

Herstellung von Nanostrukturen mit S-layer Maskentechnik

Diplomarbeit in Physik
vorgelegt von
Michael Panhorst

Universität Bielefeld
Fakultät für Physik

Dezember 2000

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Mit einer Auslegung in der Universitätsbibliothek bin ich einverstanden.

Bielefeld, 19. Dezember 2000

(Michael Panhorst)

Gutachter:

Prof. Dr. Günter Reiss

Prof. Dr. Dario Anselmetti

Datum des Einreichens der Arbeit: 19. Dezember 2000

Einleitung

Die Miniaturisierung in der Mikrochip- und Datenspeichertechnologie schreitet immer weiter fort. Die bisher verwendeten direkten Strukturierungsmethoden, die mit geeigneten Masken und anschließenden Röntgen- oder Elektronenstrahlolithographieverfahren arbeiten, stoßen bei Strukturen unter 100 nm jedoch an die Grenzen ihres Auflösungsvermögens [1]. Neue Techniken sind gefragt, mit denen Strukturen von nur wenigen Nanometern Größe schnell und einfach hergestellt werden können.

Rastersondenmikroskopische Strukturierungsverfahren und selbststrukturierende Systeme werden zur Zeit in vielen Labors erforscht. Mit rastersondenmikroskopischen Verfahren ist es möglich, Oberflächen auf atomarer Ebene zu strukturieren, jedoch ist der Zeitaufwand aufgrund der seriellen Arbeitsweise für eine industrielle Produktion noch zu hoch. Der Zeitaufwand für selbststrukturierende Systeme wäre deutlich geringer, jedoch ist es meist nicht möglich, eine regelmäßige und großflächige Anordnung herzustellen [64].

In der Biologie sind regelmäßig angeordnete Nanostrukturen im Bereich von 10 nm schon seit vielen Jahren bekannt. So besteht zum Beispiel eine Zellwandschicht vieler Bakterien, der sogenannte *bacterial cell surface layer* (S-layer), aus regelmäßig angeordneten Proteinen [56]. Es gibt S-layer in schiefwinkligen, quadratischen und hexagonalen Gittersymmetrien und mit Gitterkonstanten von 3 bis 35 nm [57]. Eine Vielzahl technologischer Anwendungen wurde für die S-layer vorgeschlagen. Neben biotechnologischen Anwendungen, wie Ultrafiltrationsmembranen und regelmäßig angeordneten Matrizen zur örtlich exakten Bindung von Makromolekülen, gehört auch die Strukturierung von Oberflächen zu diesen Anwendungsmöglichkeiten [58].

Im Jahre 1998 gelang es Jon T. Moore *et al.* die Struktur eines S-layers auf dünne Titan-, Chrom- und Vanadiumschichten zu übertragen [44]. Die Strukturierung dünner Schichten aus den ferromagnetischen Materialien Eisen, Kobalt und Nickel gelang Moore *et al.* jedoch nicht. Dabei gäbe es durchaus viele bedeutende Anwendungen insbesondere in der Datenspeichertechnologie, in denen Nanostrukturen aus ferromagnetischen Materialien Einsatzmöglichkeiten finden würden.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals, mit einer modifizierten S-layer Maskentechnik, regelmäßig angeordnete Nanostrukturen aus ferromagnetischen Materialien (Kobalt, Eisen, Eisen-Kobalt-Legierung, Kobalt-Nickel-Legierung und Nickel-Eisen-Legierung) herzustellen. Strukturelle und erste magnetische Untersuchungen wurden an diesen Nanostrukturen durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	iii
1 Grundlagen	1
1.1 S-layer	1
1.1.1 Allgemeines	2
1.1.2 Struktur	4
1.1.3 <i>Deinococcus radiodurans</i>	7
1.2 Dünne Schichten	11
1.2.1 Schichtdicke	11
1.2.2 Schichtherstellungsverfahren	12
1.3 Nanostrukturierung	14
1.3.1 Lithographiemethoden	14
1.3.2 Mikroskopische Prozesse an der Oberfläche beim Ionenätzen	16
2 Experiment	19
2.1 S-layer Maskentechnik	19
2.2 Analysemethoden	25
2.2.1 REM	26
2.2.2 AFM	27
2.2.3 Bildverarbeitung mit Fouriertransformation	28
2.2.4 MOKE	31
3 Ergebnisse	33
3.1 REM- und AFM-Aufnahmen	33
3.2 MOKE Messungen	47
3.3 Diskussion	48
Zusammenfassung und Ausblick	51

Kapitel 1

Grundlagen

Die Herstellung von regelmäßig angeordneten Nanostrukturen durch die S-layer Maskentechnik beinhaltet unterschiedliche Präparationstechniken. Die Proteine, die bei dieser Technik als Maske dienen und damit die Strukturierungsmöglichkeiten für die Oberflächen vorgeben, organisieren sich in unterschiedlichen Anordnungen und Symmetrien. Neben den S-layer Proteinen werden in diesem Kapitel die grundlegenden Prozesse der Schichtherstellung und des Ionenätzens betrachtet.

1.1 S-layer

Sehr weit verbreitete Zellwandstrukturen von Archae- und Eubakterien sind kristalline monomolekulare Anordnungen von Proteinen und Glycoproteinen, die allgemein als *crystalline bacterial cell surface layer* (S-layer) bezeichnet werden [32]. Die S-layer bilden mit ihrer porigen Struktur die äußerste, bzw. für Archaeobakterien oft auch die einzige Zellwandkomponente und erfüllen dadurch viele verschiedene Funktionen für die Zelle. Sie dienen unter anderem als Schutzhülle, Ionen- und Molekülfalle, isopores Molekularsieb und Anheftstelle für extrazelluläre Enzyme [7]. Untersuchungen im Hinblick auf die Struktur, die Aminosäuresequenzen, die Funktionen und die Rekristallisationfähigkeiten der S-layer brachten ein großes Potential an möglichen Anwendungen zum Vorschein [58].

In den folgenden Abschnitte wird näher auf Aufbau, Funktion und Struktur der S-layer eingegangen und außerdem der in dieser Arbeit verwendete S-layer des Bakteriums *Deinococcus radiodurans* vorgestellt.

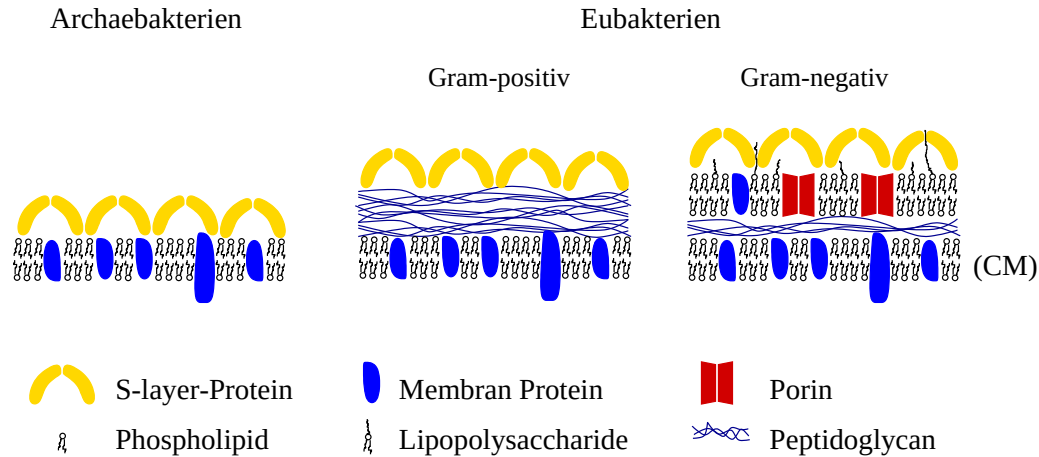


Abbildung 1.1: Zellwandaufbau von Archae- und Eubakterien mit S-layer Proteinen, nach [32]

1.1.1 Allgemeines

Im Jahre 1953 berichtete A. L. Houwink zum ersten Mal von der Zellwand eines Bakteriums deren Makromoleküle in einem hexagonalen Muster angeordnet waren [31]. Dies war die erste Entdeckung von S-layern und schien zunächst eine Kuriosität zu sein. In den folgenden Jahrzehnten wurden jedoch viele verschiedene Bakterienstämme gefunden, die einen S-layer als äußere Zellwandkomponente besitzen. Heute wird davon ausgegangen, daß 10 bis 20% aller Bakterienstämme einen S-layer besitzen [32].

Nach Hovmöller *et al.* [32] kann man Bakterien aufgrund der Architektur ihrer Zellwand klassifizieren. Man unterscheidet *Archaeobakterien* und *Eubakterien*, und die Eubakterien werden weiterhin in *Gram-positiv*¹ und *Gram-negativ* unterteilt. Abbildung 1.1 zeigt einen vereinfachten Zellwandaufbau der unterschiedlich eingeordneten Bakterienstämme und ihrer Besonderheiten.

Die Zellwand umschließt den Einzeller vollständig und erfüllt verschiedene Aufgaben. Sie ist relativ steif, um chemischer und mechanischer Belastung standzuhalten. Außerdem ist sie wichtig für Zelladhäsion und dient gleichzeitig der Erkennung von Angriffen durch Bacteriophagen oder Antikörper. Die Zellwand muß Nährstoffe in die Zelle hinein und Abfallprodukte herausbefördern, wobei eine konstante chemische Komposition innerhalb der Zelle wichtig ist [54]. Die Cytoplasmamembran (CM) verhindert eine unkontrol-

¹Eine Erklärung der Gram-Färbung findet man z.B. in [54, Seite 36]

lierte Diffusion von Lösungen in die Zelle hinein und aus der Zelle heraus. Sie ist von Brückenproteinen durchsetzt, die den Stofftransport in die Zelle hinein und aus der Zelle heraus regulieren. Gram-negative Bakterien haben neben der CM noch eine zweite Lipidschicht über der Peptidoglycanschicht. Die Peptidoglycanschicht verstärkt die Stabilität und die Widerstandsfähigkeit der Eubakterien. Zusätzlich zu diesen Zellwandbestandteilen, gibt es bei vielen Bakterienstämmen noch eine weitere Proteinschicht, die S-layer Proteine.

S-layer sind nach außen im allgemeinen hydrophil, was jedoch je nach Bakterienstamm verschieden sein kann, und tragen eine negative Ladung. Die einzelnen Proteine der meisten S-layer wechselwirken untereinander nicht-kovalent über ionische Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder durch hydrophobische Wechselwirkungen [52]. Durch einen hydrophoben Strang an der Innenseite des Proteins sind sie in der darunterliegenden Membran verankert. Dazu ist eine α -Helix aus etwa 25 rein hydrophoben Aminosäuren nötig [32].

S-layer bestehen meist aus nur einem Protein mit einem Molekulargewicht zwischen 40 und 200 kDa² [57].

Es wird vermutet, daß die S-layer viele verschiedene Funktionen für die Zelle erfüllen, da sie häufig und auf verschiedensten Bakterienstämmen vorkommen [7]. Bisher existieren jedoch nur wenig experimentelle Beweise, die die einzelnen Vermutungen stützen. Die Funktionen eines S-layers herauszufinden gestaltet sich schwierig, da er ein wesentlicher Bestandteil der Zellwand ist. Seine Funktionalität kann oft nicht von der Funktionalität der anderen Zellwandbestandteile getrennt betrachtet werden.

S-layer wurden besonders häufig auf solchen Bakterien gefunden, die in extremen Umgebungen (z.B. hohe Temperaturen oder hohe Salzkonzentrationen) überleben können. Daher wird vermutet, daß die S-layer besonders wichtig sind, um das Bakterium vor einer unwirtlichen Umgebung zu schützen. Es ist jedoch noch unklar wie die S-layer das Bakterium gegen die Umgebungsbedingungen schützen.

Da die S-layer meist die äußerste Schicht des Bakteriums bilden, sind sie hauptverantwortlich für die Eigenschaften der Oberfläche des Bakteriums und damit auch für die Adhäsion zu anderen Zellen. In einigen Fällen dient der S-layer auch als Rezeptor für Bacteriophagen.

Für Archaeobakterien ohne eine starre Peptidoglycanschicht bilden die S-layer außerdem das formgebende Stützgerüst. Mutierte Eubakterien ohne

²Dalton, Einheit für das Molekulargewicht: $1 \text{ Da} = 1 \text{ u} = 1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ [24]

S-layer haben jedoch die gleiche Form wie ihre natürliche Spezies mit S-layer. Die S-layer sind also nicht immer formgebend [32].

Aufgrund ihrer Robustheit und ihrer außerordentlichen Struktur (siehe auch Abschnitt 1.1.2) haben die S-layer heute schon viele technologischen Anwendungen. Man verwendet sie u.a. als molekulare Siebe, als Molekül- und Ionenfallen, zur Unterstützung von Liposomen und zur Immobilisierung von biologisch aktiven Makromolekülen. Einen Überblick über die verschiedenen Anwendungen geben z.B. [53] und [58]. In dieser Arbeit werden S-layer als Maske zur Oberflächenstrukturierung verwendet.

1.1.2 Struktur

Bei einer Maskentechnik gibt die Maske jedes mögliche Muster der Strukturierung vor. Die verschiedenen Strukturen der S-layer sind daher von besonderem Interesse, da allein diese Strukturen mit einem S-layer als Maske auf Oberflächen erzeugt werden können.

Nach den „International Tables for Crystallography“ [27] existieren 230 Raumgruppen, d.h. 230 verschiedene Möglichkeiten dreidimensionale (3D) Objekte in einem 3D Kristall anzuordnen. Im zweidimensionalen (2D) Raum gibt es äquivalent die 17 Ebenengruppen. S-layer sind 3D Objekte, die sich in einer 2D Ebene anordnen und damit ein Sonderfall. Solche Kristalle können als 3D Kristalle, die nur eine Schicht dick sind, angesehen werden, oder als 2D Kristalle, mit einer endlichen Dicke. Diese Kristalle werden allgemein zweiseitige Ebenengruppen genannt, von denen es 80 gibt [30]. Da die Proteine nur aus L-Aminosäuren bestehen, sind von diesen 80 möglichen zweiseitigen Ebenengruppen nur 17 für Proteine möglich, denn diese 17 sind nicht spiegelsymmetrisch.³ Wenn man weiterhin berücksichtigt, daß die zwei Seiten des S-layers unterschiedlich sind, bleiben nur noch 5 zweiseitige Ebenengruppen übrig [32]. Die Polarität und die somit evidente unterschiedliche Innen- und Außenseite wurden schon erläutert.

Die für S-layer möglichen Symmetriegruppen sind p1, p2, p3, p4 und p6 (vergleiche Abbildung 1.2). Die Symmetrien, in der sich die S-layer anordnen können, sagen jedoch noch nichts darüber aus, wie sich die Molekülketten innerhalb dieser Symmetrien anordnen. Strukturuntersuchungen bei vielen S-layern ergaben, daß zwischen massiven und dünnen Domänen unterschieden werden kann. Während die massiven Domänen eine Kernregion (*Core*) bilden, die etwa 80% des gesamten Molekulargewichts beinhaltet, dienen die dünneren Regionen (*Spokes*) zur Verbindung.

³Die Projektion der 17 zweiseitigen Ebenengruppen ergibt die 17 Ebenengruppen.

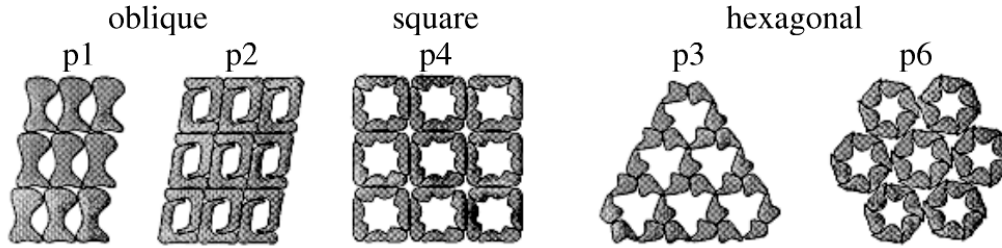


Abbildung 1.2: Die fünf möglichen Symmetrien von S-layern, nach [52]

Dies veranlaßte 1986 Saxton und Baumeister dazu ein genaueres Klassifikationsschema für den strukturellen Aufbau der S-layer einzuführen [3, Appendix]. Die von ihnen eingeführte Notation M_nC_m beschreibt die Struktur der Moleküle nach der Massenverteilung um die Symmetrieachsen. Die massiven (M für *massive*) Kernregionen bilden sich aus n massiven Domänen und die Verbindungen (C für *connectivity*) bilden sich aus m dünnen Domänen jeweils an den Symmetrieachsen. Die Möglichkeiten der Anordnung für die fünf verschiedenen Symmetrien sind sehr begrenzt. Für p6 gibt es sechs Möglichkeiten, für p4 noch drei und für p1, p2 und p3 nur jeweils eine Möglichkeit. Abbildung 1.3 zeigt jeweils eine Elementarzelle der zwölf Möglichkeiten nach den Symmetrien geordnet. Man erkennt sofort, daß die Packungsdichte und damit auch die Porosität je nach Struktur des S-layers sehr unterschiedlich sein kann.

Seit Entdeckung der S-layer wurde ihre Struktur mit sehr unterschiedlichen Methoden untersucht. Zuerst waren es elektronenmikroskopische Untersuchungen, die jedoch sehr aufwendig waren und genaue Präparationen des S-layers voraussetzten, da die Proteine selbst fast keinen Kontrast im Mikroskop geben.

Eine häufig verwendete Methode zur Strukturuntersuchung ist die Negativkontrastierung des Proteins. Dabei wird das S-layer Protein mit Metallhaltigen Salzen eingefärbt, die dann im Elektronenmikroskop einen Kontrast geben. Dort, wo sich die Proteine befinden ist dann kein Metall zu sehen und an den übrigen Stellen hat man starken Kontrast aufgrund der Salze. Man bekommt also ein Negativbild des Proteins [5]. Eine weitere Methode ist die Metallschattierung. Dabei wird eine dünne ($\leq 10 \text{ \AA}$) Metallschicht (meist Tantal oder Wolfram) in einem bestimmten Winkel, gerichtet auf die Probe aufgedampft. Die Probe hat je nach Bedampfungswinkel und Oberflächenstruktur eine unterschiedliche Abdeckung und gibt daher einen Kontrast im Elektronenmikroskop [4, 63]. Eine weitere elektronenmikroskopische

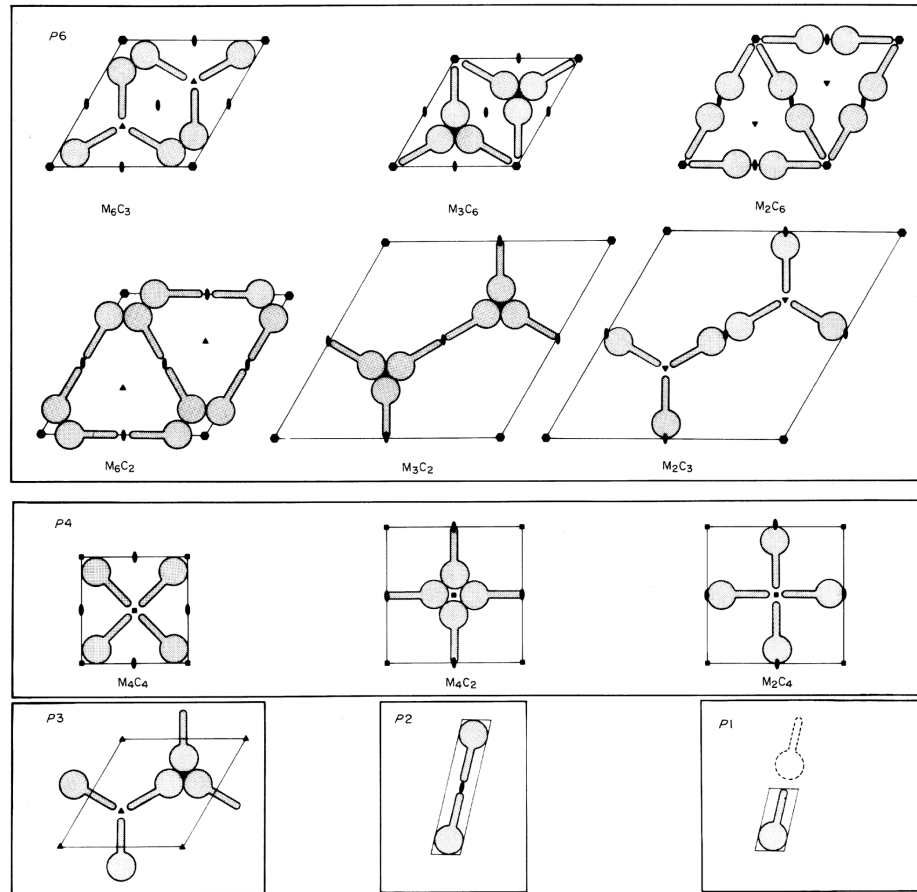


Abbildung 1.3: Klassifikation von S-layer Strukturen nach Saxton und Baumeister, aus [3, Appendix]. Die Kugeln sind die massiven Domänen (M) und die Stege dienen der Verbindung (C).

