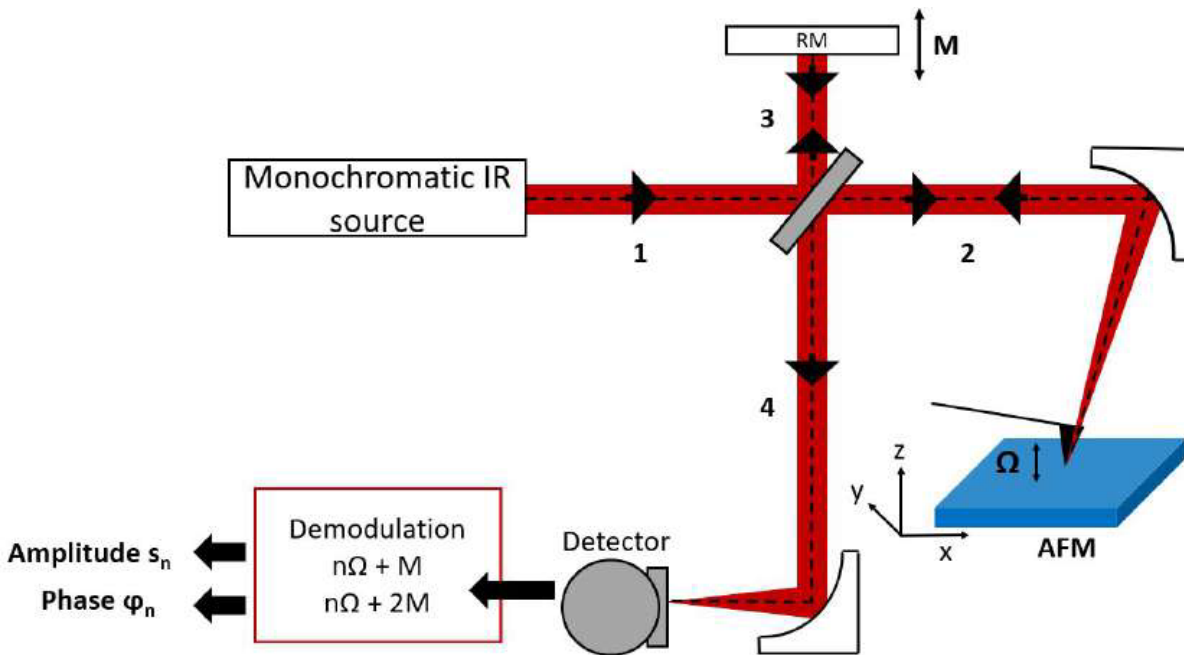


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Aufnahme zur pseudoheterodynen Detektion. Aus [22] übernommen.

Dieser ist sehr ähnlich zum Aufbau der für die Aufnahme des Nano-FTIR Spektrums verwendet wird (Abbildung 2.4). Der Interferometeraufbau ist der selbe allerdings wird

## 2. Grundlagen und Messmethoden

statt eines breitbandigen Lasers ein monochromatischer Laser verwendet. Durch Abtasten der Spitze über die Probenoberfläche wird nun wie im Weißlichtmodus ein zweidimensionales Bild von Topographie, optischer Amplitude und optischer Phase in Abhängigkeit der Spitzenposition erstellt. Da die Spitze mit der Frequenz  $\Omega$  oszilliert wird das Licht am Detektor mit der Phase  $n\Omega$  moduliert. Die Oszillation des Referenzspiegels erzeugt eine Phasenmodulation des Referenzarmstrahls. Wenn beide Strahlen interferieren, dann erscheinen Seitenbänder  $f_{n,m} = n\Omega \pm mM$  (rote Balken in Abbildung 2.7) neben den ursprünglichen harmonischen Modulationen. Für  $m = 1$  und  $m = 2$  kann nun frei von Hintergrundstreuung die Nahfeldamplitude und die Nahfeldphase berechnet werden wie in [26]:

$$s_{nf,n} = 2.16k\sqrt{I_{n,1}^2 + I_{n,2}^2} \quad (2.15)$$

$$\phi_{nf,n} = \arctan\left(\frac{I_{n,2}}{I_{n,1}}\right) + \psi_{ref} \quad (2.16)$$

Hierbei ist  $k$  ein Proportionalitätsfaktor, welcher Informationen über den optischen Aufbau enthält und  $\psi_{ref}$  gibt den Phasenoffset an, der durch die mittlere optische Weglänge zwischen den Strahlen 2 und 3 erzeugt wird. Die Normierung beider Werte auf eine Referenz führt dazu, dass sich der Faktor  $2.16k$  und  $\psi_{ref}$  herauskürzen, womit die normierte Amplitude und die demodulierte Phase nur noch von den demodulierten Intensitäten am Detektor abhängt.

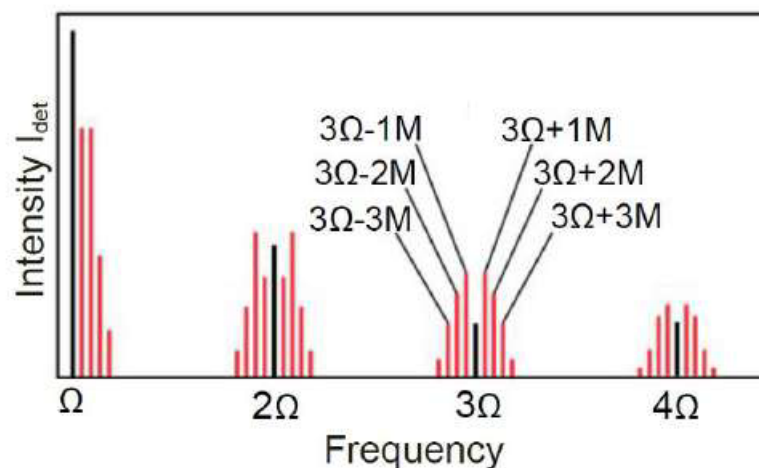


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung des am Detektor gemessenen Signals  $I_D$ . Aus [26] übernommen.

## 2.4. Transmissionsmessungen mit unterschiedlichen Einfallswinkeln

Für diese Messungen wird die Probe zusammen mit einem Referenzwafer in ein UHV-IR Spektrometer (Bruker Vertex 80v) eingebaut. Hierauf werden Probe und Referenz auf den gewünschten Winkel gedreht und die Transmissionsmessung wird durchgeführt. Bei Messungen mit p-polarisiertem Licht, das senkrecht auf die Probenoberfläche trifft werden vor allem Schwingungen mit Dipolmoment parallel zur Oberfläche die untersucht wird angeregt. Bei zunehmendem Einfallswinkel des p-polarisierten Licht nimmt der Anteil des elektrischen Feldes parallel zur Oberflächennormalen jedoch zu, wodurch die Schwingungen mit Dipolmomenten senkrecht zur Probenoberfläche immer stärker angeregt werden. Dies kann man in Abbildung 2.8 dargestellt sehen.

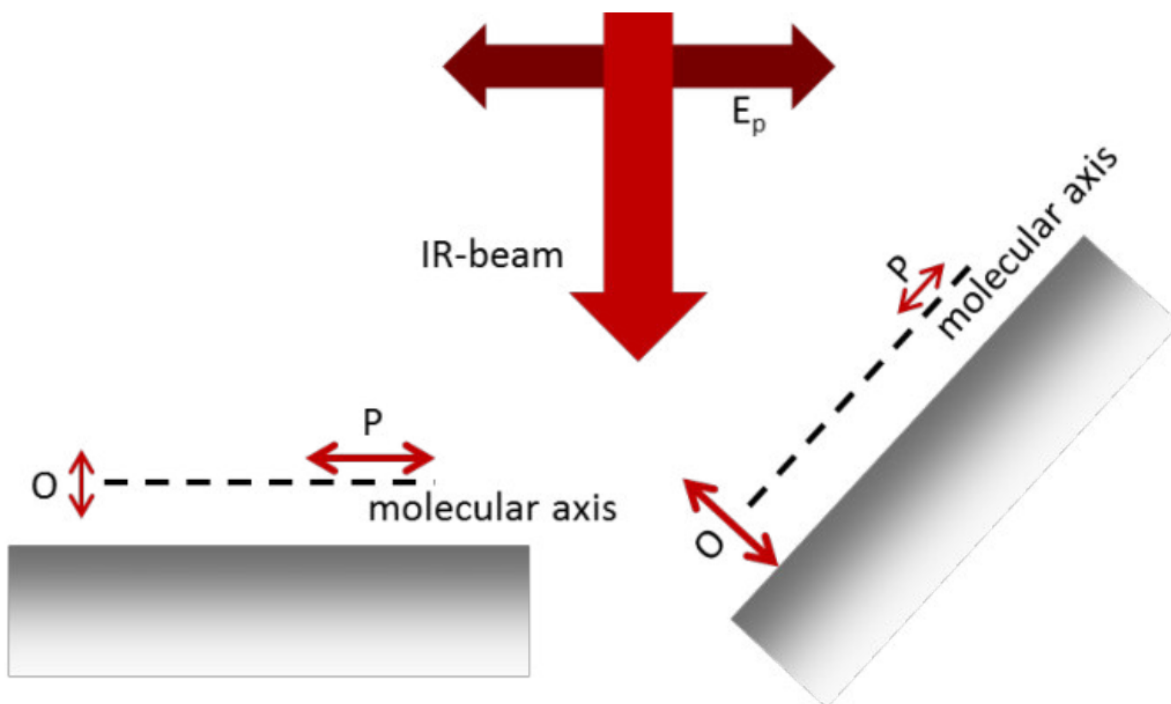


Abbildung 2.8.: Bestrahlung der Probenoberfläche mit p-polarisiertem Licht unter verschiedenem Einfallswinkeln. O beziehungsweise P stellen die orthogonalen beziehungsweise parallelen Dipolmomente der Moleküle dar.





## 3. Experimenteller Aufbau für Herstellung der Proben und Fernfeldmessungen

### 3.1. IRRAS-UHV-Kammer

Die Herstellung und teilweise Vermessung einiger Proben erfolgte in der UHV IRRAS-Kammer am KIP. Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Zur Untersuchung von Proben im Ultrahochvakuum ist an die Kammer ein FTIR-Spektrometer angeschlossen. Der Druck innerhalb der Kammer beträgt vor Beginn des Bedampfens der Probe ungefähr  $p = 2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Proben werden mit Hilfe eines Transfersystems in die Kammer gebracht, wodurch das Vakuum innerhalb der Kammer frei von groben Verunreinigungen gehalten wird. Hierzu wird nach Einbau in das Transfersystem die Probe auf 130°C ausgeheizt um sie von Wasserspuren und organischen Rückständen zu bereinigen. Das Transfersystem wird während der Messungen von der Hauptkammer durch ein Plattenventil getrennt.

Innerhalb der Kammer ist es möglich die räumliche Position der Probe, und den Winkel zum IR-Strahl zu verändern. Außerdem ist es möglich gleichzeitig auf die Probe aufzudampfen und die gewünschten IR-Spektren aufzunehmen. Die Dampfrate kann mittels einer Quarzwaage bestimmt werden, für die dünnen Schichten die in dieser Arbeit verwendet wurden ist der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Größe der Absorptionsbanden linear, weshalb durch Vergleich mit früheren Arbeiten [27] der Zeitpunkt an dem die gewünschte Schichtdicke erreicht ist gut abgeschätzt werden kann. Innerhalb der Kammer können sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen durchgeführt werden. Das Interferogramm hierfür wird mit einem Quecksilber-Cadmium-Tellurid Halbleiterdetektor (MCT, engl.: mercury-cadmium-teluride) aufgenommen.

Das Aufdampfen organischer Dünnschichten erfolgt mithilfe eines Organikverdampfers der Firma MBE. Hierfür wird ein Quarztigel mit geringen Mengen an zu verdampfendem Material bestückt und auf eine Temperatur von 280°C erhitzt.

### 3. Experimenteller Aufbau für Herstellung der Proben und Fernfeldmessungen

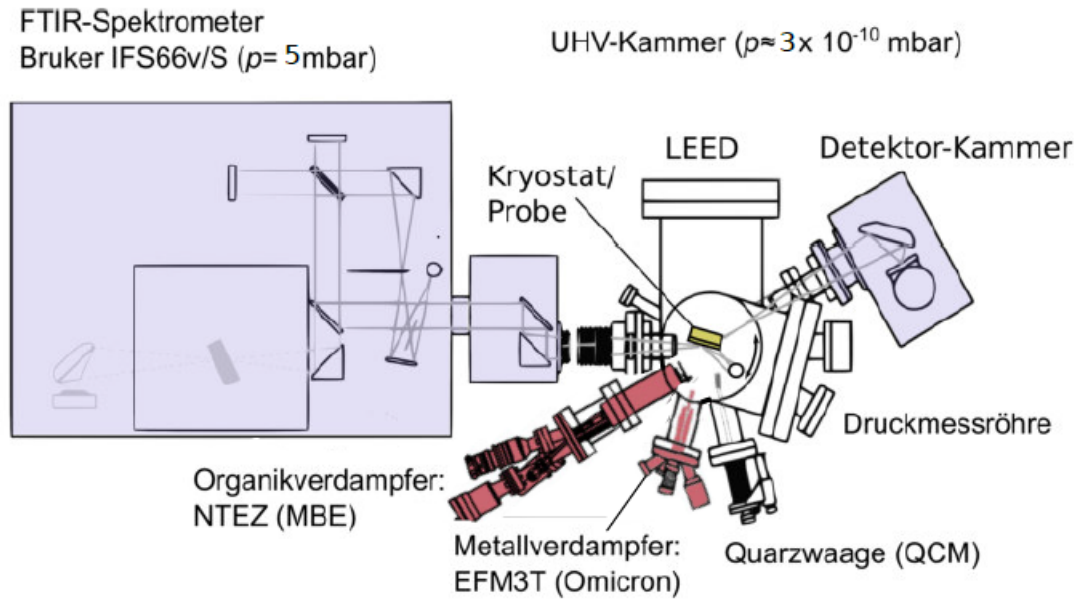


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau der IRRAS-UHV-Kammer in der Draufsicht dargestellt. In veränderter Weise übernommen aus [28].

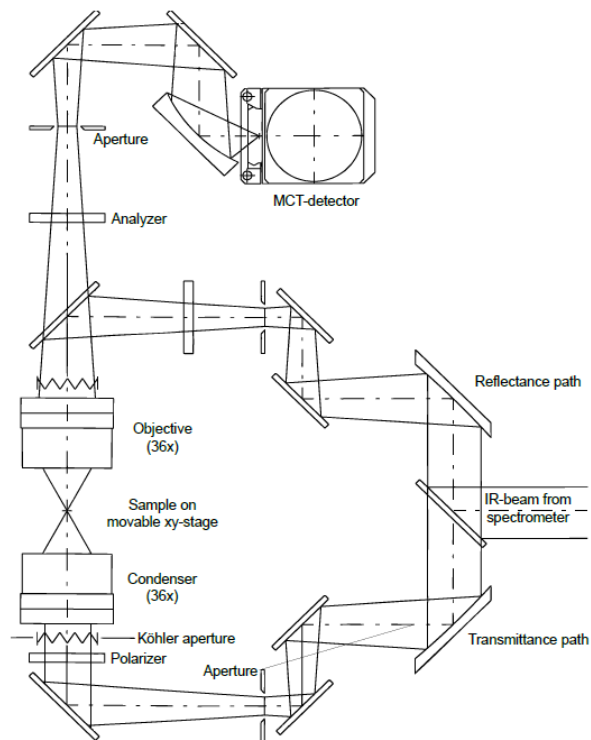


Abbildung 3.2.: Strahlengang des IR-Mikroskops Hyerion1000 entnommen aus [29]

## 3.2. IR-Mikroskop

Für die Aufnahme von IR-Spektren wurde ebenfalls ein IR-Mikroskop (Hyperion 1000) der Firma Bruker verwendet. Dieses ist an ein IR-Spektrometer (Bruker Tensor 27) angeschlossen. Es ist möglich an den Proben sowohl Reflexions- als auch Transmissionsmessungen durchzuführen, dies kann durch einen Spiegel eingestellt werden. Als Strahlungsquelle wird ein Globar bestehend aus Siliziumcarbid verwendet, welches auf 1500K erhitzt wird und als thermischer Strahler fungiert. Das Licht, welches aus dem Spektrometer kommt, wird in das Mikroskop eingekoppelt und mit einem Kondensor auf die Probe fokussiert. Die Probe wird auf einem elektronisch verfahrbaren Tisch, der mikrometergenaue Positionierung erlaubt. Mithilfe von Lochblenden vor und hinter der Probe kann der Messbereich auf eine Fläche mit  $8.33\ \mu\text{m}$  bis  $104.17\ \mu\text{m}$  Durchmesser festgelegt werden. Das gestreute Licht wird durch ein Schwarzschildobjektives gesammelt und mit einem MCT-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist detektiert. Der Strahlengang ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

## 3.3. Verwendete Laser

### 3.3.1. Quantenkaskadenlaser

Um pseudoheterodynen Aufnahmen der Proben durchzuführen wurden Quantenkaskadenlaser verwendet. Es handelt sich hierbei um Halbleiterlaser im infraroten Wellenlängenbereich, welche im pseudoheterodynen Detektionsmodus verwendet werden. Die verwendeten Laser decken Frequenzbereiche von  $897\text{-}1204\ \text{cm}^{-1}$  und  $1500\text{-}1800\ \text{cm}^{-1}$  ab. Ein Quantenkaskadenlaser nutzt sogenannte Intraband-Übergänge von Elektronen innerhalb des Leitungsbandes eines Halbleiterlasers. Hierbei wird ausgenutzt, dass durch Aufdampfen verschieden dünner Schichten des Halbleitermaterials und Anlegen einer geeigneten Spannung sich räumlich ändernde Potentiale entstehen, wodurch Elektronen die Möglichkeit erhalten benachbarte Zustände einzunehmen und unterschiedliche Kaskaden zu durchlaufen. Beim Durchlaufen der Kaskaden werden durch den Energieverlust der Elektronen Photonen ausgesendet, deren Wellenlänge durch Schichtdicke und Material geregelt werden. Durch ein drehbar gelagertes Gitter kann die zu benutzende Frequenz ausgewählt werden. Genauere Informationen zur Funktionsweise können [30] entnommen werden.

