

Kräfte auf Nanometerskala

VERSUCH ZUM FORTGESCHRITTENENPRAKTIKUM

AG Prof. Dr. U. Hartmann

Institut für Experimentalphysik. Universität des Saarlandes

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	3
2	Grundlagen	3
2.1	Nanostrukturforschung	3
2.2	Rastersondenverfahren	3
3	Rasterkraftmikroskopie	4
3.1	Kräfte zwischen Sonde und Probe	5
3.2	Rasterkraftsonden	6
3.3	Signaldetektion	7
3.4	Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops	7
3.4.1	AFM Statischer Modus	7
3.4.2	AFM Dynamischer Modus	8
3.5	Messung der Nanokräfte in Rasterkraftmikroskopie	9
3.6	Mathematische Modellierung der Cantilever-Probe-Wechselwirkung	11
4	Versuchsdurchführung	13
4.1	AFM-Bild	13
4.2	Abstandsabhängige Resonanzkurven (DDRCs)	16
4.3	Auswertung und Aufgaben	17
5	Literatur	18

1 Motivation

Kräfte sind von fundamentaler Bedeutung in der Natur und sie manifestieren sich in einer ungeheuren Vielfalt. Die Relevanz und das relative Gewicht einzelner Kräfte hängen dabei entscheidend vom betrachteten System ab. In nanoskaligen Systemen sind besonders Kontaktkräfte, Van-der-Waals-Kräfte, aber auch langreichweitige elektrostatische und magnetostatische Wechselwirkungen von Bedeutung.

Das Rasterkraftmikroskop ist ein universell verwendbares Instrument, mit dem sich Materialien und Systeme hochauflösend abbilden lassen. In einer Vielzahl sehr spezieller Betriebsmodi ist es aber auch in der Lage, in quantitativer Weise Kräfte auf der Nanometerskala zu charakterisieren und ihre Reichweite zu erfassen. Darüber hinaus können örtlich variierende langreichweitige Wechselwirkungen, basierend etwa auf magnetischen Streufeldern, kartographiert werden.

2 Grundlagen

2.1 Nanostrukturforschung

Die Nanostrukturforschung ist die Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. Das Gebiet der Nanowissenschaften beinhaltet interessante Forschungsgebiete, die einen Teil ihrer Faszination daraus beziehen, dass hier drei über lange Zeiten getrennte Disziplinen – Physik, Chemie und Biologie – eng zusammenarbeiten. Dabei ist klar, dass auf diesem Feld auch Anwendungspotentiale liegen, etwa im Bereich der modernen Mikroelektronik und der Speichertechnologie, aber auch was die Untersuchung und Entwicklung biohybrider oder biomimetischer Systeme angeht, sowie in vielen Gebieten der Pharmazie und der Medizin. Ebenso spielt die Nanotechnologie heute in der ingenieurwissenschaftlichen Anwendung, etwa bei neuen Beschichtungsverfahren, eine wichtige Rolle.

Einen Zugang zur Nanowelt ermöglicht die Rastersondenmikroskopie. In dem Gebiet der Nanowissenschaften (Größe: 1 - 100 nm) ist es auch zum ersten Mal möglich, direkt auf der Basis einzelner Atome (Größe: 0,1 - 0,3 nm) geplante Systeme aufzubauen und zu manipulieren. Dies ist eine neue Dimension der Herstellung neuer Strukturen in Physik, Werkstoffwissenschaften, Chemie, Biologie, Pharmazie und Medizin.

Die Felder, in denen von Nanotechnologie und Nanostrukturforschung die Rede ist, sind weit gefächert. Dazu gehören Elektronik, Informatik, Robotik und Oberflächenforschung, aber auch Medizin und Biotechnologie. Durch nanostrukturierte Materialien und miniaturisierte Systeme können Werkstoffe und Geräte mit speziellen, exakt auf spezifische Anforderungen abgestimmte Eigenschaften hergestellt werden. Altbekannte Materialien erhalten durch Nanostrukturierung ganz neue, unerwartete Eigenschaften. Nanostrukturen sind die Voraussetzung für die Weiterentwicklung von Geräten in bislang nicht zugängliche Empfindlichkeitsbereiche. Informationsspeicher basierend auf DNA beispielsweise könnten enorme Datenmengen verwalten.

2.2 Rastersondenverfahren

Die Rastersondenmikroskopie gehört heute zu den Standardverfahren der Oberflächenanalytik. Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch G. Binnig und H. Rohrer 1982 [1] wurde erstmals ein direkter Zugang zu atomaren Strukturen der Materie eröffnet, und im Laufe der Jahre folgte eine ganze Reihe von Rastersondenverfahren, die methodisch gesehen alle auf den wesentlichen apparativen Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie beruhen. Neben der Rastertunnelmikroskopie (STM) sind hauptsächlich zwei Kategorien von Rastersondenverfahren zu erwähnen, die Rasterkraftmikroskopie („*atomic force microscopy*“ – AFM / allgemeiner: „*scanning force microscopy*“ – SFM) [2] mit dem Spezialfall der Magnetokraftmikroskopie (MFM: *magnetic force microscopy*) und die optische Rasternahfeldmikroskopie (SNOM: *scanning near field optical microscopy*). Abbildung 2.1 zeigt

schematisch die typische Arbeitsweise eines Rastersondenmikroskops. Allen Rastersondenverfahren liegt jedoch das gleiche Prinzip zu Grunde: Eine Sonde wird durch eine piezoelektrische Positioniereinheit in hinreichend nahem Abstand (einige nm bis Å) über die Probe gerastert, wobei die momentane Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe gemessen wird. Diese Wechselwirkung kann dabei beispielsweise im Austausch von Elektronen oder Photonen oder im Auftreten von Kräften zwischen Sonde und Probe bestehen. Mit Hilfe einer Steuerelektronik, welche die piezoelektrische Positioniereinheit in horizontaler (x-y)- Richtung ansteuert, wird eine Bewegung der Sonde ermöglicht, so dass jeder Punkt einer vorgegebenen Fläche von der Spitze erreicht werden kann. Die Bewegung in der (x, y)-Ebene entspricht dem zeilenweisen Aufbau eines Bildes. Die aufgezeichneten Signale werden an einen Computer weitergegeben und können online auf einem Bildschirm betrachtet werden.

Unabhängig von der Art der Wechselwirkung kann diese als Regelsignal verwendet werden, um die Sonde in konstantem Abstand zur Probenoberfläche zu halten. In diesem Fall (geregelter Modus) wird mit dem Regelsignal des Piezos, im Weiteren als z-Signal bezeichnet, der Abstand zwischen Sonde und Probe so reguliert, dass die gemessene Wechselwirkung einen konstanten Wert beibehält. Das Messsignal, das die Informationen über die Probenbeschaffenheit enthält, ist dann das z-Signal. Im unregulierten Modus wird das z-Signal konstant gehalten und die gemessene Wechselwirkung, deren Wert jetzt mit der Position der Sonde über der Probe variiert, wird zum Messsignal.

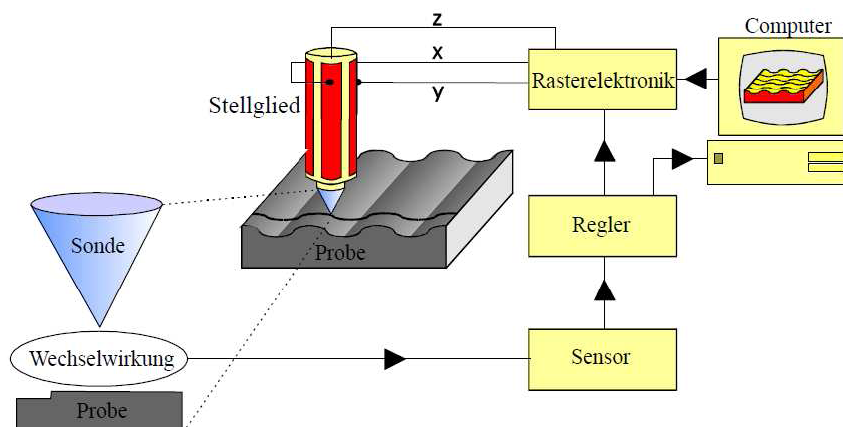


Abb. 2.1: Prinzipielle Arbeitsweise der Rastersondenmikroskopie.