Präparationsmethode die hier erwähnt werden soll beinhaltet kein Verfahren zur Kontrasterhöhung. Bei diesem Verfahren werden die Proben bei Temperaturen unter 180 K gefriergetrocknet und im Elektronenmikroskop mit sehr niedrigen Strahlungsdosen untersucht. Vorteilhaft ist, daß man dadurch einen Kontrast von den Proteinen selber erhält, die Proben werden jedoch durch längere oder stärkere Bestrahlung zerstört [23].

Im Gegensatz zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die meist die Massenverteilung innerhalb des Proteingitters ermitteln, ermöglichte die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops in den achtziger Jahren eine genauere Untersuchung der Topographie der Oberfläche [34, 46].

Die moderne Gentechnik ermöglicht es, die exakte Nukleotidsequenz der

Gene zu entschlüsseln. Aus der Nukleotidsequenz kann die vollständige Aminosäuresequenz des S-layer Proteins abgeleitet und mit Hilfe von Computersimulationen die Faltungen und Anordnungen der einzelnen Aminosäuren berechnet werden. Somit ist es möglich die gesamte Struktur eines S-layers zu berechnen. Aufgrund der vielen verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten und der mehreren hundert Aminosäuren in einem S-layer Protein sind diese Berechnungen jedoch sehr aufwendig und greifen immer noch auf schon bestehendes Wissen aus anderen Strukturuntersuchungen zurück [47].

Viele S-layer können nicht nur in großen Stücken, sondern auch als isolierte Proteine in einer Lösung aus der Zellwand der Bakterien gewonnen werden. Die isolierten S-layer Proteine vieler Bakterien rekristallisieren, nach dem Entzug der isolierenden Reagenzien, auf geeigneten Oberflächen oder in Suspension wieder in zweidimensionale Strukturen. Je nach Strukturierungsbedingungen (pH-Wert, Ionenanordnung u.a.) bilden sie geschlossene Bläschen, Zylinder mit offenen Enden oder flache Ebenen. Untersuchungen zu diesen Rekristallisationen haben gezeigt, daß S-layer selbstorganisierende Systeme sind, bei denen jedes einzelne Monomer alle notwendigen Informationen zur Rekristallisation enthält [48].

1.1.3 *Deinococcus radiodurans*

In dieser Arbeit wurde der HPI-layer⁴ des Gram-negativen Eubakteriums *Deinococcus radiodurans* (DR) Stamm R₁ als biologische Maske zur Oberflächenstrukturierung verwendet. Aufgrund der relativ großen Struktur, seiner hohen mechanischen Stabilität und hohen Strahlungsresistenz eignet sich dieser S-layer sehr gut als Maske für die Strukturierung.

Die Isolierung von DR gelang zum erstenmal Anderson *et al.* im Jahre 1956 [2]. Das Bakterium wurde in Fleischdosen gefunden, die zur Entkeimung mit 2 bis 3 Mrad ionisierenden Gammastrahlen behandelt worden waren. Das früher als *Micrococcus radiodurans* bezeichnete Bakterium wurde 1981 von Brooks *et al.* [11], aufgrund zahlreicher für die Gattung *Micrococcus* untypischer Charakteristika, systematisch neu eingeordnet und wird seitdem als *Deinococcus*⁵ *radiodurans* bezeichnet.

Neben den beiden bekanntesten Stämmen *Deinococcus radiodurans* R₁ und *Deinococcus radiodurans* Sark existieren noch über 20 weitere Stämme dieses Bakteriums [12]. Viele der anderen Stämme sind Mutanten von R₁ und Sark. Es gibt nur geringe Unterschiede zwischen den Proteinen der

⁴Hexagonally-Packed-Intermediate-layer ist der gebräuchliche Ausdruck für den S-layer des Bakteriums *Deinococcus radiodurans*

⁵*Deinococcus* ist altgriechisch und heißt übersetzt: der sonderbare Kokkus

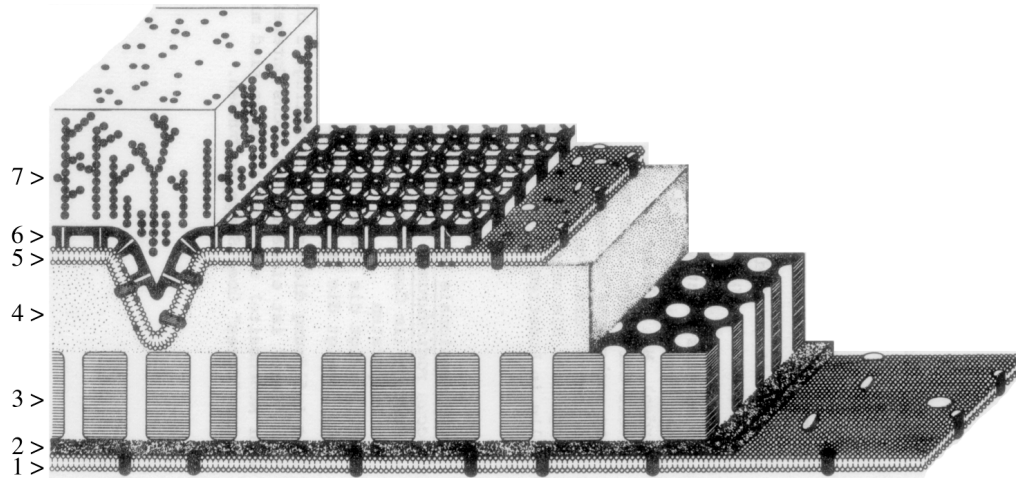


Abbildung 1.4: Zellwand Modell von *Deinococcus radiodurans*, nach [35]

einzelnen Stämme [35]. Die S-layer der beiden Stämme R_1 und Sark haben dieselbe Gitterkonstante und ihr Molekulargewicht unterscheidet sich nur geringfügig [46, 4].

DR ist geradezu berühmt für seine sehr hohe Resistenz gegen UV- und Röntgenstrahlung [19].⁶ Die Gründe für die hohe Strahlenresistenz liegen vor allem an dem sehr effizienten DNA-Reparaturmechanismus, der es DR sogar erlaubt DNA-Doppelstrangbrüche zu reparieren. Einen kurzen Überblick über dieses weite Themenfeld gibt z.B. [42].

Die Zellwand von DR besteht aus sieben verschiedenen Schichten (siehe Abbildung 1.4). Von innen nach außen betrachtet finden wir folgende Schichten [35]:

1. Cytoplasmatische Membran
2. Periplasmatischer Raum
3. Perforiertes Murein mit Löchern, die einen Durchmesser von etwa 10–11 nm haben
4. Intercalating Material
5. Äußere Membran (Backing Layer)
6. HPI-layer

⁶*radiodurans* ist lateinisch und heißt übersetzt: Strahlung aushaltend

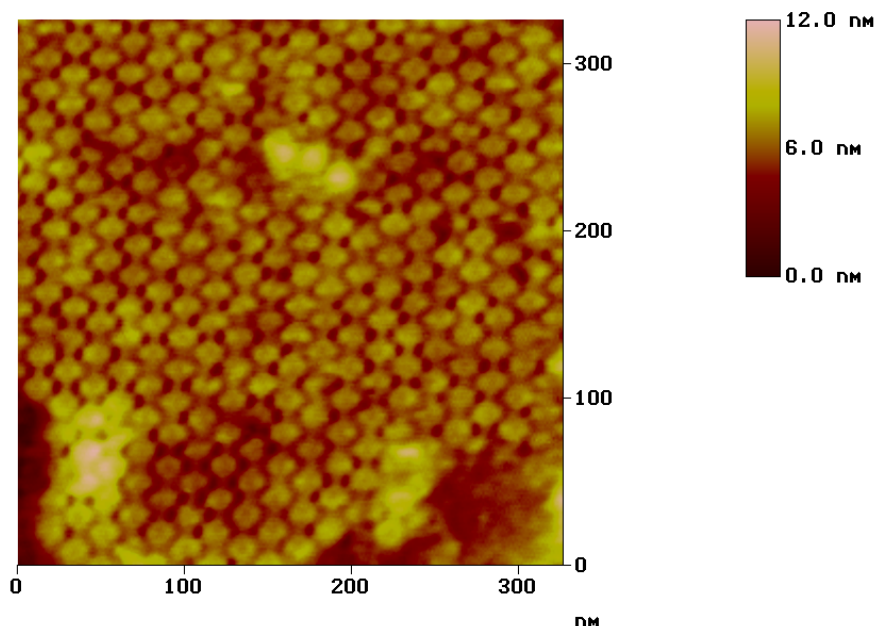


Abbildung 1.5: AFM Bild eines HPI-layers, der auf einem Si-Wafer deponiert wurde [38].

7. Kohlenhydrat-Kapsel (Glycocalyx)

Die Schichten 4 bis 7 werden zusammen auch als Pink Envelope bezeichnet.

In dieser Arbeit wurde allein der HPI-layer verwendet, der nach einem Standardverfahren [5] im Max-Planck-Institut für Biochemie in Martinsried von U. Santarius gewonnen und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde. Die etwa $1 \times 1 \mu\text{m}$ großen HPI-layer Stücke sind aus Haltbarkeitsgründen in einer Lösung aus Wasser und 0,01% Natriumazid⁷ suspendiert.

Der HPI-layer von *Deinococcus radiodurans* Sark ist eines von sehr wenigen S-layer Proteinen, deren genetischer Code vollständig entschlüsselt wurde [47].

Die Struktur des HPI-layers ist in vielen verschiedenen Studien mit den oben beschriebenen Methoden untersucht worden [4, 5, 23, 34, 46, 63]. Im Vorfeld dieser Arbeit haben B. Kiefer und D. Meyners die Struktur des HPI-layers mit einem Kraftmikroskop untersucht. Sie waren in der Lage die Topographie eines HPI-layers abzubilden, der auf einem Si-Wafer deponiert wurde (Abbildung 1.5).

⁷dient zum Schutz der Proteine (z.B. vor Proteasen)

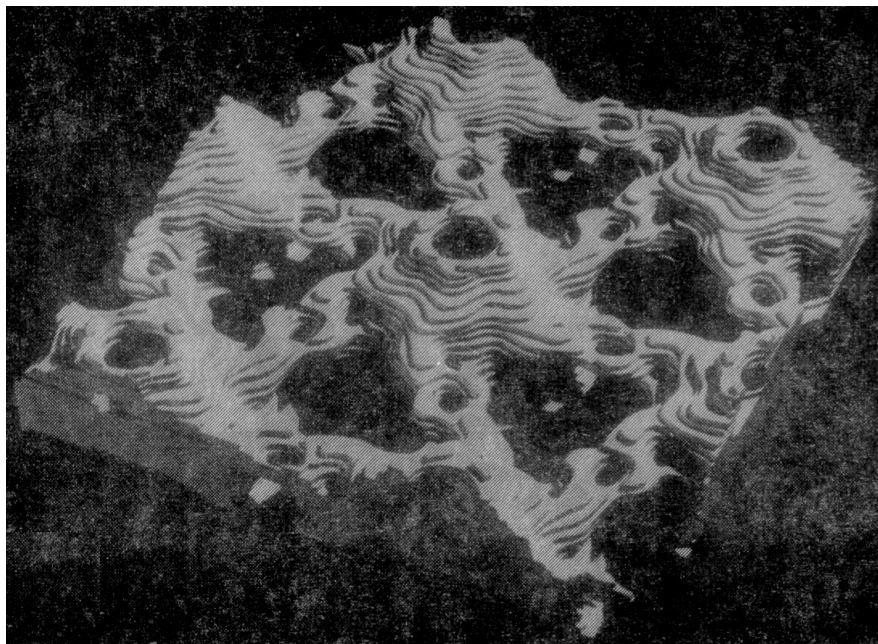


Abbildung 1.6: Bild eines 3D Modells von DR, aus [35]

Der massive Core, mit einer Pore in der Mitte, wird aus sechs Protomeren⁸ gebildet. Von dem Core gehen Spokes aus, die die einzelnen Cores miteinander verbinden. Die Cores sind in einer hexagonalen (p6) Struktur, mit einer Gitterkonstante von $a = b = 18 \text{ nm}$, angeordnet. Auf der inneren Oberfläche des HPI-layers haben die Cores einen Durchmesser von ca. 10 nm und die darin enthaltenen Poren sind ca. 2 nm groß. Auf der äußeren Oberfläche haben die Cores einen Durchmesser von ca. 15 nm und die Poren sind ca. 4 nm groß [46].

Nach der strukturellen Klassifikation von Saxton und Baumeister [3, Appendix] (siehe auch Abbildung 1.3) hat der HPI-layer eine M_6C_2 Struktur.

Die Dicke des HPI-layers wird von Müller *et al.* [46] mit $7 \pm 0,5 \text{ nm}$ angegeben. Zwei Schichten übereinander haben eine Dicke von $14,7 \pm 0,5 \text{ nm}$, wenn die äußere auf der inneren Oberfläche liegt. Wenn jedoch zwei innere Oberflächen aufeinander liegen sind zwei Schichten $17,4 \pm 0,8 \text{ nm}$ dick. Die Autoren führen dies auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen zwei inneren Oberflächen und einer inneren und einer äußeren Oberfläche zurück.

Mit Hilfe von mehreren elektronenmikroskopischen Aufnahmen eines metallbedampften HPI-layers, die jeweils aus einem anderen Winkel von der

⁸gebräuchliches Synonym für: Protein-Monomere

Probe gemacht wurden, konnte auch seine 3D Struktur ermittelt werden [3]. Abbildung 1.6 zeigt das Bild eines 3D Modells von DR, das nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen aus Holz gefertigt wurde.

All diese Untersuchungen machen DR zu dem strukturell vermutlich am besten untersuchten S-layer.

Das Molekulargewicht einer Einheitszelle des HPI-layers ist 655 ± 36 kDa. Das Molekulargewicht der sechs einzelnen Protomere, die zusammen eine Einheitszelle bilden, beträgt jeweils 104 kDa [5].

Die innere Oberfläche des HPI-layers ist durch einen hydrophoben Anker in der darunter liegenden äußeren Membran befestigt. In dem S-layer Protein von DR findet man fünf Stränge mit mehr als 20 ungeladenen Aminosäuren, und es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die hydrophobischen Stränge dieser Sequenz zu α -Helices formen und in der darunterliegende Membran verankern [32]. Die rauhere, äußere Oberfläche ist dagegen hydrophil [46].

1.2 Dünne Schichten

Nachdem im letzten Abschnitt die Maske ausführlich besprochen wurde, widmen sich die folgenden Abschnitte der dünnen Metallschicht, die durch die Maske strukturiert werden soll. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse stammen von Proben, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden. Zuerst werden die S-layer Stücke auf einem Si-Wafer deponiert. Anschließend wird eine dünne Metallschicht oben auf den S-layer aufgebracht. Durch den Beschuß mit Argonionen wird die dünne Metallschicht schließlich restrukturiert und nimmt die Struktur des darunterliegenden S-layers an. In den folgenden Abschnitten werden einige Vorüberlegungen erläutert und auf die Grundlagen der Schichtherstellung eingegangen.

1.2.1 Schichtdicke

Die Schichtdicke des Metalls wird im wesentlichen durch zwei Faktoren eingegrenzt: Durch die Dicke des HPI-layers und durch die Forderung nach einer zusammenhängenden Schicht ohne Löcher. Wie in Kapitel 1.1.3 beschrieben, ist der HPI-layer 6 nm dick. Für einen Strukturübertrag vom HPI-layer auf die Metallschicht und um die Konturschärfe zu erhalten, sollte die Schicht nicht dicker als die Maske, also nicht dicker als 6 nm sein. Weiterhin ist es erwünscht, regelmäßige Nanostrukturen zu erzeugen. Dafür ist eine zusammenhängende Metallschicht wichtig. Die Grenze, ab welcher Schichtdicke die Metallschicht zusammenhängend ist, unterscheidet sich je nach Schichtherstellungsverfahren und verwendetem Metall. Von einem Sputterverfahren

ausgehend, sollte die Schicht aus mindestens 4 Atomlagen bestehen und wäre damit für die magnetischen Metalle mindestens 0,5 nm dick [55, 39]. Die Dicke d der Metallschicht sollte also in dem Bereich:

$$0,5 \text{ nm} \leq d \leq 6 \text{ nm} \quad (1.1)$$

liegen.

1.2.2 Schichtherstellungsverfahren

Es gibt sehr unterschiedliche Verfahren um dünne Beschichtungen herzustellen, die sich grob in vier Klassen einteilen lassen: Die physikalischen Abscheidemethoden (PVD)⁹, die chemische Gasphasenabscheidung (CVD)¹⁰, das Elektroplating und Spray-Methoden [21]. Spray-Methoden sind nur für dicke Schichten geeignet, da sie sehr hohe Wachstumsraten haben. Wenige Nanometer dünne Schichten können gar nicht oder nur mit großen Ungenauigkeiten aufgetragen werden. Elektroplating ist ungeeignet, da die zu beschichtende Oberfläche dazu in eine Lösung getaucht wird, wodurch die S-layer von der Oberfläche abgelöst würden. Außerdem ist die Anzahl der möglichen Metalle und Legierungen bei Elektroplating Verfahren begrenzt. Bei CVD Verfahren wird die Probe im Allgemeinen erhitzt. Dadurch würden aber gleichzeitig die S-layer Proteine zerstört. Somit bleiben für die S-layer Maskentechnik nur PVD Verfahren übrig.

Die PVD Verfahren lassen sich wiederum in drei Techniken unterteilen: Verdampfungsverfahren, Sputterverfahren und die Laserablationsverfahren (PLD)¹¹. Die PLD ist für Metalle nur wenig geeignet, da die Laserstrahlung zu stark reflektiert wird. Mit Aufdampftechniken, wie sie in der Molekularstrahlepitaxie verwendet werden, stünden zwar sehr schonende Beschichtungsverfahren zur Verfügung. Es ist jedoch auch mit plasmagestützten Verfahren möglich, empfindliche Oberflächen mit ultradünnen Schichten zu bedecken, ohne die Unterlage zu beschädigen. In dieser Arbeit wurde daher das sogenannte Magnetronspütern verwendet, bei dem das Plasma nur eine vernachlässigbare Wechselwirkung mit dem Substrat hat.

Sputtern

Der Begriff *Sputtern* ist an den englischen Begriff *sputtering* angelehnt und bezeichnet das Kathodenzerstäuben bzw. im weiteren Sinne auch die Sputterdeposition des zerstäubten Materials auf ein Substrat.

⁹Abkürzung für den englischen Ausdruck: *physical vapour deposition*

¹⁰Abkürzung für den englischen Ausdruck: *chemical vapour deposition*

¹¹Abkürzung für den englischen Ausdruck: *pulsed laser deposition*

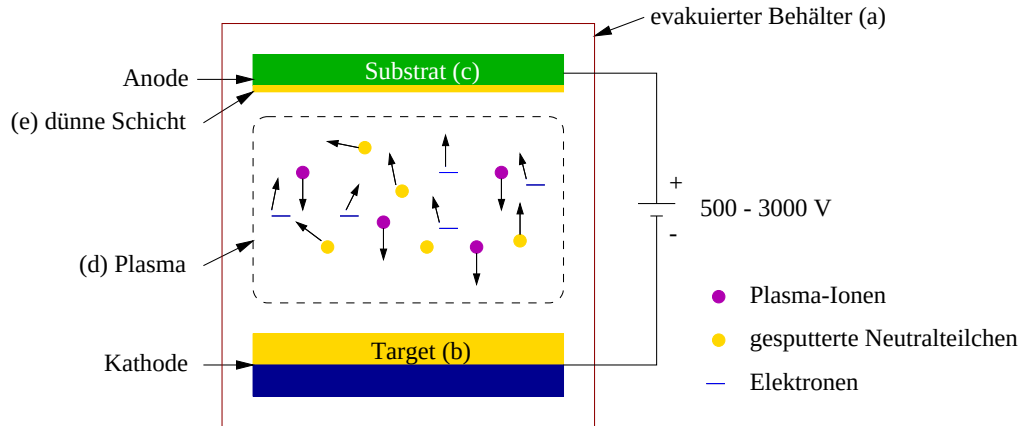


Abbildung 1.7: Vereinfachtes Schema des Sputterprozesses, nach [55]

W.R. Grove berichtete im Jahre 1852 als erster über einen Sputterprozeß [26]. Eine der ersten Anwendungen war damals das Beschichten von Spiegeln. Durch eine verbesserte Vakuumtechnik ausgelöst, wurde das Sputtern jedoch schon bald von Verdampfungsverfahren abgelöst. Am Ende des zwanzigsten Jahrhunderts haben Sputterverfahren, durch die gesteigerte Reproduzierbarkeit und den großen Bedarf an Metallschichten (z.B. in der Mikroelektronik), wieder stark an Bedeutung gewonnen.