### 3.3.2. Superkontinuums激光器

In der Bachelorarbeit wurde zur Aufnahme von Nano FTIR Spektren und Weißlichtbildern ein Superkontinuums激光器 verwendet. Im Gegensatz zu herkömmlichen Lasern verfügt dieser über ein sehr breites Spektrum in dem abgestrahlt wird. Die Spektren werden in Abbildung 3.3 gezeigt. Die mittelinfrarote Strahlung wird durch einen nichtlinearen Kristall(Gallium(II)Selenid,GaSe) erzeugt. Hierfür werden zwei Laserpulse, von denen einer im Nahinfraroten und der andere im sichtbaren Bereich befindlich sind, mit Hilfe der *difference frequency generation* (DFG) Technik kombiniert und generieren einen neuen Laserpuls, dessen Frequenz im Mittelinfraroten Bereich befindlich ist. Weitere Information über den Laser kann [31] entnommen werden.

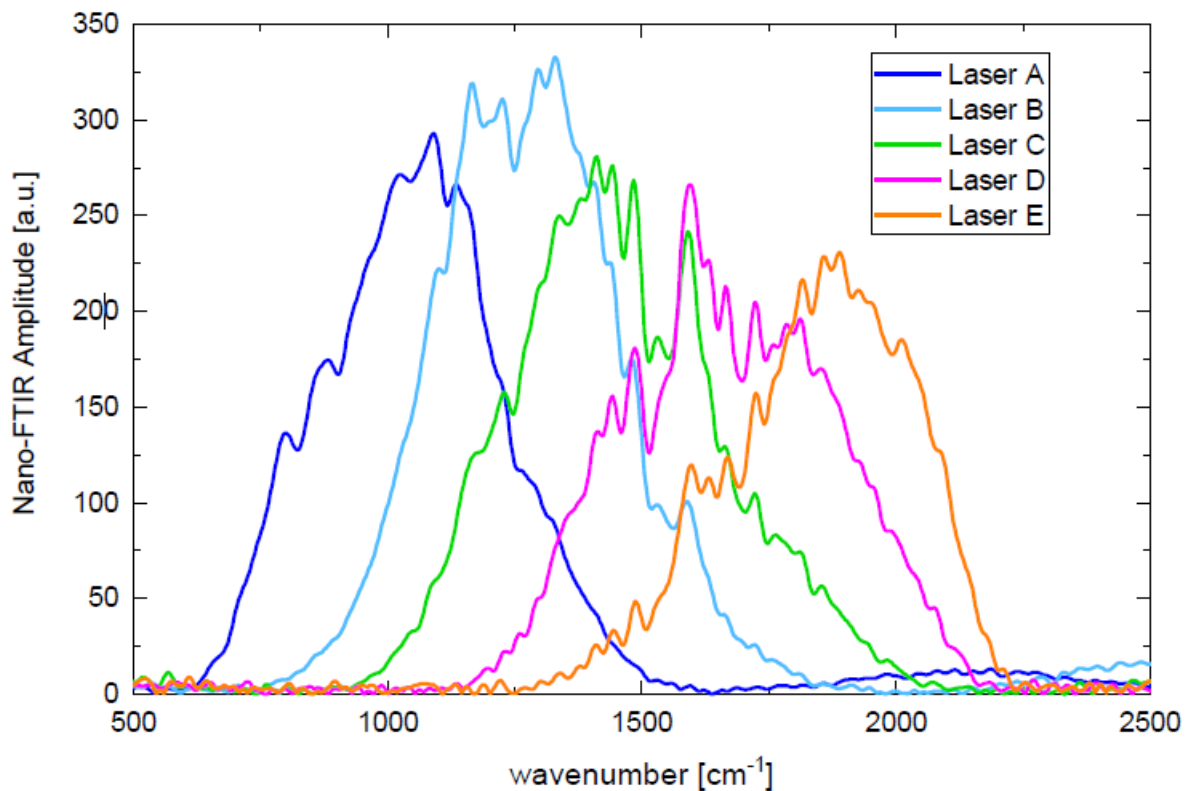


Abbildung 3.3.: Spektraler Bereich der verschiedenen Laserquellen. Entnommen aus [22]. Aufgenommen bei  $12.5\text{cm}^{-1}$  mit 1024 Interferogrammpunkten und Integrationszeit von 10.2ms pro Pixel.

## 4. Materialien und Methoden

### 4.1. Materialien

#### 4.1.1. TAPP-Br

In der Bachelorarbeit wird das organische Halbleitermaterial TAPP-Br (Benzo(1,2,3-g'h':4,5,6-gh)diperimidine, 4,5,11,14-tetrabromo-2,9- bis(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropyl)) untersucht. Es handelt sich um ein Derivat der Tetraazaperopyrene mit 4 Bromatomen als Randatomen. Durch das Hinzufügen solcher Halogenatome in organische Halbleiter lassen sich die Niveaus der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) zu geringeren Energien verschieben, womit sich die Elektronenaffinität, die Elektronenmobilität und die Stabilität des Moleküls verstärkt [32, 33]. Für das Forschungsgebiet der organischen Elektronik ist dies relevant, da es viele p-Halbleitermaterialien mit hoher Lochmobilität gibt aber nur wenige n-Halbleitermaterialien mit hoher Elektronenmobilität, welche an Luft stabil sind.

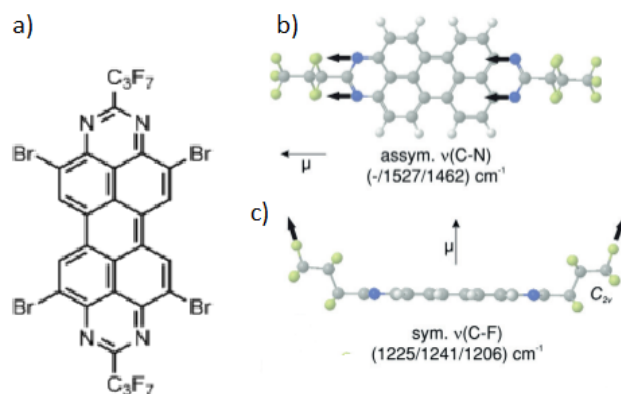


Abbildung 4.1.: TAPP-Br Molekül a)Valenzstrichformel b)schematische Darstellung der asymmetrischen Streckerschwingung C-N in plane c)schematische Darstellung der symmetrischen Streckerschwingung C-F out of plane, Abbildung in veränderter Form entnommen aus [32]

In Abbildung 4.1 sind der Aufbau von TAPP-Br in Valenzstrichformel und der der

#### 4. Materialien und Methoden

räumliche Aufbau dargestellt. In b) und c) werden zudem Schwingungen und die zugehörigen Dipolmomente hervorgehoben.

##### 4.1.2. Siliziumsubstrat

Für die Arbeit wurde ein beidseitig polierter Siliziumwafer von der Firma Sil'Tronix verwendet. Die Dicke des Wafers liegt in einem Bereich von 975 bis 1025  $\mu\text{m}$ . Die Ungenauigkeit der Orientierung der Kristallebene(111) beträgt nach Herstellerangaben  $0.5^\circ$ . Der Wert des spezifischen Widerstandes ist größer als  $4000 \Omega\text{cm}$  angegeben, was eine hohe IR Durchlässigkeit sicherstellt. Da der Wafer unter atmosphärischen Bedingungen gelagert wurde hat sich auf der Oberfläche eine dünne Oxidschicht gebildet.

##### 4.1.3. Goldsubstrat

Das untersuchte Material wurde auch auf einen (111) Goldfilm aufgedampft, welcher auf Mica (engl.:Glimmer) aufgedampft wurde. Das Substrat stammt vom Hersteller Georg Albert, Physical- Vapor- Deposition und zeichnet sich durch eine sehr glatte Oberfläche aus. Auf der Oberfläche bilden sich Plateaus mit einer Rauigkeit von unter  $1\text{\AA}$  aus. Eine genaue Charakterisierung des Materials wurde in [34] durchgeführt.

## 4.2. Herstellung der Proben

### 4.2.1. Zonecasting

Eine der Proben die für diese Arbeit untersucht wurde, ist mit der Technik des Zonecasting hergestellt worden. Zonecasting ist eine Methode deren Ziel es ist anisotrope, orientierte Schichten von löslichem Material auf Substrate aufzubringen die nicht orientiert sind. Hierfür wird mit einer fein definierten Düse eine Lösung, die das Probenmaterial enthält, auf das Substrat aufgebracht. Das Lösungsmittel verdampft aus der Meniskuszone und dadurch, dass das Substrat unter der Düse hindurchgezogen wird erhält man Streifen des zu untersuchenden Materials. Dies kann man in Abbildung 4.2 dargestellt sehen.

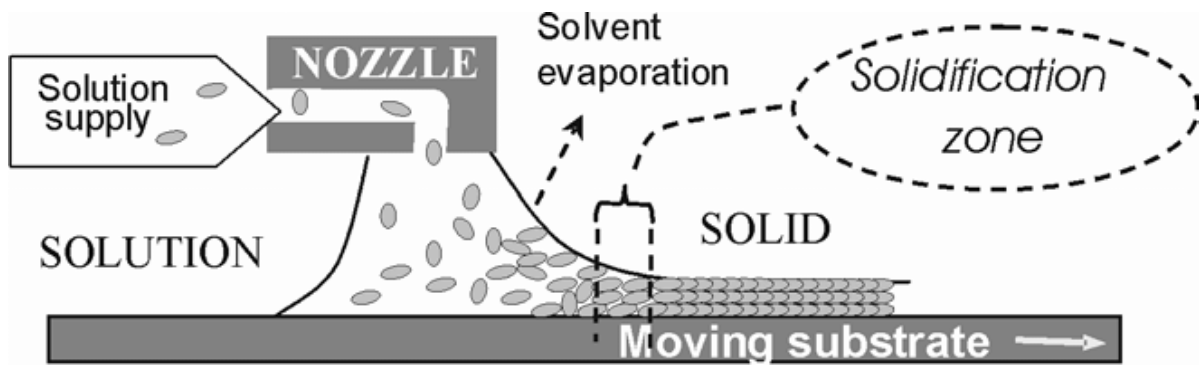


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Zonecasting, entnommen aus [35].

### 4.2.2. Präparation der Substrate

Bevor das TAPP-Br auf die Substrate aufgedampft werden konnte mussten diese gereinigt werden. Die Siliziumwafer wurden hierfür jeweils für 5 Minuten mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und danach mit Stickstoff getrocknet, damit keine Lösungsmittelreste auf der Oberfläche zurückbleiben und Rückstände nicht trocknen. Der Goldfilm auf MICA-Substrat wurde vor dem bedampfen in Isopropanol geschwänkt und hiernach mit Stickstoff getrocknet.





## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Einfluss unterschiedlicher Einstellungen auf die pseudoheterodyne Aufnahme

Im Folgenden Teil der Arbeit wird auf die pseudoheterodyne Detektion und vor allem die Aufnahmen von Bildern der optischen Phase eingegangen. Bei Kenntnis des IR-Spektrums der zu untersuchenden Probe erlaubt es die Aufnahme des Bildes der optischen Phase an den Absorptionsbanden, Unterschiede in der materiellen Zusammensetzung der Oberfläche zu finden, sollten diese vorhanden sein.

#### 5.1.1. Messungen am Testgitter

Die ersten Messungen die vorgestellt werden sollen wurden mit einem Testgitter von Tips Nano (TGQ1) durchgeführt. Das Gitter ist in Abbildung A.2 dargestellt. Es besteht aus quadratischen Siliziumoxid Stufen welche sich auf einer Oberfläche bestehend aus Silizium befinden.

#### Abhängigkeit der Aufnahme von der verwendeten Wellenzahl

Zuerst wurde ein Nano-FTIR Spektrum mit einer Arrow-NCPT Spitze aufgenommen. Die Messungen wurden über 1024 Interferogrammpunkte mit einer Integrationszeit von 9.8ms Integrationszeit und einer Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen 5.1. Nachdem das Spektrum gegen ein Spektrum auf der freien Siliziumfläche referenziert wurde kann man im Phasenspektrum ein Maximum bei ungefähr  $1240\text{cm}^{-1}$  erkennen, während im Amplitudenspektrum das Maximum bei  $1130\text{cm}^{-1}$  befindlich ist. Im Anschluss an diese Messungen wurden mit dem Quantenkaskadenlaser, der im Bereich von  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  abstrahlen kann, pseudoheterodyne Aufnahmen durchgeführt. Diese sind in den Abbildung 5.2 und 5.3 dargestellt. Die Aufnahmefläche beträgt  $5\times 5\mu\text{m}$  mit  $200\times 200$  Bildpunkten und einer Integrationszeit von 3.3ms pro Bildpunkt. Bei den Aufnahmen der optischen Phase wurde der lineare Hintergrund der Aufnahmen abgezogen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

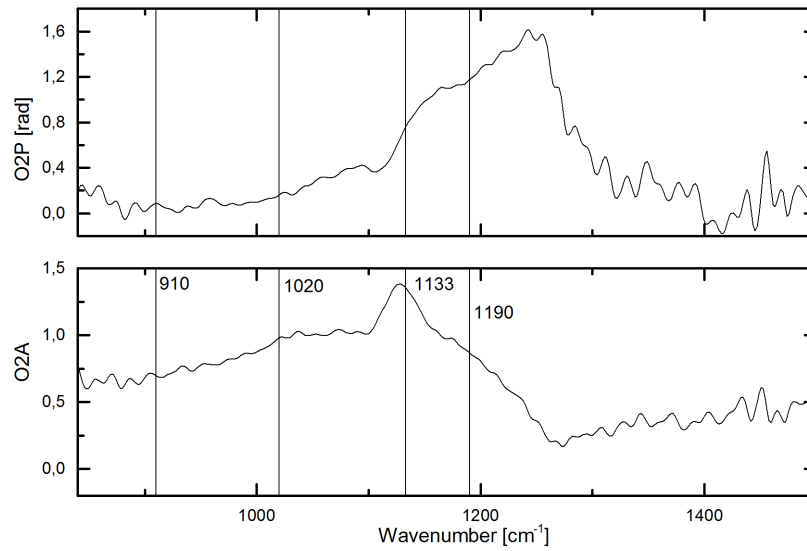


Abbildung 5.1.: Spektrum der Siliziumoxid Stufe des Testgitters referenziert gegen das umgebende Siliziumsubstrat.

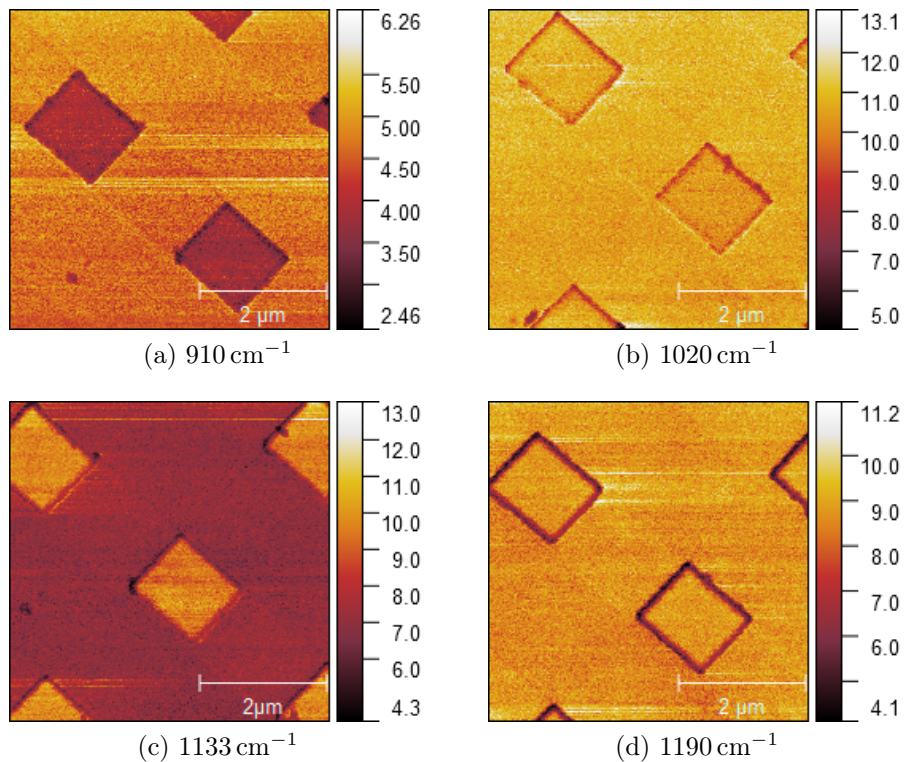


Abbildung 5.2.: Aufnahmen der optischen Amplitude 2.Ordnung (O2A) bei verschiedenen Wellenzahlen.