Im Rahmen des Versuchs werden im statischen Modus des Rasterkraftmikroskops Kraft-Abstands-Kurven bei kontrollierter Luftfeuchtigkeit aufgenommen und im Hinblick auf den lokalen Elastizitätsmodus des Substrats und im Hinblick auf Adhäsionskraft ausgewertet. Im dynamischen Modus des Rasterkraftmikroskops wird eine Schar abstandsabhängiger Cantilever-Resonanzkurven aufgenommen und die freie Amplitude und Luftfeuchtigkeit werden dabei variiert. Die Auswirkungen der Kapillarkraft auf die Resonanzkurven werden anhand eines entsprechenden Modells diskutiert. Langreichweitige Wechselwirkungen, hervorgerufen durch magnetische Domänen oder Variationen der Austrittsarbeit, führen zu einer Abbildung entsprechender Proben im Lichte der gewählten Wechselwirkung und erlauben damit die Charakterisierung entsprechender Probeneigenschaften jenseits der einfachen topographischen Abbildung.

3 Rasterkraftmikroskopie

Basierend auf der Entwicklung des STM im Jahre 1982 erfolgte 1986 die Entwicklung des Rasterkraftmikroskops (AFM). Der Vorteil des AFM gegenüber STM ist, dass auch nichtleitende Proben untersucht werden können. Im AFM wird als Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe nicht ein Tunnelstrom wie im STM, sondern die zwischen Probe und Sonde wirkende Kraft ausgenutzt.

3.1 Kräfte zwischen Sonde und Probe

Die fundamentale Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe sind die Kräfte. Kräfte sind zwischen zwei nahe beieinander liegenden Festkörpern immer vorhanden. Um Kräfte mit einer bestimmten räumlichen Auflösung messen zu können, muss das Rastersonden-Instrument mit einem geeigneten Kraftsensor ausgerüstet werden. Man unterscheidet zwischen kurz- und langreichweitigen Kräften:

- Van der Waals-Kräfte
- Repulsive Kräfte (elastisch, plastisch)
- Adhäsionskräfte
- Kapillarkräfte
- Elektrostatische Kräfte
- Magnetische Kräfte

In Abbildung 3.1 sind typische Wechselwirkungen und deren Größenskalen aufgeführt.

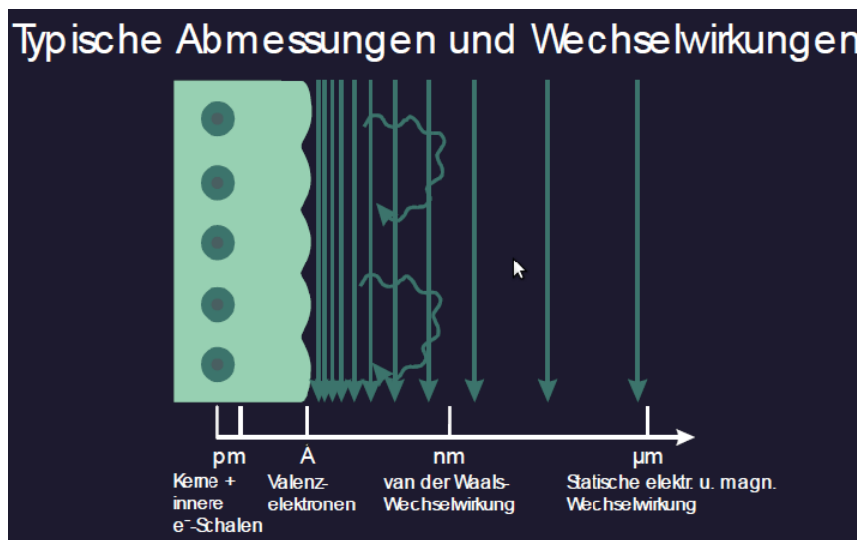


Abb. 3.1: Typische Abmessungen und Wechselwirkungen.

Repulsive Kräfte sind sehr starke, kurzreichweitige Kräfte aufgrund der elektrostatischen Kräfte zwischen Ladungen (z. B. Elektronen, die sehr nahe beieinander sind). Zur Berechnung dieser Kräfte muss die Theorie zur Deformation elastischer Körper berücksichtigt werden.

Kapillarkräfte sind hauptsächlich unerwünschte Kräfte, können aber durch Luftfeuchtigkeit zwischen Sonde und Probe (z. B. durch spontane Kondensation von Dämpfen oder durch das Vorhandensein eines Films auf der Probenoberfläche) auftreten. Durch Arbeiten im UHV können diese Kräfte vermieden werden.

Elektrostatische Kräfte gehorchen dem Coulomb-Potential $W(r) = q_1q_2/4\pi\epsilon_0r$. Diese Wechselwirkung ist sehr stark und langreichweitig; durch Abschirmung nimmt diese Reichweite jedoch stark ab, wenn sich zwischen den Ladungen ein Medium mit weiteren Ladungen befindet.

Magnetostatische Kräfte treten z. B. zwischen magnetischen Dipolen auf. Das Potential ist analog dem Coulomb-Potential und ergibt sich für zwei magnetische Dipole zu

$$W(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{r^3} - \frac{(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right), \quad (1)$$

mit dem Dipolmoment $m = 4\pi R^3 M/3$ und der Magnetisierung M der Sphäre mit Radius R .

3.2 Rasterkraftsonden

Das wichtigste, zur Abbildung beitragende Element aller Rasterkraftmikroskope ist der Kraftsensor, der ein 100 bis 500 μm langer und 0,5 bis 5 μm dicker Hebelarm (Cantilever) aus Silizium oder Siliziumnitrid ist, dessen Federkonstante k typischerweise zwischen 10^{-2} und 10 N/m liegt. Die Federkonstanten der für das Praktikum verwendeten Hebelarme liegen zwischen 0,03 und 5 N/m. Der Cantilever besitzt entweder eine V- oder balkenförmige Gestalt. Am freien Ende ist entweder eine pyramidenförmige oder eine konische Spitze integriert, deren Verrundungsradius in der Größenordnung von 10 - 20 nm liegt.

Die zu detektierenden Kräfte liegen in den meisten Anwendungen im nN-Bereich. Um eine zur Messung noch ausreichende Verbiegung des Cantilevers zu erhalten, sollte die Federkonstante entsprechend klein sein. Andererseits führt eine zu kleine Federkonstante dazu, dass die Spitze bei kleinen Abständen zur Probe auf die Oberfläche springt (*"snap in"*). Dies geschieht dann, wenn der lokale Kraftgradient, der auf die Spitze wirkt, größer als die Federkonstante ist.

Des Weiteren sollte der Cantilever eine hohe Resonanzfrequenz besitzen, die weit oberhalb der typischen akustischen Schwingungen und der Resonanzen des Mikroskops liegen soll. Gute Erfahrungen wurden mit Cantilevern gemacht, deren Resonanzfrequenz zwischen 20 kHz und 100 kHz lagen. Ein praktisches Maß für die Charakterisierung eines Cantilevers ist seine Güte (quality factor), d.h. das Verhältnis zwischen der Schwingungsenergie (multipliziert mit der Resonanzfrequenz) und dem Energieverlust während einer Periode. In guter Näherung entspricht dies dem Verhältnis zwischen der Resonanzfrequenz und der Halbwertsbreite der Resonanzkurve. Je größer die Güte eines Cantilevers bei einer gegebenen Resonanzfrequenz ist, umso schärfer ist die Resonanzkurve und damit die Sensitivität von Amplitude und Phase auf äußere Kräfte. An Luft beträgt die Güte eines Cantilevers typischerweise 30 bis 50, im Ultrahochvakuum können Güten von über 10^5 erreicht werden. Diese hohen Resonanzfrequenzen bei kleinen Federkonstanten erhält man nur bei entsprechend kleiner Masse des Cantilevers.

Diese oben beschriebenen hohen mechanischen Anforderungen erfüllen insbesondere photolithographisch hergestellte Silizium- bzw. Siliziumnitrid-Cantilever. In Abb. 3.2 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Hebelarms mit integrierter Spitze gezeigt. Aufgrund des Herstellungsverfahrens analog zu hochintegrierten Schaltkreisen der Mikroelektronik ist es möglich, gleichzeitig mehrere hundert Cantilever auf einem Si-Wafer herzustellen, deren Federkonstanten und Resonanzfrequenzen nur in einem beschränkten Maße variieren.

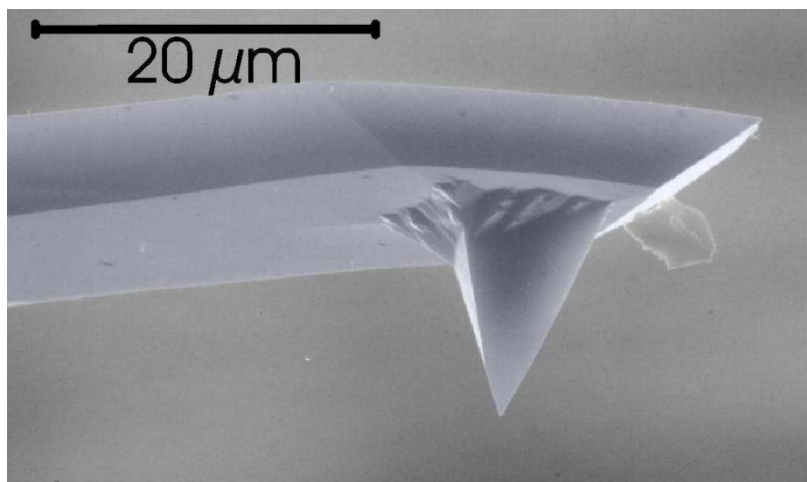


Abb. 3.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Hebelarms (Cantilever) mit integrierter Spitze.