Abbildung 1.7 zeigt einen vereinfachten Aufbau des Sputterverfahrens. Innerhalb des Behälters (a) befindet sich eine Diodenanordnung mit einer positiv geladenen Anode und einer negativ geladenen Kathode. Der Behälter ist bis auf ein Restgas mit einem Druck von etwa 10^{-3} mbar evakuiert. Als Restgas wird vorzugsweise ein Edelgas (meist Argon) verwendet, um Reaktionen mit dem Target (b) oder dem Substrat (c) zu vermeiden. Zwischen der Anode und der Kathode wird eine Spannung im Bereich von 150 bis 3000 V angelegt. Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt, stoßen mit den dazwischen liegenden Argonatomen und ionisieren diese. Die positiv geladenen, ionisierten Argonatome werden dann zur Kathode hin beschleunigt und schlagen Atome aus der Kathode bzw. dem darüberliegenden Target. Neben neutralen Atomen des Targets werden außerdem Sekundärelektronen freigesetzt, die weitere Argonatome ionisieren. So entsteht bei geeigneten Bedingungen zwischen den beiden Elektroden ein stationäres Plasma (d). Die herausgeschlagenen, neutralen Atome des Targets verteilen sich gleichmäßig in der gesamten Kammer und erzeugen somit eine dünne Schicht (e) auf dem Substrat.

Die kinetische Energie der neutralen Targetatome liegt in dem Bereich

von 1 bis 100 eV. Verglichen mit der kinetischen Energie der Atome bei Verdampfungsstechniken von etwa 0,1 eV ist dies sehr hoch. Insbesondere diese hohe kinetische Energie trägt dazu bei, daß kompaktere und glattere Schichten entstehen als bei Verdampfungsverfahren [55]. Durch Stöße der Neutralteilchen im Gasraum wird deren Geschwindigkeit allerdings reduziert, so daß in der bei uns verwendeten Anordnung Maximalenergien von etwa 10 eV vorliegen.

Dieses allgemeine Sputterverfahren wurde schon in vieler Hinsicht verfeinert. Statt einer einfachen Diodenanordnung können auch Trioden oder RF-Dioden zur Plasmaerzeugung verwendet werden. Beim Magnetron-Sputtern wird durch Anlegen eines Magnetfeldes die Ionisationswahrscheinlichkeit und Sputterrate erhöht.

1.3 Nanostrukturierung

1.3.1 Lithographiemethoden

Für die Herstellung von Nanostrukturen wurden viele unterschiedliche Lithographiemethoden entwickelt, die allgemein in zwei Klassen eingeteilt werden können: Bei parallelen Methoden wird die gesamte Oberfläche gleichzeitig strukturiert, wohingegen bei seriellen Methoden die Oberfläche nacheinander strukturiert wird. Eine Auswahl der wichtigsten Verfahren wird in diesem Kapitel kurz beschrieben.

Rastersondenmikroskopische Verfahren, wie die Rastertunnel- und die Rasterkraftmikroskopie, sind serielle Methoden mit bis zu atomarer Auflösung. Mit einer extrem dünnen Spitze kann die Oberfläche am unteren Limit strukturiert werden. Wegen der atomaren Auflösung ist diese Technik sehr interessant, aber der Zeitaufwand für das Erzeugen einer Struktur ist, wie bei allen seriellen Methoden, sehr hoch [64, 61].

Zwei weitere serielle Verfahren, die viel genutzt werden sind das Ionenstrahl- und das Elektronenstrahlschreiben. Beim Ionenstrahlschreiben werden entweder die Ionen auf einer Oberfläche deponiert oder Teile der Oberfläche werden mit dem Ionenstrahl abgesputtert. Die maximale Auflösung wird hauptsächlich durch die chromatische Aberration des ionenoptischen Systems begrenzt. Bei den momentan zur Verfügung stehenden Apparaturen beträgt sie etwa 50 nm, kann für leichte Ionen jedoch theoretisch auf bis zu 1 nm erhöht werden [18]. Beim Elektronenstrahlschreiben wird die Oberfläche (z.B. Si) nicht direkt strukturiert, sondern ein auf die Oberfläche aufgebracht Fotolack durch den Elektronenstrahl belichtet. Je nachdem ob es „negativer“ oder „positiver“ Fotolack ist, bleiben die belichteten Stellen

nach der Entwicklung stehen oder nicht. Der Strukturübertrag vom Fotolack auf die Oberfläche geschieht durch ein Ätzverfahren. Die Auflösung dieser Methode wird nicht durch die Beugung der Elektronen begrenzt, sondern hängt vom Strahldurchmesser und vor allem vom Proximity-Effekt ab [41]. Mit neuesten Apparaturen und speziellen Fotolacken können kleinste Strukturen von etwa 3 nm erzeugt werden [29]. Beide Verfahren werden häufig zur Herstellung und Korrektur von Masken durchgeführt, die bei parallelen Strukturierungsmethoden verwendet werden.

Elektronenstrahl- und Ionenstrahlprojektionsverfahren, optische Lithographie und Röntgenlithographie sind parallele Strukturierungsmethoden, die alle auf dem gleichen Prinzip beruhen. Die Elektronen-, Ionen-, Licht- oder Röntgenstrahlen werden durch eine entsprechende Maske auf die Probenoberfläche projiziert, die mit einem entsprechenden Fotolack überzogen ist. Daher werden diese Techniken auch Maskentechniken genannt. Nach der Entwicklung des Lacks wird der Strukturübertrag auf die Oberfläche z.B. durch einen Ätzenprozeß erzeugt [41]. Die Auflösung der einzelnen Verfahren hängt nicht nur von der Art der Strahlung ab, sondern auch von der Wellenlänge und Energie der Strahlung. Ebenso haben der Abstand zwischen Maske und Probe, das Größenverhältnis von Maskenstruktur zu Probenstruktur und vielen weitere Faktoren Einfluß auf die kleinste erreichbare Strukturgröße dieser Verfahren. Die kleinsten möglichen Strukturen sind für Röntgenlithographie, Elektronenstrahl- und Ionenstrahlprojektionsverfahren etwa 10 nm groß, während die optische Lithographie minimal 120 nm erreicht [41, 59].

Beim Nanoimprint-Lithographieverfahren wird zur Strukturierung ein Stempel anstelle von Strahlung benutzt. Der Stempel drückt seine Oberflächenstruktur in den heißen und dadurch weichen Fotolack. Nach der Abkühlung des Fotolacks wird der Stempel von der Probenoberfläche getrennt und die Struktur im Fotolack wird wieder durch einen Ätzprozeß auf die Oberfläche übertragen. Die beste Auflösung dieses Verfahrens liegt bei etwa 10 nm.

Der Bereich der selbstorganisierenden Verfahren soll hier als letztes vorgestellt werden. Es existiert eine ganze Reihe von selbstorganisierenden Verfahren, bei denen die Strukturierung durch geeignete Umgebungsbedingungen sozusagen von selbst erfolgt. So können z.B. wenige Nanometer große Si Strukturen erzeugt werden, indem auf eine geeignete Keimbildung und eine genaue Einstellung des Druckes beim Si CVD geachtet wird [43]. Wichtig sind bei diesen Verfahren oft die Herstellung eines thermodynamischen Gleichgewichtszustands oder die Ausbildung stabiler Keime. Die maximale Auflösung selbstorganisierender Verfahren ist von dem jeweiligen Verfahren abhängig und reicht bis zu wenigen Nanometern.

In dieser Arbeit wird die S-layer Maskentechnik verwendet, bei der die Nanostruktur eines S-layer Proteins auf eine dünne Metallschicht übertragen wird. Bei diesem Verfahren werden zuerst S-layer Proteine auf einem Si-Wafer deponiert. Anschließend wird eine dünne Metallschicht auf den S-layer aufgebracht. Durch den Beschuß mit Argonionen wird die dünne Metallschicht im letzten Verfahrensschritt restrukturiert und nimmt die Struktur des darunterliegenden S-layers an.

Im Gegensatz zu anderen Maskentechniken befindet sich der S-layer nicht über, sondern direkt unter der dünnen Schicht. Anderenfalls würde der S-layer durch die hochenergetischen Argonionen sofort zerstört werden.

Bevor die S-layer Maskentechnik in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben wird, gibt der folgende Abschnitt einen Überblick über die mikroskopischen Prozesse in der Metallschicht beim Ionenätzen.

1.3.2 Mikroskopische Prozesse an der Oberfläche beim Ionenätzen

Das Ionenätzen ist dem bereits beschriebenen Sputterverfahren sehr ähnlich. In diesem Fall wird jedoch die Oberfläche der Probe, wie das Target beim Sputterverfahren, mit Ionen beschossen. Beim Sputterverfahren wird die Probenoberfläche dagegen mit herausgeschlagenen, neutralen Targetatomen beschossen. Die mikroskopischen Prozesse, die dabei in der obersten Schicht der Probe stattfinden, sind sehr ähnlich und ihre grundlegende Beschreibung ist daher gleich.

Einfallende Teilchen stoßen mit den Atomen im Festkörper und übertragen Energie auf die Atome. Ist die übertragene Energie größer als die Bindungsenergie des Kristallgitters, entsteht das erste herausgeschlagene Atom. Die mikroskopischen Prozesse in einer metallischen Schicht, die mit Ionen beschossen wird, lassen sich in drei Klassen einteilen (Abbildung 1.8):

- a) Bei dem *single-knockon* Prozeß überträgt das auftreffende Teilchen seine Energie auf ein Targetatom, daß nach wenigen weiteren Stößen aus der Oberfläche herausgeschleudert wird.
- b) Bei dem *linear cascade* Prozeß ist die Energie, die auf das Targetatom übertragen wird so groß, daß das erste Targetatom weitere Atome aus dem Kristallgitter herausschlägt und dadurch ein linearer kaskadenartiger Prozeß beginnt.
- c) Der *Spike* Prozeß ist dem linear cascade Prozeß sehr ähnlich, jedoch ist die Dichte der bewegten Targetatome sehr viel größer. Die Veränderungen im Kristallgitter sind bei diesem Prozeß am größten.

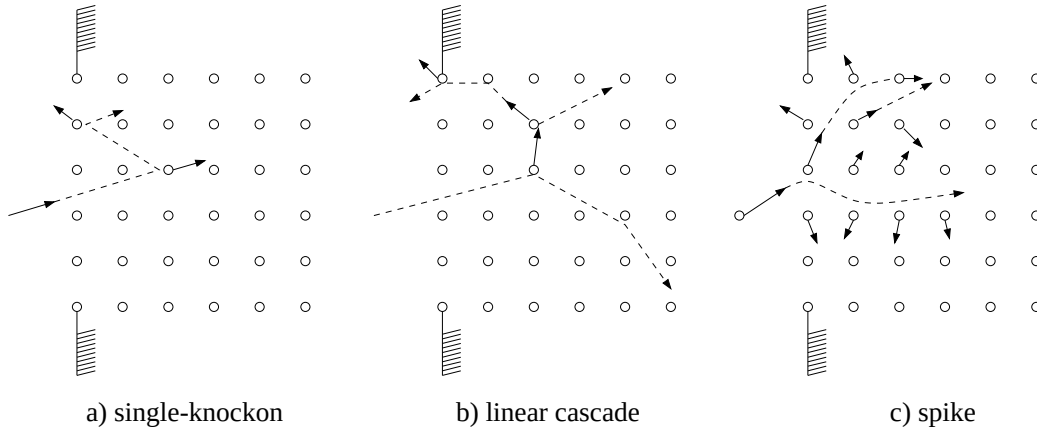


Abbildung 1.8: Klassifikation der Sputterprozesse in der Schicht, nach [6]. Das hier von links einfallende Teilchen hat jeweils eine unterschiedliche Auswirkung auf das Kristallgitter an der Probenoberfläche.

Welcher dieser Prozesse in der Schicht stattfindet, ist insbesondere von der Energie und der Masse der Ionen abhängig. Im Allgemeinen findet der single-knockon Prozeß im unteren und mittleren eV Bereich statt, während der linear cascade Prozeß erst bei einigen keV und MeV stattfindet. Der spike Prozeß findet nur bei den besonders schweren Ionen und sehr hohen Energien statt.

Eine wichtige Größe bei der Beschreibung des Sputterprozesses ist der Sputterertrag Y , der als Quotient aus herausgeschlagenen Atomen und einfallendem Teilchen definiert ist:

$$Y = \frac{\text{herausgeschlagene Atome}}{\text{einfallendem Teilchen}} \quad (1.2)$$

Der Sputterertrag Y ist von sehr vielen Faktoren abhängig. Die Energie und Masse der einfallenden Teilchen, der Einfallswinkel, das Targetmaterial und die Oberflächentopographie tragen unterschiedlich stark zum Sputterertrag bei und sind nur eine kleine Auswahl der wichtigsten Faktoren. Unterhalb einer Energieschwelle von etwa 20 bis 40 eV bei senkrecht einfallenden Teilchen, werden überhaupt keine Atome herausgeschlagen [6].

Eine genaue Beschreibung der mikroskopischen Prozesse in der Schicht ist nur mit aufwendigen Computersimulationen möglich. Zudem müssen die einzelnen Parameter, wie z.B. die genaue Struktur und Ausrichtung des Festkörpers, bekannt sein.

Viele Studien beschäftigten sich mit diesen mikroskopischen Prozessen für bestimmte Schichten und Teilchen. So wurden nicht nur Computersi-

mulationen durchgeführt [50, 51], sondern z.B. auch elektronenmikroskopische Untersuchungen während des Sputterprozesses [45]. Änderungen in der Struktur und den Eigenschaften von Oxidschichten wurden festgestellt [13] und so wird z.B. die Supraleitung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durch Argonionenätzen verbessert [15].

Kapitel 2

Experiment

In diesem Kapitel wird der Ablauf der Probenherstellung ausführlich beschrieben und die Besonderheiten der einzelnen Präparationsschritte herausgestellt. Nur bei einer sorgfältigen Präparation der Proben und geeigneten Parametern für das Argonionenätzen gelingt die Nanostrukturierung.

Weiterhin werden in diesem Kapitel die verwendeten Analysemethoden zur strukturellen Untersuchung dünner Schichten vorgestellt. Insbesondere wird auf die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden, im Hinblick auf die Untersuchung nanostrukturierter Oberflächen, eingegangen.

2.1 S-layer Maskentechnik

Das Herstellungsverfahren der Proben kann grob in drei Schritte unterteilt werden. Wie in Abbildung 2.1 vereinfacht dargestellt, wird zuerst der HPI-layer auf einen Silizium Wafer aufgebracht (a). Anschließend wird die Probe mit einer dünnen Metallschicht überzogen (b), und im letzten Schritt wird die Probe mit Argonionen geätzt (c).

Es folgt eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Schritte:

Aus einem Vier-Zoll Si-Wafer werden kleine Stücke von ca. $5 \times 10 \text{ mm}^2$, herausgeschnitten. Die Stücke werden in 2-Propanol p.A. im Ultraschallbad für wenige Minuten gereinigt, danach in entmineralisiertem Wasser gespült und schließlich mit Stickstoff trockengeblasen. Die Si-Wafer Stücke wurden probeweise auch mit Flußsäure (HF) gereinigt, die die natürliche Oxidschicht auf dem Si-Wafer entfernt. Auf der resultierenden Si Oberfläche, die viel hydrophober ist als die SiO_2 Oberfläche, war jedoch eine geringere Anzahl und weniger glatte S-layer zu finden. Die Vermutung liegt nahe, daß die S-layer auf der hydrophoben Si Oberfläche schlechter haften.

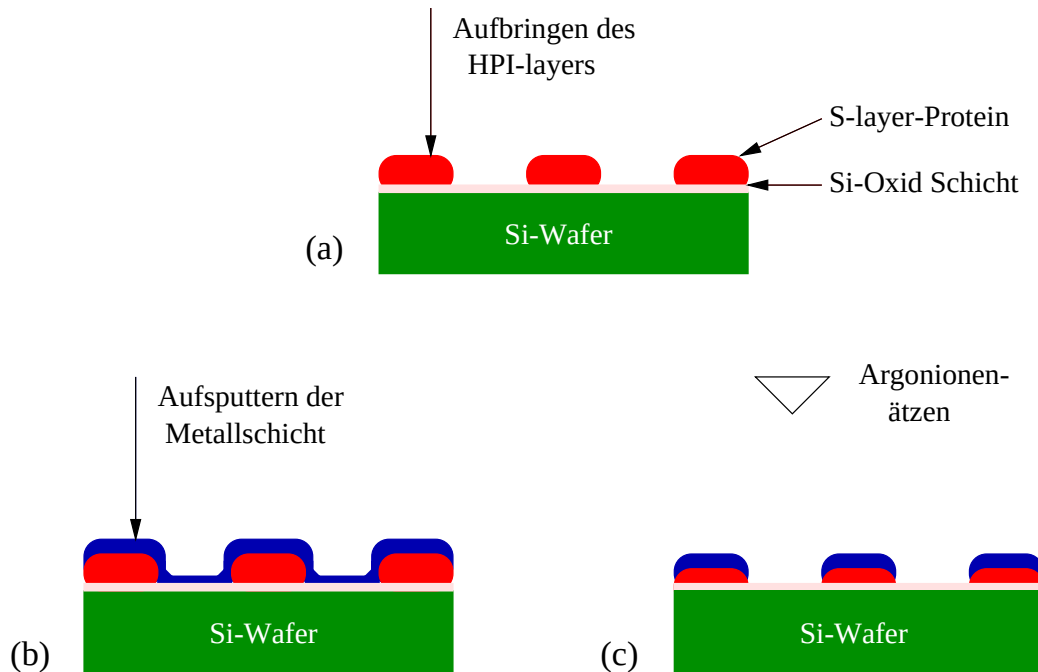


Abbildung 2.1: Die drei Hauptpräparationsschritte

Die HPI-layer Lösung wird im Verhältnis 1:10 mit entmineralisiertem Wasser verdünnt. Dadurch wird eine gleichmäßig dichte Bedeckung der Oberfläche mit nur wenigen S-layer Doppellagen gewährleistet. Die verdünnte Lösung wird für 5 bis 10 Minuten in ein Ultraschallbad getaucht, damit sich die verklumpten HPI-layer voneinander lösen und gleichmäßig in der Lösung verteilen. Die Lösung darf nicht zu lange im Ultraschallbad bleiben, da sie sonst warm wird und die Proteine zerstört werden. Wird die Lösung zu kurz in das Ultraschallbad gehalten, findet man hinterher auf dem Si-Wafer nur große HPI-layer Klumpen und fast keine glatten Monolayer.

Zur Beschichtung werden die Si-Wafer Stücke außen auf dem Halter (Radius $r = 5$ cm) einer Lackschleuder befestigt. Dann werden $2\text{ }\mu\text{l}$ der Lösung mit einer Präzisionspipette auf die zur Mitte liegende Seite des Si-Wafer Stücks aufgetropft. Mit der zweistufig programmierbaren Lackschleuder wird die Lösung dann gleichmäßig auf dem Si-Wafer Stück verteilt. Während der ersten Stufe bei niedriger Drehzahl fließt der Tropfen durch die Zentrifugalkraft nach außen und wird über die gesamte Probe verteilt. Dabei setzen sich viele HPI-layer Stücke auf dem Si-Wafer ab. Nach ein paar Versuchsreihen haben sich 200 Umdrehungen pro Minute für 3 Sekunden als gut geeignete Parameter ergeben. In der zweiten Phase wird die Flüssigkeit der Lösung

bei hoher Drehzahl von der Probe geschleudert, während viele angelagerte HPI-layer Stücke auf dem Si-Wafer haften bleiben. 4000 Umdrehungen pro Minute für 7 Sekunden reichen dafür aus. Eine unterschiedlich lange Beschleunigungszeit zwischen den Stufen hatte keinen Einfluss auf das Ergebnis. Daher wurde standardmäßig eine Beschleunigungszeit von 3 Sekunden verwendet.

Alle bisherigen Präparationsschritte werden direkt nacheinander im Reinraum der Klasse 10000 ¹ durchgeführt. Die Proben werden einzeln in kleine Kunststoffdöschen verpackt und außerhalb des Reinraums allein für weitere Präparationsschritte oder zur Analyse herausgenommen.