### 5.1. Einfluss unterschiedlicher Einstellungen auf die pseudoheterodyne Aufnahme

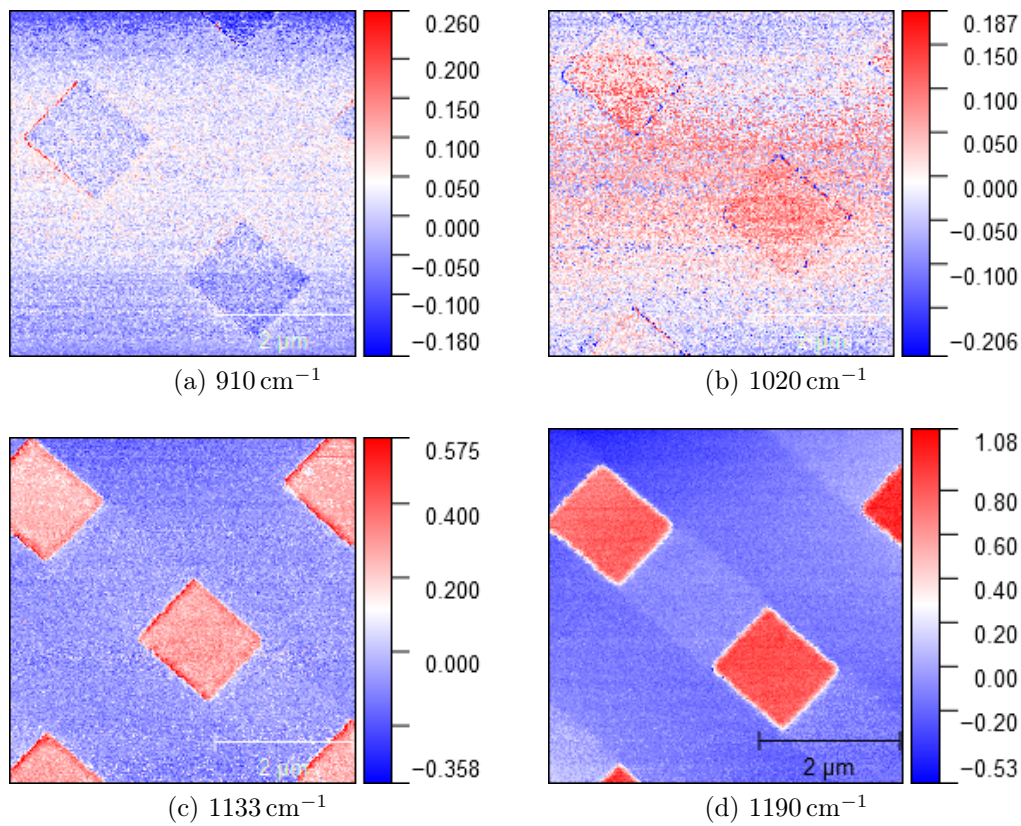


Abbildung 5.3.: Aufnahmen der Optischen Phase 2.Ordnung (O2P) bei verschiedenen Wellenzahlen.

Wie man sehen kann verhalten sich sowohl optische Amplitude als auch optische Phase 2.Ordnung genau wie es den Spektren nach erwartet werden würde, sodass der beste Kontrast der Stufen mit dem umgebenden Silizium, für die optische Amplitude bei  $\nu=1133\text{ cm}^{-1}$  einstellt, während die optische Phase bei einer Wellenzahl von  $1190\text{ cm}^{-1}$  maximal wird, welche  $1240\text{ cm}^{-1}$  am nächsten liegt. Für die geringeren Wellenzahlen kann man die Stufen und die Täler in der optischen Phase kaum noch unterscheiden. Eine leichte Verschiebung der Messposition kommt aufgrund der Zeitdifferenz zwischen den Messungen, die für das Einstellen der jeweiligen Frequenz am Quantenkaskadenlaser und das Kalibrieren am Snom benötigt wurde.

In diesen Messungen wird deutlich, dass durch pseudoheterodyne Detektion ein Materialkontrast der Oberfläche im Phasen- und Amplitudenbild beobachtet werden kann.

### **Abhängigkeit der Aufnahmequalität von der Demodulationsordnung**

In diesem Teil wird auf die Unterschiede in der optischen Phase, zwischen den verschiedenen Demodulationsordnungen die aufgenommen werden, eingegangen. Ähnliche Untersuchungen die optische Amplitude betreffend wurden in [22] mit Weißlichtbildern durchgeführt. Hierzu wird die Aufnahme bei  $1190\text{ cm}^{-1}$  verwendet, da in diesem Fall in der optischen Phase am meisten Unterschied zwischen Stufen und Tälern sichtbar ist. Die Aufnahmen und zugehörige Profile der optischen Phase durch Stufen und entlang der Ebene kann man in Abbildung 5.4 dargestellt sehen. Anhand der Profile kann man sehen, dass mit zunehmender Demodulationsordnung auch die Phasenverschiebung ansteigt, allerdings wird auch das Rauschen größer, wie man besonders in der optischen Phase vierter Ordnung sehen kann. Es wird besonders in Profil d) deutlich, dass wenn der Wert von  $\pi$  überschritten wird die Skala bei  $-\pi$  fortgesetzt wird, dieses Problem lässt sich durch Phase unwrapping lösen, in dieser Arbeit wird darauf aber nicht genauer eingegangen.

Aus diesen Aufnahmen kann man entnehmen, dass sich für die Analyse von Oberflächenstrukturen im pseudoheterodyn Modus, die optische Phase zweiter und dritter Ordnung eignen.

5.1. Einfluss unterschiedlicher Einstellungen auf die pseudoheterodyne Aufnahme

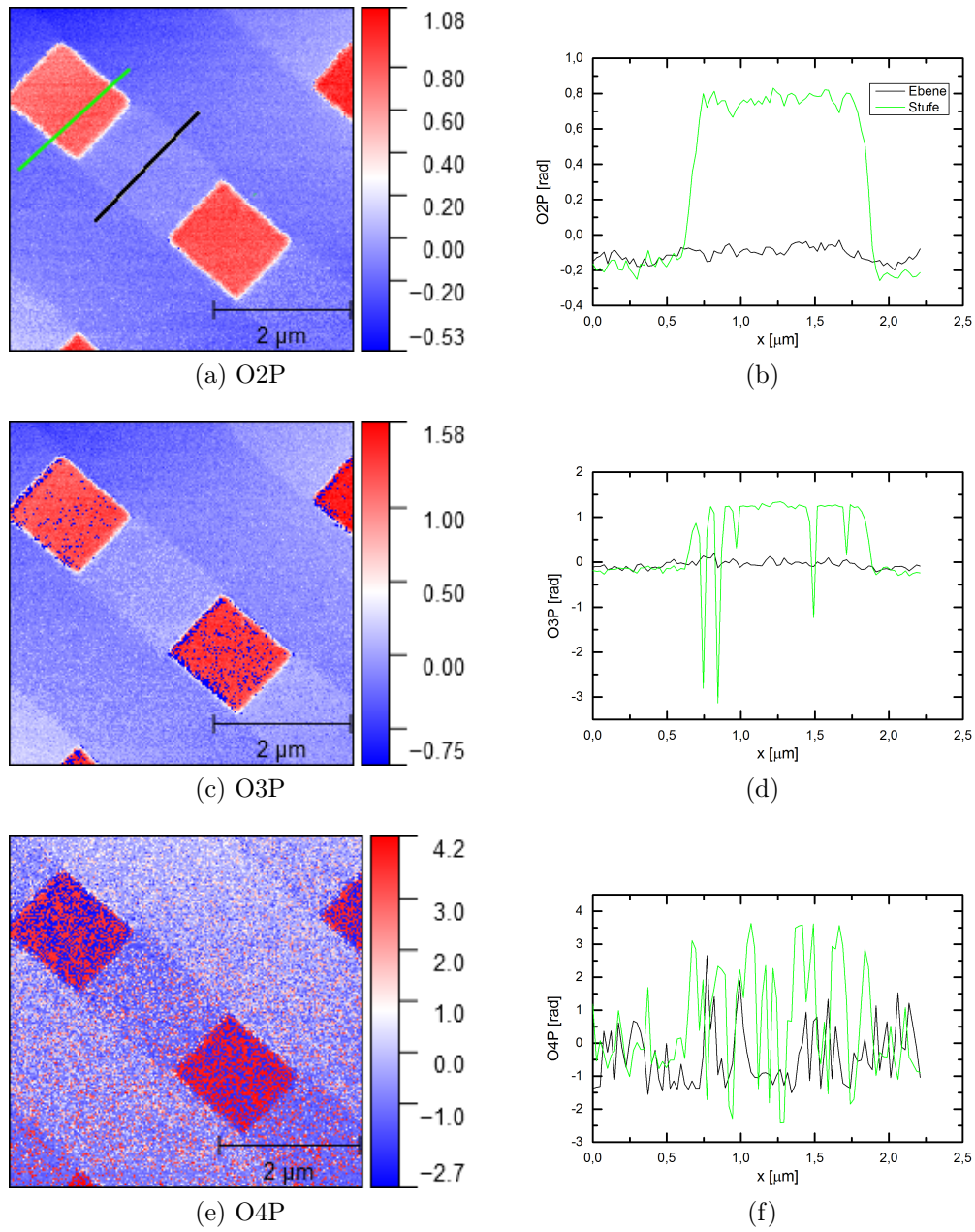


Abbildung 5.4.: Optische Phase in verschiedenen Demodulationsordnungen bei  $\nu = 1190 \text{ cm}^{-1}$  und zugehörige Profile über Stufen und Ebenen. Die Profile wurden in jeder Aufnahme entlang der gelichen.



## 5.2. Untersuchung von auf Silizium gezonecastetem TAPP-Br

Im Folgenden Teil der Arbeit wird die Untersuchung einer Probe bestehend aus TAPP-Br, welches durch Zonecasting auf einen Siliziumwafer aufgebracht wurde gezeigt. Hierzu wurden Nano FTIR Spektren aufgenommen. Durch diese konnte man die Absorptionsbanden identifizieren und mithilfe des Pseudo-Heterodynens Aufnahmemodus des Neasnom konnte man weitere Informationen zur Oberflächenstruktur der Probe erhalten. In Abbildung 5.5 kann eine Aufnahme sehen, die beim kalibrieren des Neasnom verwendet werden um Orte auf der Oberfläche zu finden die für Aufnahmen zur Untersuchung der Struktur am ehesten geeignet sind. Die Ausschnitte zeigen eine Fläche von  $650 \times 490 \mu\text{m}$ . Der Ort an dem die Aufnahmen gemacht werden entspricht dem Ort an dem man die AFM-Spitze im Bild sehen kann. Auf diesen Aufnahmen kann man bereits die Struktur des gezonecasteten TAPP-Br in dunklen Streifen erkennen.

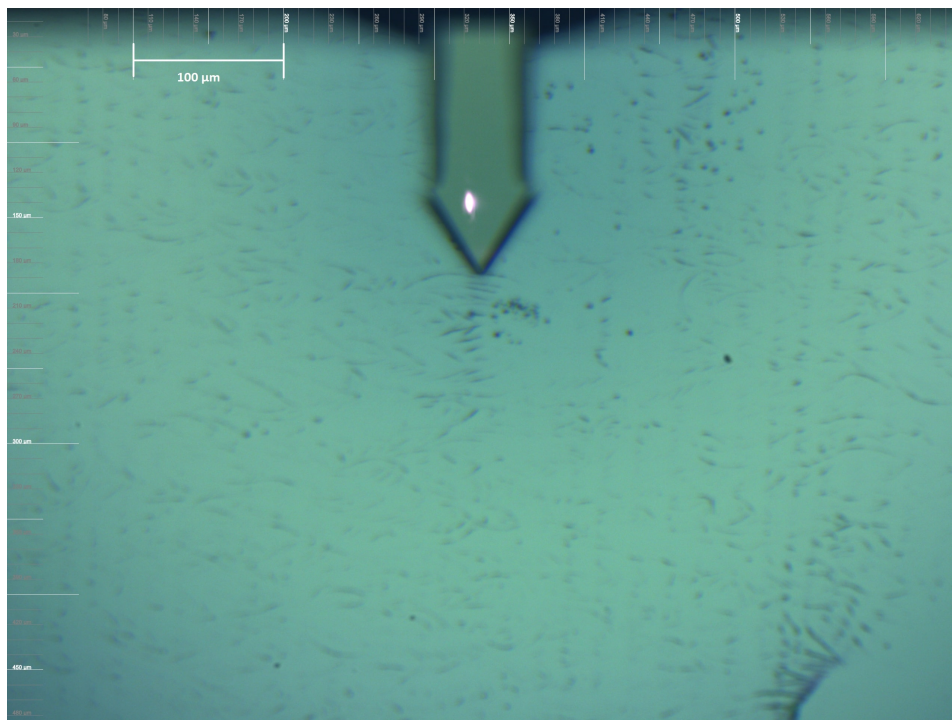


Abbildung 5.5.: Lichtmikroskopische Aufnahmen des auf Silizium gezonecasteten TAPP-Br zum Auffinden von für Aufnahmen geeigneten Probenorten.

### 5.2.1. Nano FTIR Spektrum von TAPP Br auf Silizium

Für die Probe wurden Spektren mit Laserbereich A (Bandbreite:  $740 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ ) und Laserbereich C (Bandbreite:  $1080 - 1940 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgenommen (siehe Abschnitt 3.3.2). In diesem Bereich befinden sich die IR-Absorptionsbanden von TAPP-Br. Zuerst wurden, damit man geeignete Positionen für die Aufnahme der Spektren finden kann, mehrere Weißlichtaufnahmen gemacht. In Abbildung 5.6 kann man die Topographie und das zugehörige Weißlichtbild sehen. Für das Weißlichtbild wurde hierbei die optische Amplitude zweiter Ordnung verwendet, da in der ersten Demodulationsordnung noch viel Licht, welches nicht aus der Nahfeldwechselwirkung stammt hinzukommt, und in höheren Ordnungen das Signal schwächer wird. Die erhöhten Stellen sind hierbei das TAPP-Br während es sich bei sehr niedrigen Stellen zwischen den TAPP-Br Streifen um Siliziumsubstrat handelt. Wie man im Weißlichtbild sehen kann wird vom TAPP-Br weniger Strahlung zurückgeworfen als vom Silizium, wodurch man dieses als dunklere Streifen erkennt.

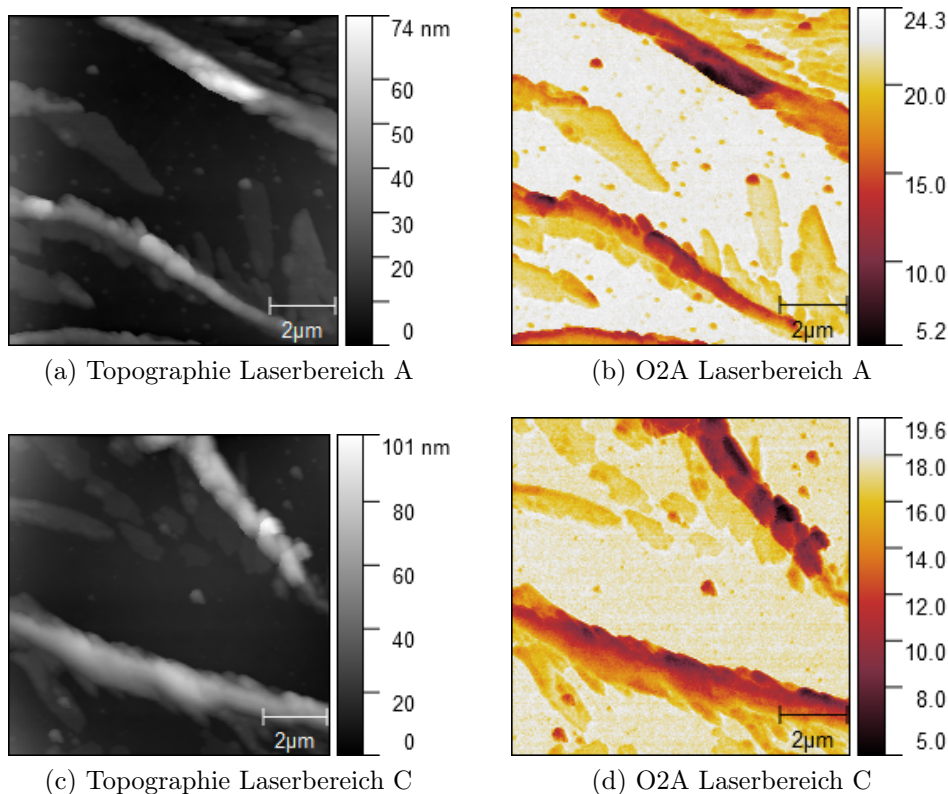


Abbildung 5.6.: Topographie und Weißlichtaufnahmen von TAPP-Br gezonecasted auf Silizium, aufgenommen mit verschiedenen Laserbereichen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.7 dargestellt kann man die aufgenommenen Spektren sehen. Im Interferogramm wurden 1024 Messpunkte aufgenommen. Die Integrationszeit pro Messpunkt betrug 18 ms, die spektrale Auflösung wurde auf  $5\text{ cm}^{-1}$  eingestellt und es wurde über 30 Scans gemittelt. Um alle Absorptionsbanden abzudecken wurden Spektren mit Laserbereich A und C aufgenommen und zusammengefügt (siehe Anhang A.3,[36]), indem man die Werte im Überlappbereich mithilfe linearer Funktionen so gewichtet, dass die Randbereiche der Laser möglichst wenig Einfluss haben, da diese besonders anfällig für Störungen sind. In den erhaltenen Spektren kann man besonders starke Absorptions-