3.3 Signaldetektion

Die Auslenkung wird auf unterschiedliche Weise gemessen, wie z. B. durch interferometrische Detektion oder nach dem Lichtzeigerprinzip. Bei der interferometrischen Detektion wird ein Laserstrahl mittels einer Glasfaser auf der Rückseite des Biegeelementes positioniert, wobei das Interferometer durch die Rückseite des Biegeelementes und die Endfläche der Glasfaser gebildet wird. Beim Lichtzeigerprinzip wird die Ablenkung eines fokussierten Laserstrahls, der auf der Rückseite des Biegeelementes reflektiert wird, mittels einer segmentierten Photodiode zur Auslenkungsdetektion benutzt. Die vom Regelkreis ausgegebene Spannung wird auf dem Monitor des PC dargestellt.

Die hauptsächlich benutzte Auslenkungsmessung ist die optische Methode. Bei dieser Methode wird ein Laserstrahl von der Rückseite des Cantilevers reflektiert und das Signal wird mit einer Vierquadranten-Photodiode gemessen (Abb. 3.3). Hierzu definieren wir ein Koordinatensystem, bei dem die x-Richtung entlang der langen Achse des Cantilevers gewählt wird, die z-Richtung entlang der Achse der Messspitze und der Ursprung an der Basis des Cantilevers. Der einfallende Laserstrahl ist dann in der x-z-Ebene, und die Photodiode befindet sich in der y-z-Ebene. Über den Signalunterschied zwischen den horizontalen Segmenten AB und CD wird die horizontale Auslenkung des Cantilevers und über den Signalunterschied zwischen den vertikalen Segmenten AC und BD wird seine Verwindung (Torsion) bestimmt.

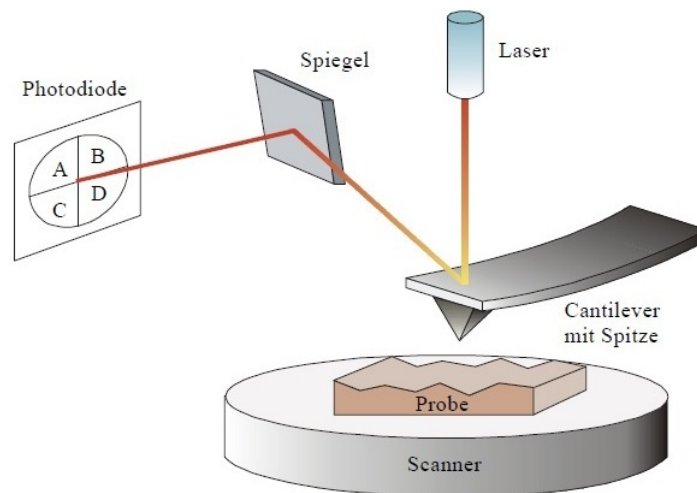


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der optischen Detektionsmethode [3].

3.4 Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops

3.4.1 AFM Statischer Modus

Im statischen Modus, auch **Kontaktmodus** („**contact mode**“) genannt, berührt der Apex der Sonde die Probe. Der Regelkreis hält die Auslenkung des Biegeelementes und damit die Kraft der Sonde auf die Probe konstant. Das z-Signal stellt hierbei die Topographie der Probe dar. Eine weitere Möglichkeit der Abbildung im Kontaktmodus ist die Darstellung der Auslenkung des Biegeelementes, wobei sich Sonde und Probe in Kontakt befinden. Dabei wird die z-Auslenkung des Piezostellgliedes während des Rastervorganges nicht verändert. In diesem Fall stellt die Auslenkung des Biegeelementes die Topographie der Probe dar. Im Weiteren wird der Begriff des Kontaktmodus lediglich für den Fall verwendet, bei dem die Kraft zwischen Sonde und Probe konstant gehalten wird.

Zwischen Spitze und Probe tritt eine Kraft F_N in Richtung der Oberflächennormalen auf, die nach dem Hooke'schen Gesetz $F_N = kz$ zu einer der Auflagekraft proportionalen Verbiegung des Cantilevers führt (Abb. 3.4). Beim Abrastern der Probe in (x, y)-Richtung verbiegt sich der Cantilever entsprechend der vorhandenen Oberflächentopographie. Die Auslenkung des Hebelarms entspricht dabei der lokalen Höhe der Probe. Dreidimensionale Darstellungen der Oberfläche erhält man durch Auftrag der lokalen Probenhöhe gegen die horizontale Position der Spitze.

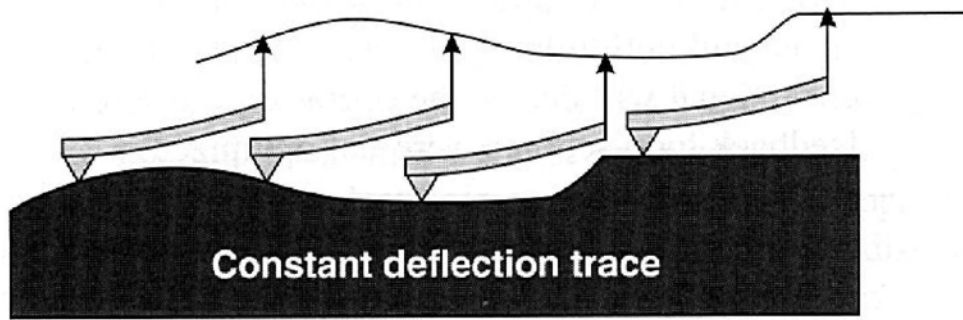


Abb. 3.4: Schematische Darstellung eines Hebelarms auf einer Oberfläche in Ruheposition und während des Rasterns, wobei die Spitze den Konturen der Oberfläche folgt.

Während der Messung im Kontaktmodus wird die Probe durch die von der Sonde ausgeübten Kräfte deformiert. Die Ausdehnung dieser Deformation bei einer Auflagekraft von wenigen nN liegt in derselben Größenordnung wie die Größe des Sondenapex. Diese Reaktion der Probe auf die Anwesenheit der Sonde hängt von den mechanischen Eigenschaften des Systems Probe/Sonde einerseits und der Auflagekraft der Sonde auf die Probenoberfläche andererseits ab. Dieser Effekt ist für die Nanoindentation von Bedeutung. Sie kann definiert erzeugt werden oder unerwünscht erfolgen. Wenn sie definiert erfolgt, ist es möglich, die Probe gezielt zu modifizieren. Diese Modifikation hängt von den elastischen und inelastischen Eigenschaften der Probe ab.

Obwohl mit Auflagekräften bis hinunter in den pN-Bereich gearbeitet werden kann, ist es mit AFM im Allgemeinen nicht möglich, eine wirklich atomare Auflösung zu erreichen. Die Ursache hierfür ist die Ausdehnung des Sonden-Proben-Kontaktes, die mehr als ein Atom umfasst. Da AFM jedoch in der Lage ist, routinemässig eine laterale Auflösung im nm-Bereich unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der Probe zu liefern, ist die universelle Einsetzbarkeit evident. Insbesondere die Vielfalt der möglichen Betriebsmodi macht SFM/AFM zu der wohl wichtigsten Kategorie der Rastersondenverfahren. So ist es möglich, im Kontakt-Modus auch laterale Kraftkomponenten zu detektieren, welche dann einen lokalen Reibungscontrast der Probenoberfläche widerspiegeln.

3.4.2 AFM Dynamischer Modus

Der Kontaktmodus kann allerdings für Proben insb. weiche Proben belastend sein. Eine probenschonende Möglichkeit ist der **kontaktlose Modus** (*"non-contact mode"*) [4]. In einer Variante vom kontaktlosen Modus wird das Biegeelement mittels eines weiteren Piezoaktors in einer gewissen Höhe über der Probe zu Schwingungen angeregt. Sobald die Sonde sich der Probenoberfläche nähert, ändern sich aufgrund der Kraftgradienten an der Probenoberfläche die Schwingungsfrequenz und die Phasenlage der Schwingung des Biegeelementes gegenüber dem Anregungssignal, was einer Amplitudenveränderung entspricht (daher heißt diese Variante **Amplitude Modulation AFM**, also **AM-AFM**). Der Regelkreis hält diese beiden Verschiebungen konstant und das Z-Signal stellt die Ebenen konstanter Kraftgradienten dar (*"slope detection"*). Das Prinzip ist aufgezeichnet in Abb. 3.5.