Im zweiten Schritt wird eine dünne Schicht von etwa 2,5 nm magnetischen Metalls auf die Proben aufgebracht. Kapitel 1.2.2 erläutert die verschiedenen Techniken und zeigt, daß ein Sputterverfahren geeignet ist. Daher werden die Schichten mit dem DC-Magnetron Sputterverfahren in einer Leybold 560 Sputteranlage aufgebracht.

Beim DC-Magnetron Sputterverfahren wird neben der Diodenspannung von ca. 1 kV auch ein Magnetfeld angelegt. Das Magnetfeld wird von einem ringförmigen Magneten am Rand des Targets (siehe Abbildung 2.2) und einem zentralen Magneten in der Mitte erzeugt und hat eine Stärke von einigen hundertstel Tesla auf der Targetoberfläche [28]. Das Magnetfeld hält die erzeugten Sekundärelektronen in Targetnähe. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit für Elektron-Atom Ionisationsstöße erhöht und damit auch die Plasmadichte in der Nähe des Targets. Daraus ergeben sich zwei große Vorteile gegenüber dem konventionellen Sputterverfahren: Erstens erhöht sich die Sputterrate und zweitens brennt das Plasma schon bei einem niedrigerem Druck, d.h. im Bereich 10^{-3} statt 10^{-2} mbar [37]. Höhere Sputterraten sind für die industrielle Produktion wichtig, um eine kurze Produktionsdauer zu gewährleisten. Für die hier verwendeten dünnen Schichten, sind hohe Sputterraten eher von Nachteil, da die Genauigkeit der Schichtdicken schlechter wird, wenn sich die Sputterzeiten verkürzen. Ein niedrigerer Druck beim Sputtern ist aber auch für dünne Schichten von Vorteil. Aufgrund des niedrigeren Druckes sind weniger Fremdgasatome vorhanden und die gesputterten Schichten sind daher reiner.

Die Leybold 560 Sputteranlage und die Besonderheiten der Schichtherstellung in dieser Anlage sind ausführlich in [28, Kapitel 3.1.2] dargestellt.

Als Sputtergas wurde nur das Edelgas Argon der Reinheit 5.0² verwendet.

Tabelle 2.1 zeigt die Sputterparameter der verwendeten Materialien: Kobalt (Co), Eisen (Fe) und den Legierungen Eisen-Kobalt (Fe₅₀Co₅₀), Kobalt-

¹das bedeutet maximal 10000 Staubteilchen pro m³ Luft

²5.0 bedeutet eine Reinheit von 99,999 % der Gassorte

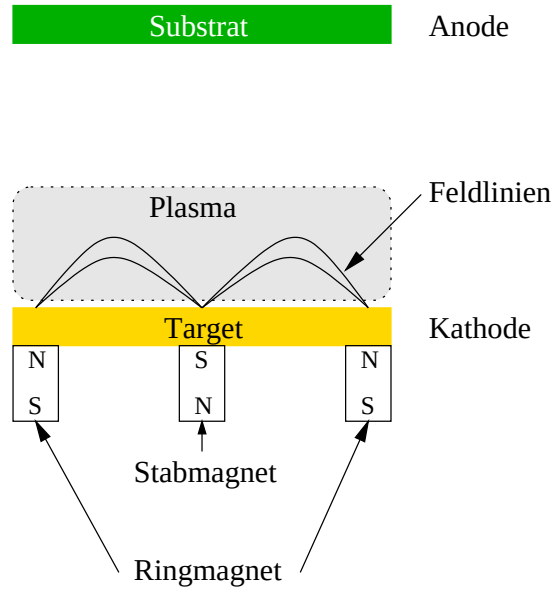


Abbildung 2.2: Aufbau eines konventionellen Magnetrons, nach [37]

Nickel ($\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$) und Nickel-Eisen ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$), auch Permalloy (Py) genannt. Zusätzlich wurde Titan (Ti) verwendet, um einen Vergleich mit den Ergebnissen von Jon T. Moore *et al.* [44] zu ermöglichen. Die Reinheit aller verwendeten Targets betrug 99,9 %.

Die Sputterraten für Co, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$ und Py wurden durch Röntgenreflektometriemessungen an Multilagen-Serien ermittelt. Aus den Röntgenreflektometriemessungen und der Fehlerfortpflanzung in den Berechnungen folgt für die Schichtdickenunsicherheit ein Wert von etwa $1 \text{ \AA}$ absolut [28]. Die Sputterzeiten wurden so angepasst, daß Schichtdicken von $2,5 \pm 0,2 \text{ nm}$ erzeugt wurden. Schon nach wenigen Versuchsreihen erwies sich eine Schichtdicke von $2,5 \text{ nm}$ am geeignetsten für die Strukturierung. Die übrigen Metalle standen nur kurze Zeit in der Sputteranlage zur Verfügung. Aus diesem Grund konnten für Fe und Ti keine genauen Sputterraten über Röntgenreflektometriemessungen ermittelt werden. Ausgehend von den vorhandenen Sputterraten, im Bereich von $2\text{--}3 \text{ \AA/sec}$, wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, bis eine Schichtdicke vorhanden war, die eine Strukturierung erlaubte. Die Schichtdicke liegt vermutlich zwischen 2 und 3 nm , eine genaue Messung ist jedoch nicht erfolgt.

Der letzte Präparationsschritt ist zugleich der Wichtigste. Das Argonionenätzen (vergleiche auch Kapitel 1.3.1) wurde in einer SIMS³-Apparatur

³Abkürzung für: Sekundärionen-Massenspektrometer

Material	Leistung [W]	Sputterrate [Å/sec]	Offset [Å]
Co	120	2,622	2,751
Fe	120	k.A.*	k.A.*
Fe ₅₀ Co ₅₀	125	3	8
Co ₄₃ Ni ₅₇	120	2,5	3,5
Ni ₈₁ Fe ₁₉	110	2,4	4
Ti	125	k.A.*	k.A.*

Tabelle 2.1: Sputterparameter der verwendeten Metalle (* keine Angabe; Erklärung siehe Text)

durchgeführt. Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau der SIMS-Apparatur. Die SIMS-Apparatur besteht aus einem großen Rezipienten der auf etwa 10^{-7} mbar evakuiert wird. Im Ätzbetrieb wird über ein Nadelventil Argon eingelassen, so daß ein Druck von $2,6 \cdot 10^{-4}$ mbar herrscht. Im oberen Teil der Apparatur wird zwischen Kathode und Anode bei 150 V ein Plasma (a) gezündet, das bei einer Spannung von 50 V aufrecht erhalten wird. Die Argonatome sind in dem Plasma ionisiert und werden zwischen zwei Gittern mit einer Spannung von 0 bis 1200 V, senkrecht nach unten auf die Probe (b) beschleunigt. Die Probe ist geerdet, damit sie sich durch den Argonionenbeschuß nicht auflädt. Über der Probe befindet sich ein Shutter (c) mit dem der Argonionenbeschuß der Probe sekundengenau an- und abgeschaltet werden kann. Das eingebaute Massenspektrometer (d) wurde in dieser Arbeit nicht verwendet, da die Nachweisgrenze erst ab einer Energie von 400 eV erreicht wird. Die verwendeten Ätzennergien lagen in dieser Arbeit meist zwischen 50 und 400 eV.

Der Ätzprozeß wird durch drei Parameter bestimmt, die einzeln einstellbar sind und im folgenden ausführlich betrachtet werden:

1. Die kinetische Energie E_A der Argonionen kann über die Beschleunigungsspannung U_A direkt am Steuergerät der SIMS-Apparatur eingestellt werden. Der Wert für U_A ist von 0 bis 1200 V stufenlos einstellbar.
2. Die Argonionendichte ϱ_A ergibt sich aus dem Strom I_A , der sich auf eine Kreisfläche mit Radius $r = 0,8$ cm verteilt [49]:

$$\varrho_A = \frac{I_A}{\pi r^2}, \quad (2.1)$$

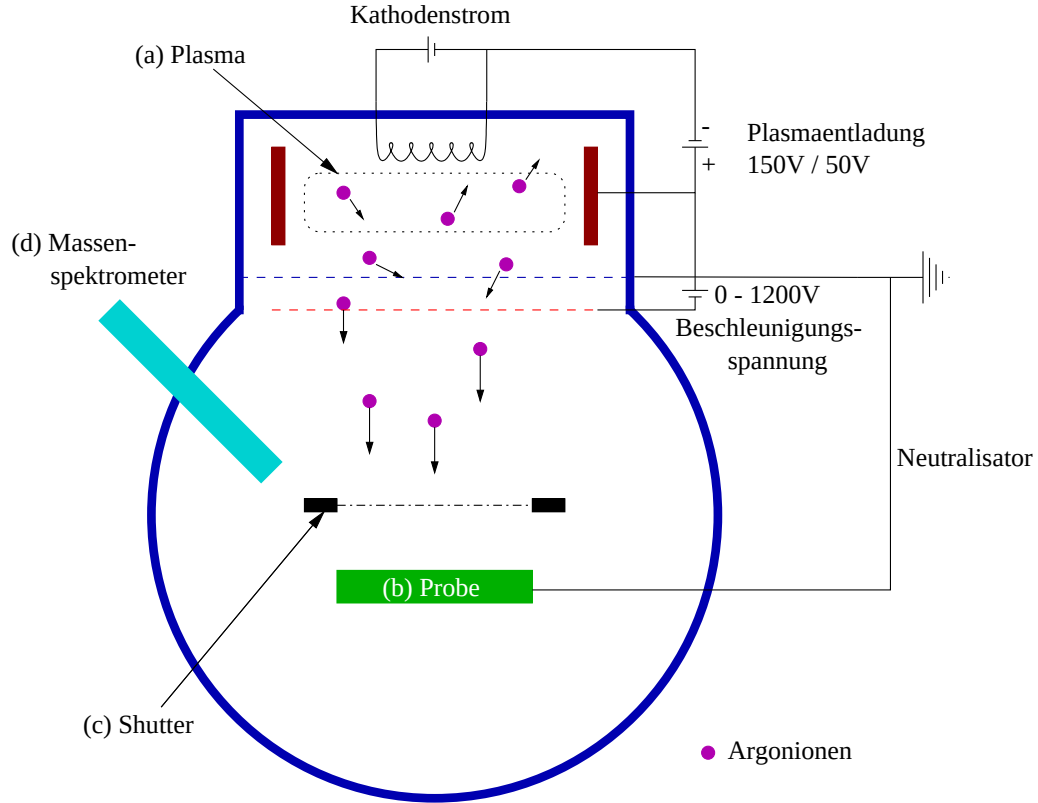


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau der SIMS-Apparatur, nach [40]

Der Strom I_A ist direkt am Probenhalter auf dem die Probe mit Leitsilber kontaktiert wurde meßbar. Die gemessenen Argonionendichten lagen für allen Proben zwischen $1,5$ und $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

- Die Zeit t ist der dritte einstellbare Parameter. Mit Hilfe einer Stoppuhr und dem Shutter in der SIMS-Apparatur, ist die Dauer des Ätzprozesses auf etwa eine Sekunde genau einstellbar. Die Ätzprozesse in dieser Arbeit dauerten zwischen 0 und 720 Sekunden.

Als eine charakteristische Größe für den gesamten Ätzprozeß wird das Produkt der drei Parameter eingeführt:

$$\Phi_A := U_A \cdot \varrho_A \cdot t \quad (2.2)$$

Die deponierte Energiedichte Φ_A variiert zwischen 0 und $51,8 \text{ kVAsec}/\text{m}^2$.

Da die Argonionendichte Energieabhängig ist und bei dieser Apparatur nur in einem kleinen Bereich variiert werden kann, wurde für jede Energie

$\frac{U_A}{[\text{V}]}$	$\frac{\varrho_A}{[\mu\text{A}/\text{cm}^2]}$	$\frac{\varepsilon_A}{[\text{VA}/\text{m}^2]}$
50	1,5	0,75
100	2,5	2,5
150	4,0	6,0
200	4,5	9,0
250	5,0	12,5
300	5,0	15,0
350	5,0	17,5
400	5,2	20,8

Tabelle 2.2: Eingestellte Argonionendichten ϱ_A für die jeweilige Spannung U_A und die daraus resultierenden Werte für die Strahlungsdichte ε_A .

eine feste Argonionendichte eingestellt. Gleichung 2.2 wird weiter vereinfacht indem die Beschleunigungsspannung U_A und die Argonionendichte ϱ_A zur Strahlungsdichte ε_A zusammengefasst wird:

$$\varepsilon_A := U_A \cdot \varrho_A \quad (2.3)$$

Die jeweiligen Werte für die Strahlungsdichte ε_A , werden in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Für die deponierte Energiedichte gilt dann:

$$\Phi_A = \varepsilon_A \cdot t. \quad (2.4)$$

Die Wartezeiten zwischen den einzelnen Präparationsschritten waren in keinem Fall von Bedeutung. Selbst die Zeit zwischen dem Sputtern und dem Argonionenätzen, hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis, obwohl man davon ausgehen muß, daß die dünne Metallschicht schnell oxidiert. Für Wartezeiten zwischen 15 Minuten und 40 Stunden wurden keine Unterschiede im Ergebnis festgestellt.

2.2 Analysemethoden

Mit einem *Rasterelektronenmikroskop* (REM) und einem *Rasterkraftmikroskop* (AFM)⁴ wurden die Probenoberflächen nach der Strukturierungsprozedur untersucht. Die Bewertung der Strukturierung erfolgte mit Hilfe der

⁴Abkürzung für den englischen Ausdruck: *atomic force microscope*

zweidimensionalen Fouriertransformation. Zusätzlich wurden Messungen des *magneto-optischen Kerr-Effekts* (MOKE) durchgeführt, da eine Änderung der magnetischen Eigenschaften der strukturierten Schicht zu erwarten ist.

Alle diese Methoden sind Standard-Analyseverfahren. Die folgenden Abschnitte behandeln die Besonderheiten dieser Analysemethoden im Hinblick auf die Untersuchung nanostrukturierter Oberflächen.

2.2.1 REM

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Oberfläche der Probe mit einem Elektronenstrahl abgetastet. Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenstrahlkanone meist durch ein Wolfram-, ein Lanthanhexaborid-Filament (LaB_6) oder eine Feld-Emissions-Kathode erzeugt. Er wird mit elektrischen oder magnetischen Linsen auf die Probenoberfläche fokussiert und rastert einen bestimmten Bereich ab. Die Größe dieses Bereichs bestimmt die Auflösung des REM, wobei die Auflösung bestenfalls 1 nm betragen kann [62]. Die kinetische Energie der Elektronen, die typischerweise zwischen 5 und 30 keV liegt, bestimmt auch die Eindringtiefe [33]. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe entstehen Sekundär-Elektronen, rückgestreute Elektronen, Auger-Elektronen, Röntgenstrahlung und in manchen Fällen auch Licht. Diese Signale können durch unterschiedliche Detektoren aufgenommen und jeweils auf einem synchron rasternden Monitor dargestellt werden.

Die einzelnen Signale geben unterschiedliche Informationen über die Probe. Die Sekundärelektronen entstehen, wenn ein hochenergetisches Elektron ein weiteres Elektron aus der Atomhülle herausschlägt. Die Sekundärelektronen können nur aus der obersten Schicht der Probe kommen, da ihre Energie weniger als 50 eV beträgt und geben daher hauptsächlich topographische Informationen. Die rückgestreuten Elektronen sind weniger zahlreich, aber haben dafür höhere Energien als die Sekundärelektronen. Sie kommen aus etwas tieferen Schichten als die Sekundärelektronen und geben hauptsächlich Materialkontrast. Für die rückgestreuten Elektronen gilt: Elemente mit einer höheren Atommasse geben einen helleren Kontrast [62]. Auger-Elektronen und Röntgenstrahlung können bei dem Rekombinationsprozeß entstehen, nachdem ein Sekundär-Elektron herausgeschlagen wurde. Sie geben insbesondere Aufschluß über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche [25].

Da topographischen Unterschiede von nur wenigen Nanometern über die Detektion der Sekundärelektronen nicht sichtbar gemacht werden können, wurde in dieser Arbeit nur der Detektor für die rückgestreuten Elektronen verwendet und somit der Materialkontrast auf der Probenoberfläche unter-

sucht. Die REM Bilder geben daher aber keine Informationen darüber ob Nanodots⁵ oder Nanoscreens⁶ zu sehen sind.

Alle Proben wurden mit einem REM vom Typ 1530 der Firma „Leo“ untersucht. Die Bilder wurden bei der Standardblendenöffnung von $30\text{ }\mu\text{m}$, mit dem In-Lens-Detektor (rückgestreute Elektronen) und einer Beschleunigungsspannung von 5 oder 10 kV aufgenommen. Die Vergrößerung ist stufenlos verstellbar und für jedes REM Bild in dieser Arbeit über einen Balken fester Länge angegeben. Eine präzise Einstellung von Fokus und Stigmation ist notwendig, um die hergestellten Nanostrukturen abbilden zu können.

2.2.2 AFM

Seit Binnig und Quate [8] 1986 das Kraftmikroskop vorstellten, wurde diese Technik rasant weiterentwickelt und ist heute eine der wichtigsten Analysetechniken in der Oberflächenphysik. Beim AFM wird die Oberfläche der Probe mit einer feinen Spitze abgetastet. Das untere Ende der Spitze, daß die Oberfläche der Probe abtastet, sollte möglichst schmal sein (im Idealfall nur noch ein Atom), da die Auflösung des AFM's durch die Abmessungen der Spitze bestimmt wird. Dieses schmale Ende der Spitze wird so nah an die Probe herangefahren, daß sich die Elektronenwolken von Spitze und Probe überlappen. Die Spitze ist an dem oberen Ende mit einem optischen Hebel verbunden, über den ein Laserstrahl in eine segmentierte Fotodiode reflektiert wird. Wenn die Spitze die Oberfläche abtastet, werden Höhenunterschiede über die Änderung der Reflektion auf dem optischen Hebel sichtbar. Da der optische Hebel nur begrenzt biegsam ist und die Kräfte sehr klein bleiben müssen um die Spitze nicht zu zerstören, wird der Abstand zwischen Spitze und Probe über einen Piezokristall konstant gehalten. Die Höhenänderung wird mit Hilfe des Computers zu einem Topographiebild der Oberfläche zusammengesetzt. Das AFM gibt keine Auskunft über das Material der Probenoberfläche, ist jedoch durch die exakte Höheninformationen die perfekte Ergänzung zum REM.

Insbesondere für sehr weiche und empfindliche Proben gibt es bei den meisten Kraftmikroskopen das sogenannte Tapping-Mode Scanverfahren. Bei diesem Verfahren wird die Spitze zusammen mit dem optischen Hebel in eine Resonanzschwingung bei einigen hundert Kilohertz versetzt. Die Spitze berührt somit nicht ständig die Oberfläche, sondern tippt in schneller Abfolge immer wieder von oben auf die Probe. Dadurch werden Veränderungen auf

⁵gebräuchlicher Ausdruck für wenige Nanometer große, hervorstehende Punkte

⁶gebräuchlicher Ausdruck für wenige Nanometer große Löcher

der Probenoberfläche beim Scannen weitgehend vermieden und die Abbildung von sehr weichen Proben, wie z.B. den meisten biologischen Proben, erst ermöglicht.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene AFM's verwendet. Das Nanoscope IIIa von der Firma „Digital Instruments“, und das Explorer von der Firma „Topometrix“. Es wurden Tapping-Mode Spitzen von der Firma „Nanoprobe“ und der Firma „Thermomicroscopes“ verwendet.

2.2.3 Bildverarbeitung mit Fouriertransformation

Die Fouriertransformation (FT) ist ein vielfach genutztes Hilfsmittel für strukturelle Untersuchungen aller Art. Periodisch wiederkehrende Funktionen werden durch die FT sichtbar. Mit der Fouriertransformation können z.B. die einzelnen Frequenzen eines Tongemisches herausgefiltert werden oder regelmäßige Strukturen in einem Bild untersucht werden. In dieser Arbeit wurde die FT verwendet um zu untersuchen, ob bzw. wie regelmäßig die hexagonale Struktur des HPI-layers auf die dünne darüberliegende Schicht übertragen wurde. Die zweidimensionale FT und Rücktransformation folgt dem zweidimensionalen Fourierpaar [9, Seite 241]:

$$F(u, v) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) e^{-2\pi i(ux+vy)} dx dy \quad (2.5)$$

$$f(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(u, v) e^{2\pi i(ux+vy)} du dv \quad (2.6)$$

Eine numerische Berechnung der Fouriertransformation, die für eine Berechnung durch den Computer notwendig ist, stützt sich grundsätzlich auf die diskrete Fouriertransformation [9, Seite 379]:

$$F(\mu, \nu) = M^{-1} N^{-1} \sum_{\sigma=0}^{M-1} \sum_{\tau=0}^{N-1} f(\sigma, \tau) e^{-2\pi i(\mu\sigma/M + \nu\tau/N)} \quad (2.7)$$

Die Auswertung der diskreten FT dauert für große M und N selbst bei sehr schnellen Rechnern noch relativ lange. Es wurde jedoch schon früh die schnelle Fouriertransformation (FFT)⁷ entwickelt, die eine einfache Berechnung der FT durch einen besonderen Algorithmus ermöglicht. Ausführliche Erörterungen zum FFT-Algorithmus sind z.B. in [9] und [10] zu finden.

