

Nanoluminographie: “Fingerabdruck” von Festkörperoberflächen auf Molekülebene

Dr. Alexey A. Kalachev
PlasmaChem GmbH, Rudower Chaussee 29, D-12489 Berlin
Tel.: +49-30-63926313 Fax:+49-30-63926314
plasmachem@t-online.de
www.plasmachem.com

Die Nanoluminographie bietet einen bisher nicht existenten Zugang, die physikalische Struktur (Molekularpackung) dünner und ultra-dünner Oberflächenschichten von Festkörpern zu analysieren.

Die Oberflächenstruktur eines Festkörpers unterscheidet sich wesentlich von der Materialstruktur im Innenvolumen des Körpers. Die Oberflächenstruktur konzentriert in sich Informationen über physikalische und chemische Eigenschaften und bestimmt praktisch das Verhältnis des Festkörpers zu den Außenmedien und äußeren Kraftfeldern.

Die Messung und Erforschung der Oberflächeneigenschaften von Festkörpern ermöglicht eine wissenschaftlich begründete Modifikation der Oberflächenstruktur, um Materialien mit gewünschten optischen, mechanischen, adhäsiven, elektrischen u. a. Eigenschaften zu erhalten, sowie wichtige Prozesse wie Kristallwachstum, epitaxiales und plasmachemisches Wachstum der Schichten, Katalyse, Erzeugung von ultradünnen Filmen, Festigung von Materialien, Erzeugung von Materialien mit verbesserten tribologischen Eigenschaften zu steuern und zu realisieren.

Oberflächenstrukturanalyse ist auch eine grundlegende Methode für die Oberflächenqualitätskontrolle von Industrieerzeugnissen (Oberflächendefektoskopie), was besonders in der Mikro- und Nanoelektronik für die Erzeugung von Schutzschichten, für die Analyse von Relaxationsprozessen, Oberflächendefekten und Phasenübergängen u. a. wichtig ist.

Deswegen sind zahlreiche, verschiedene analytische Methoden für die Oberflächencharakterisierung entwickelt worden.

Zu nennen sind hier Methoden wie EDX, SIMS, ESCA, FTIR-ATR u. a.

Alle diese Methoden sind oft teuer und kompliziert und geben uns nur Informationen über den Elementgehalt und/oder chemische Verbindungen in der Oberflächenschicht. Sie geben jedoch keine Informationen über die physikalische Struktur (Molekularpackung) der Oberflächenschicht.

Methoden wie Röntgen- und Neutronenstrahlanalysen, DSC (Differential Scanning Calorimetry) geben zwar Informationen über die physikalische Struktur, aber nur aus dem ganzen Volumen der Testmuster. Eine Begrenzung auf die Oberflächenschichtstruktur ist nicht möglich.

Die Elektronen-Diffraktion (ED - Anlage zum Elektronenmikroskop) bringt Informationen über die Molekularpackung im Fokus des Elektronenstrahls. Aber ein E-Strahl mit hoher Energie von etlichen keV dringt tief in das Muster ein (μm und mm Bereich) und analysiert praktisch ein Volumen, aber keine ultradünne Oberflächenschicht.

Die hohe Energie des Strahls in Kombination mit einer langen Expositionszeit (erforderlich für gute Diffraktogramme) bedeutet einen hohen radio- und thermischen Einfluss auf die Muster im Strahlfokus.

Die ED modifiziert (und zerstört) damit oft die ganze Struktur. Deswegen ist eine Untersuchung von thermisch/chemisch weniger stabilen Werkstoffen (wie organischen Polymeren) kaum möglich und diese Methode praktisch nur auf stabile anorganische Werkstoffe wie z.B. Keramiken anwendbar.

Bekanntere neuere Methoden für Oberflächenuntersuchungen sind die Tunnel- und Kraustrastermikroskopie (STM, AFM).

Diese Methoden geben Informationen über die Oberflächentopographie (Oberflächenprofil) und einzelne Moleküle, die an der Oberfläche liegen. Es werden aber keine Informationen über die Molekularpackung in einer Oberflächenschicht mit bestimmter Eindringtiefe gegeben.

Die Radiothermolumineszenz (RTL) ist eine Methode, die der Nanoluminographie am Nächsten kommt.

Bei der RTL handelt es sich um ein Leuchten (Glimmen), das bei der Erwärmung einer Probe entsteht, die vorher gekühlt und danach durch ionisierende Strahlung (γ -Quanten oder Röntgen-Strahlen) angeregt (aktiviert) wurde.

Durch lineare Erwärmung der aktivierten Muster beginnen die Moleküle sich zu bewegen (Molekularbewegung), Aktivzentren (Ionen-Elektronen-Paare) rekombinieren und strahlen dabei Lumineszenzquanten ab.