Die Veränderungen in der Amplitude in AM-AFM können allerdings nicht schnell genug sein ($\tau_{AM} \approx 2Q/f_0$) [5]. Eine weitere und schnellere Variante bietet die **Frequenz-Modulation AFM**, **FM-AFM**, wo Veränderungen in der Schwingungsfrequenz des Cantilevers wegen des Kraftgradienten von einem Frequenzdemodulator detektiert werden. Die Regelelektronik sorgt dafür, daß der Cantilever möglichst nah bei seiner Resonanzfrequenz schwingt und so die Amplitude der Cantileverschwingung konstant gehalten wird [6]. Die Veränderungen in der Eigenfrequenz des Cantilevers treten viel schneller auf ($\tau_{FM} \approx 1/f_0$) [4].

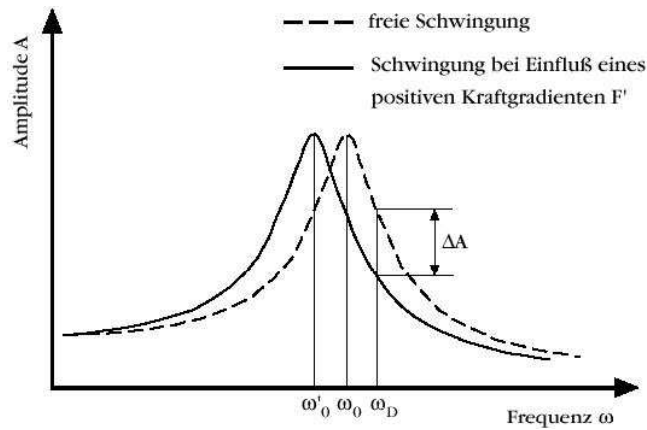


Abb. 3.5: Resonanzkurve eines Cantilevers ohne bzw. bei Einfluss eines Kraftgradienten. ω_D ist die Anregungsfrequenz.

Ist kein mechanischer Kontakt zwischen Sonde und Probe im Rasterkraftmikroskop vorhanden, so lässt sich eine langreichweitige Wechselwirkung, insbesondere im dynamischen Betriebsmodus des Kraftmikroskops bei oszillierender Sonde, empfindlich messen. Da dabei im Allgemeinen der momentane Sonden-Proben-Abstand immer größer als ein typischer interatomarer Abstand im Festkörper ist, kann im kontaktlosen, dynamischen Betriebsmodus sicherlich keine atomare Ortsauflösung erreicht werden. Dies ist jedoch möglich unter Verwendung des „*intermittent contact mode*“ (auch als „**Tapping Mode**“ genannt), bei dem der minimale Sonden-Proben-Abstand während der Sondenoszillation so gering wird, dass Informationen über die atomare Beschaffenheit der Probenoberfläche erhalten werden [7].

Der Vorteil der dynamischen gegenüber der statischen Meßmethode liegt in der i.a. höheren Sensitivität. Bei Messungen unter Atmosphärenbedingungen liegt der minimale noch messbare Kraftgradient bei ca. 10^{-4} N/m. Dabei unterscheiden sich Amplituden- und Phasendetektion nur um einen Faktor 1,4. Betrachtet man eine Kraft mit einer Abstandsabhängigkeit $1/d^2$, so würde dies bei einem Messabstand von $d = 10$ nm einer Kraft von $5 \cdot 10^{-13}$ N entsprechen. Diese Kraft ist um zwei Größenordnungen kleiner als die unterste Nachweisgrenze der statischen Meßmethode.

Zur Durchführung der AFM-Experimente wird ein kommerzielles AFM verwendet, das im Abschnitt 4 näher vorgestellt wird.

3.5 Messung der Nanokräfte in Rasterkraftmikroskopie

Eine Möglichkeit, Materialeigenschaften z.B. Elastizität, Adhäsion, Viskosität, zu untersuchen ist die Gewinnung von **Amplitude-Abstand-Kurven (ADC)**, wobei der AFM-Cantilever der Probe angenähert wird und dabei die Biegung des Cantilevers („deflection signal“) aufgezeichnet wird. Über die bekannte Federkonstante des Cantilevers kann man diese Kurve in eine **Kraft-Abstand-Kurve** umrechnen.

Die Abbildung 3.6 zeigt schematisch eine Kraft-Vorschub-Kurve, an Hand derer die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe erklärt werden soll. An Punkt 1 ist die Sonde noch soweit von der Probe entfernt, dass auf sie keine messbare Kraft ausgeübt wird. Das Biegeelement befindet sich in seiner Ruheposition. Mittels eines Piezostellgliedes wird die Sonde an die Probe angenähert, bis in Punkt 2 die anziehende Kraft der Probe auf die Sonde so groß wird, dass die Sonde in den Kontakt mit der Probe springt (*snap in*).

An diesem Punkt ist der Gradient der attraktiven Kraft zwischen Sonde und Probe genauso groß wie die Federkonstante des Biegeelementes. Durch weiteres Annähern wird das Biegeelement linear zurückgebogen. Dabei wird in Punkt 3 keine Kraft auf die Spitze ausgeübt, da hier das Biegeelement genau wie in Punkt 1 nicht ausgelenkt ist. Dieser Punkt wird üblicherweise als Nullpunkt der Kurve definiert. Die Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe ist zwischen den Punkten 3 und 4 repulsiv, das Biegeelement wird weiter linear zurückgebogen. Die Ursache dieser repulsiven Kräfte liegt darin, dass im

Kontakt die elektronischen Zustandsdichten von Sonde und Probenoberfläche zu überlappen beginnen. Ein Austausch von Elektronen zwischen Sonde und Probenoberfläche ist nur zwischen unbesetzten Zuständen auf der einen Seite und besetzten auf der anderen möglich. Wenn sich nur noch besetzte Zustände auf beiden Seiten gegenüberstehen, können keine Elektronen mehr ausgetauscht werden. Das Resultat ist eine starke repulsive Kraft zwischen Sonde und Probenoberfläche. An Punkt 4 wird die Sonde wieder von der Probe zurückgezogen (rote Linie). Die Auslenkung des Biegeelementes als Funktion des Vorschubs ist die gleiche wie beim Annähern. Bei weiterem Zurückziehen der Sonde muss sie nicht notwendigerweise an Punkt 2 wieder von der Probe wegspringen. Aufgrund von Adhäsionskräften zwischen Sonde und Probe (z. B. van der Waals-Kräfte oder Kapillarkräfte) kann der Kontakt zwischen Sonde und Probe bestehen bleiben. Erst wenn die Federkonstante des Biegeelementes größer wird als der Gradient der Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probe, springt die Sonde wieder in ihre Ruheposition zurück (Punkt 5, *snap out*).

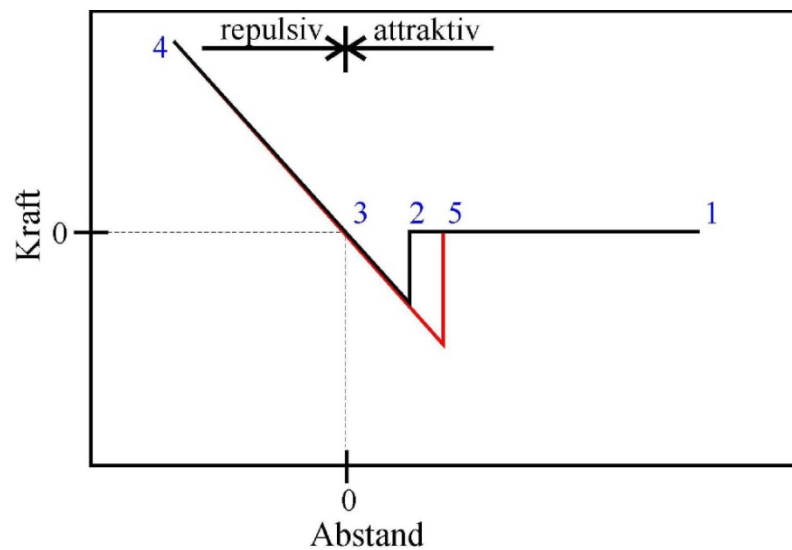


Abb. 3.6: Schematische Darstellung einer Kraft-Vorschubs-Kurve. Die markierten Punkte der Kurve sind im Text erläutert.