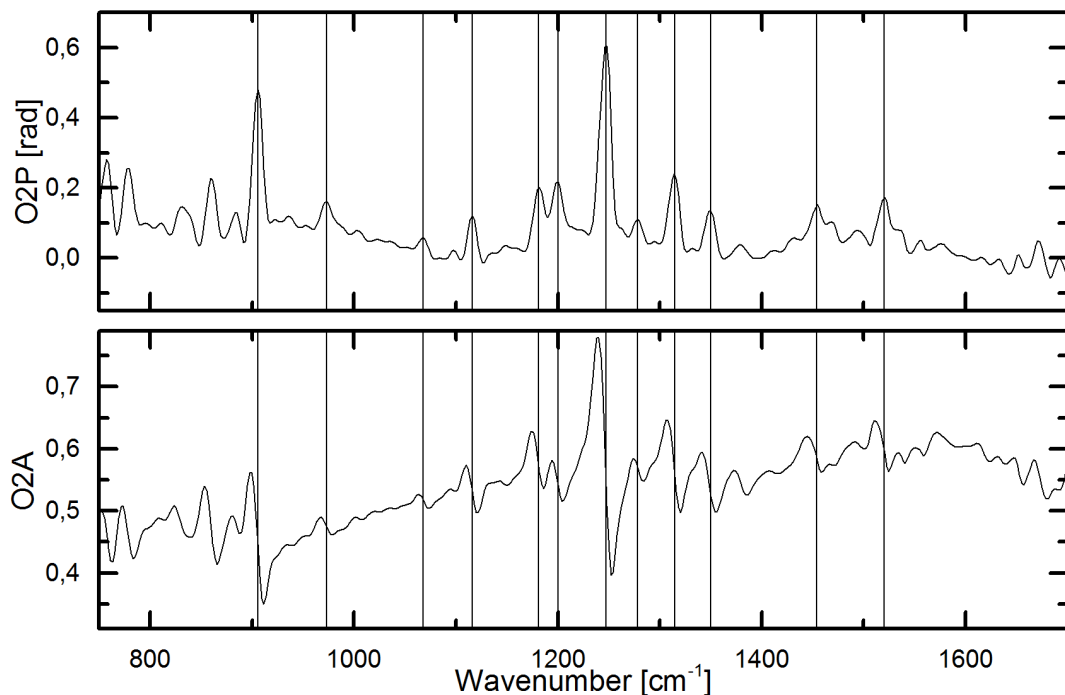


Abbildung 5.7.: Nano FTIR Spektrum des gezonecasteten TAPP-Br, die Spektren wurden mit Laser A und Laser C aufgenommen an Orten ähnlicher Höhe und zusammengefügt (siehe A.3). Die Linien markieren die Peakpositionen von in [27] identifizierten Absorptionsbanden.

banden bei  $\nu=904\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu=1247\text{ cm}^{-1}$  sehen. Letztere wurden in [32] der Schwingung von C-F senkrecht zur Moleküloberfläche zugeordnet. Ein Vergleich von Nah- und Fernfeldspektren in [22] hatte als Ergebnis, dass bei der Aufnahme von Nahfeldspektren Schwingungen senkrecht zur Probenoberfläche besonders stark angeregt werden. Diese Ergebnisse lassen folgern, dass die gezonecasteten TAPP-Br Moleküle an den untersuchten Stellen vor allem parallel zur Oberfläche des Substrats liegen.



## 5.2. Untersuchung von auf Silizium gezonecastetem TAPP-Br

Desweiteren wurde untersucht, welche Auswirkungen auf das Nano-FTIR Spektrum eine größere Materialdicke hat. Hierzu wurden Spektren an einem Ort aufgenommen an dem sowohl dicke als auch dünne TAPP-Br Streifen vorhanden waren. Die Topographie des Ortes und das zugehörige Weißlichtbild sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Hierbei markieren die farbigen Kästchen die Orte an denen die Spektren aufgenommen wurden. Die Spektren wurden mit Laserbereich A, mit 1024 Messpunkten im Interferogramm, einer Integrationszeit von 10 ms pro Bildpunkt und einer Auflösung von  $5 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen und es wurde über 30 Scans gemittelt, die sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Man kann sehen, dass es trotz gleicher Struktur wesentliche Unterschiede gibt. So sind die Peaks an den Orten der Absorptionsbanden im Phasenspektrum mit größerer Materialmenge auch sehr viel höher. Die optische Amplitude nimmt an den Orten mit mehr Material ab, auch hier kann man allerdings größere Schwankungen mit mehr TAPP-Br sehen.

Vergleicht man das Spektrum an der Stelle des Ortes mit viel TAPP-Br mit dem Spektrum aus Abbildung 5.7 so kann man einen Unterschied zwischen den Größenverhältnissen der Absorptionsbanden bei  $\nu = 904 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$  sehen. Dieser deutet darauf hin, dass die Orientierung der TAPP-Moleküle in den Streifen voneinander abweicht, genauer wird hierauf in den Abschnitten 5.2.3 und 5.3.1 eingegangen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

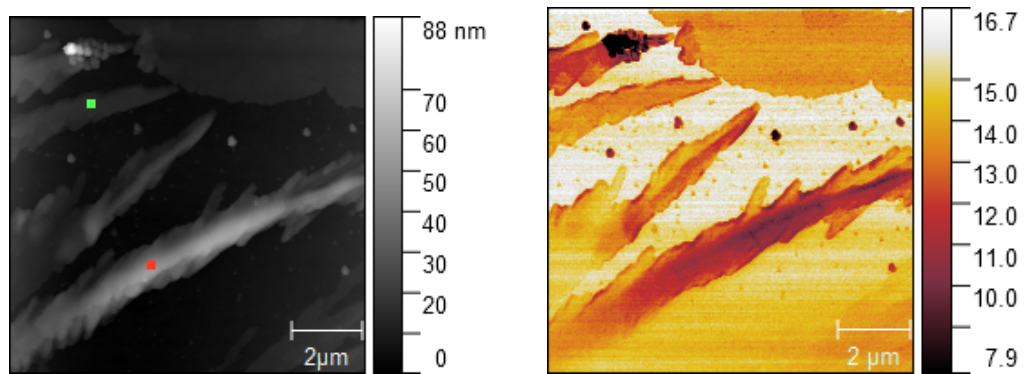


Abbildung 5.8.: Topographie mit Markierung der Messpositionen und zugehöriges Weißlichtbild zur Untersuchung der Auswirkung der Menge an TAPP-Br auf die Nano FTIR-Spektren.

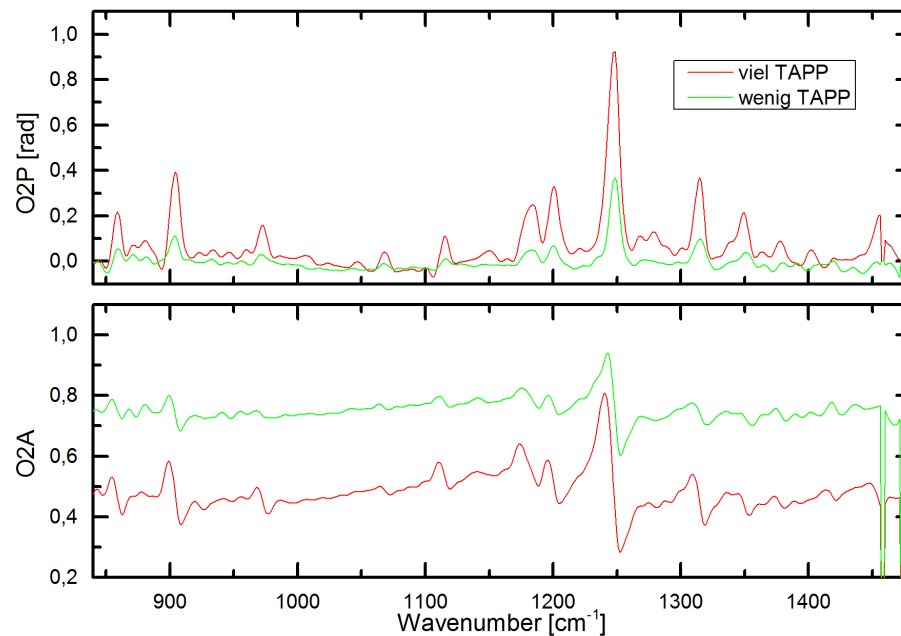


Abbildung 5.9.: Nano-FTIR Spektren von TAPP-Br aufgenommen an Stellen verschiedener Materialdicke. Am Ort mit viel TAPP-Br betrug die Höhe im Vergleich zum Substrat  $\approx 55\text{nm}$  am Ort mit wenig TAPP-Br nur  $\approx 15\text{nm}$

### 5.2.2. Messungen im Pseudoheterodynem Aufnahmemodus

Um die Oberflächenstruktur der Probe genauer zu untersuchen wurden mit den Quantenkaskadenlasern an den im abgedeckten Frequenzbereich befindlichen Absorptionsbanden von Tapp-Br pseudoheterodyne Aufnahmen durchgeführt. Da für diese Frequenzen der Unterschied der optischen Phase zwischen Tapp-Br verglichen mit dem Siliziumsubstrat maximal wird. In Abbildung 5.10 kann man solche Aufnahmen mit der zugeordneten Wellenzahl sehen. Die Laserleistung wurde für die Messungen auf einen Wert von  $P \approx 1.50 \text{ mW}$  eingestellt. Die Aufnahmen in der Abbildung zeigen eine Fläche von  $10 \times 10 \mu\text{m}$  bei einer Auflösung von  $200 \times 200$  Pixeln. Die Integrationszeit pro Pixel wurde auf  $16 \text{ ms}$  gesetzt. Da sich an den Absorptionsbanden von TAPP-Br eine positive Phasenverschiebung zeigt kann man die TAPP-Br Streifen als Gebiete mit höheren Werten der optischen Phase verglichen mit dem Siliziumsubstrat sehen. Man sieht auch, dass wenn mehr TAPP-Br an einem Ort ist, eine entsprechend größere Phasenverschiebung auftritt. Außerdem wird wie zu erwarten die Phasendifferenz sehr hoch wenn man mit den Wellenzahlen bestrahlt die auch im Nano-FTIR Spektrum die größte Phasendifferenz aufweisen. Beim sehr großen TAPP-Br Streifen im unteren Teil des Bildes kann man Orte erkennen die topographisch gesehen am höchsten sind aber an denen die optische Phase verglichen mit anderen Orten des Streifens eher gering ist. Dies ist auf Verunreinigungen zurückzuführen und im weiteren Verlauf der Arbeit wird darauf genauer eingegangen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

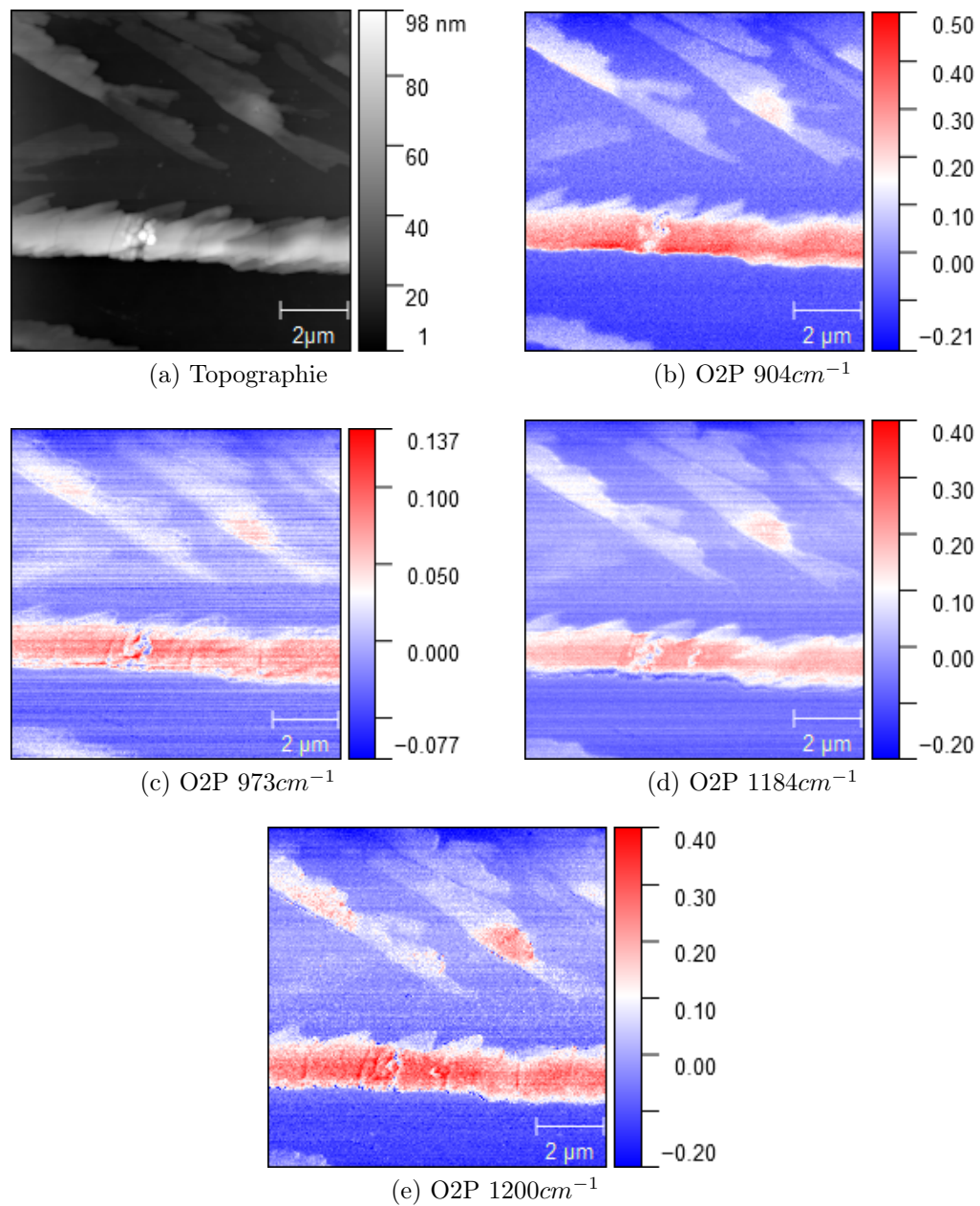


Abbildung 5.10.: Topographie und Optische Phase 2.Ordnung einer untersuchten Stelle bei verschiedenen Wellenzahlen. In allen Bildern ist die Struktur des gezonencasteten TAPP-Br zu erkennen allerdings ist der Unterschied im Vergleich mit dem Substrat in c) verhältnismäßig gering.

### 5.2.3. Untersuchung eines sehr hohen Fleckes

Während der pseudoheterodynischen Aufnahmen konnten von der Norm abweichende Strukturen entdeckt werden. So war an vereinzelt Stellen das Tapp-Br deutlich höher aufgetragen als an anderen Orten. Ein Beispiel hierfür kann man in Abbildung 5.11 sehen. In den zugehörigen Aufnahmen der optischen Phase an den Absorptionsbanden kann man an den eingekreisten Stellen wesentliche Unterschiede erkennen, obwohl es sich um den gleichen Ort handelt. Die obere Stelle wurde durch die Aufnahme von Nahfeldspektren genauer untersucht, um Ursachen für dieses ungewöhnliche Verhalten zu finden. Die Spektren wurden mit 1024 Messpunkten im Interferogramm einer Integrationszeit von 10 ms und einer spektralen Auflösung von  $5 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen und sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

Es ist sehr gut sichtbar, dass die Absorptionsbande bei  $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$ , welche bisher in allen Spektren die höchste Phasenverschiebung aufweisen konnte, an dem Ort an dem sehr viel Tapp-Br aufgetragen wurde verglichen mit anderen Spektren eine sehr geringe Phasenverschiebung hat. Auch die Absorptionsbande bei  $\nu = 1184 \text{ cm}^{-1}$  ist deutlich schwächer als aus anderen Spektren gesehen wurde. Vergleicht man nun das Spektrum mit dem der dünneren Tapp-Br Schicht des selben Streifens, so kann man sehen, dass wie zu erwarten die Phasenverschiebung an den Absorptionsbanden, verglichen mit der sehr dicken Stelle, außer bei den beiden bereits erwähnten Banden geringer ist. Den Unterschied in der Dicke kann man auch im Amplitudenspektrum sehen, da an der dünneren Stelle allgemein größere Werte für die optische Amplitude gemessen werden, da hier weniger Licht von TAPP-Br absorbiert wird.