Diese Quanten werden mit einem dafür sensiblen Detektor gesammelt und angezeigt.

In herkömmlichen Thermoluminogrammen erscheinen Lumineszenzpeaks, die bestimmten Strukturelementen (Strukturzonen), wie z.B. amorphe Zonen, Kristalle, Kristalldefekte, interkristalline Bereiche, Lamellen u. a. zugeordnet werden können. Die Intensität jedes Peaks zeigt, wie viele Volumenanteile diese Struktureinheit im Muster einnimmt. In diesem Sinne ist die Radiothermolumineszenz ähnlich der DSC.

Bei der Radiothermolumineszenz werden harte γ -Quanten oder Röntgen-Strahlung zur Anregung des Materials verwendet. Diese Strahlung dringt durch den Festkörper hindurch und aktiviert damit das ganze Volumen. Bei Erwärmung strahlt das Licht aus dem ganzen Volumen.

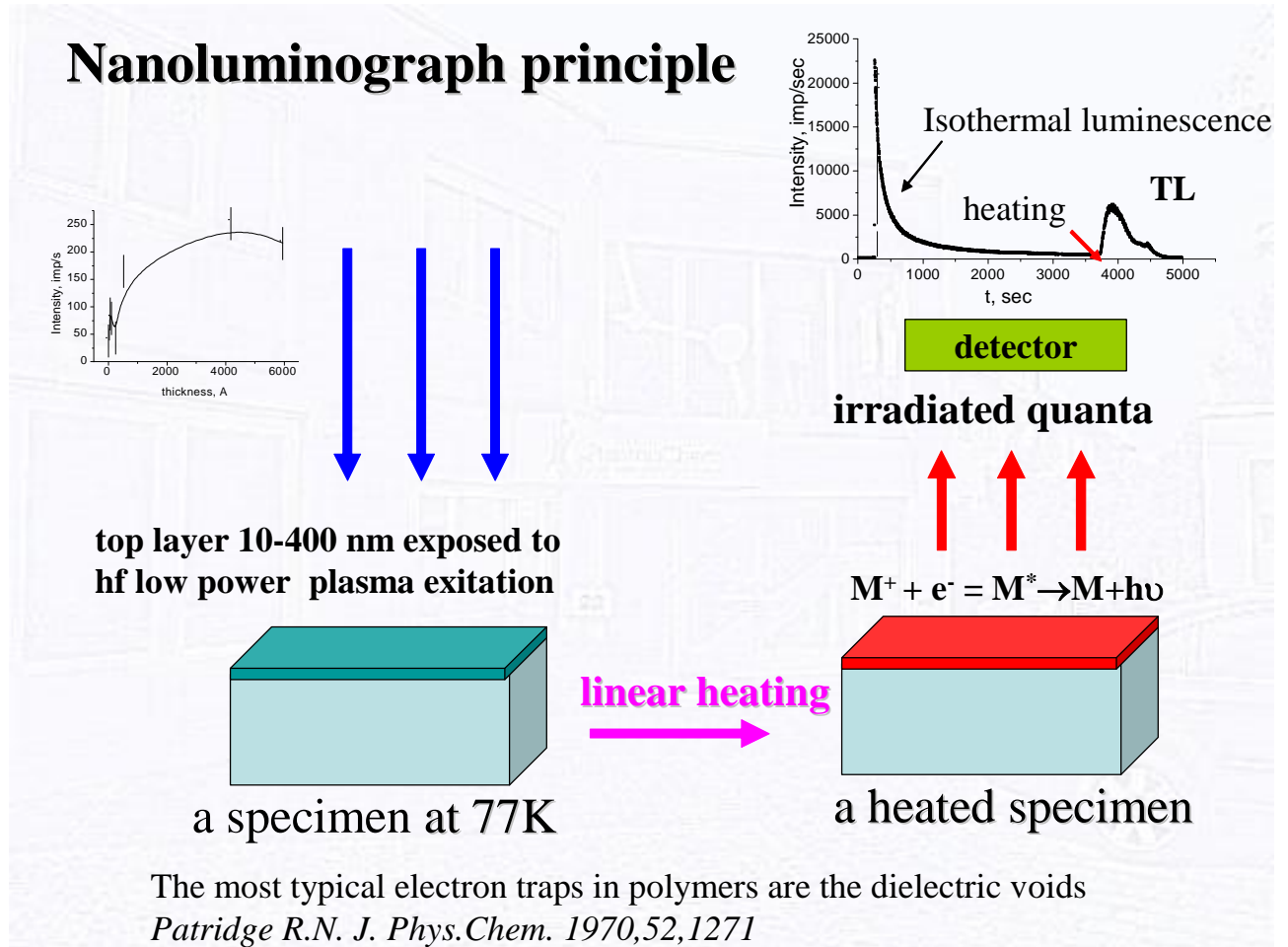
Aus der so gewonnenen Information lassen sich keine Oberflächensignale separieren.