Die FT hat für die strukturellen Untersuchungen in dieser Arbeit zwei große Vorteile: Erstens ist es über die FT sehr einfach, aus den REM- und

⁷Abkürzung für den englischen Ausdruck: *fast fouriertransformation*

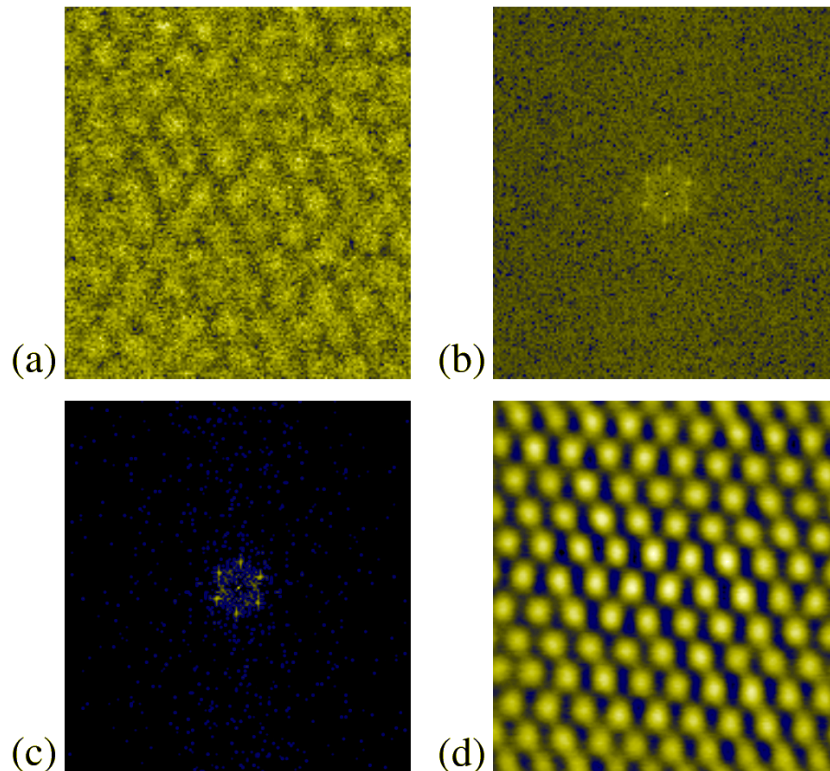


Abbildung 2.4: Filterungsprozeß über die Fouriertransformation; (a) Ursprungsbild, (b) Fouriertransformation des Ursprungsbildes, (c) Fouriertransformation nach dem Filterprozeß, (d) Rücktransformation

AFM-Aufnahmen, hoch- und niederfrequentes Rauschen herauszufiltern und dadurch die Struktur deutlicher herauszustellen. Zweitens schließt die FT eine optische Täuschung des menschlichen Auges aus.

Die REM und AFM Bilder der Proben werden zur Bewertung mit dem Bildbearbeitungsprogramm GIMP Version 1.1.11 bearbeitet. Zuerst wird mit Hilfe eines Skriptes, die Anzahl der im Bild verwendeten Graustufen (meist nur 100 bis 150) auf 256 Graustufen erhöht und so der Kontrast verbessert. Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft den nun folgenden Filterprozeß über die FT. Ein möglichst großer Ausschnitt der S-layer wird ausgewählt (a) und mit dem „GFourier Plug-In“ des Programms Fouriertransformiert. Im entstandenen Fourierbild (b) sind bei gelungener Strukturierung schon sechs, in einem Hexagon angeordnete Punkte zu sehen. Mit Hilfe des GFourier Plug-Ins wird nun hoch- und niederfrequentes Rauschen herausgefiltert. Übrig bleibt ein deutlich zu sehendes Hexagon (c) und eventuell noch weitere Nebenmaxima.

Wird diese gefilterte FT wieder zurücktransformiert, tritt die gleichmäßige hexagonale Struktur deutlich hervor (d).

Bewertungssystem

Die Bewertung der Proben erfolgt im REM durch einen selbstdefinierten und standardisierten Untersuchungsprozeß. Zuerst wird jede Probe auf allgemeine Fehler und Probleme im Herstellungsverfahren untersucht. Nur einwandfrei hergestellte Proben werden mit dem weiteren Bewertungsverfahren analysiert. An mindestens 3 verschiedenen Stellen wird die Oberfläche der Probe kontrolliert. Dabei entstehen etwa 10 bis 20 Aufnahmen pro Probe. Einerseits werden bestmögliche Aufnahmen von strukturierten Oberflächen erstellt, andererseits werden Besonderheiten (z.B. Risse in der Oberfläche) festgehalten.

Die nächsten Schritte im Bewertungsprozeß werden am Computer mit dem Bildbearbeitungsprogramm GIMP durchgeführt. Zuerst werden die drei besten Bilder einer Probe ausgewählt und zusätzlich alle Bilder, die Besonderheiten zeigen. Nach dem oben beschriebenen Verfahren erfolgt, zur Kontrolle der Regelmäßigkeit der Struktur, eine Fouriertransformation der besten Bilder. Aufgrund der Güte der Fouriertransformation, den Besonderheiten der Probe und dem Gesamteindruck im REM wird eine Einteilung der Proben in die folgenden drei Klassen vorgenommen:

1. Die Strukturierung der Oberfläche ist nicht erfolgreich. Auch mit Hilfe der Fourierfilterung kann keine hexagonal strukturierte Oberfläche gefunden werden. Die verwendeten Ätzparameter sind daher für die Strukturierung des Materials nicht geeignet (siehe z.B. Abbildung 3.2 auf Seite 35).
2. Die Strukturierung der Oberfläche ist nur in begrenztem Umfang erfolgreich. Der Fourierfilterprozeß zeigt zwar teilweise eine hexagonale Struktur, jedoch ist diese entweder von schlechter Qualität oder nur an wenigen Stellen zu finden. Die verwendeten Ätzparameter sind für die Strukturierung des Materials nur in sehr begrenztem Umfang geeignet (ohne Abbildung).
3. Die Strukturierung der Oberfläche ist erfolgreich. Die hexagonale Struktur ist schon ohne Fourierfilterprozeß zu sehen und wird dadurch weiter verstärkt. Die Strukturierung gelingt an allen untersuchten Stellen der Probe. Die verwendeten Ätzparameter sind sehr gut für die Strukturierung des Materials geeignet (siehe z.B. Abbildung 3.1 auf Seite 34).

2.2.4 MOKE

Mit dem magneto-optischen Kerr-Effekt kann die Magnetisierung dünner Schichten untersucht werden. Wird linear polarisiertes Licht an einem ferromagnetischen Festkörper reflektiert, entsteht elliptisch polarisiertes Licht. Die Polarisationsellipse mit der Elliptizität ϵ_K ist gegenüber dem Polarisationsvektor des einfallenden, linearpolarisierten Lichtes um den Kerr-Drehwinkel θ_K gedreht [20]. In Abhängigkeit eines von außen angelegten Magnetfeldes wird der Kerr-Drehwinkel θ_K gemessen. So erhält man eine Hystereseschleife, die der Magnetisierung an der Oberfläche entspricht. Die Eindringtiefe des Lichts ist sehr stark vom Material abhängig und liegt bei etwa 10 nm für die hier verwendeten ferromagnetischen Metalle. Durch die darunterliegende SiO_2 Schicht (Glas) geht das Licht ungehindert durch und das darunterbefindliche Si verändert den Polarisationsvektor nicht. Daher gibt nur die ferromagnetische Metallschicht auf der Oberfläche ein Signal in der MOKE Apparatur.

Nicht zusammenhängende Inseln in dünnen magnetischen Schichten verhalten sich unterhalb einer bestimmten Größe superparamagnetisch [22, Kapitel 2.4]. Die in dieser Arbeit hergestellten Nanostrukturen, mit einer Größe von etwa 80 nm^2 , sind vermutlich klein genug um superparamagnetisches Verhalten zu zeigen. Aus diesem Grund wurden die Proben auch in einer Tieftemperatur MOKE Apparatur untersucht.

Die Messungen erfolgten in zwei verschiedenen MOKE Apparaturen. In einem MOKE Meßstand, der von D. Sudfeld an der Universität Bielefeld aufgebaut wurde [60], sowie in einer Tieftemperatur MOKE Apparatur am IFW Dresden in der Arbeitsgruppe von Dr. Schäfer [17].

Kapitel 3

Ergebnisse

3.1 REM- und AFM-Aufnahmen

Der Erfolg der Oberflächenstrukturierung hängt sowohl von einer sorgfältigen Präparation der Proben, als auch den Parametern beim Argonionenätzen ab. Im folgenden soll der Zusammenhang zwischen den Ätzparametern und der Qualität der Strukturierung evaluiert werden.

Wie in Kapitel 2.1 ausführlich dargestellt, wird der Ätzprozeß allgemein durch drei Parameter bestimmt: Die Beschleunigungsspannung U_A , die Argonionendichte ϱ_A und die Zeit t (vgl. Formel 2.2). Da für jede eingestellte Beschleunigungsspannung eine jeweils konstante Argonionendichte eingestellt wurde (vgl. Tabelle 2.2), bestimmen nur zwei Parameter den Ätzprozeß: Die Zeit t und die Strahlungsdichte ε_A , die sich aus Beschleunigungsspannung und Argonionendichte zusammensetzt (vgl. Formel 2.3).

Die Ergebnisse der Ätzprozesse bei unterschiedlichen Parameterwerten sind im Allgemeinen so, daß eine Strukturierung der Oberfläche nur in sehr begrenzten Bereichen von ε_A und t gelingt. Bei zu niedrigen Werten erfolgt noch keine Strukturierung und bei zu hohen Werten wird die strukturierte Probe wieder zerstört.

Bei zu wenig geätzten Proben ist mit dem REM keine Struktur zu sehen, sondern nur die kontrastlose Oberfläche des aufgesputterten Metalls (ohne Abbildung).

Innerhalb eines begrenzten Parameterbereichs findet man mit dem REM eine hexagonale Struktur auf der Probe. Abbildung 3.1 zeigt einen gelungenen Strukturübertrag auf die Py Schicht. Das Metall, daß eine größere Atommasse hat, hebt sich durch einen helleren Kontrast gegenüber dem Silizium ab.

Am Beispiel von Abbildung 3.1 wird nun kurz auf die Besonderheiten aller

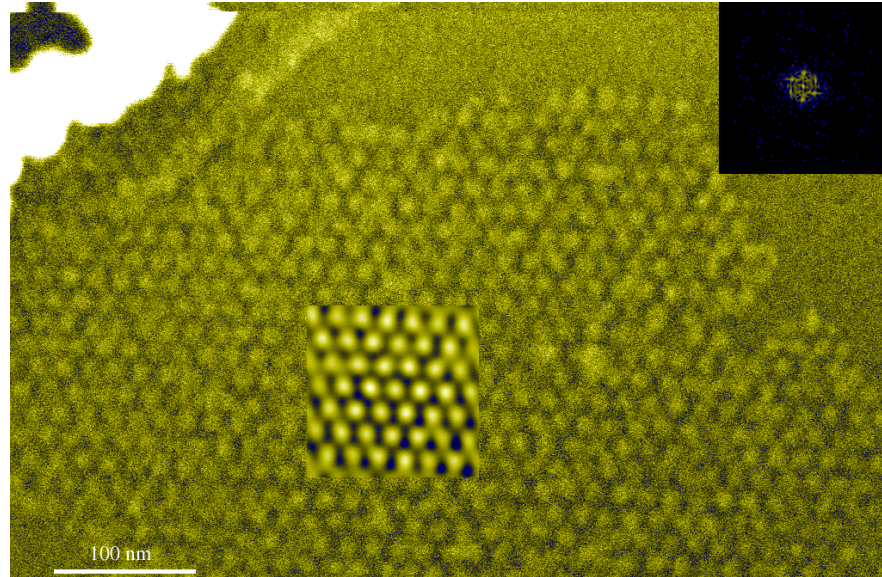


Abbildung 3.1: REM Bild von Py mit der Bewertung 3 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 2,5 \text{ VA/m}^2$ und $t = 50 \text{ sec}$. Der Strukturübertrag ist erfolgreich. Erklärung der Bildausschnitte siehe Text.

REM Bilder eingegangen. Der weiße Balken in der linken unteren Ecke entspricht in jedem Bild einer Länge von 100 nm. In der rechten oberen Ecke ist das Zentrum der schon gefilterten Fouriertransformation eines ausgewählten Quadrates zu sehen. Das Zentrum der FT wurde um den Faktor 2 vergrößert dargestellt, um den interessanten Teil der FT hervorzuheben. Etwa in der Mitte des Bildes ist außerdem die Rücktransformation der gefilterten Fouriertransformation zu sehen. Die in der Bildunterschrift angegebene Bewertung erfolgte nach dem in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Verfahren.

Die FT in Abbildung 3.1 zeigt mit hellen, hexagonal angeordneten Punkten eindeutig die hexagonale Symmetrie. Auch die Rücktransformation der gefilterten FT macht deutlich, daß die hexagonale Struktur des HPI-layers auf die dünne Metallschicht übertragen wurde. Für Permalloy sind die Ätzparameter der Probe von Abbildung 3.1 ($\varepsilon_A = 2,5 \text{ VA/m}^2$, $t = 50 \text{ sec}$) am besten zur Strukturierung geeignet.

Bei zu großen Werten für ε_A oder t erfolgt keine Strukturierung. Die Orte an denen HPI-layer Stücke lagen, sind im REM zwar häufig noch zu finden, jedoch ist die Oberfläche dort nicht mehr hexagonal geordnet. Abbildung 3.2 zeigt eine Permalloy Probe, die mit zu hoher Strahlungsdichte ε_A geätzt wurde. Der Rand eines HPI-layers ist noch deutlich zu sehen, jedoch ohne

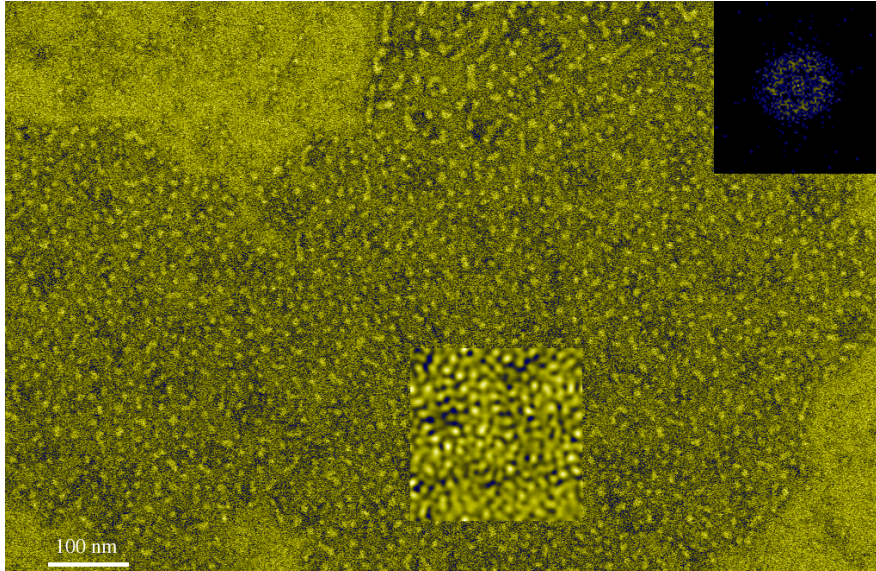


Abbildung 3.2: REM Bild von Py mit der Bewertung 1 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 12,5 \text{ VA/m}^2$ und $t = 50 \text{ sec}$. Der Strukturübertrag erfolgt nicht, da ε_A zu groß ist.

hexagonale Symmetrie. Die FT zeigt ein kreisförmiges Rauschen, aber keine Struktur. Die Oberfläche erscheint so, als ob dort viele kleine Metallkugeln ungeordnet auf der Probe sitzen.

Abbildung 3.3 ist ein dagegen ein Beispiel für einen zu langen Ätzprozeß, während die Strahlungsdichte ε_A noch in einem guten Bereich ist. Abbildung 3.3 zeigt den Teil der Oberfläche der Probe, wo ursprünglich ein HPI-layer war. Es ist jedoch keine Struktur mehr zu erkennen. Auch die FT läßt keine hexagonale Struktur erkennen.

Der übliche Ätzprozeß ist kontinuierlich, d.h. die Probe wird kontinuierlich für ein gewisse Zeit t mit Argonionen beschossen. Im Anschluß daran werden die Proben aus der Argonionenätzanlage herausgenommen und im Mikroskop untersucht.

Die Möglichkeit einer Mehrfachätzung wurde an einigen Co Proben getestet. Die Proben wurden mit sehr gut geeigneten Parametern ($\varepsilon_A = 0,75 \text{ VA/m}^2$, $t = 50 \text{ sec}$) mehrfach nacheinander geätzt. Zwischen den einzelnen Ätzvorgängen wurden die Proben nur für wenige Minuten an der Luft gelagert, bevor sie wieder in die Ätzanlage eingeschleust wurden. Bis zu viermal konnten die Proben geätzt werden, obwohl ein einzelner viermal so lange dauernder Ätzprozeß ohne Unterbrechung ($\varepsilon_A = 0,75 \text{ VA/m}^2$, $t = 200 \text{ sec}$)

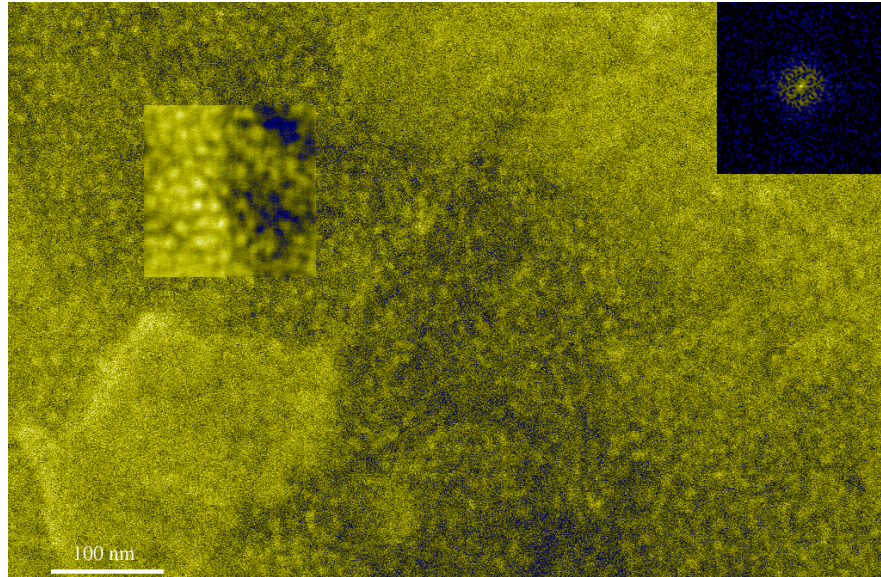


Abbildung 3.3: REM Bild von Py mit der Bewertung 1 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 6 \text{ VA/m}^2$ und $t = 83 \text{ sec}$. Der Strukturübertrag erfolgt nicht, da t zu groß ist.

keinen Strukturübertrag hervorbrachte.

Die erhaltenen Parameter für eine gelungene Strukturierung der Oberfläche gelten immer für einen durchgehenden Ätzprozeß.

Für alle sechs getesteten Metalle wurden Ätzparameter gefunden, bei denen die Strukturierung der Oberfläche erfolgreich ist. Abbildungen 3.4 bis 3.8 zeigen strukturierte Schichten aus Kobalt (Co), Eisen (Fe), Eisen-Kobalt ($\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$), Kobalt-Nickel ($\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$) und Titan (Ti) bei den jeweils besten Ätzparametern. Eine strukturierte Schicht aus Permalloy (Py) wurde schon in Abbildung 3.1 gezeigt. In allen Bildern ist die hexagonale Struktur deutlich zu erkennen. Bei Fe und Ti ist die hexagonale Struktur im Ursprungsbild zwar nur sehr schwach sichtbar, die gefilterte FT zeigt aber auch dort eindeutig die hexagonale Struktur. Der Kontrast im REM war für Fe und Ti im Allgemeinen schwächer. Der Grund dafür ist vermutlich eine etwas geringere Schichtdicke und bei Ti außerdem die geringere Atommasse.