Die Schwingung bei  $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$  kann der Schwingung von C-F mit Dipolmoment senkrecht zur Molekülachse zugeordnet werden, während die Schwingung bei  $\nu = 1184 \text{ cm}^{-1}$  einer Schwingung mit einem Dipolmoment, dessen Orientierung weder senkrecht noch parallel zu einer Molekülachse vorliegt [27]. Fernfeldspektren die mit unterschiedlichen Einfallswinkeln aufgenommen wurden (siehe Abschnitt 5.3.1), zeigen für die Absorptionsbande bei  $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$  ähnliche Unterschiede der Bandenintensität, weswegen dieses Verhalten auf Unterschiede der Orientierung des Materials am untersuchten Probenort zurückzuführen ist.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

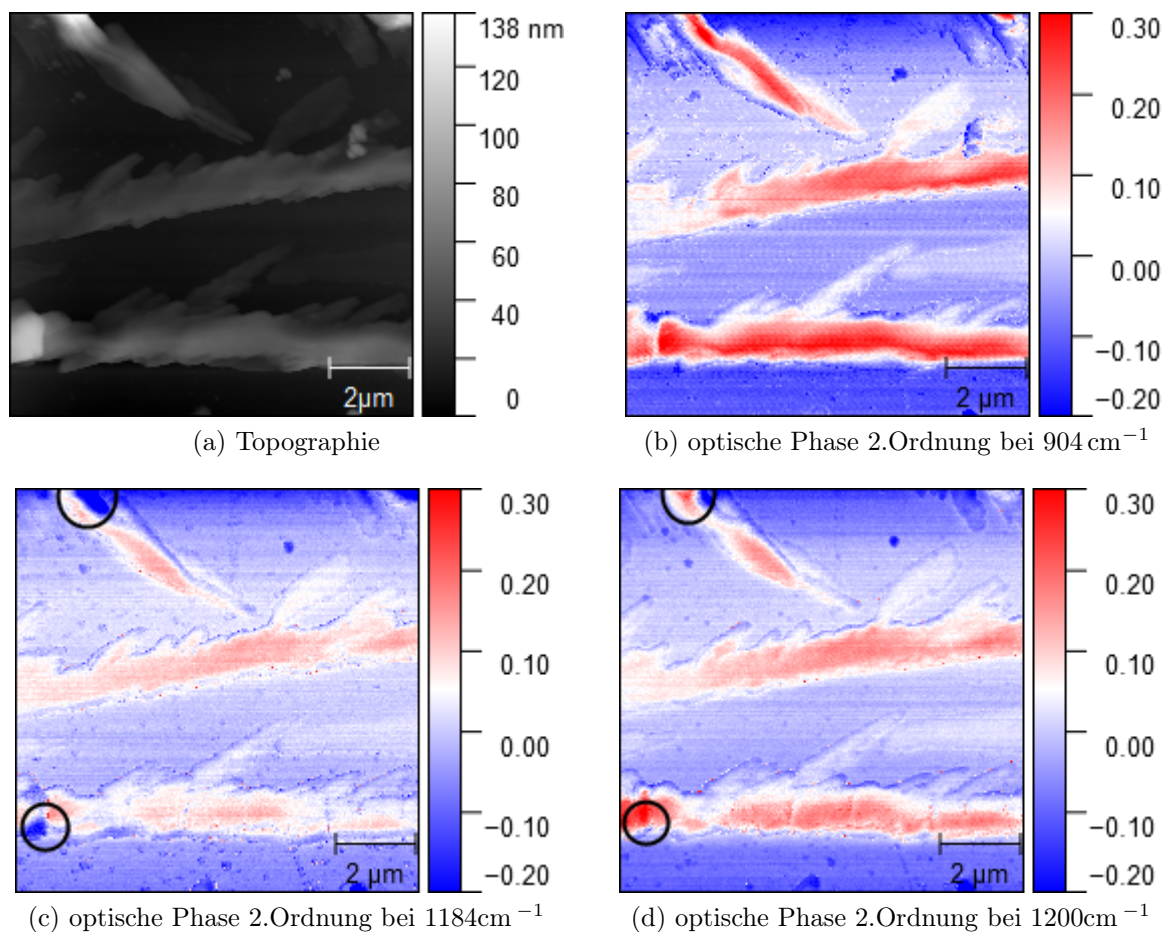


Abbildung 5.11.: Topographie und Aufnahmen der optischen Phase 2.Ordnung. In den eingekreisten Gebieten kann man deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Aufnahmen sehen, obwohl in beiden Fällen die optische Phase an einer Absorptionsbande gezeigt ist.

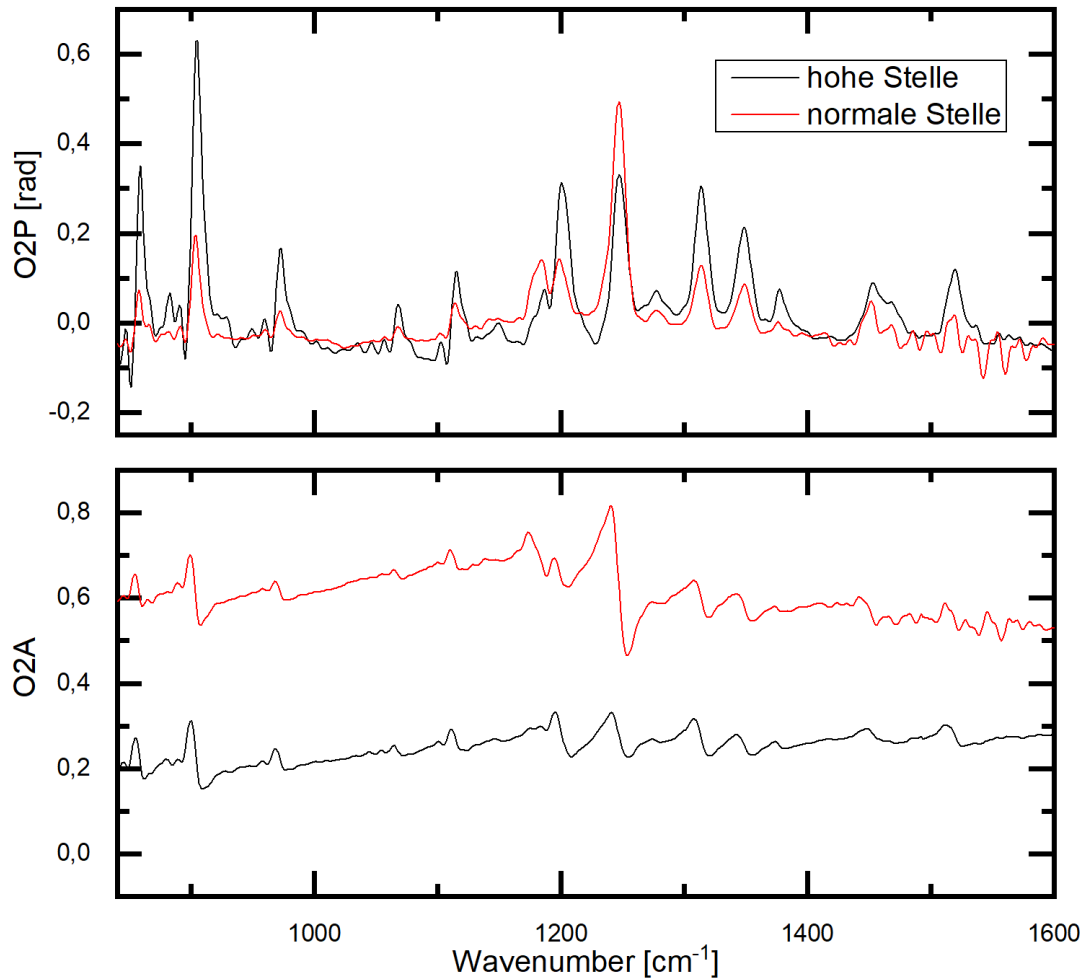


Abbildung 5.12.: Vergleich des Spektrums einer sehr hohen Stelle auf der gezonecasteten Probe mit einer Stelle die verglichen mit dem Rest der Probe eine durchschnittlichere Höhe aufweist. Wie erwartet wachsen die meisten Absorptionsbanden mit zunehmender Materialmenge, allerdings sind die Absorptionsbande bei  $\nu = 1182 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$  deutlich kleiner als erwartet.

### 5.2.4. Untersuchung von Verunreinigungen

Desweiteren gab es Stellen, an denen in der Topographie zwar eine deutliche Erhöhung sichtbar war, an denen die optische Phase allerdings deutlich geringer war als es für TAPP-Br erwartet werden würde. Die Topographie und zugehörige Aufnahme der optischen Phase bei Bestrahlung mit  $\nu = 904 \text{ cm}^{-1}$  an einer dieser Stellen ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

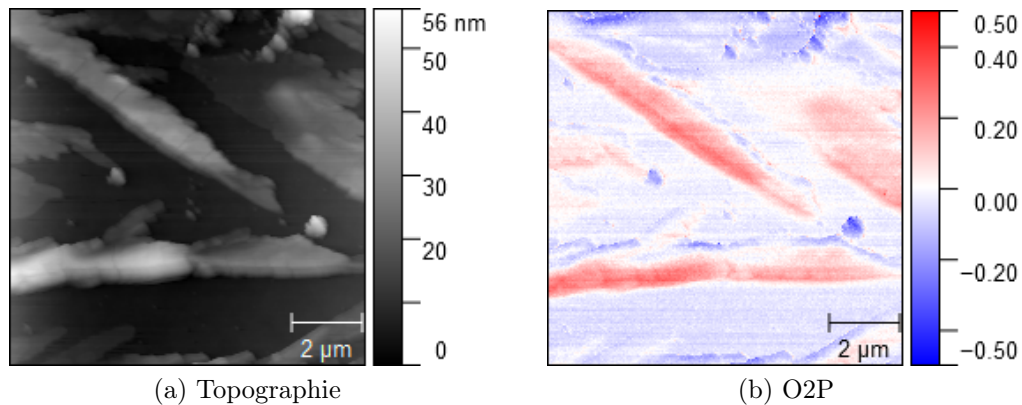
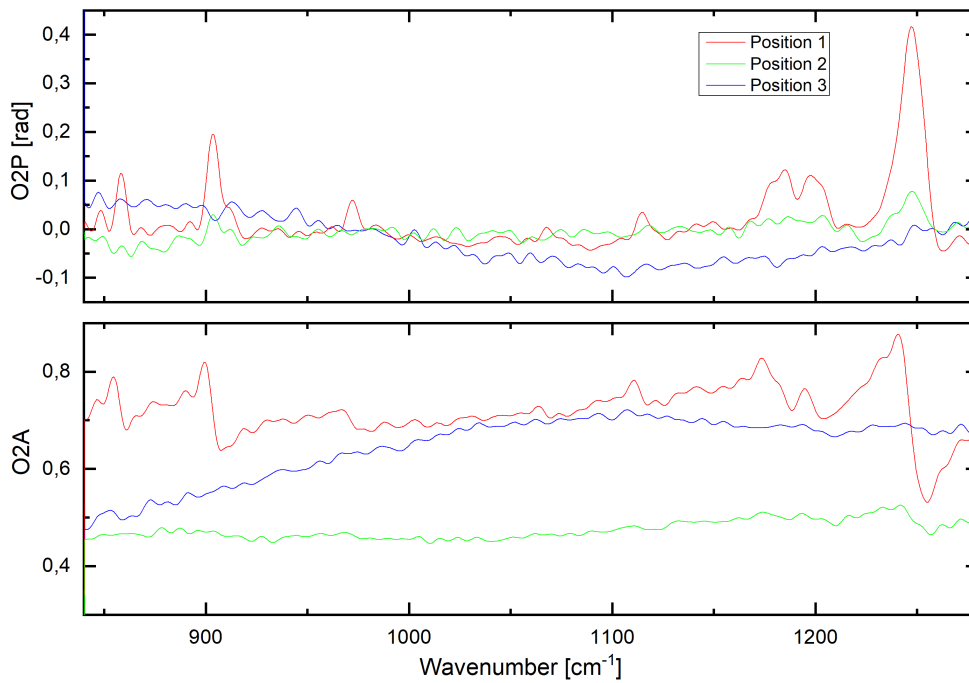
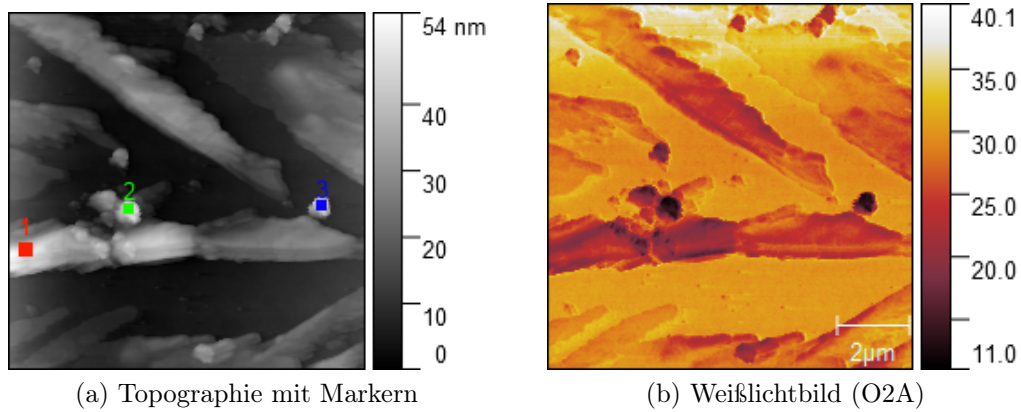


Abbildung 5.13.: Topographie und optische Phase zweiter Ordnung an Stelle mit Verunreinigungen. Man kann in der Aufnahme der optischen Phase Stellen erkennen die zwar ähnlich wie die TAPP-Br Streifen erhöht sind, allerdings eine negative Phasendifferenz verglichen mit dem Siliziumsubstrat aufweisen.

An dieser Stelle wurden daraufhin Weißlichtaufnahmen durchgeführt und Nano-FTIR Spektren aufgenommen um eventuelle Aufschlüsse über die Zusammensetzung des Materials an diesen Orten zu erhalten. Das Weißlichtbild und die Topographie mit einer Markierung der Orte und den zugehörigen Spektren sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Spektren wurden mit Laserbereich A, 1024 Messpunkten im Interferogramm, mit einer Integrationszeit von und einer Auflösung von  $3.3 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, und es wurde über 30 Scans gemittelt. Aufgrund der hohen Auflösung sind die Daten an einigen Stellen sehr verrauscht (siehe [22]), man kann aber immer noch das TAPP-Br Spektrum des Streifens im Spektrum von Stelle 1 erkennen. Auch an Stelle 2 kann man die Form sehr abgeschwächt erkennen (z.B. bei  $1247 \text{ cm}^{-1}$ ,  $904 \text{ cm}^{-1}$ ), was darauf folgern lässt, dass sich unterhalb der Verunreinigung eine dünne Schicht von TAPP-Br befindet. An Position 3 lassen sich allerdings keine Gemeinsamkeiten zum TAPP-Br Spektrum mehr erkennen.



## 5.2. Untersuchung von auf Silizium gezonecastetem TAPP-Br



(c) Nano-FTIR Spektren eines TAPP-Br Streifen (1) und der Verunreinigungen (2), (3)

Abbildung 5.14.: Die mit Laser A aufgenommenen Spektren von Verunreinigungen und ein Spektrum eines TAPP-Br Streifen zum Vergleich, sowie die zugehörige Topographie auf der die Aufnahmeorte der Spektren markiert sind, und das zugehörige Weißlichtbild.

### 5.3. Vergleich verschiedener Nah- und Fernfeldspektren von TAPP-Br

Im folgenden Kapitel werden Spektren von TAPP-Br die in Nah- und Fernfeldmessungen aufgenommen wurden verglichen. Hierzu wurden in der IRRAS-UHV Kammer durch aufdampfen von TAPP-Br auf Siliziumsubstrat und Gold auf Mica-Substrat dünne Filme hergestellt und mit verschiedenen Messmethoden untersucht.

#### 5.3.1. Spektren von TAPP-Br auf Silizium

##### Messungen während der Herstellung

Während das Siliziumsubstrat in der UHV-IRRAS-Kammer (siehe Abschnitt 3.1) mit TAPP-Br bedampft wurde, wurden in situ Transmissionmessungen unter einem Einfallswinkel von  $2.5^\circ$  aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.15 gezeigt. Die Spektren wurden bei einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen und über 200 Scans gemittelt. Während der Messung stieg der Druck innerhalb der Kammer bis auf  $p = 1.5 \cdot 10^{-9}$  mbar an, und das TAPP-Br wurde auf  $280^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Als Referenz wurde der leere Siliziumwafer vor dem Aufdampfen verwendet in diesem Fall betrug der Druck  $p = 1.15 \cdot 10^{-9}$  mbar. Die Zeitdauer zwischen 2 Messschritten betrug bei 200 Scans ungefähr 90 Sekunden, und wie man sehen kann nimmt die Intensität an den Absorptionsbanden mit der Zeit linear zu. In früheren Messungen wurden bereits Werte für die Transmission an den Absorptionsbanden bei ähnlicher Dicke durchgeführt, wodurch man abschätzen konnte zu welchem Zeitpunkt die Zieldicke erreicht wurde.

Im Vergleich mit den Spektren des gezonecasteten Tapp-Br fällt auf, dass die Positionen der Absorptionsbanden sich kaum unterscheiden, die relative Bandenintensität an einigen Stellen jedoch stark variieren. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass wie in [22] anhand einer Probe von TAPP-Br auf Gold bereits untersucht wurde bei der Aufnahme von Nano-FTIR Spektren die Schwingungen mit Dipolmomenten senkrecht zur Probenoberfläche stark beitragen. Im Gegensatz dazu werden bei nahezu senkrechtem Lichtinfall, wie in Kapitel 2.4 veranschaulicht, die Schwingungen senkrecht zur Oberfläche kaum angeregt. Die Schwingung, die besonders abgeschwächt ist befindet sich bei  $\nu = 1247\text{ cm}^{-1}$ , und wurde in [27] der symmetrischen Streckschwingung von C-F mit Dipolmoment senkrecht zur Molekülebene zugeordnet. Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, dass die TAPP-Br Moleküle sich parallel zur Oberfläche anordnen. Diese Erkenntnis ist in der Literatur bereits durch Hochauflösende Elektronenenergie-

### 5.3. Vergleich verschiedener Nah- und Fernfeldspektren von TAPP-Br

verlustspektroskopie (HREELS) bekannt [32].