Kalibrierung: Die gemessenen ADC haben das Deflectionssignal des AFM-Cantilevers aufgetragen in Volt gegen die Piezo-Auslenkung in Nanometer. Um aus einer ADC eine Kraft-Abstands-Kurve zu machen muß man Volt in Nanometer kalibrieren. Dafür verwendet man eine harte Probe z.B. Si-Substrat und nimmt ADC auf. Im linearen Bereich der Biegung, wo der Cantilever und die Probe im Kontakt sind, errechnet man den Anstieg der Kurve. Das inverse dieses Anstiegs gibt die sogenannte *Sensitivity* des Photodetektors. Die Kraft kriegt man übers Hooksche Gesetz wie folgt:

$$F \text{ [N]} = - k \text{ [N/m]} * \text{Deflectionssignal [V]} * \text{Sensitivity [m/V]}.$$

Eine weitere Möglichkeit bieten **abstandsabhängige Resonanzkurven („Distance-dependent resonance curves (DDRCs)“)**, wobei der Abstand zwischen dem Cantilever und der Probe geändert wird und dabei die Amplitude und die Phase des schwingenden Cantilevers aufgezeichnet werden.

Der AFM-Cantilever wird als ein angetriebener gedämpfter harmonischer Oszillator betrachtet, der von einem nichtlinearen Potenzial (mit attraktivem und repulsivem Zweig) beeinflusst wird. Eine Schar von DDRCs gibt einen Überblick über das Gesamtverhalten des Cantilevers in Wechselwirkung mit der Probe. Hier wird die Existenz verschiedener Schwingungszustände deutlich: **Cantilever-Bistabilität**. Man unterscheidet hier zwischen einem attraktiven Zustand, in dem die Bewegung des Cantilevers schwache Amplitude („low amplitude state“) hat und einem repulsiven Zustand mit starker Amplitude („high amplitude state“). Diese unterschiedlichen Zustände belasten die Probe anders und haben daher auch Konsequenzen für die Abbildung. Ein Cantilever im high amplitude state kann weiche Proben auch

beschädigen. Während der Messung kann es auch wegen der Veränderung in der Probenoberfläche zu einem Zustandswechsel kommen, was zu Instabilität in Abbildung führen kann.

Mit DDRCs kann man über diese verschiedenen Zustände in Bezug auf den Abstand zwischen der AFM-Spitze und der Probe erfahren und diese Information verwenden, um z.B. Abbildung in einem bestimmten Schwingungszustand (schwache oder starke Amplitude) zu machen.

3.6 Mathematische Modellierung der Cantilever-Probe-Wechselwirkung:

Ein schwingender Cantilever wird näherungsweise über die Bewegungsgleichung für einen angetriebenen, gedämpften harmonischen Oszillator mit der effektiven Masse m und der intrinsischen Dämpfung $\gamma = 2m_0/Q$ in einem äußeren Feld beschrieben:

$$m\ddot{z} + kz + \gamma\dot{z} + F_{dr}(t) + F_{ts}(d) = 0. \quad (2)$$

Wo $z(t)$ die Position der Cantileverspitze, Q die Güte der Schwingung, ω_0 die Resonanzfrequenz und k die Federkonstante des Cantilevers bezeichnet. Abb. 3.7 zeigt das Cantilever-Probe-Modell, wo die Bewegung eines Cantilevers in der Nähe einer Oberfläche schematisch dargestellt. Eingezeichnet sind die momentane Position des Cantilevers $z(t)$, seine Ruhelage z_c , die Amplitude A der Schwingung, der Abstand zum Ursprung $d(t) = z(t) + z_c$, die Position der Oberfläche a_0 und die statische Auslenkung des Cantilevers z_{stat} mit $z_c + z_{stat} - A \approx 0$.

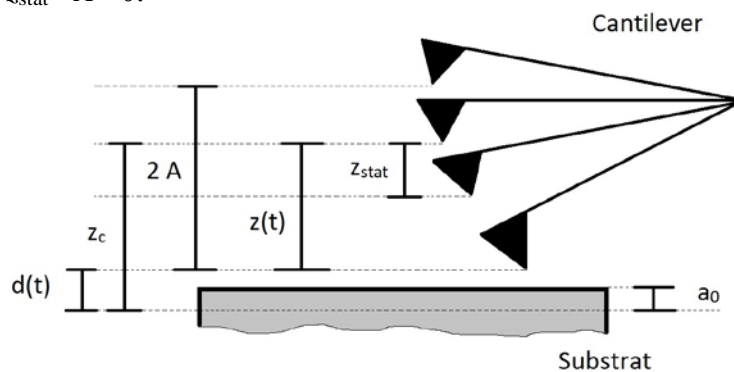


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Oszillation eines Cantilevers. Eingezeichnet sind die Amplitude der Schwingung A , die Ruhelage des Cantilevers z_c , die momentane Position der Cantileverspitze $z(t)$ sowie der momentane Abstand zum Ursprung $d(t)$. Ebenfalls eingezeichnet sind der numerische Parameter a_0 sowie die statische Auslenkung z_{stat} .

Der Oszillator wird durch die Antriebskraft $F_{dr}(t) = F_0 \cos(t)$ mit einer Amplitude F_0 angetrieben. Ein Cantilever, welcher durch einen Piezo zu Schwingungen angeregt wird, schwingt mit gleicher Frequenz wie die Anregung. In Abwesenheit einer äußeren Kraft ($F_{ts}(d) = 0$) kann ein harmonischer Ansatz zur Lösung der Bewegungsgleichung gemacht werden, woraus sich die folgende Beziehung ergibt

$$A = \frac{F_0}{\left[(k - \omega^2 m)^2 + \omega^2 \gamma^2 \right]^{1/2}}. \quad (3)$$

Die Amplitude ist dabei die maximale Auslenkung des Cantilevers aus der Ruhelage.

Nähert sich die Cantileverspitze der Oberfläche, wirkt zusätzlich zur Antriebskraft $F_{dr}(t)$ die Kraft $F_{ts}(d)$ zwischen Cantilever und Probe durch attraktive und repulsive Wechselwirkung. Das äußere Kraft-Abstands-Gesetz $F_{ts}(d)$ kann durch ein Derjaguin-Müller-Toporov-Modell (DMT-Modell) beschrieben

werden. Dazu wird angenommen, dass die Spitze des Cantilevers als Kugel mit dem Radius R beschrieben werden kann. Das Kraft-Abstands-Gesetz lautet:

$$F_{ts}(d) = \begin{cases} -\frac{HR}{6d^2}, & d \geq a_0 \\ -\frac{HR}{6a_0^2} + \frac{4}{3}E^*\sqrt{R}(a_0 - d)^{3/2}, & d < a_0. \end{cases} \quad (4)$$

Der Term für $d \geq a_0$ ist die van-der-Waals-Kraft $F_{vdW}(d)$ für eine Kugel über einer Oberfläche mit der Hamaker-Konstanten H und dem Spitzenradius R . Für $d \rightarrow 0$ gilt $F_{vdW} \rightarrow \infty$. Da dies nicht der experimentellen Situation entspricht, wird angenommen, dass sich die Oberfläche bei der Position a_0 befindet. Bei a_0 nimmt die van-der-Waals-Kraft einen endlichen Maximalwert, die Adhäsionskraft F_{Adh} , an. Diese Adhäsionskraft ist dabei eine direkte Konsequenz aus der DMT-Näherung. Diese Näherung gilt hier für Abstände, die kleiner als der Radius der Spitze sind. Daraus erfolgt:

$$F_{Adh} = -4\pi R\gamma_{ts} = -\frac{HR}{6a_0^2} \iff a_0 = \sqrt{\frac{H}{24\pi\gamma_{ts}}} \quad (5)$$

Der Parameter γ_s bezeichnet dabei die Grenzflächenenergie zwischen Probe und Spitze.

Für $d < a_0$ entspricht die ausgeübte Kraft der Summe der Adhäsionskraft und der rücktreibenden Kraft aus der Verformung einer Kugel mit dem Radius R , welche in eine Oberfläche gedrückt wird. Diese Modellvorstellung wird als Hertz-Modell bezeichnet. Hierbei ist

$$E^* = \left[(1 - \nu_t^2) / E_t + (1 - \nu_s^2) / E_s \right]^{-1} \quad (6)$$

die Probe-Spitze-Steiheit („contact stiffness“). E_t und E_s sind die elastischen Moduln, ν_t und ν_s die jeweiligen Querkontraktionszahlen von Probe und Spitze. Der Index „s“ bezieht sich dabei immer auf die Probe („sample“), der Index „t“ auf die Cantileverspitze („tip“). Abb. 3.8 zeigt simulierte Resonanzkurven und Kraftabstandskurven.