Außerdem sind solche Ionisierungsquellen zu stark, so dass die angeregte Struktur modifiziert und zerstört werden kann, wodurch die gewonnenen Ergebnisse an Zuverlässigkeit einbüßen.

Im Unterschied zu den herkömmlichen Radiothermoluminographen werden im entwickelten Nanoluminograph einerseits als Ionisierungsquelle kurze Niedrigtemperaturplasmapulse mit niedriger Energie oder ein Niedrigenergieelektronenstrahl (eV-Bereich) oder weiche Strahlen wie z.B. ein atomarer Wasserstoff-Strahl verwendet und andererseits die Dauer des Ionisierungsprozesses bis in den Sekundenbereich minimiert.

Solch ein Aktivierungsstrahl dringt nur bis in geringe Tiefen (im nm-Bereich) vor und ändert das zu analysierende Material nicht.

Die bisherigen Experimente mit dieser Ionisierungsquelle haben z. B. gezeigt, dass ein stabiles Signal (mit Millisekunden-Niedrigtemperaturplasma-Puls (Argon Plasma)) schon bei einer Dicke des Musterfilms von 2,5 nm entsteht und bei einer Dicke von 400 nm zur Sättigung kommt. Daraus folgt, dass unter diesen Plasmakonditionen die maximale Dicke der analysierten Oberflächenschicht 400 nm beträgt.



Natürlich ist es möglich, die Energie des Aktivierungsstrahls entsprechend schwächer oder stärker einzustellen, um somit verschiedene Tiefen von Oberflächenschichten analysieren zu können (Oberflächentomographie). Bei Nutzung von hochenergetischer Strahlung, z. B. Hochenergie-Plasma oder Elektronenstrahlung im keV-Bereich, kann man bis zu Tiefen im mm-Bereich analysieren.

Diese neue Methode hat keine erkennbaren Grenzen hinsichtlich der zu untersuchenden Muster. Man kann organische und anorganische Materialien als Film, Pulver u. a. in einem großen Temperaturbereich analysieren. Messungen können vom Temperaturbereich Flüssig-Stickstoff (-196 °C) oder auch Flüssig-Helium (-267 °C) bis zu Hochtemperatur >1000° C durchgeführt werden.

Die molekulare Packung der Oberfläche beinhaltet Informationen über jegliche Prozessschritte bei der Erstellung dieser Probe. Damit ist jede Oberfläche absolut einzigartig und dieser "Fingerabdruck" kann zur Identifikation durch die Nanoluminographie genutzt werden.

Beispiel: es wurde eine Serie von dünnen Filmen aus demselben Polyethylen-Granulat (PE) im Spritzgussverfahren auf verschiedenen Oberflächen bei absolut gleichen Bedingungen – oder auf der gleichen Oberfläche bei leicht unterschiedlichen Bedingungen – aufgebracht. Als Ergebnis erhält man verschiedene Filme, die chemisch nicht unterscheidbar wären (da alle aus demselben PE). Auch durch die geläufigen Strukturanalysemethoden (Röntgenbeugung, DSC etc.) ließen sich aufgrund der selben Bulk-Struktur keine Unterschiede feststellen, jedoch gibt jeder Film ein individuelles STL-Spektrum, da die physikalische Oberflächenstruktur des Films von der ursprünglichen Oberfläche abhängig ist, auf der er aufgebracht wurde, bzw. von den Verfestigungsbedingungen auf dieser Oberfläche. Gleiches gilt für die Oberflächen jeglicher anderer chemisch identischer Feststoffe, z.B. für die Partikeloberflächen von Pulvern aus Medikamenten/Drogen.

Diese Methode kann somit zwischen Mustern unterscheiden, die ansonsten chemisch identisch sind. Deswegen **besteht insbesondere die Möglichkeit, die Nanoluminographie im Polizei- und Antiterror-Bereich zu Identifizierungen anzuwenden oder auch im Markenschutzbereich gegen Fälschungen.**

In der Industrie kann der Nanoluminograph als kostengünstiges Defektoskop für die Qualitätskontrolle eingesetzt werden.

Fazit:

Nanoluminographie ermöglicht die eindeutige Identifizierung und Unterscheidung von Materialien und/oder Produkten, die sonst mit gängigen Analysemethoden ununterscheidbar wären.

Die Dicke der zu analysierenden Schicht kann durch Änderung der Einflussgrößen Energie/Behandlungszeit des Aktivierungsstrahls variiert werden. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, Oberflächenschichten auch zu tomographieren.