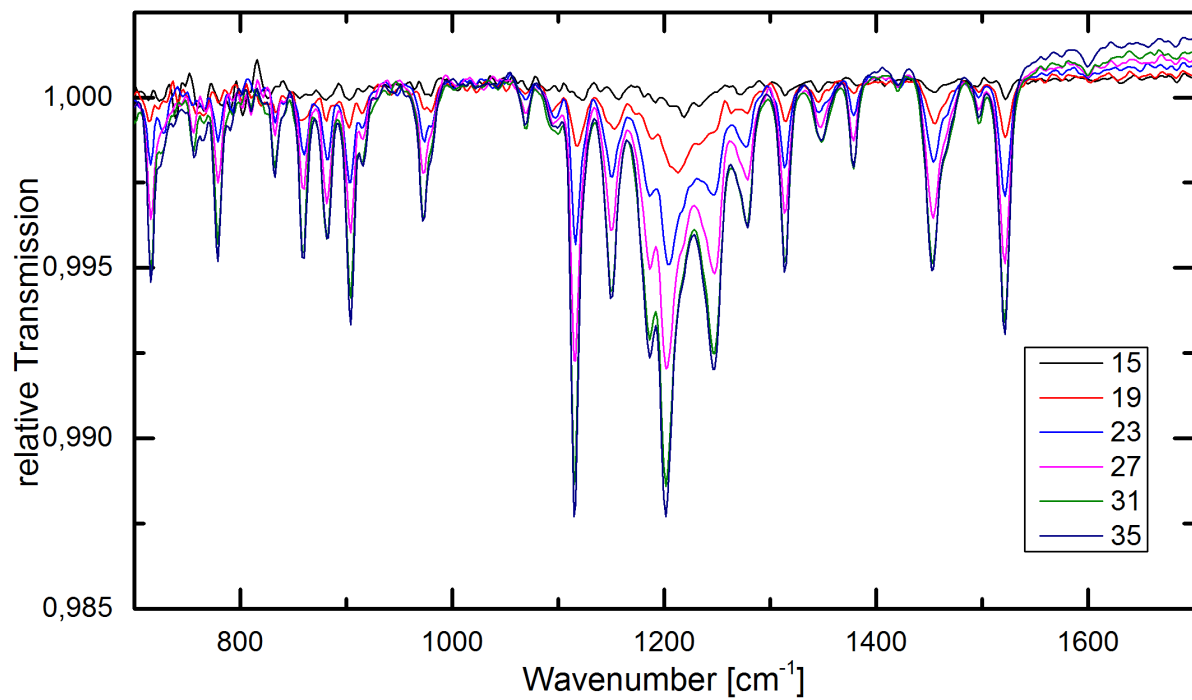


Abbildung 5.15.: Während der Herstellung aufgenommene Spektren von TAPP-Br auf Silizium. Die Zahlen denotieren den zum Spektrum gehörigen Messschritt.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### Winkelabhängige Transmissionsmessungen

Im Innovation Lab Heidelberg wurden mit einem UHV-IR Spektrometer weitere Transmissionsmessungen durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde der Einfallswinkel des IR-Strahls gegenüber der Probe verändert. Als Referenz wurde ein unbedampfter Silizium Wafer verwendet. Die Messungen wurden mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ , einer Blende von 2.5 mm und 200 Scans pro Messung mit p-polarisiertem Licht durchgeführt. In Abbildung 5.16 sind die Spektren dargestellt. Man kann sehr gut sehen wie mit zunehmendem Winkel unter dem die Strahlung einfällt die Absorptionsbande bei  $\nu = 1247\text{ cm}^{-1}$  immer weiter anwächst. Dies zeigt, dass die TAPP-Br Moleküle im Film einer Orientierung unterliegen, denn wäre dies nicht der Fall, dann würden sich durch die Änderungen des Winkels alle Bandenintensitäten in gleicher Weise verändern, der Großteil der Banden weist jedoch unabhängig vom Einfallswinkel ungefähr die gleiche Intensität auf.

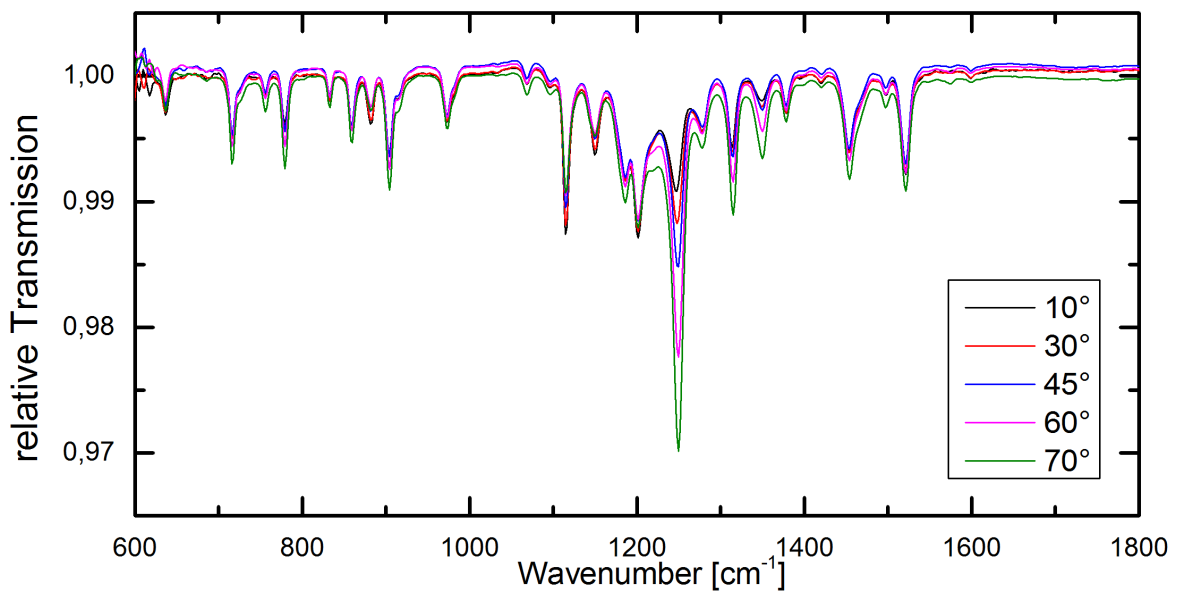


Abbildung 5.16.: Winkelabhängige Spektren einer 15nm Schicht TAPP-Br auf Siliziumsubstrat aufgedampft.

### Untersuchungen mit dem IR-Mikroskop

Weitere Spektren wurden mit dem IR-Mikroskop aufgenommen. Für ein Spektrum wurde über 100 Scans gemittelt und insgesamt wurde über 1500 Spektren gemittelt Als

### 5.3. Vergleich verschiedener Nah- und Fernfeldspektren von TAPP-Br

Referenz diente ein unbedampfter Siliziumwafer. Die Spektren wurden in Transmission aufgenommen bei einer spektralen Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$ , und einer Blende von  $104\mu\text{m}$ . Die Spektren unterscheiden sich untereinander kaum, was zeigt, dass es sich bei der Probe um einen homogenen Film des TAPP-Br handelt. Bis auf Unterschiede im Verlauf der Basislinie, weisen die Spektren die gleiche Struktur auf wie die Spektren, welche während der Herstellung aufgenommen wurden.

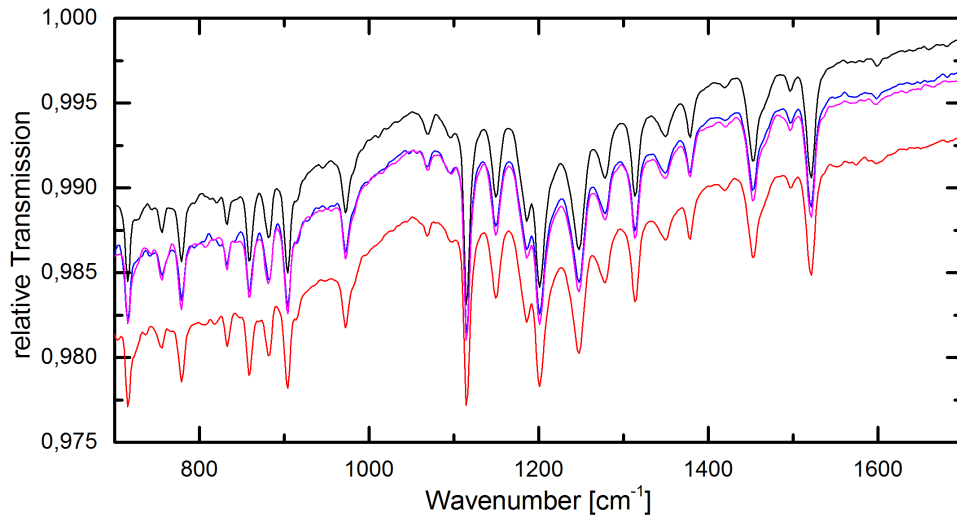


Abbildung 5.17.: Mit dem IR-Mikroskop aufgenommene Spektren von TAPP-Br auf Siliziumsubstrat.

#### Untersuchungen im Nahfeld

Mit dem SNOM wurden auch Nano-FTIR Spektren, Weißlicht- und AFM Aufnahmen zur Untersuchung der Oberflächenstruktur aufgenommen. Die Spektren wurden bei 1024 Interferogrammpunkten, 9.8 ms Integrationszeit und einer spektralen Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$  über 30 Spektren gemittelt. Zum Vergleich wurden alle an der Probe aufgenommenen Spektren in Abbildung 5.18 dargestellt. Die senkrechten Linien markieren die Stellen, an denen in [27] die Absorptionsbanden zugeordnet wurden. Hierbei ist das unterste das Nahfeld Phasenspektrum, welches sich durch die gleichen Peakpositionen an den IR-Absorptionsbanden auszeichnet. Das Nahfeldspektrum ähnelt hierbei dem Spektrum am meisten, welches mit einem Einfallswinkel der Strahlung von  $70^\circ$  aufgenommen wurde. Mit zunehmendem Einfallswinkel nimmt bei Verwendung von p-polarisiertem Licht die Anregung von Dipolmomenten die senkrecht zur Oberflächennormalen stehen

## 5. Ergebnisse und Diskussion

zu, dies entspricht den in [22] erhaltenen Ergebnissen, dass bei der Aufnahme von Nano-FTIR Spektren hauptsächlich Schwingungen senkrecht zur Oberfläche angeregt werden.

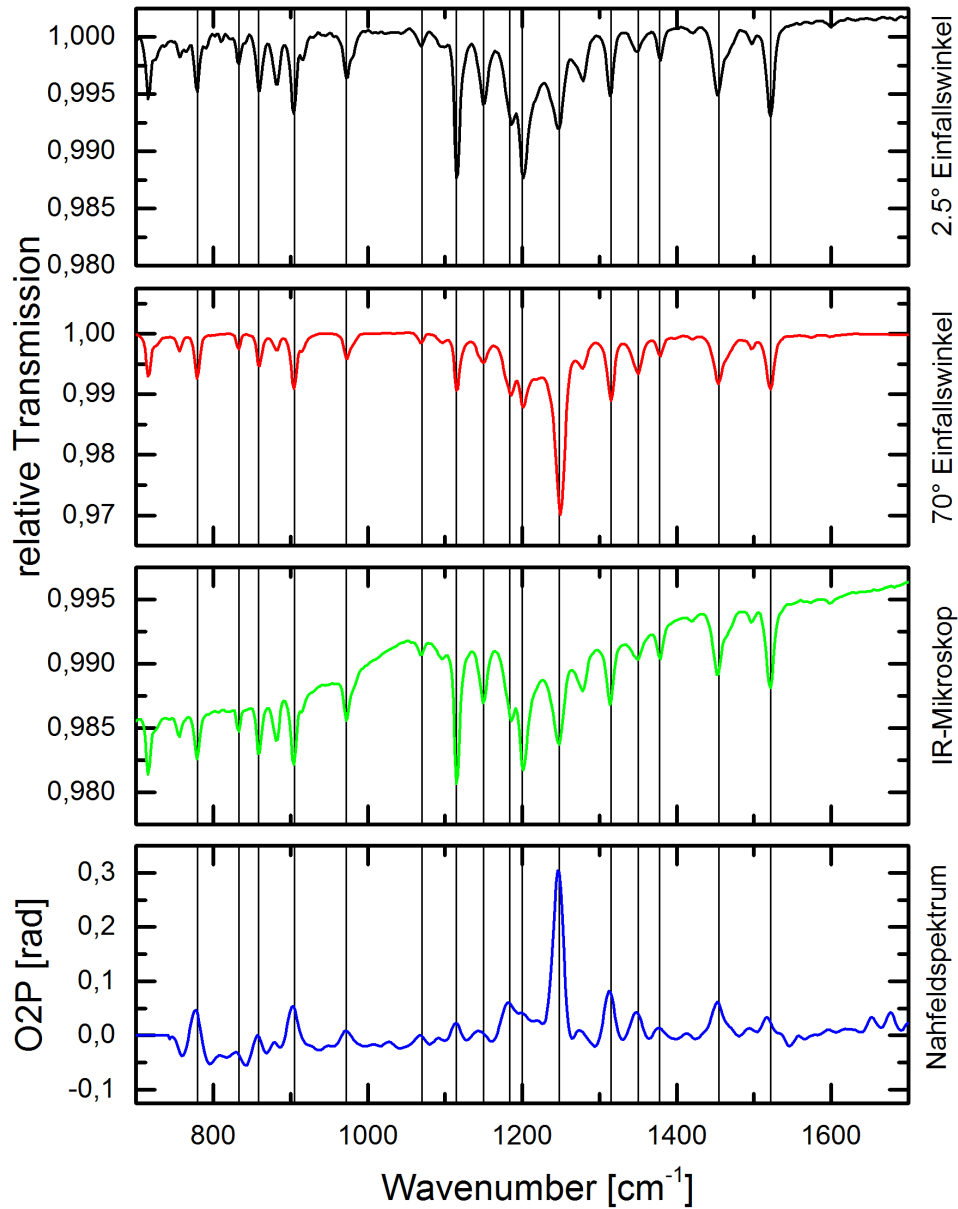


Abbildung 5.18.: Vergleich der TAPP-Br Spektren auf Silizium. Das erste Spektrum ist das während der Herstellung aufgenommene, das zweite Spektrum wurde mit 70° Einfallswinkel aufgenommen, das dritte Spektrum wurde mit dem IR-Mikroskop aufgenommen, und das letzte Spektrum ist das Nahfeld Phasenspektrum. Die vertikalen Linien markieren die in [27] bestimmten Absorptionsbanden.

### 5.3.2. Spektren von TAPP-Br auf Gold

#### Messungen während der Herstellung

Während das goldbeschichtete Micasubstrat in der UHV-IRRAS-Kammer mit TAPP-Br bedampft wurde, wurden zeitgleich Spektren in IRRAS-Geometrie aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.19 gezeigt. Die Spektren wurden bei einem Einfallswinkel von  $83^\circ$ , einer Auflösung von  $4\text{cm}^{-1}$  und einer Blende von  $1.5\text{mm}$  mit p-polarisiertem Licht aufgenommen und über 200 Aufnahmen wurde gemittelt, der Druck erreichte während der Messung einen Maximalwert von  $p = 2.7 \cdot 10^{-9}\text{mbar}$ . Vor Beginn des Aufdampfens wurde eine Referenzmessung durchgeführt bei einem Druck von  $p = 1.1 \cdot 10^{-9}\text{mbar}$ .

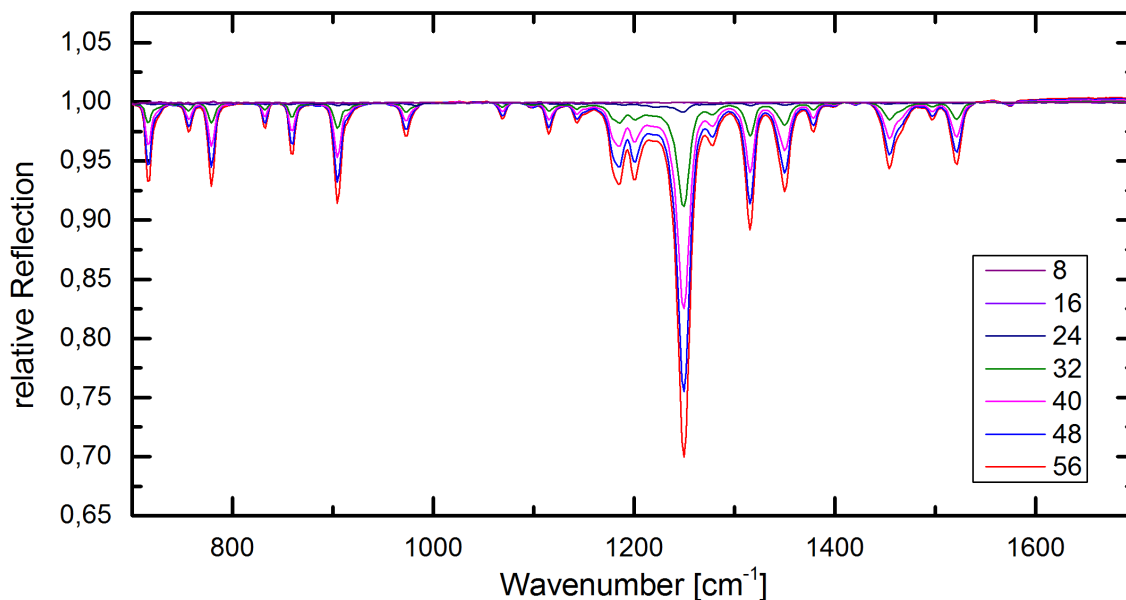


Abbildung 5.19.: Spektren von TAPP-Br auf Gold aufgenommen in IRRAS Geometrie während der Herstellung. Die Zahlen denotieren den zum Spektrum gehörigen Messschritt.

In IRRAS-Geometrie trifft das Licht unter streifendem Einfall auf die Probe. Somit besitzt das p-polarisierte Licht hauptsächlich eine Komponente parallel zur Oberflächennormalen, weswegen diese Schwingung senkrecht zur Oberfläche besonders stark angeregt wird. Durch Spiegelladungen wird die Komponente senkrecht zur Oberfläche noch weiter verstärkt. Im Spektrum kann man dies vor allem an der sehr stark ausgeprägten Absorptionsbande bei  $\nu = 1247\text{cm}^{-1}$  erkennen, welche zur out-of-plane Schwingung von C-F

## 5. Ergebnisse und Diskussion

gehört, was dafür spricht, dass sich auch auf Gold die Moleküle parallel zur Oberfläche anordnen.