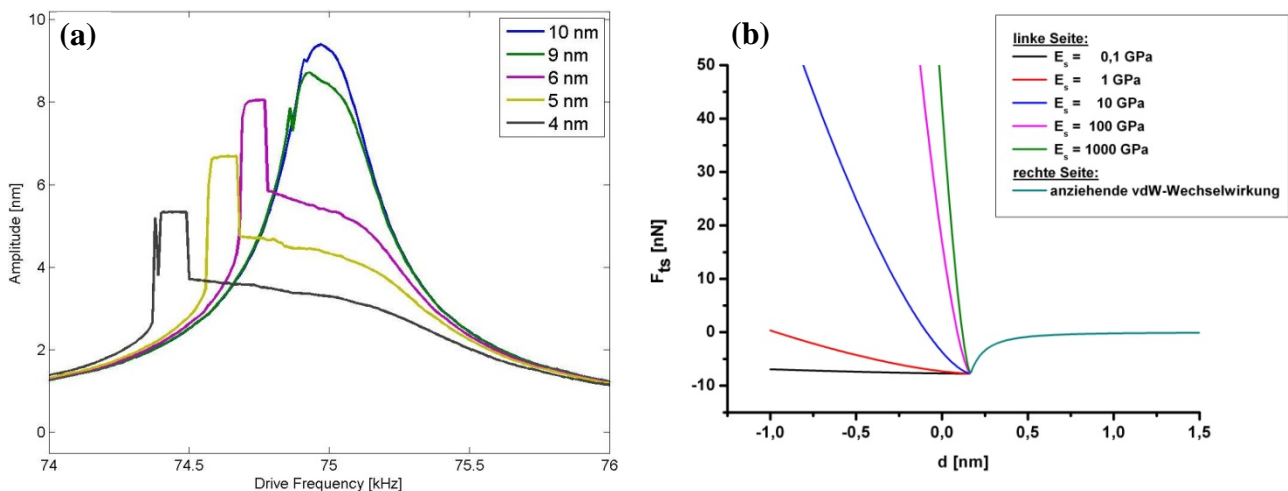


Abb. 3.8: Simulation von (a) abstandabhängigen Resonanzkurven auf einem Si-Substrat (Elastizitätsmodul $E = 130$ GPa, Federkonstante des Cantilevers $k = 3.5$ N/m, Cantilever-Resonanzfrequenz $f_0 = 75$ kHz, Gütefaktor $Q = 300$) und (b) Kraftabstandskurven nach dem oben beschriebenen mathematischen Modell.

Einige experimentell gewonnene DDRCs als Beispiel auf einem Substrat zeigt Abb. 3.9

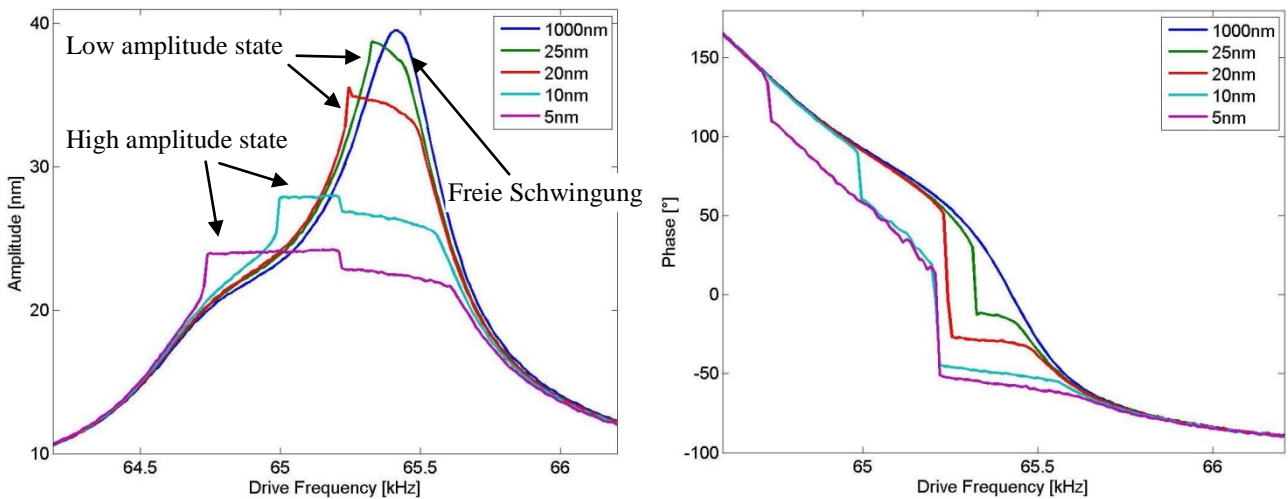


Abb. 3.9: DDRCs auf einem Substrat SnO₂, (a) Amplitude, (b) Phase

Abbildung 3.10 zeigt DDRCs auf einer weichen Probe. In diesem Fall ist die Probe eine Dünnschicht vom Immers-Öl.

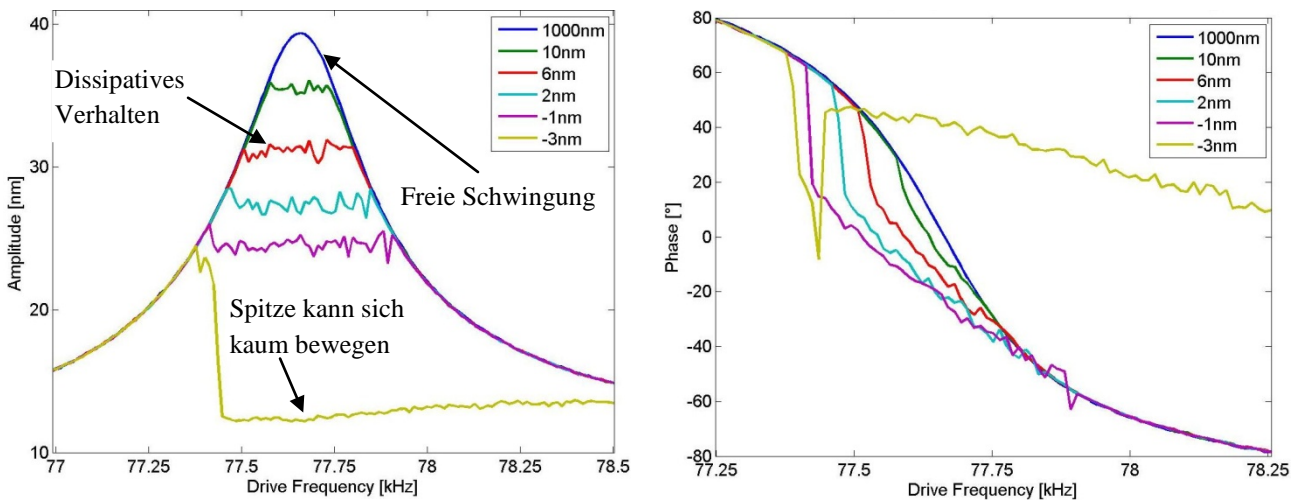


Abb. 3.10: DDRCs auf einer Öl-Dünnschicht auf Glas (a) Amplitude, (b) Phase.

4 Versuchsdurchführung

DDRCs werden während der AFM-Messung gemacht. Näheres wird vom Betreuer während des Versuchs erläutert. Hier die experimentellen Schritte im Überblick:

4.1 AFM-Bild:

Abb. 4.1 zeigt die AFM-Anlage.