Wie bereits erwähnt, zeigen REM Bilder nur Kontrast, wenn verschiedenen Materialien oder ausgeprägte Topographie auftreten. In den Aufnahmen sind hervorstehende 10 nm große Nanodots grundsätzlich nicht von gleichgroßen Nanoscreens zu unterscheiden. Da die REM Aufnahmen keine hinreichende Höheninformation über die Oberflächenstruktur der Probe geben,

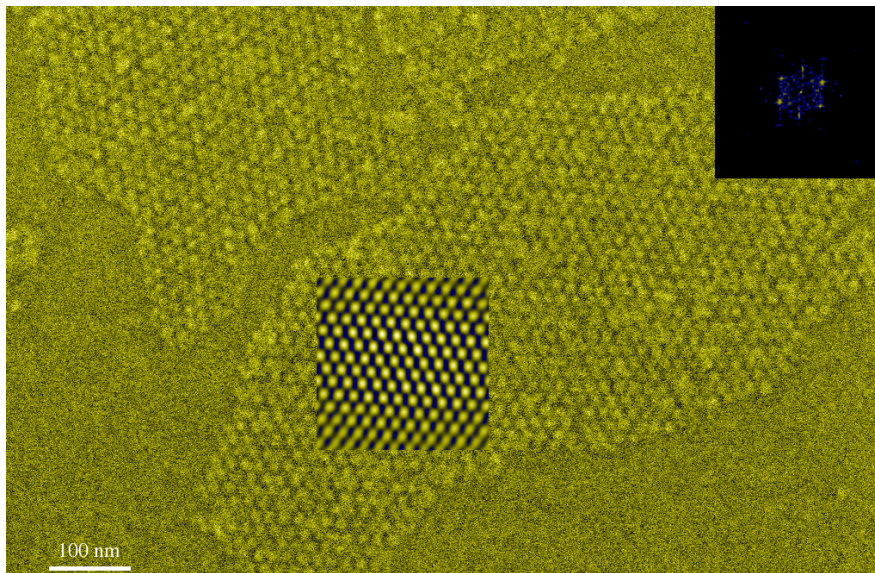


Abbildung 3.4: REM Bild von Co mit der Bewertung 3 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 0,75 \text{ VA/m}^2$ und $t = 50 \text{ sec}$.

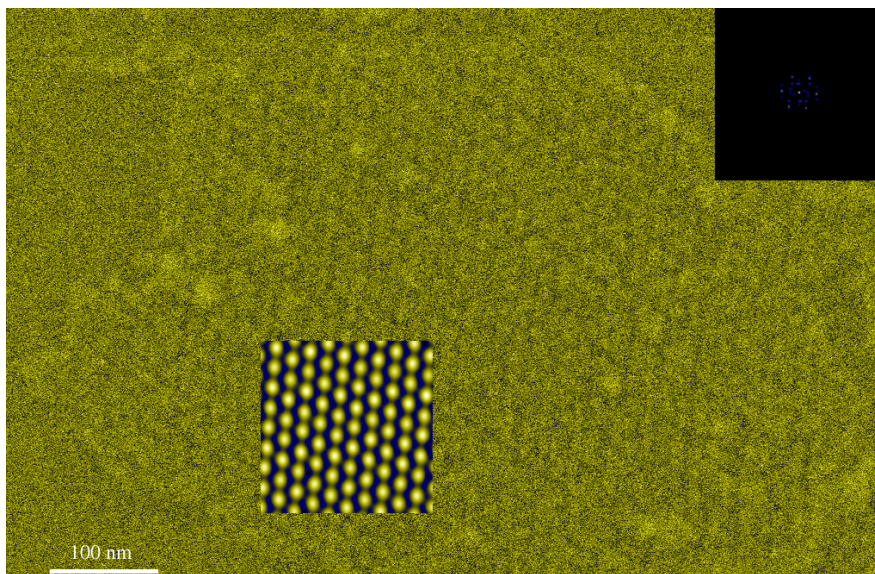


Abbildung 3.5: REM Bild von Fe mit der Bewertung 3 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 9 \text{ VA/m}^2$ und $t = 17 \text{ sec}$.

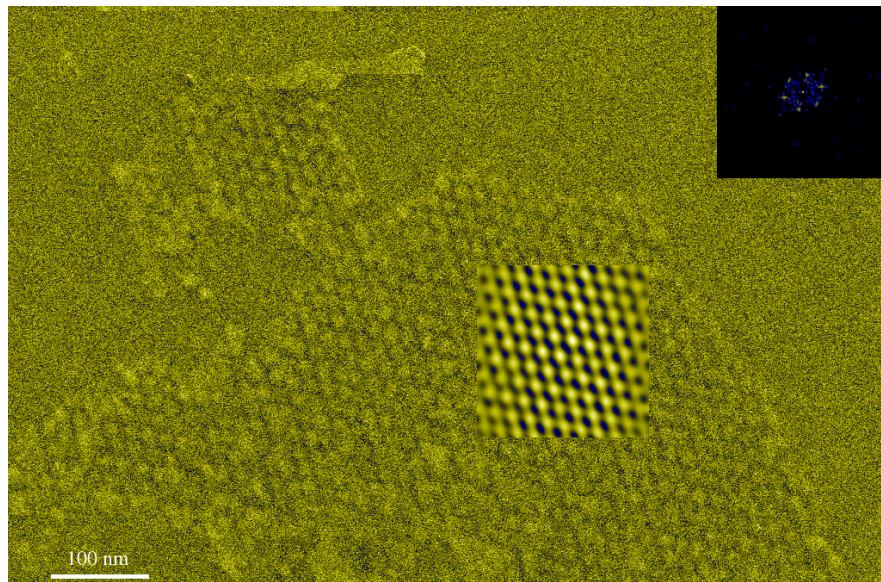


Abbildung 3.6: REM Bild von Fe₅₀Co₅₀ mit der Bewertung 3 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 2,5 \text{ VA/m}^2$ und $t = 33 \text{ sec}$.

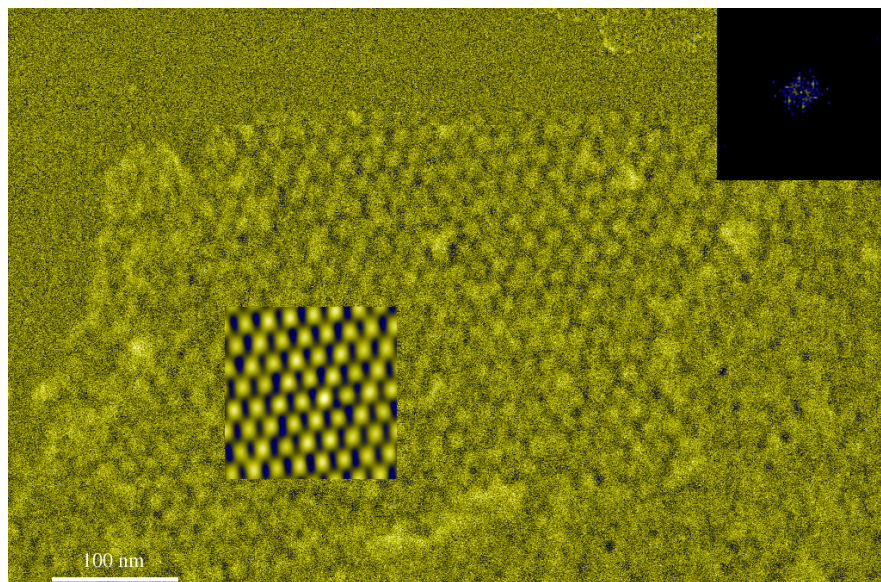


Abbildung 3.7: REM Bild von Co₄₃Ni₅₇ mit der Bewertung 3 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 2,5 \text{ VA/m}^2$ und $t = 67 \text{ sec}$.

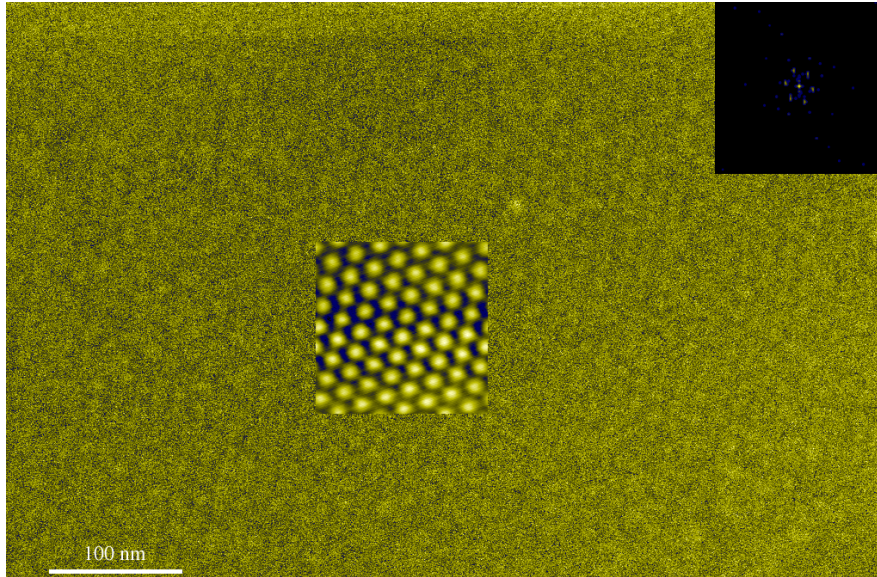


Abbildung 3.8: REM Bild von Ti mit der Bewertung 3 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 2,5 \text{ VA/m}^2$ und $t = 33 \text{ sec}$.

wurden zusätzliche Untersuchungen mit dem AFM durchgeführt. Die AFM Aufnahmen ergänzen durch ihre topographischen Informationen die Untersuchungen mit dem REM.

Abbildung 3.9 ist ein AFM Bild einer Py Probe mit der Bewertung 3. In der rechten oberen Ecke ist die Höhenskala und in der rechten unteren Ecke ist die gefilterte FT des Ausschnittes zu sehen. Auch hier ist die FT um den Faktor zwei vergrößert, um das interessante Zentrum der FT hervorzuheben. Im AFM Bild ist eine regelmäßige, hexagonale Struktur zu sehen und die gefilterte FT des AFM Bildes zeigt ein deutliches Hexagon. Ein Vergleich des AFM Bildes mit einem REM Bild der gleichen Probe (Abbildung 3.10) zeigt, daß in beiden Bildern die gleiche hexagonale Struktur zu sehen ist. An den Stellen, wo die HPI-layer gelegen haben, befinden sich jeweils etwa 10 nm große Dots. Die Dots sind in einer hexagonalen Struktur mit einer Gitterkonstanten von etwa 18 nm angeordnet. Die schlechtere Qualität des AFM Bildes ist durch Verunreinigungen auf der Probenoberfläche zu erklären. Die Verunreinigungen können einerseits Staubteilchen und andererseits auch Reste des HPI-layers sein. In beiden Fällen bestehen die Verunreinigungen hauptsächlich aus Kohlenstoff und sind sehr dünn. Sie geben daher kaum Kontrast im REM.

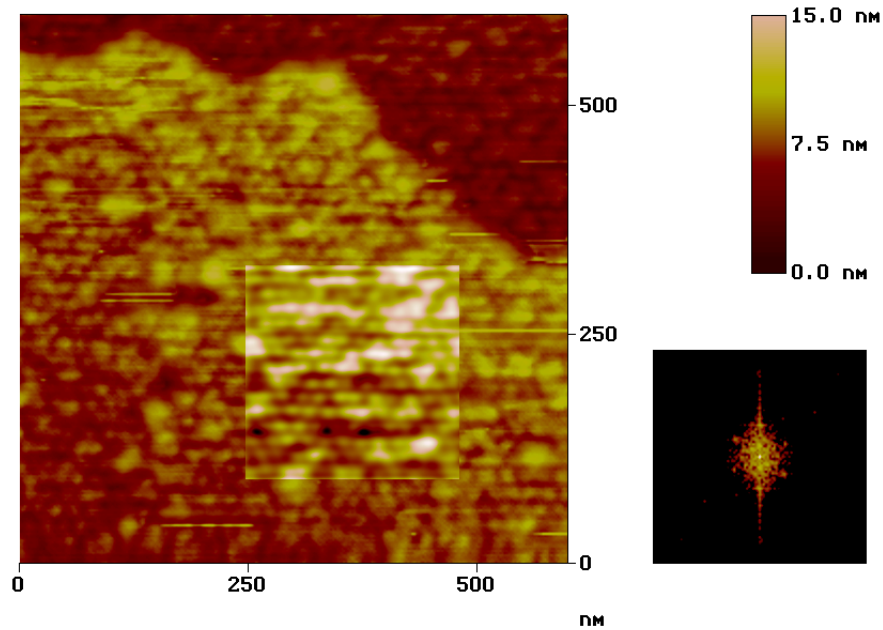


Abbildung 3.9: AFM Bild von Py mit der Bewertung 3 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 6 \text{ VA/m}^2$ und $t = 50 \text{ sec}$.

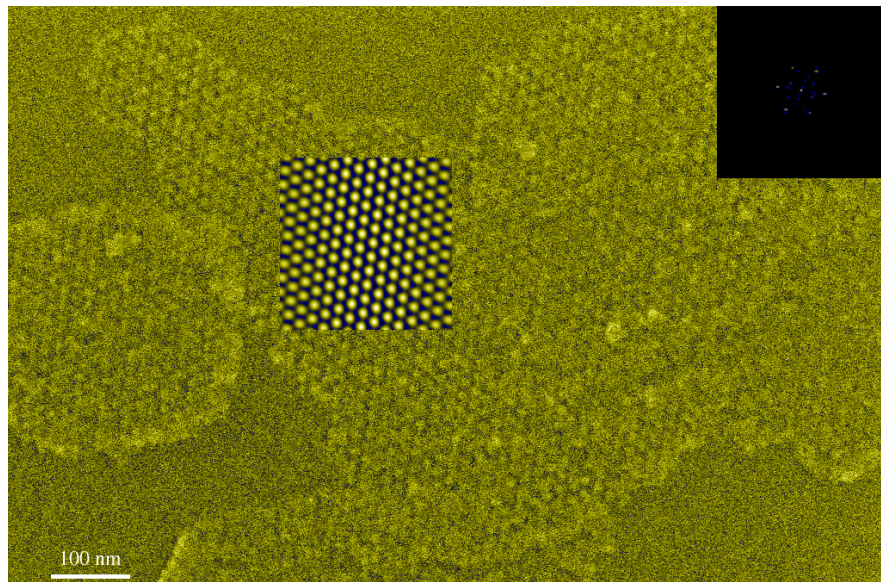


Abbildung 3.10: REM Bild von Py mit der Bewertung 3 bei den Ätzparametern $\varepsilon_A = 6 \text{ VA/m}^2$ und $t = 50 \text{ sec}$. Es ist dieselbe Probe wie Abbildungen 3.9 und 3.11.

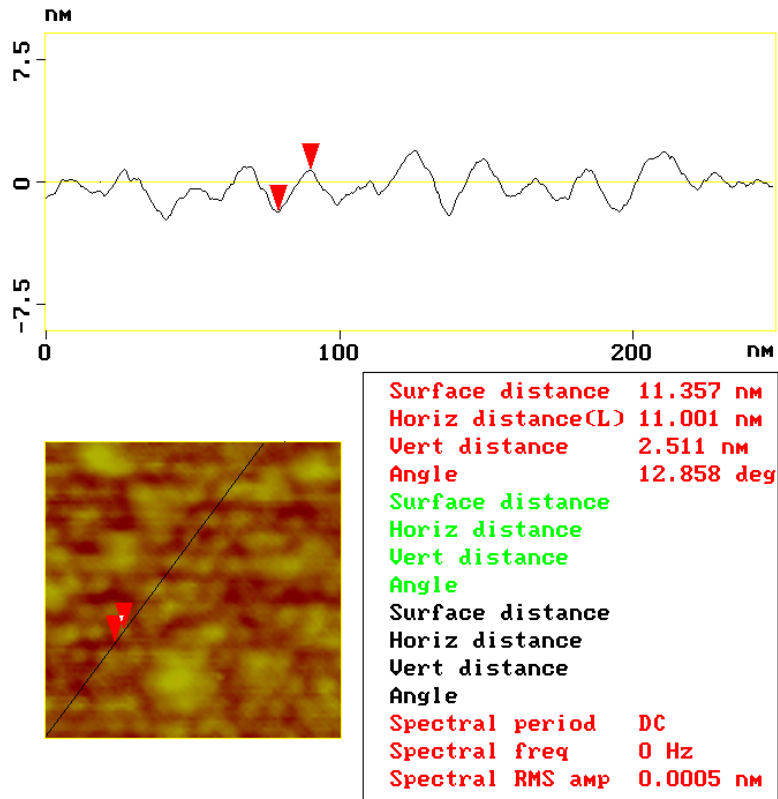


Abbildung 3.11: Schnittanalyse eines Ausschnittes von Abbildung 3.9

An einem Ausschnitt des AFM Bildes wurde, mit Hilfe einer Schnittanalyse, die Höhe der Dots untersucht (Abbildung 3.11). Das Ergebnis entspricht mit 2,5 nm der Schichtdicke des aufgesputterten Permalloys.

Zu dem immer gleichen Ätzprozeß wurden zwei Ausnahmen festgestellt. Für Co und FeCo wurden hexagonale Strukturen bei Proben gefunden, die gar nicht geätzt wurden. Statt der üblichen glatten Oberfläche war schon deutlich eine hexagonale Struktur zu sehen. Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigen die Strukturierung mit der Bewertung 3 ohne einen Ätzprozeß. AFM Aufnahmen zur Klärung dieser beiden Sonderfälle waren aufgrund technischer Probleme leider nicht möglich. Auf mögliche Konsequenzen dieser beiden Messungen wird in Kapitel 3.3 eingegangen.

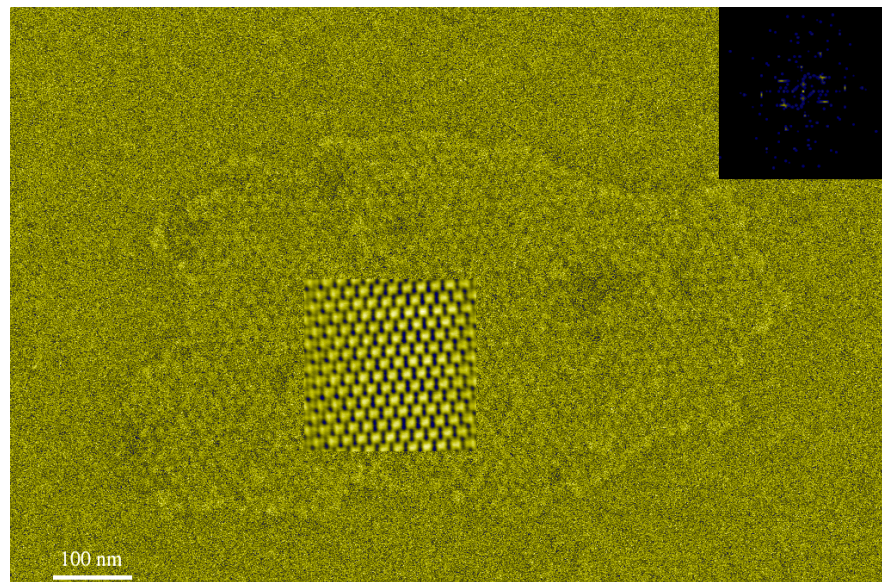


Abbildung 3.12: REM Bild von Co ohne Ätzen mit der Bewertung 3

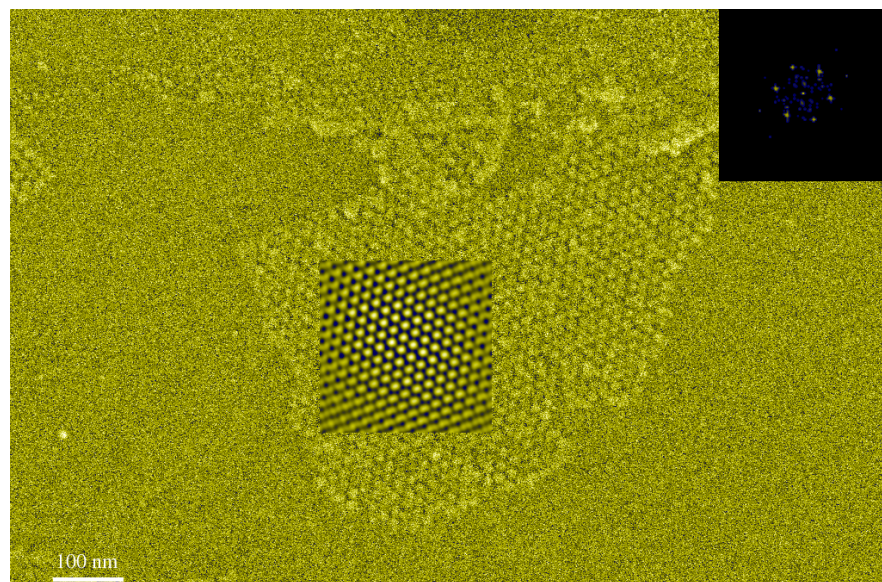


Abbildung 3.13: REM Bild von $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ohne Ätzen mit der Bewertung 3

Material	Φ_A [VAsec/m ²]			Umfang der Meßreihe [Probenanzahl]
Co	0	—	1880	70
Fe	0,43	—	150	12
Fe ₅₀ Co ₅₀	0	—	1350	34
Co ₄₃ Ni ₅₇	1,02	—	540	8
Py	0,38	—	600	22
Ti	0,25	—	80	33

Tabelle 3.1: Bereiche der deponierten Energiedichte Φ_A , in denen durch das Argonionenätzen regelmäßige Nanostrukturen gebildet werden und Anzahl der untersuchten Proben pro Material.