### Untersuchungen im Nahfeld

Die Nahfeldspektren von TAPP-Br auf Gold wurden mit den gleichen Parametern aufgenommen, wie die Spektren auf Silizium. Die Form des Spektrums ist sehr ähnlich zu der der beiden zuvor aufgenommenen Spektren. Die leichte Verschiebung des Nahfeldspektrums verglichen mit dem Fernfeldspektrum lässt sich auf die spektrale Auflösung zurückführen. Auch die Größenverhältnisse der Absorptionsbanden passen gut zum IRRAS-Spektrum. Dieses Ergebnis zeigt, dass Nahfeldspektren am ehesten mit Spektren unter großen Einfallswinkeln vergleichen lassen.

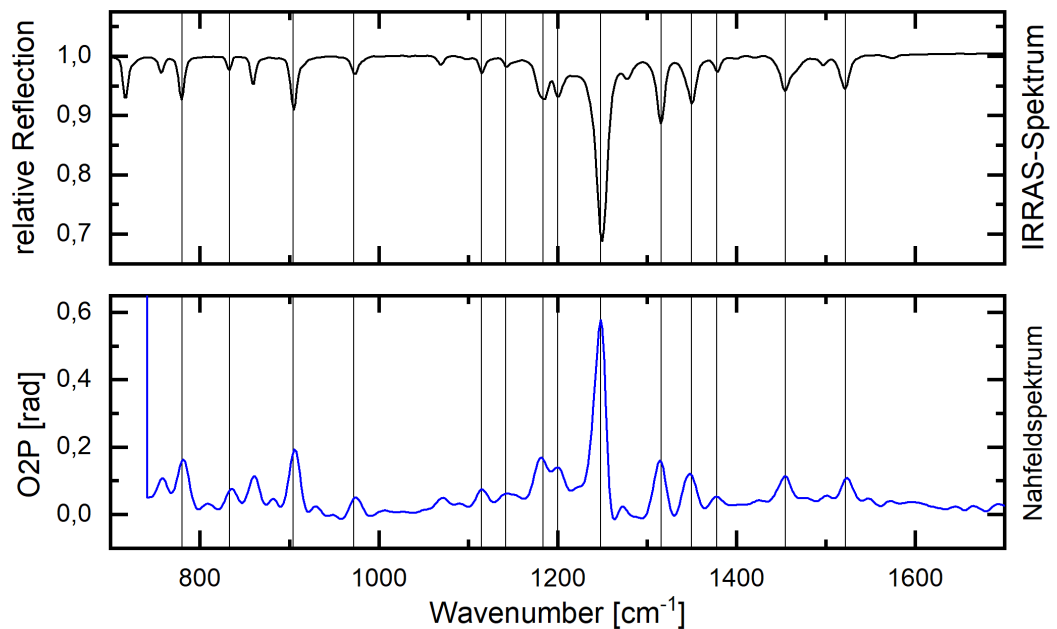


Abbildung 5.20.: Vergleich der Spektren von TAPP-Br auf mit Gold beschichtetem MICA Substrat. Das erste Spektrum wurde in IRRAS Geometrie aufgenommen, das zweite ist das mit dem SNOM aufgenommene Nahfeld-Phasenspektrum



## 5.4. Spektren und Oberflächenstruktur dünner TAPP-Br Filme.

Im Folgenden Teil werden die Ergebnisse der Messungen mit dem s-Snom an den im vorigen Kapitel untersuchten dünnen Filmen und einer Probe von TAPP-Br koverdampft mit Kalzium auf Siliziumsubstrat vorgestellt und verglichen.

### Vergleich der Nahfeldspektren

Im Folgenden Abschnitt werden die Nahfeldspektren der dünnen TAPP-Filme auf Gold und Silizium, sowie der dünnen Schicht von TAPP-Br, welches mit Kalzium koverdampft wurde verglichen. Die Spektren sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Die Struktur der Spektren ist sehr ähnlich und die Peakpositionen stimmen innerhalb der spektralen Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$  gut überein. Im Vergleich mit den Proben auf Silizium sind die Peakhöhen auf Gold deutlich höher. Die Werte für die Schichten auf Silizium sind von ähnlichen Größenordnungen, im Großteil des Spektrums weist das reine TAPP-Br eine geringfügig größere Phasenverschiebung auf, für Werte  $\nu < 900\text{ cm}^{-1}$  ist der Wert des koverdampften Materials leicht höher.

### Unterschiede der Oberflächenstruktur der Proben

Um weitere Informationen zu den Orientierungen und der Oberflächenstruktur der Proben zu erhalten wurden mit dem Snom AFM-Aufnahmen gemacht. Diese kann man dargestellt in Abbildung 5.22 sehen. Alle Aufnahmen haben eine Auflösung von  $250 \times 250$  Bildpunkten und zeigen  $5 \times 5\ \mu\text{m}$  Flächen. Die vergrößerten Ausschnitte zeigen die Oberflächen ohne Defekte und haben  $2 \times 2\ \mu\text{m}$  Fläche. Auf Goldsubstrat bildet das TAPP-Br lang gezogene dünne Kristallite, die parallel zur Oberfläche liegen. Auch auf Silizium würde man die Ausbildung von Kristalliten dieser Art erwarten, man sieht allerdings nur kleine Flecken die teils senkrecht zur Oberfläche herausragen. Das mit Kalzium koverdampfte TAPP-Br zeigt größere Strukturen, als das pure TAPP-Br. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die TAPP-Br Moleküle auf der Goldoberfläche deutlich geordneter Vorliegen als auf dem Siliziumsubstrat.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

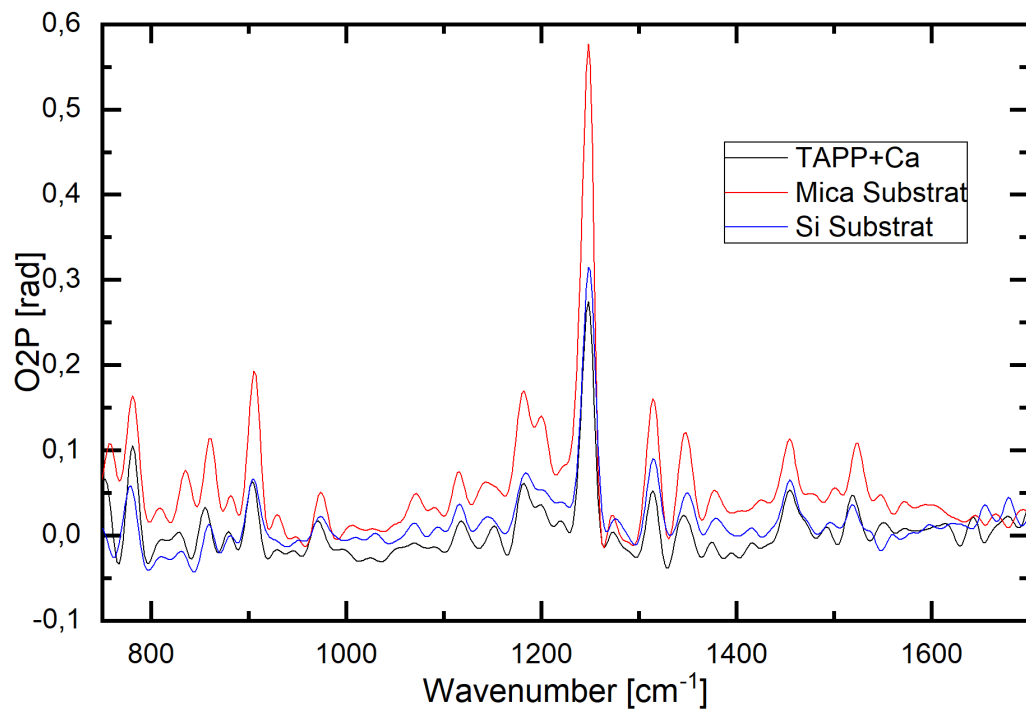


Abbildung 5.21.: Nahfeld Phasenspektren der verschiedenen Proben. Referenzspektren wurden auf den jeweiligen Proben an Stellen mit freiem Substrat aufgenommen.

5.4. Spektren und Oberflächenstruktur dünner TAPP-Br Filme.

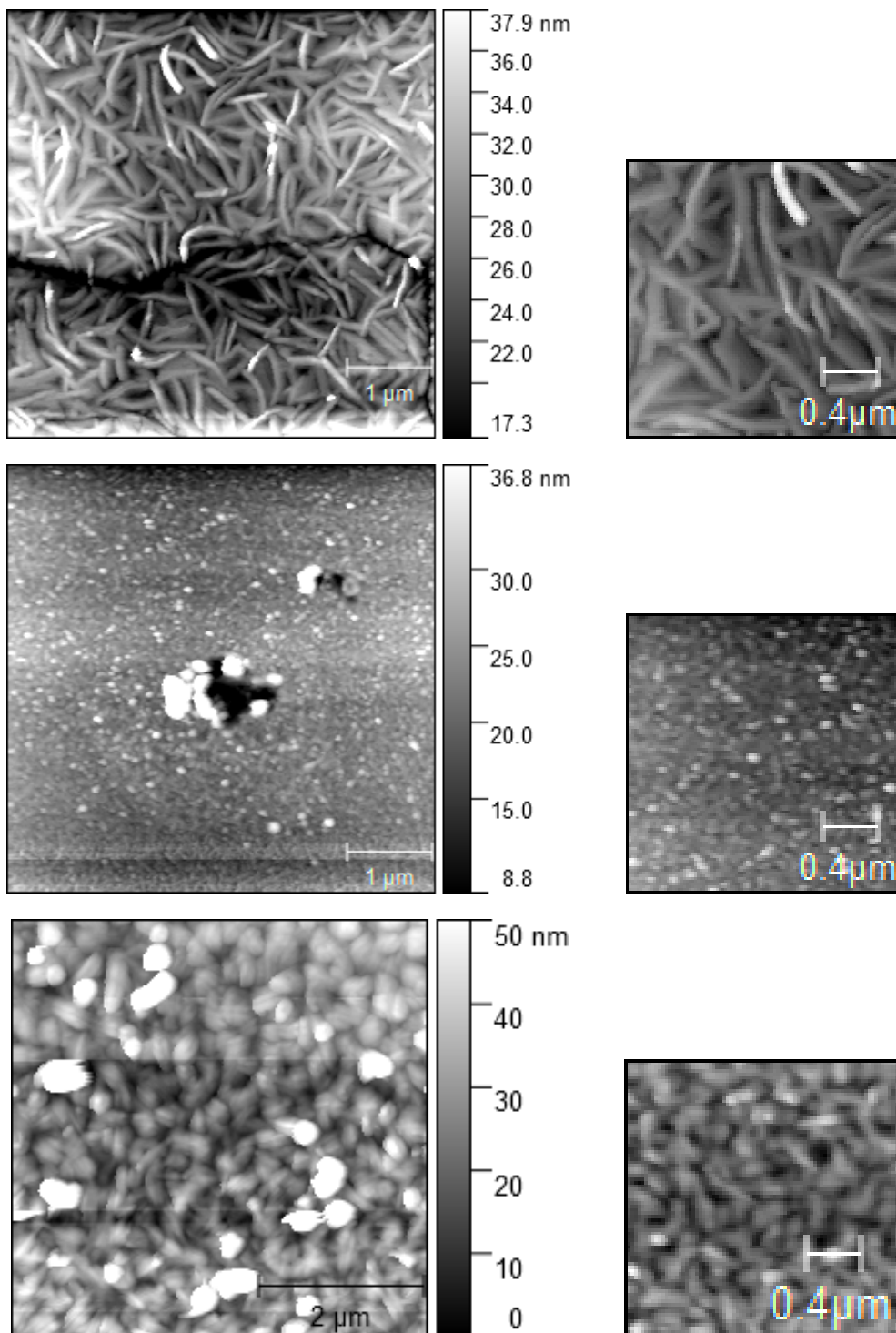


Abbildung 5.22.: AFM Aufnahmen der verschiedenen Proben. Die erste Zeile zeigt Aufnahmen von TAPP-Br auf Goldsubstrat, die zweite Zeile TAPP-Br auf Siliziumsubstrat und die dritte Zeile das mit Kalzium koverdampfte TAPP-Br auf Siliziumsubstrat.



## 6. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit dem s-SNOM die Morphologie verschiedener Proben untersucht. Hierzu wurden im ersten Teil an einem Testgitter bestehend aus quadratischen Stufen von Siliziumoxid auf Siliziumsubstrat zuerst nano-FTIR Spektren aufgenommen, und hiernach pseudoheterodyne Aufnahmen bei verschiedenen Wellenzahlen durchgeführt. In diesen Aufnahmen konnte für Wellenzahlen an denen die Phasenverschiebung besonders groß war sehr gut der Materialunterschied zwischen den Oxidstufen und dem umgebenden Silizium beobachtet werden. Bei der Wellenzahl mit der größten Phasenverschiebung wurden die Auswirkung der Demodulationsordnung auf die Aufnahmequalität untersucht, wobei sich ergab, dass die Aufnahmen der optischen Phase zweiter und dritter Ordnung am ehesten für die Untersuchungen der Oberflächenzusammensetzung geeignet sind.

Im zweiten Teil wurde eine Probe bestehend aus auf Silizium gezonecastetem TAPP-Br untersucht. Im Nahfeld-Phasenspektrum konnten die Absorptionsbanden des TAPP-Br gut identifiziert werden, allerdings konnten vor allem in der Bandenintensität bei  $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$  verglichen mit den anderen Banden Schwankungen entdeckt werden, die auf eine unterschiedliche Orientierung der TAPP-Br Moleküle an verschiedenen Orten hindeuten. In verschiedenen pseudoheterodynen Aufnahmen der optischen Phase konnten am selben Ort auf der Probe deutlich Abweichungen von den erwarteten Werten beobachtet werden. An einem dieser Orte wurde ein Nano-FTIR Spektrum aufgenommen, und der Vergleich mit einem Streifen, der sich den Erwartungen entsprechend verhielt ergab, dass die Absorptionsbanden bei  $\nu = 1184 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 1247 \text{ cm}^{-1}$  am Ort der dieses ungewöhnliche Verhalten zeigte deutlich schwächer ausgeprägt waren. Dies wurde auf eine unterschiedliche Orientierung an den verschiedenen Stellen zurückgeführt. Durch Aufnahmen der optischen Phase konnten außerdem auch Verunreinigungen auf der Oberfläche identifiziert werden, welche sich zwar als topographische Erhöhung zeigen, aber nicht in gleicher Weise wie TAPP-Br eine positive Phasenverschiebung aufweisen.

Hierauf folgte ein Vergleich verschiedener Fernfeldspektren mit im Nahfeld aufgenom-

## 6. Zusammenfassung

menen Phasenspektren von dünnen TAPP-Br Filmen auf Silizium und auf Gold. Am auf Silizium aufgetragenen Dünnschicht wurden Transmissionsmessungen unter verschiedenen Einfallswinkeln des Lichtes durchgeführt und es konnte festgestellt werden, dass die TAPP-Br Moleküle innerhalb des dünnen Schichtes auf Silizium eine bevorzugte Orientierung parallel zur Probenoberfläche aufweisen. Aus dem Vergleich der Messungen mit einem im Nahfeld aufgenommenen Spektrum konnte gezeigt werden, dass im Nahfeld Spektrum Schwingungen senkrecht zur Probenoberfläche besonders stark angeregt werden. Am Dünnschicht auf Gold wurde eine Messung in IRRAS-Geometrie durchgeführt, in der ebenfalls Schwingungen senkrecht zur Probenoberfläche stark angeregt werden. Dieses Spektrum wies sehr große Ähnlichkeit zum Nahfeld Phasenspektrum auf, was die Ergebnisse der winkelabhängigen Messungen bestätigte.

Im letzten Teil wurden Untersuchungen der Dünnschichten auf Silizium und Gold, und eines Dünnschichtes bestehend aus TAPP-Br, welches mit Kalzium koverdampft wurde im Nahfeld durchgeführt. Hierzu wurden Nahfeldspektren und AFM-Bilder aufgenommen. Die Positionen der Absorptionsbanden in den Nahfeldspektren weisen keine großen Unterschiede auf, allerdings sind die Bandenintensitäten für TAPP-Br auf Gold verglichen mit denen der anderen Proben sehr groß. Die Spektren von reinem TAPP-Br und mit Kalzium koverdampftem TAPP-Br auf Silizium unterschieden sich nur minimal. In den AFM-Aufnahmen konnten allerdings große Unterschiede in der Oberflächenstruktur der verschiedenen Proben festgestellt werden. So bildeten die TAPP-Br Moleküle auf Gold lange dünne Kristallite, während sich auf der Probe der koverdampften Materialien nur verhältnismäßig kurze, aber breitere Kristallite bildeten.

Die optische Rasternahfeldmikroskopie und Spektroskopie eignen sich zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen hervorragend. Es lassen sich auf der Nanometerskala zerstörungsfrei optische Aufnahmen und spektroskopische Untersuchungen durchführen, wodurch die Analyse verschiedenster Proben ermöglicht wird.