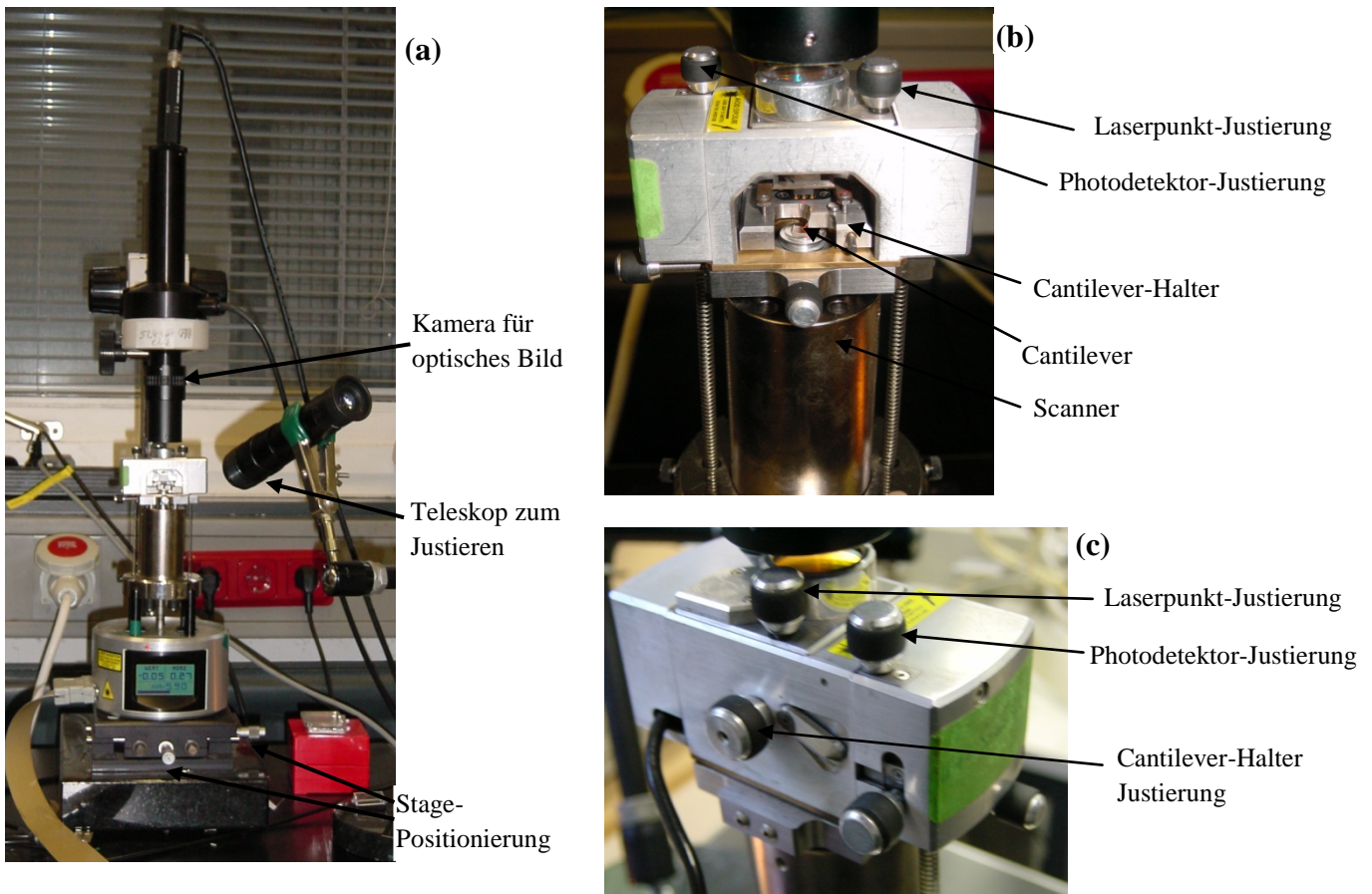


Abb. 4.1: (a) AFM-Anlage, (b) AFM-Kopf (Vorderseite), (c) AFM-Kopf (Rückseite).

Die Probe wird auf den Probenhalter gelegt. Die AFM-Sonde wird in den Cantilever-Halter eingebaut und der wiederum in der AFM-Anlage festgeschraubt. Der Laserstrahl wird mittels zweier Schrauben auf den Cantilever fokussiert (man beachte dabei das Photodetektorsignal). Anschließend wird der reflektierte Laserstrahl mittels zweier weiterer Schrauben in die Mitte des Photodetektors eingestellt (horizontales und vertikales Laserstrahl-Alignment).

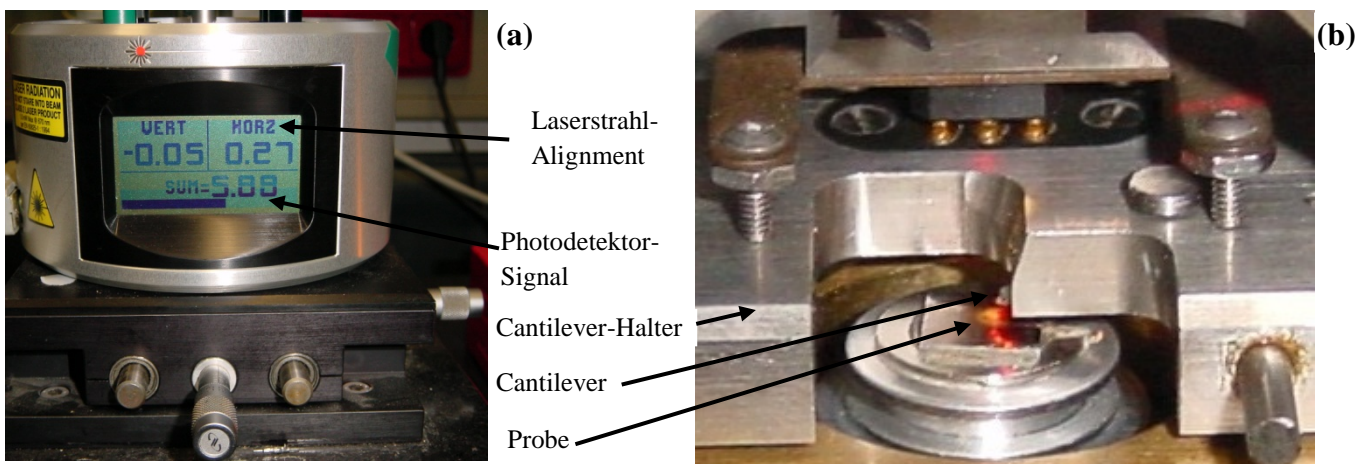


Abb. 4.2: (a) AFM-Display, (b) AFM-Cantilever eingebaut im Cantilever-Halter.

Das AFM wird über die dazugehörige Software (Nanoscope) gesteuert. Abb. 4.3 ist ein Bildschirmabzug.

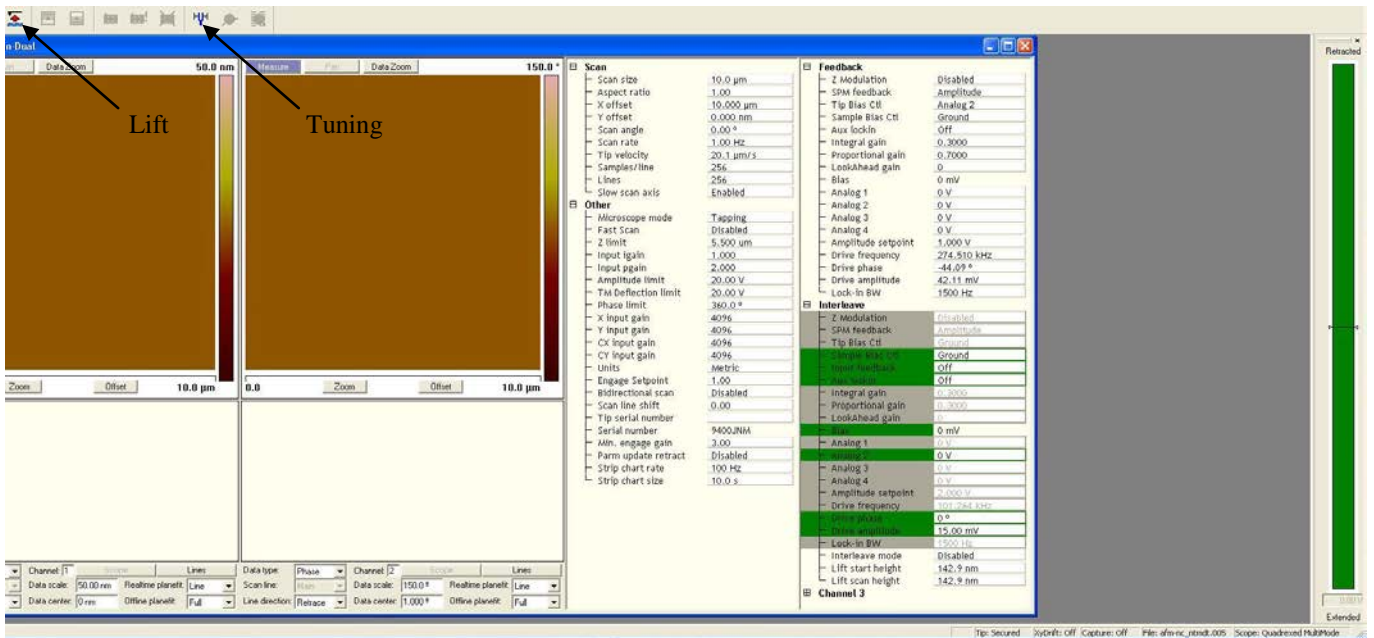


Abb. 4.3: Bildschirmabzug von der AFM-Software.

Der Cantilever wird über die Software (Nanoscope) angetrieben (Tuning, Knopf mit Stimmgabel als Symbol), um die Resonanzfrequenz des Cantilevers zu ermitteln (Bildschirmabzug ist in Abb. 4.4 aufgezeichnet). Der Cantilever wird dann anhand zwei Schrauben (unter dem Scanner) und einen Knopf (down) an die Probe angenähert bis das RMS-Signal vom Photodetektor anfängt zu sinken. Über die Software wird der Cantilever an die Probe angenähert (Approach).