Als letztes soll hier nun ein Überblick über die möglichen Bereiche der Ätzparameter für erfolgreiche Strukturierungen gegeben werden. Die deponierte Energiedichte Φ_A (vgl. Formel 2.2) charakterisiert als Produkt der einzelnen Parameter den Ätzprozeß in seiner Gesamtheit. In Tabelle 3.1 sind für jedes getestete Metall die Bereiche der deponierten Energiedichte angegeben, in denen der Strukturübertrag erfolgreich ist. Es fällt auf, daß Co und FeCo den größten Ätzbereich haben, während die Strukturierung von Fe und Ti nur innerhalb eines sehr kleinen Bereichs funktioniert. Außerdem zeigt die Tabelle den Umfang der Meßreihe. Sowohl Fe als auch CoNi standen leider nur für einen kurzen Zeitraum in der Sputterapparatur zur Verfügung und konnten daher nur in geringem Maße getestet werden.

Die deponierte Energiedichte beschreibt den Ätzprozeß in seiner Gesamtheit, kann aber eine präzise Beschreibung nicht leisten. So kommt es z.B. vor, daß bei einer Kombination der Parameter der Strukturübertrag gelingt und bei einer anderen Kombination nicht, obwohl das Produkt der Parameter jeweils den selben Wert für Φ_A ergibt. Daher muß eine genaue Beschreibung des Ätzprozesses in Abhängigkeit der einzelnen Variablen geschehen.

Die folgenden 3D Plots zeigen die Bewertungen der Proben jeweils in Abhängigkeit der beiden Variablen ε_A und t des Ätzprozesses. Auf der x-Achse ist jeweils die Strahlungsdichte ε_A in VA/m² aufgetragen, auf der y-Achse ist die Zeit t in Sekunden aufgetragen und die z-Achse ist die Bewertungsskala von 1 bis 3. Mit Hilfe des Programms GNUPlot Version 3.7 wurde eine Ebene aus 40×40 Punkten durch die Meßwerte gelegt und auf den Boden des 3D Plots wurden die Stellen der Ebene projiziert, die den Randwert 2 bzw. 3 haben. Die grünen Linien auf dem Boden der 3D Plots begrenzen damit den Bereich in dem die Strukturierung einwandfrei gelingt (Bewer-

tung 3). Zwischen den grünen und blauen Linien ist die Strukturierung nur noch teilweise erfolgreich (Bewertung 2) und innerhalb der blauen Linien, bzw. zwischen den blauen Linien und dem Rand mißlingt die Strukturierung in jedem Fall (Bewertung 1).

Co hat einen großen Bereich in dem die Strukturierung mit der S-layer Maskentechnik erfolgreich ist (Abbildung 3.14). Bei Strahlungsdichten von 0 bis 4 VA/m^2 ist der Strukturübertrag für Zeiten von 0 bis 100 sec erfolgreich. Auch bei Strahlungsdichten von 4 bis 10 VA/m^2 ist ein Strukturübertrag möglich, wenn der Ätzprozeß nicht länger als 30 sec dauert. D.h. im gesamten vorderen und linken Bereich wird die Bewertung 3 erreicht. Sogar bei Strahlungsdichten von 12 VA/m^2 und Zeiten bis 80 sec gelingt die Strukturierung teilweise noch.

Die Strukturierung von Fe ist dagegen nur in einem sehr kleinen Bereich erfolgreich (Abbildung 3.15). Eine präzise Einstellung der Parameter ist erforderlich um eine Bewertung von 3 zu erreichen. Nur bei einer Ätzdauer von 17 sec und einer Strahlungsdichte von 2,5 und 9 VA/m^2 gelingt dies.

Die Bewertungsübersicht von $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (Abbildung 3.16) zeigt viele kleine Bereiche, in denen eine Strukturierung erfolgreich ist. In einem Bereich zwischen 2,5 und 5 VA/m^2 ist die Strukturierung für beinahe jede Zeit erfolgreich. Aber auch bei einer Strahlungsdichte von 10 VA/m^2 und einer Zeit von 17 sec ist eine erfolgreiche Strukturierung möglich.

Die Strukturierung von Py gelingt am besten bei einer Strahlungsdichte um 3 VA/m^2 und Ätzzeiten von mindestens 20 sec (Abbildung 3.17). Eine teilweise erfolgreiche Strukturierung (Bewertung 2) ist in einem großen Bereich von 2 bis 8 VA/m^2 und Zeiten von 20 bis 100 sec möglich.

Ti (Abbildung 3.18) hat ähnlich wie Fe (vgl. auch Abbildung 3.15) nur einen sehr kleinen Bereich in dem die Strukturierung erfolgreich ist. Bei einer präzisen Einstellung der Ätzparameter gelingt jedoch eine Strukturierung mit der Bewertung 3. Dies ist für $0,75 \text{ VA/m}^2$ und 17 sec der Fall. Im Gegensatz zu Eisen, bei dem ein kurzer Ätzvorgang wichtig ist, muß für Ti die Strahlungsdichte gering sein.

Aufgrund der sehr wenigen getesteten Proben wurde für $\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$ auf einen 3D Plot der Ergebnisse verzichtet. CoNi konnte aber auch erfolgreich strukturiert werden. Bei einer Strahlungsdichte von 2,5 bis 9 VA/m^2 und einer Ätzdauer von etwa 33 sec wurde eine Strukturierung mit der Bewertung 3 erzielt.

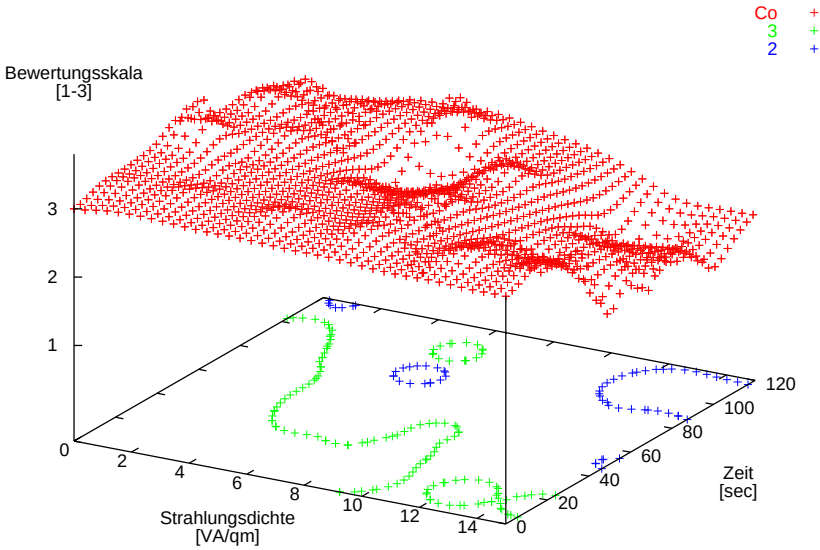


Abbildung 3.14: Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Co

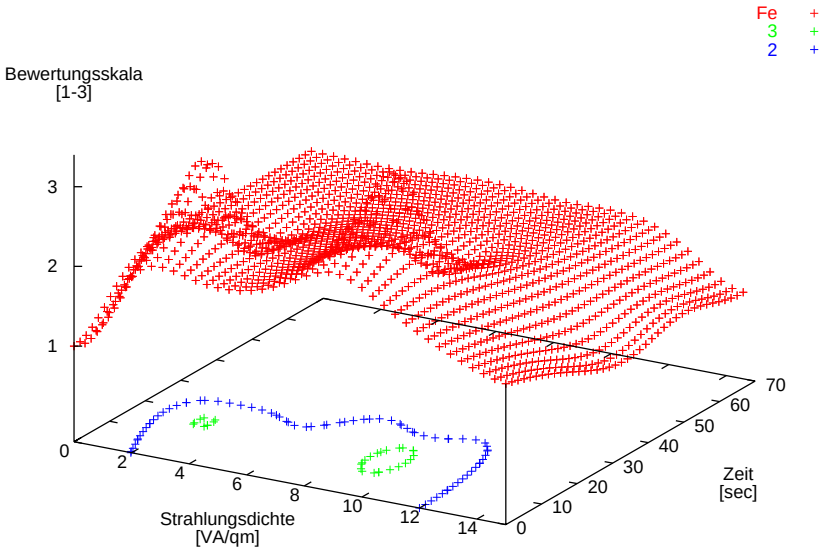


Abbildung 3.15: Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Fe

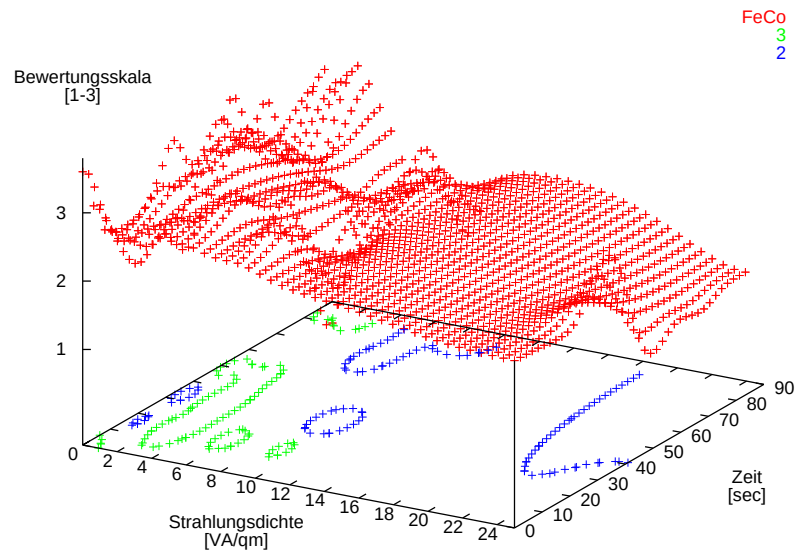
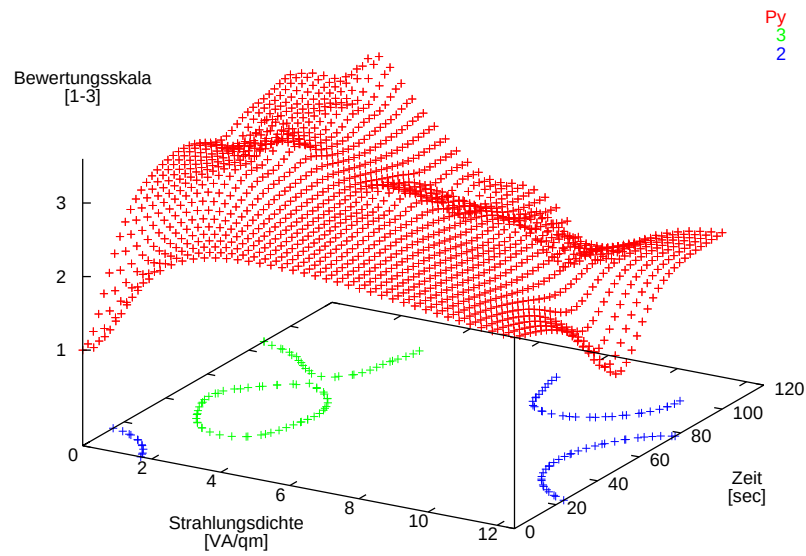
Abbildung 3.16: Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ 

Abbildung 3.17: Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Py

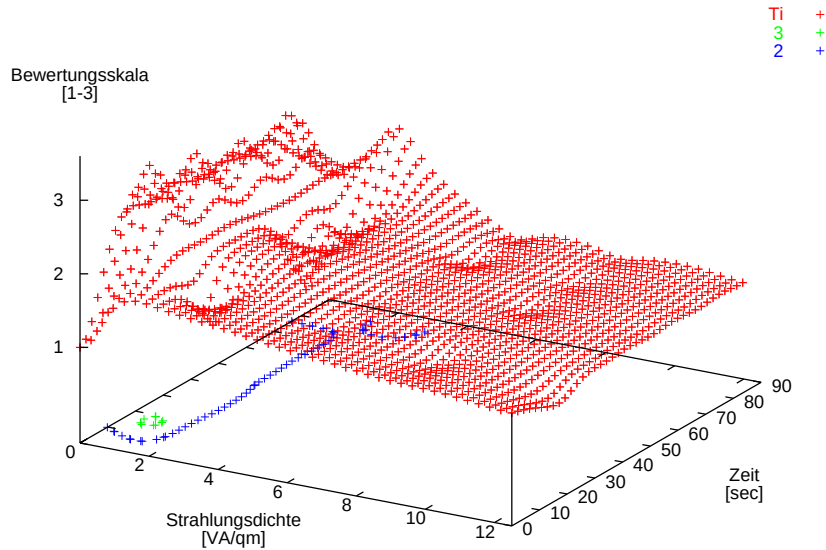


Abbildung 3.18: Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Ti

3.2 MOKE Messungen

Jeweils drei verschiedene Co Proben, die nach der REM Untersuchung die Bewertung 3 erhielten, wurden in MOKE Meßständen untersucht (vgl. Kapitel 2.2.4). Sowohl in der Bielefelder MOKE Apparatur, als auch in der Dresdner Tieftemperatur MOKE Apparatur war es leider nicht möglich, den Laserstrahl genau auf einen strukturierten Bereich zu fokussieren. Schon die Größe des Laserspots ($5\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser in der Dresdner MOKE) war 5 mal größer als die einzelnen HPI-layer Stücke von etwa $1 \times 1\text{ }\mu\text{m}$. Daher wurde bei allen Messungen immer über eine strukturierte und nicht strukturierte Fläche gemittelt. Das Verhältnis von strukturierter zu nicht strukturierter Fläche war dabei mindestens 1 zu 25.

Sowohl in dem Bielefelder MOKE Meßstand, als auch in der Tieftemperatur MOKE Apparatur am IFW in Dresden, waren keine magneto-optischen Kerr-Effekte zu sehen.

Erst wenn großflächig aufwachsende S-layer zur Verfügung stehen [48] und somit größere Flächen strukturiert werden können oder wenn der Laserstrahl genauer fokussiert werden kann, sind weitere MOKE Untersuchungen sinnvoll.

3.3 Diskussion

Die Herstellung von Nanostrukturen mit der S-layer Maskentechnik wurde anhand von REM und AFM Aufnahmen demonstriert. Die REM Bilder zeigen hexagonal angeordnete Nanodots eines bestimmten Materials, welches sich von dem Si-Wafer kontrastreich absetzt. Da das Protein selber keinen Kontrast im REM gibt, muß es sich um das aufgesputterte Metall handeln. Die AFM Bilder zeigen eine gleichgroße hexagonale Höhenstruktur. Damit geben sie genau die zusätzliche Information, um die Vermutung zu bestätigen, daß durch die S-layer Maskentechnik hexagonal angeordnete Nanodots hergestellt wurden. Obwohl im AFM und REM aufgrund der schwierigen technischen Realisierung nicht genau dieselben Orte auf den Proben untersucht wurden, zeigen die häufig wiederkehrenden hexagonalen Strukturen bei beiden Untersuchungen eindeutig die Formierung von hexagonal angeordneten Nanodots.

Das aufgesputterte Metall hat jeweils die Struktur des darunterliegenden HPI-layers angenommen (vgl. auch Abbildung 1.5). An den Stellen wo ursprünglich die Cores waren, sind nun etwa gleichgroße metallische Nanodots zu finden. Auch die hexagonale (p6) Struktur der Nanodots stimmt mit der ursprünglichen Struktur des HPI-layers überein.

Mit den verwendeten Metallen Kobalt (Co), Eisen (Fe), Eisen-Kobalt ($\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$), Kobalt-Nickel ($\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$), Permalloy ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) und Titan (Ti) konnten Nanostrukturen hergestellt werden. Durch Meßreihen mit gleichmäßigen Parameteränderungen konnten für alle Metalle Parameterbereiche abgesteckt werden, in denen der Strukturierungsprozeß erfolgreich verläuft.

Die gelungene Strukturierung von Ti schließt direkt an die Untersuchungen von Jon T. Moore *et al.* an [44]. Dort wurde schon von der gelungenen Strukturierung einer dünnen Titanschicht mit der S-layer Maskentechnik berichtet. Aber es gelang ihnen nicht magnetische Materialien, wie Co und Fe, erfolgreich zu strukturieren. Unterschiede sind neben der bei Moore *et al.* nur 0,6 nm dünnen Metallschicht und einem Aufdampfverfahren statt eines Sputterverfahrens, vor allem die sehr unterschiedlichen Ätzparameter. Während in dieser Arbeit die besten Ergebnisse für die Parameter: $E_A = 100 \text{ eV}$, $\varrho_A = 2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $t = 33 \text{ sec}$ gefunden wurden, ätzten Moore *et al.* mit: $E_A = 2000 \text{ eV}$, $\varrho_A = 7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $t = 720 \text{ sec}$. Dabei ist die zwanzigmal höhere kinetische Energie der Argonionen von besonderer Bedeutung. Durch die sehr hohe kinetische Energie ist die Eindringtiefe der Argonionen sehr viel größer und die mikroskopischen Prozesse an der Oberfläche sind Andere. Moore *et al.* ätzten im Rahmen ihrer Untersuchung immer mit denselben Parametern bei denen nur die Strukturierung von Ti, nicht aber die Strukturierung von Fe oder Co gelang. Erst die hier erfolgte Variati-

on der Ätzparameter ermöglichte den Strukturübertrag auf ferromagnetische Metalle.

Die Möglichkeit einer Mehrfachätzung wurde festgestellt. Eine Ätzpause, in der die Probe kurz aus der Ätz-Apparatur herausgenommen wird, hat positiven Einfluß auf die maximal mögliche Dauer des Ätzvorgangs. Eine Pause im Ätzvorgang erlaubt einen insgesamt längeren Ätzvorgang. Dies läßt darauf schließen, daß die Oberflächentemperatur als weiterer Parameter den Ätzvorgang beeinflusst. Es scheint, daß die Oberfläche der Probe nach einer bestimmten Ätzdauer zu heiß wird und die Struktur zerstört wird. Wenn der Ätzvorgang unterbrochen und die Probe gekühlt wird, bevor eine bestimmte Temperatur erreicht ist, sind weitere Ätzvorgänge möglich. Die Probe wurde gut wärmeleitend mit Leitsilber auf dem Probenhalter kontaktiert. Eine starke Erwärmung des gesamten Probenhalters mit Probe ist bei den verwendeten Ätzparametern sehr unwahrscheinlich. Daher muß davon ausgegangen werden, daß die Wärme von der Oberfläche der Probe nicht schnell genug abgeleitet werden kann. Ein Grund dafür könnte insbesondere der HPI-layer sein, der sich zwischen der Metallschicht und dem Si-Wafer befindet.

Beim Argonionenätzen kommt es zu einem Energieübertrag von den Argonionen auf die Probe. Dadurch wird die Mobilität der Atome auf der Probenoberfläche erhöht und eine Restrukturierung findet statt. Dieser Prozeß wird jedoch durch zu hohe Ionenenergien und der Erwärmung bei längeren Ätzprozessen begrenzt. Die genauen Gründe für die Restrukturierung der Oberfläche während des Argonionenätzens sind noch zu erforschen.