# A. Anhang

## A.1. Testgitter TGQ1

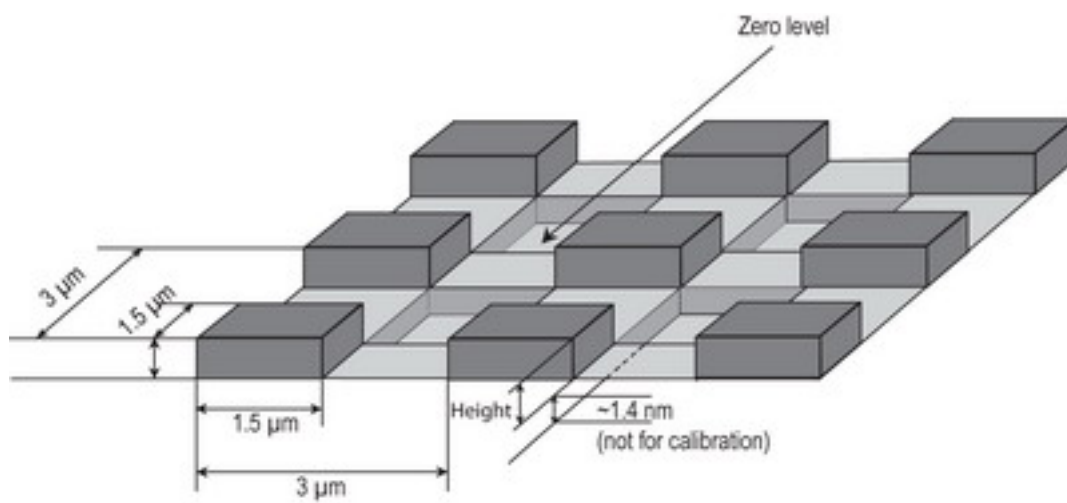


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung des Testgitters TGQ1 von Tips Nano [37]

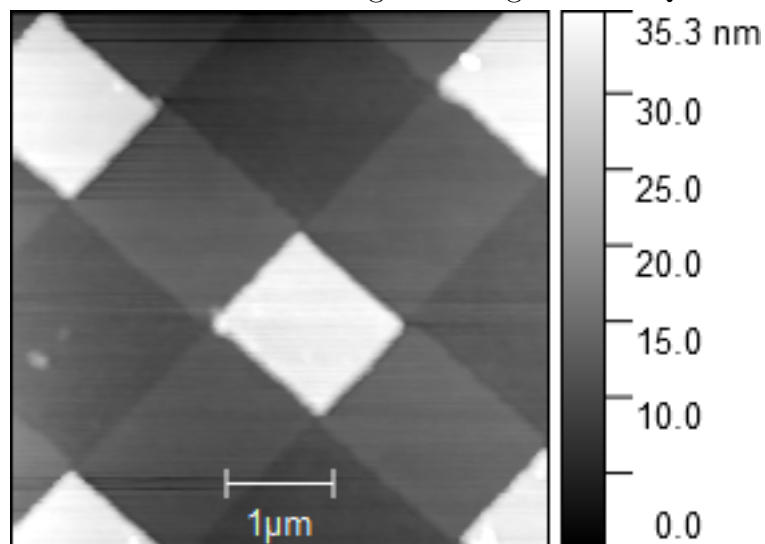


Abbildung A.2.: AFM-Aufnahme der Oberfläche des Testgitters.

## A.2. Weitere Pseudo Heterodyne Aufnahmen der optischen Phase

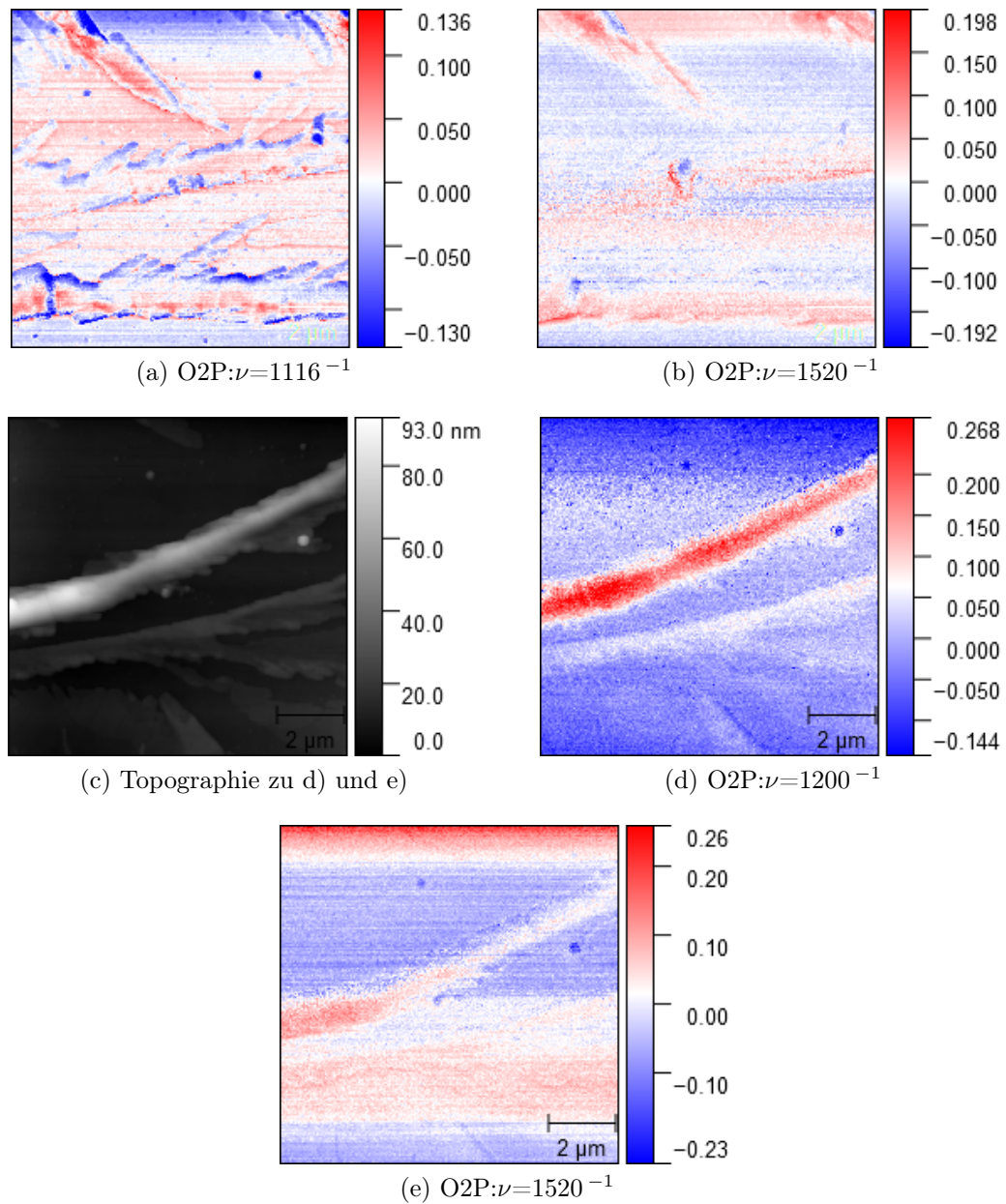


Abbildung A.3.: Aufnahmen im pseudoheterodynen Modus bei Wellenzahlen  $\nu=1116 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu=1520 \text{ cm}^{-1}$ . Die Qualität im Vergleich zu den Aufnahmen in Abschnitt 5.2.2 nimmt stark ab. a) und b) wurden am in Abbildung 5.11 gezeigten Ort aufgenommen.



## A.3. Zusammenfügen zweier Spektren

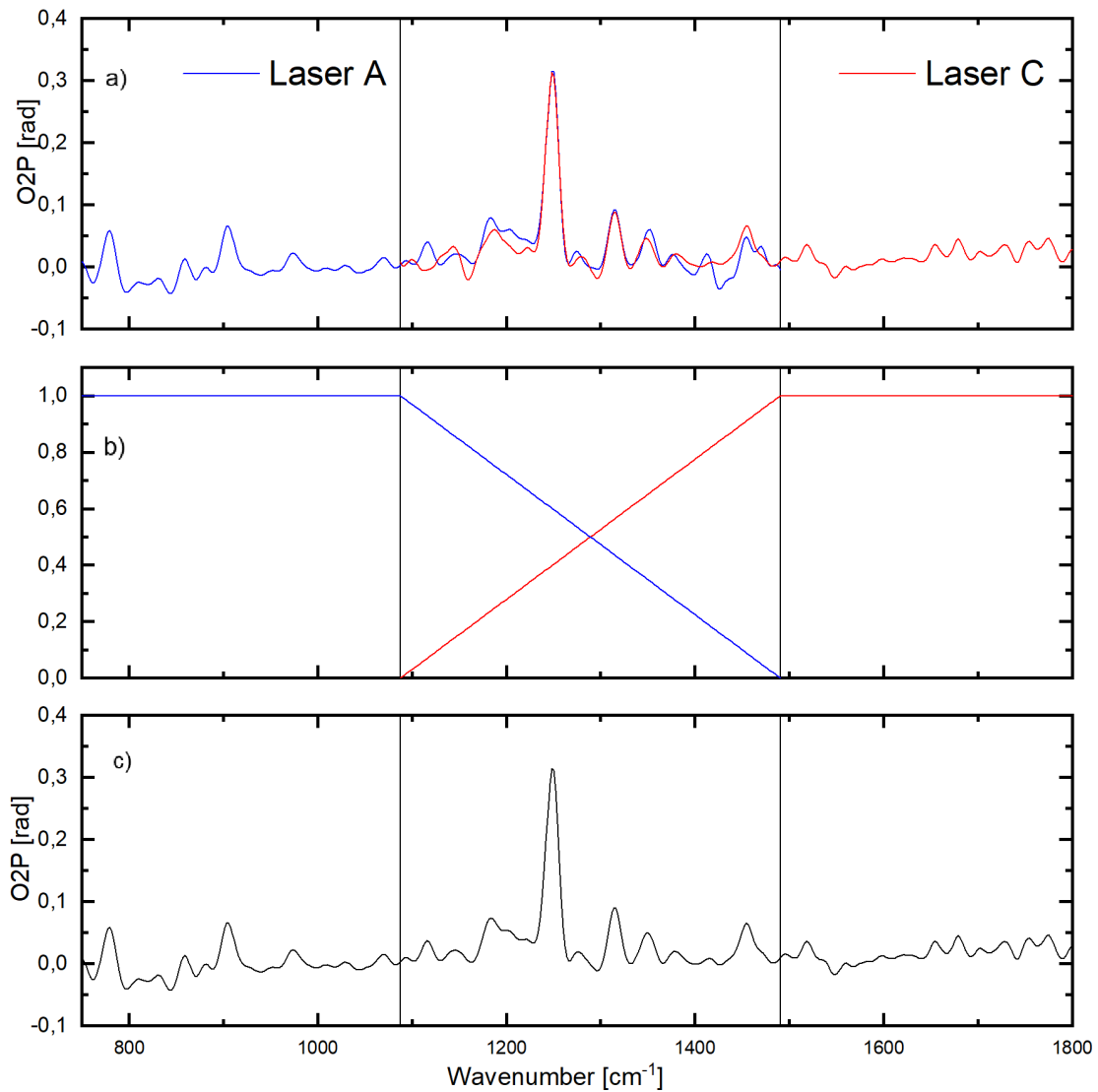


Abbildung A.4.: a) Spektrum von TAPP-Br aufgenommen mit Laserbereich A bzw. Laserbereich C.  
 b) Gewichtungsfunktionen für Laserbereich A bzw. Laserbereich C.  
 c) Erhaltenes Spektrum von TAPP-Br über gesamte von Laserbereich A und C abgedeckte Bandbreite.



# Literatur

- [1] Alan J Lacey. *Light microscopy in biology: a practical approach*. Oxford University Press Oxford, 1999.
- [2] Jerome Mertz. *Introduction to optical microscopy*. Roberts und Company Publishers, Greenwood Village, CO, USA, 2016.
- [3] Lord Rayleigh. „LVI. Investigations in optics, with special reference to the spectroscope“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 8.51 (1879), S. 477–486.
- [4] Peter R Griffiths und James A De Haseth. *Fourier transform infrared spectrometry*. Bd. 171. John Wiley und Sons, 2007.
- [5] Fritz Keilmann und Rainer Hillenbrand. „Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362.1817 (2004), S. 787–805.
- [6] Fritz Keilmann und Rainer Hillenbrand. *Nano-optics and near-field optical microscopy*. Hrsg. von D. Richards und A. Zayats. Artech House, 2009.
- [7] Th Taubner, R Hillenbrand und F Keilmann. „Nanoscale polymer recognition by spectral signature in scattering infrared near-field microscopy“. In: *Applied Physics Letters* 85.21 (2004), S. 5064–5066.
- [8] B Deutsch, R Hillenbrand und L Novotny. „Near-field amplitude and phase recovery using phase-shifting interferometry“. In: *Optics express* 16.2 (2008), S. 494–501.
- [9] Alexander A Govyadinov u. a. „Quantitative measurement of local infrared absorption and dielectric function with tip-enhanced near-field microscopy“. In: *The journal of physical chemistry letters* 4.9 (2013), S. 1526–1531.
- [10] Johannes Michael Stiegler. „Infrared spectroscopic near-field microscopy of nanoparticles and semiconductor nanowires“. Diss. PhD thesis, University of the Basque Country, 2012.

## Literatur

- [11] JM Stiegler u. a. „Nanoscale free-carrier profiling of individual semiconductor nanowires by infrared near-field nanoscopy“. In: *Nano letters* 10.4 (2010), S. 1387–1392.
- [12] Christian Huck. „Nanoantennenverstärkte Infrarotspektroskopie“. Diss. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2015.
- [13] Jochen Vogt. „Plasmonik und oberflächenverstärkte Spektroskopie im mittleren Infrarot.“ Diss. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2016.
- [14] Stefan Mastel. „Enhancing resolution, efficiency, and understanding in IR and THz near-field microscopy.“ Diss. CIC nanoGUNE, San Sebastián, Spanien, 2018.
- [15] Florian Huth. „Nanoscale Infrared Near-Field Spectroscopy“. Diss. CIC NanoGUNE, San Sebastián, Spanien, 2015.
- [16] H.Günzler und H.Gremlich. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, 2003.
- [17] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. De Gruyter, Berlin; Boston, 2018.
- [18] Lukas Novotny und Bert Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.
- [19] Rainer Hillenbrand. „Nahfeldoptische Amplituden- und Phasenkontrastmikroskopie zur nanoskopischen optischen Abbildung von Materialkontrast und optisch resonanten Partikeln.“ Diss. Technischen Universität München, 2001.
- [20] T. Kalkbrenner u. a. „Optical Microscopy via Spectral Modifications of a Nanoantenna“. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (20 Nov. 2005), S. 200801.
- [21] David Richards u. a. „Surface plasmon polaritons in metal stripes and wires“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362.1817 (2004), S. 739–756.
- [22] Larissa Winkelmann. *Vorstudien zur optischen Rasternahfeldmikroskopie und Spektroskopie an organischen Materialien*. Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2019.
- [23] Florian Huth u. a. „Nano-FTIR Absorption Spectroscopy of Molecular Fingerprints at 20 Å nm Spatial Resolution“. In: *Nano Letters* 12.8 (2012). PMID: 22703339, S. 3973–3978.
- [24] Alexander A. Govyadinov u. a. „Quantitative Measurement of Local Infrared Absorption and Dielectric Function with Tip-Enhanced Near-Field Microscopy“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4.9 (2013), S. 1526–1531.

- [25] Martin Wagner. „10nm-resolution infrared chemical mapping breaking the diffraction limit with inspire.“ In: *Bruker* (2015).
- [26] Nenad Ocelic, Andreas Huber und Rainer Hillenbrand. „Pseudoheterodyne detection for background-free near-field spectroscopy“. In: *Applied Physics Letters* 89.10 (2006), S. 101124.
- [27] Constantin Ulrich. *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an dem organischen Halbleitermaterial TAPP-Br*. Bachelorarbeit, Rupprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2017.
- [28] Jan Pischel. „Über die schwingungsspektroskopische Untersuchung von Anregungen im mittleren und fernen Infrarot an Oberflächen metallischer Einkristalle.“ Diss. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2014.
- [29] Bruker: Hyperion Benutzerhandbuch. Bruker Optic GmbH, Rudolf Planck Str. 27 D-76275 Ettlingen, 1.Auflage 2005 Auflage, Februar 2005.
- [30] Henning Fouckhardt. *Halbleiterlaser: unter Verwendung Fourier-optischer Methoden*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011, S. 235–241.
- [31] M. Eisele u. a. „Ultrafast multi-terahertz nano-spectroscopy with sub-cycle temporal resolution“. In: *Nature Photonics* 8 (Okt. 2014), S. 841. URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.225>.
- [32] Lena Hahn u. a. „Core Halogenation as a Construction Principle in Tuning the Material Properties of Tetraazaperopyrenes“. In: *Chemistry A European Journal* 21.49 (2015), S. 17691–17700.
- [33] Ming L. Tang und Zhenan Bao. „Halogenated Materials as Organic Semiconductors“. In: *Chemistry of Materials* 23.3 (2011), S. 446–455.
- [34] Jens Trollmann und Annemarie Pucci. „Infrared Dielectric Function of Gold Films in Relation to Their Morphology“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.27 (2014), S. 15011–15018.
- [35] JEREMIASZ K.JESZKA ADAM TRACZ TADEUSZ PAKULA. „Zone casting a universal method of preparing oriented anisotropic layers of organic materials“. In: *Materials Science-Poland, Vol. 22, No. 4* (2004).
- [36] Iban Amenabar u. a. „Hyperspectral infrared nanoimaging of organic samples based on Fourier transform infrared nanospectroscopy“. In: *Nature Communications* 8.1 (2017), S. 14402–.

*Literatur*

- [37] (Abruf: 10.10.2019). TipsNano Co, URL: <https://tipsnano.com/catalog/calibration/tgq1/>.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken die mich im Verlauf meines Studiums und vor allem während dieser Bachelorarbeit begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

Frau Prof. Dr. Annemarie Pucci für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die hervorragende Betreuung und das Ermöglichen dieser Arbeit.

Herrn PD Dr. Maarten DeKieviet, für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Christian Huck für die lehrreiche Einarbeitung in das Themengebiet und das SNOM, sowie das Korrekturlesen der Arbeit.

Den Mitgliedern der AG Pucci für das angenehme Arbeitsklima in der Gruppe und die große Hilfsbereitschaft.

meinen Freunden und meiner Familie die mich sowohl im als auch außerhalb des Studiums stets unterstützt haben.





# Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 11. Oktober 2019,