Zwei Ausnahmen des normalen Ätzprozesses wurden gefunden: Sowohl für Co als auch für FeCo wurden auf nicht geätzten Proben hexagonale Strukturen im REM gefunden. AFM Aufnahmen zur weiteren Untersuchung dieser Ausnahmefälle konnten aufgrund technischer Probleme mit dem AFM innerhalb dieser Arbeit nicht realisiert werden. Wenn die Oberfläche wirklich ohne den Ätzprozeß strukturiert wurde, muß dies beim Sputtern oder direkt danach passiert sein. Bei dieser Überlegung fällt auf, daß die Energie der Metallatome, die beim Sputtern auf die Oberfläche der Probe auftreffen, eine ähnlich große kinetische Energie besitzen wie die Argonionen beim Ätzvorgang. Die kinetische Energie der Metallatome beim Sputtern ist stark von den Sputterparametern abhängig und liegt bei etwa 10 eV, während die Energie der Argonionen mit Werten ab 50 eV nur etwas größer ist. Dies läßt eine Strukturbildung durch selektive Wachstum während des Sputtervorgangs möglich erscheinen. Dagegen spricht jedoch, daß die Metallatome beim Sputtern normalerweise relativ homogen aufwachsen und eine Inselbildung eher selten stattfindet.

Die unteren Grenzen der Ätzparameter sind dadurch aber mit einer Unsi-

cherheit behaftet. Weitere AFM Untersuchungen sind zur Klärung dieser Sonderfälle sicher nützlich.

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Strukturierung dünner Schichten aus ferromagnetischen Materialien mit einem S-layer-Protein als Maske. Dazu wurden zuerst S-layer Stücke des Bakteriums *Deinococcus Radiodurans* auf einen Si-Wafer aufgebracht, darauf eine 2,5 nm dünne Schicht eines ferromagnetischen Metalls aufgesputtert und die Oberfläche schließlich mit Argonionen geätzt. Die Probenoberflächen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop und einem Kraftmikroskop untersucht. Für die verwendeten Metalle Kobalt (Co), Eisen (Fe), Eisen-Kobalt ($\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$), Kobalt-Nickel ($\text{Co}_{43}\text{Ni}_{57}$), Permalloy ($\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) und Titan (Ti) wurden bei geeigneten Ätzparametern Nanostrukturen gefunden. Die Metallschicht hat jeweils die hexagonale Struktur des darunterliegenden S-layers angenommen, d.h. es wurden 10 nm große Punkte hergestellt, die in einer hexagonalen Struktur mit einer Gitterkonstante von $a = b = 18 \text{ nm}$ angeordnet sind.

Die kinetische Energie der Argonionen, die Argonionendichte und die Dauer des Ätzprozesses sind die wesentlichen Parameter des Argonionenätzens. Sie bestimmen den Erfolg oder Mißerfolg der Nanostrukturierung. Für alle Metalle konnten jeweils die Parameterbereiche abgesteckt werden, in denen eine Strukturierung gelingt. Während die Bereiche für Co und FeCo sehr groß sind, erfolgt die Strukturierung von Fe und Ti nur in einem eng begrenzten Parameterbereich.

Mit der Strukturierung von Ti wurde an die Untersuchungen von Moore *et al.* [44] angeknüpft. Im Gegensatz zu ihren Ergebnissen ist es in dieser Arbeit erstmals gelungen, ferromagnetische Metalle wie Co und Fe zu strukturieren. Vor allem eine größere Schichtdicke und die Anpassung der Ätzparameter an das jeweilige Metall brachten den gewünschten Erfolg.

Nachdem die Herstellung der Nanostrukturen gelungen war, wurden Messungen des magneto-optischen Kerr-Effekts (MOKE) durchgeführt, um die magnetischen Eigenschaften der strukturierten Oberfläche zu bestimmen. Da die S-layer nur in etwa $1 \times 1 \mu\text{m}$ großen Stücken vorlagen, die kleinste zu untersuchende Fläche in den MOKE Apparaturen aber 25 mal so groß ist, wurde kein magneto-optischer Kerr-Effekt der strukturierten Fläche gemessen.

Daher sind für die Zukunft Strukturierungen mit großflächig aufwachsenden S-layern geplant. 1996 haben Pum und Sleytr gezeigt, daß es möglich ist, S-layer großflächig auf Si-Wafern aufwachsen zu lassen [48]. An großflächig nanostrukturierten Schichten aus ferromagnetischen Materialien wären neben MOKE Messungen auch Leitfähigkeitsmessungen möglich. Auch die Nanostrukturierung supraleitender Materialien ist zur Untersuchung von Proximity-Effekten [36] von Interesse.

Die verwendeten physikalischen Techniken sind erprobt und sowohl das Sputtern als auch das Argonionenätzen dauert nur wenige Minuten. Dadurch ist diese Strukturierungstechnik für industrielle Anwendungen interessant. Wenn es möglich ist, jeden „Punkt“ einzeln zu magnetisieren und damit ein Bit pro Punkt zu speichern, hätte die Oberfläche eine Speicherdichte von über 1600 Gbit/in². Heutige Festplatten haben im Gegensatz dazu eine Speicherdichte von maximal 50 Gbit/in² [14]. Der Weg zu solch einer „quantum magnetic disk“ [16] mit einer Speicherdichte von über 1 Tbit/in² ist aber noch sehr weit. Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der hergestellten Nanostrukturen sind dabei in Zukunft besonders wichtig.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zellwandaufbau von Archae- und Eubakterien mit S-layer Proteinen, nach [32]	2
1.2	Die fünf möglichen Symmetrien von S-layern, nach [52]	5
1.3	Klassifikation von S-layer Strukturen nach Saxton und Baumeister [3]	6
1.4	Zellwand Modell von <i>Deinococcus radiodurans</i> , nach [35]	8
1.5	AFM Bild eines HPI-layers	9
1.6	Bild eines 3D Modells von DR, aus [35]	10
1.7	Vereinfachtes Schema des Sputterprozesses, nach [55]	13
1.8	Klassifikation der Sputterprozesse in der Schicht, nach [6]	17
2.1	Die drei Hauptpräparationsschritte	20
2.2	Aufbau eines konventionellen Magnetrons, nach [37]	22
2.3	Schematischer Aufbau der SIMS-Apparatur, nach [40]	24
2.4	Filterungsprozeß über die Fouriertransformation	29
3.1	REM Bild von Py mit der Bewertung 3	34
3.2	REM Bild von Py mit der Bewertung 1	35
3.3	REM Bild von Py mit der Bewertung 1	36
3.4	REM Bild von Co mit der Bewertung 3	37
3.5	REM Bild von Fe mit der Bewertung 3	37
3.6	REM Bild von Fe ₅₀ Co ₅₀ mit der Bewertung 3	38
3.7	REM Bild von Co ₄₃ Ni ₅₇ mit der Bewertung 3	38
3.8	REM Bild von Ti mit der Bewertung 3	39
3.9	AFM Bild von Py mit der Bewertung 3	40
3.10	REM Bild von Py mit der Bewertung 3	40
3.11	Schnittanalyse eines Ausschnittes von Abbildung 3.9	41
3.12	REM Bild von Co ohne Ätzen mit der Bewertung 3	42
3.13	REM Bild von Fe ₅₀ Co ₅₀ ohne Ätzen mit der Bewertung 3	42
3.14	Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Co	45
3.15	Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Fe	45
3.16	Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Fe ₅₀ Co ₅₀	46

3.17	Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Py	46
3.18	Bewertungsübersicht für den Strukturübertrag auf Ti	47

Tabellenverzeichnis

2.1	Sputterparameter der verwendeten Metalle	23
2.2	Eingestellte Argonionendichten ϱ_A für die jeweilige Spannung U_A und die daraus resultierenden Werte für die Strahlungsdichte ε_A	25
3.1	Bereiche der deponierten Energiedichte Φ_A , in denen durch das Argonionenätzen regelmäßige Nanostrukturen gebildet werden und Anzahl der untersuchten Proben pro Material.	43

Literaturverzeichnis

- [1] Marin Alexe, Catalin Harnagea, and Dietrich Hesse. Nano-Engineering für nichtflüchtige ferroelektrische Speicher. *Physikalische Blätter*, 56(10):47–50, Oktober 2000.
- [2] A. W. Anderson, H. C. Nordan, R. F. Cain, Gordon Parrish, and Dennis Duggan. Studies on a radio-resistant micrococcus. i. isolation, morphology, cultural characteristics, and resistance to gamma radiation. *Food Technology*, pages 575–578, December 1956.
- [3] W. Baumeister, M. Barth, R. Hegerl, R. Guckenberger, M. Hahn, and W. O. Saxton. Three-dimensional structure of the regular surface layer (hpi layer) of *Deinococcus radiodurans*. *Journal of Molecular Biology*, 187:241–253, 1986.
- [4] W. Baumeister, O. Kübler, and H. P. Zingsheim. The structure of the cell envelope of *Micrococcus radiodurans* as revealed by metal shadowing and decoration. *Journal of Ultrastructure Research*, 75:60–71, 1981.
- [5] Wolfgang Baumeister, Franck Karrenberg, Reinhard Rachel, Andreas Engel, Beatrice Ten Heggeler, and W. Owen Saxton. The major cell envelope protein of *Micrococcus radiodurans* (r1). *European Journal of Biochemistry*, 125:535–544, 1982.
- [6] R. Behrisch, editor. *Sputtering by Particle Bombardment I*, volume 47 of *Topics in applied physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1981.
- [7] Terrance J. Beveridge et al. Functions of s-layers. *FEMS Microbiology Reviews*, 20:99–149, 1997.
- [8] G. Binnig and C. F. Quate. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, March 1986.
- [9] Ronald N. Bracewell. *The Fourier Transform and Its Applications*. McGraw-Hill Publishing Company, 2nd edition, 1986.

- [10] E. Oran Brigham. *FFT Schnelle Fourier-Transformation*. R. Oldenburg Verlag München Wien, 1982.
- [11] B. W. Brooks and R. G. E. Murray. Nomenclature for „*Micrococcus radiodurans*“ and other radiation-resistant cocci: *Deinococcaceae* fam. nov. and *Deinococcus* gen. nov., including five species. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 31(3):353–360, July 1981.
- [12] B. W. Brooks, R. G. E. Murray, J. L. Johnson, E. Stackebrandt, C. R. Woese, and G. E. Fox. Red-pigmented micrococci: a basis for taxonomy. *International Journal of Systematic Bacteriology*, 30(4):627–646, October 1980.
- [13] A. Caballero, J.P. Espinós, D. Leinen, and A.R. González-Elipé. Surface modification of oxide materials subjected to low energy ion bombardment: a xas study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 97:397–401, 1995.
- [14] Computer Channel. http://www.computerchannel.de/news/ticker/-hardware_software/1836.phtml, April 2000.
- [15] L. Chen, T. Yang, J.C. Nie, P.J. Wu, M.Q. Huang, G.R. Liu, and Z.X. Zhao. Enhancement of superconductivity by low energy ar ion milling in epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films. *Physica C*, 282–287:657–658, 1997.
- [16] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Linshu Kong. Nanolithographically defined magnetic structures and quantum magnetic disk (invited). *Journal of Applied Physics*, 79(8):6101–6106, April 1996.
- [17] Oliver de Haas. Magnetooptische Untersuchungen an Hochtemperatursupraleitern. Diplomarbeit, IFW Dresden, 1998.
- [18] P.W.H. de Jager and P. Kruit. Applicability of focused ion beams for nanotechnology. *Microelectronic Engineering*, 27:327–330, 1995.
- [19] H. Dertinger and H. Jung. *Molekulare Strahlenbiologie*. Springer-Verlag Berlin, 1969.
- [20] H. Ebert and Ya. Perlov. Magneto-optische Effekte (Theorie). In *Magnetische Schichtsysteme*, volume 30, pages C5.1–26. Forschungszentrum Jülich, 1999.
- [21] P. Ehrhart. Präparation dünner Schichten: Molekularstrahl-Epitaxie. In *Magnetische Schichtsysteme*, volume 30, pages A4.1–26. Forschungszentrum Jülich, 1999.

- [22] H.-J. Elmers. Magnetismus dünner Filme. In *Magnetische Schichtsysteme*, volume 30, pages B1.1–48. Forschungszentrum Jülich, 1999.
- [23] A. Engel, W. Baumeister, and W. O. Saxton. Mass mapping of a protein complex with the scanning transmission electron microscope. *Proceedings- National Academy of Sciences USA*, 79:4050–454, July 1982.
- [24] Institut für Chemie der FU-Berlin. <http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/general/units.html>, 2000.
- [25] Grasserbauer, Dudek, and Ebel. *Angewandte Oberflächenanalyse*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1986.
- [26] W. R. Grove. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 142:87ff, 1852.
- [27] Theo Hahn, editor. *International Tables for Crystallography*, volume A. D. Reidel Publishing Company, 1983.
- [28] Sonja Heitmann. Charakterisierung und Analyse von Cu/Py-Mehrlagensystemen mit variierenden Kupferschichtdicken. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, Januar 2000.
- [29] H. Hiroshima, S. Okayama, M. Ogura, M. Komuro, H. Nakazawa, Y. Nakagawa, K. Ohi, and K. Tanaka. Electron beam writing and direct processing system for nanolithography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 363:73–78, 1995.
- [30] William T. Holser. Point groups and plane groups in a two-sided plane and their subgroups. *Zeitschrift für Kristallographie*, 110:266–281, 1958.
- [31] A. L. Houwink. A macromolecular mono-layer in the cell wall of spirillum spec. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 10:361–366, 1953.
- [32] Sven Hovmöller, Agneta Sjögren, and Da Neng Wang. The structure of crystalline bacterial surface layers. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 51:131–163, 1988.
- [33] David C. Joy and Carolyn S. Joy. Low voltage scanning electron microscopy. *Micron*, 27(3–4):247–263, 1996.
- [34] Simone Karrasch, Reiner Hegerl, Jan H. Hoh, Wolfgang Baumeister, and Andreas Engel. Atomic force microscopy produces faithful high-resolution images of protein surfaces in aqueous environment.

- Proceedings- National Academy of Sciences USA*, 91:836–838, February 1994.
- [35] Franck Karrenberg. *Topographische Studien an den äußeren Zellwandschichten von Deinococcus Radiodurans*. Dissertation, Universität Düsseldorf, 1985.
- [36] Alebker Kasumov et al. Proximity-induced superconductivity in carbon nanotubes. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIB Mechanics Physics Astronomy*, 327:933–943, September 1999.
- [37] P.J. Kelly and R.D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56:159–172, 2000.
- [38] B. Kiefer and D. Meyners. AFM-Bild, 1999.
- [39] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 11th edition, 1996.
- [40] Leybold-Heraeus. *SIMS Manual*.
- [41] S. Mantl. Strukturierungsverfahren. In *Physik der Nanostrukturen*, volume 29, pages A8.1–22. Forschungszentrum Jülich, 1998.
- [42] Kenneth W. Minton. Repair of ionizing-radiation damage in the radiation resistant bacterium *Deinococcus Radiodurans*. *Mutation Research*, 363:1–7, 1996.
- [43] S. Miyazaki, Y. Hamamoto, E. Yoshida, M. Ikeda, and M. Hirose. Control of self-assembling formation of nanometer silicon dots by low pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 369:55–59, 2000.
- [44] Jon T. Moore, Paul D. Beale, Thomas A. Winningham, and Kenneth Douglas. Creation of nanometer-scale patterns with selected metal films. *Applied Physics Letters*, 72(15):1840–1842, April 1998.
- [45] K.T. Moore, J.M. Howe, and A.A. Csontos. Scanning and transmission electron microscope investigation of preferential thinning during ion beam milling of an al-ag alloy containing γ precipitate plates and the subsequent effects on microanalysis. *Ultramicroscopy*, 76:195–202, 1999.
- [46] Daniel J. Müller, Wolfgang Baumeister, and Andreas Engel. Conformational change of the hexagonally packed intermediate layer of *Deinococcus Radiodurans* monitored by atomic force microscopy. *Journal of Bacteriology*, 178(11):3025–3030, June 1996.

- [47] Jürgen Peters, Marietta Peters, Friedrich Lottspeich, Wolfram Schäffer, and Wolfgang Baumeister. Nucleotide sequence analysis of the gene encoding the *Deinococcus radiodurans* surface protein, derived amino acid sequence, and complementary protein chemical studies. *Journal of Bacteriology*, 169(11):5216–5223, November 1987.
- [48] D. Pum and U. B. Sleytr. Monomolecular reassembly of a crystalline bacterial cell surface layer (s-layer) on untreated and modified silicon surfaces. *Supramolecular Science*, 2(3–4):193–197, 1996.
- [49] K. Rott. Persönliche Mitteilung, 2000.
- [50] V. N. Samoilov, A. E. Tatur, N. A. Kovaleva, and A. E. Kozhanov. Contribution of the surface mechanism to sputtering of (001) ni: molecular dynamics computer simulation studies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 153:319–325, 1999.
- [51] Vladimir N. Samoilov, Andrei E. Tatur, and Vladimir I. Yastrzhembsky. Computer studies of the surface mechanism of preferential sputtering of two-component solids. ion beam analysis of surface composition in low dose regime. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 118:509–516, 1996.
- [52] M. Sara and U. B. Sleytr. Crystalline bacterial cell surface layers (s-layers): from cell structure to biomimetics. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 65(1/2):83–111, 1996.
- [53] Margit Sara and Uwe B. Sleytr. Biotechnology and biomimetic with crystalline bacterial cell surface layers (s-layers). *Micron*, 27(2):141–156, 1996.
- [54] Hans G. Schlegel. *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 3rd edition, 1974.
- [55] W. Schweika. Schichtpräparation mit Sputterverfahren. In *Magnetische Schichtsysteme*, volume 30, pages A5.1–24. Forschungszentrum Jülich, 1999.
- [56] U. B. Sleytr, P. Messner, D. Pum, and M. Sara, editors. *Crystalline Bacterial Cell Surface Layers*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- [57] Uwe B. Sleytr. Basic and applied s-layer research: an overview. *FEMS Microbiology Reviews*, 20:5–12, 1997.

- [58] Uwe B. Sleytr et al. Applications of s-layers. *FEMS Microbiology Reviews* 20, 20:151–175, 1997.
- [59] Henry I. Smith, M.L. Schattenburg, S.D. Hector, J. Ferrera, E.E. Moon, I.Y. Yang, and M. Burkhardt. X-ray nanolithography: Extension to the limits of the lithographic process. *Microelectronic Engineering*, 32:143–158, 1996.
- [60] Daniela Sudfeld. Aufbau eines Meßplatzes für magnetfeldabhängige Messungen der Magnetisierung und des Magnetowiderstands dünner Schichten. Examensarbeit, Universität Bielefeld, 2000.
- [61] Hiroyuki Sugimura and Nobuyuki Nakagiri. Electrochemical nanolithography using scanning probe microscopy: fabrication of patterned metal structures on silicon substrates. *Thin Solid Films*, 281–282:572–575, 1996.
- [62] K D Vernon-Parry. Scanning electron microscopy: an introduction. *Analysis*, 13(4):40–44, 2000.
- [63] Ivo Wildhaber, Heinz Gross, and Hans Moor. Comparative studies of very thin shadowing films produced by atom beam sputtering and electron beam evaporation. *Ultramicroscopy*, 16:321–330, 1985.
- [64] Peter Zeppenfeld and Michael Hohage. Nanostrukturierte Oberflächen. *Physikalische Blätter*, 56(11):33–38, November 2000.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt all denen, die mir durch ihre Unterstützung die Erstellung dieser Diplomarbeit ermöglicht haben. Insbesondere möchte ich mich bei meinen hervorragenden Betreuern Dr. Hubert Brückl, Dr. Andreas Hütten, Dr. Willi Schepper und Prof. Günter Reiss bedanken.

Ich danke Karsten Rott (REM und SIMS), Bernhard Kiefer, Dirk Meyners (AFM), Volker Güth, Sven Kämmerer (Leybold), Jan Schmalhorst (MOKE), und allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe D2 für durchgeführte Messungen, praktische Hilfe und Diskussionen.

Außerdem möchte ich mich bei U. Santarius und Dr. R. Guckenberger vom MPI in Martinsried für die Bereitstellung der S-layer und bei O. de Haas und Dr. R. Schäfer vom IFW in Dresden für die Tieftemperatur MOKE Messungen bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium durch ihre Unterstützung erst ermöglicht haben und bei Joachim Lahr für das wiederholte Korrekturlesen. Meiner Freundin Sonja Schilling danke ich für ihre Geduld und ihr Verständnis in dem vergangenen Jahr, sowie ihrer seelischen Unterstützung während dieser Zeit.