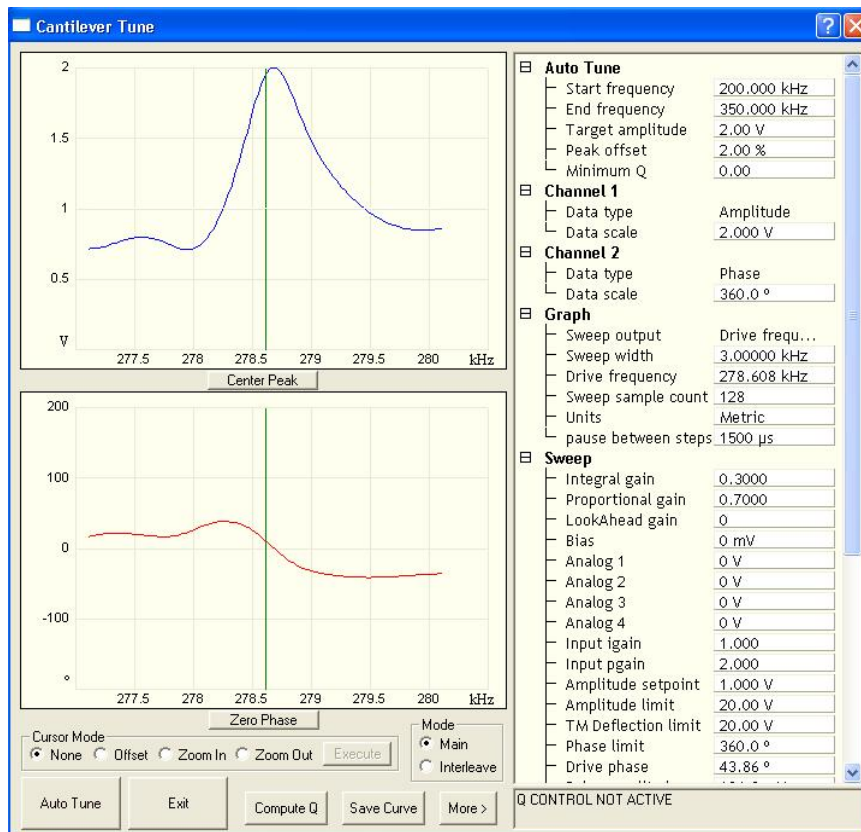


Abb. 4.4: Bildschirmabzug von der AFM-Software: Cantilever-Tuning.

Ja nach Einstellung bekommt man Höhen- & Phasenbilder und entsprechende Trace und Retrace Signale wie in Abb. 4.5 gezeigt. Die Regelgröße wird eingestellt über SPM Feedback: Amplitude. Wichtige Betriebsparameter sind: **Integral Gain** und **Proportional Gain** zur Regelung. Typ. Anfangswerte: 0.2 bzw. 0.5. Man stellt sie so ein, dass beide Trace und Retrace Linien möglichst überlappend sind. **Amplitude Set Point** des Cantilevers wird mit dem RMS Signal verglichen und die Regelung ändert die Auslenkung des Scannerpiezos, um die Amplitude der Cantileverschwingung einzuhalten.

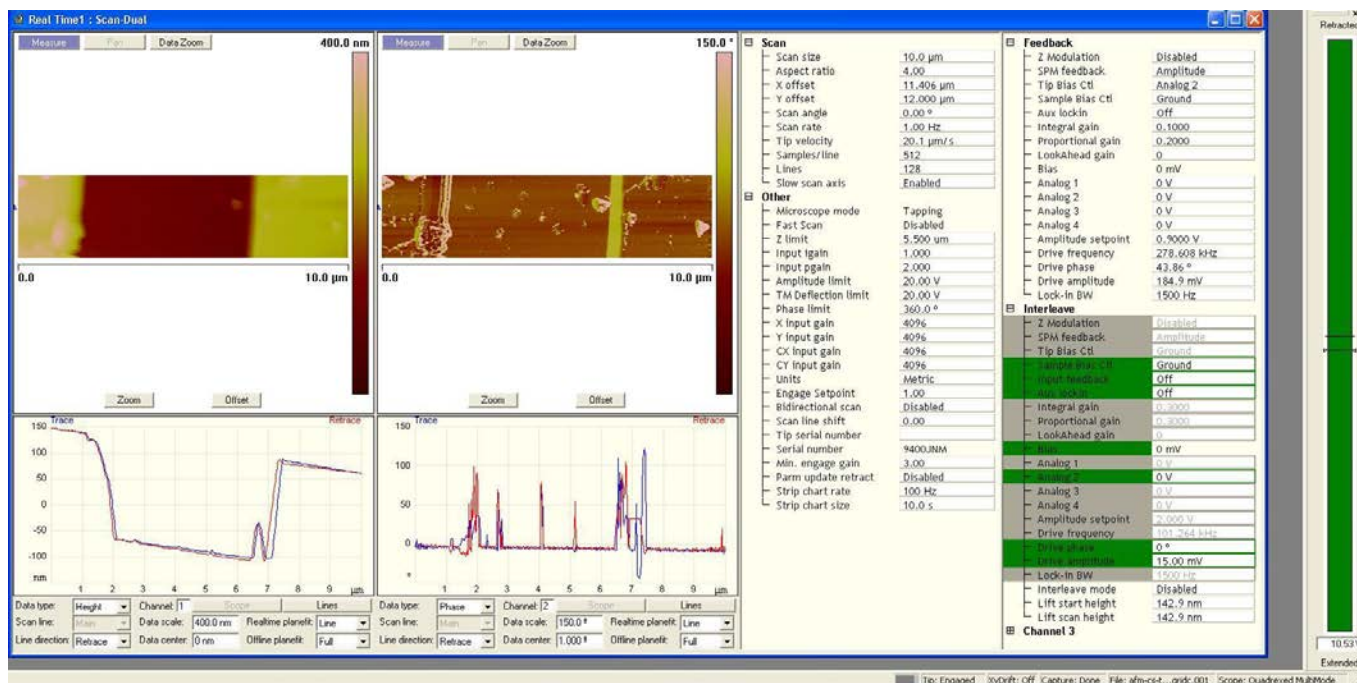


Abb. 4.5: Bildschirmabzug von der AFM-Messung (hier ein Gitter).

(2) Abstandsabhängige Resonanzkurven (DDRCs):

Über die Zoom-Funktion kann man eine bestimmte Stelle auswählen. Während der AFM-Messung klickt man auf Tuning. Ein Fenster erscheint, wo man den Anfangsabstand relativ zum Amplitude Set Point eingeben kann z.B. 20 nm. Dann erscheint das Tuning-Fenster mit Parameter-Einstellungen und zwei Kurven (Amplitude & Phase) separat dargestellt. Man ändert den Abstand und speichert die Kurven (save). Mit Exit kann man zum AFM-Bildmodus zurückkehren.

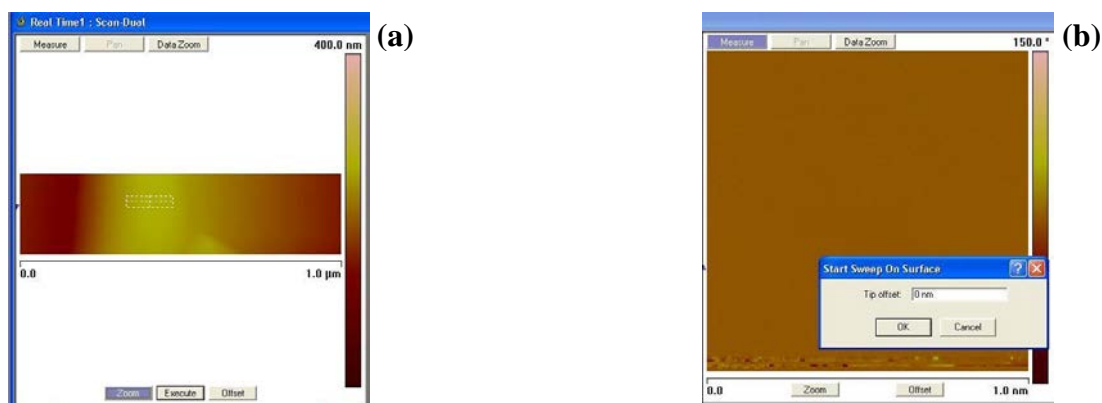


Abb. 4.6: Bildschirmabzug von der AFM-Messung: (a) Zoom-in, (b) Tip-Offset-Einstellung für DDRCs.

Diese Messungen können auch bei kontrollierter Luftfeuchtigkeit gemacht werden. Dafür kann man einen Luftfeuchtigkeitsaufbau verwenden wie in Abb. 11 gezeigt. Die Luft wird durch die Flaschen mit Si-Körnern getrocknet. In einem anderen Zweig geht die Luft durch eine Flasche mit Wasser und wird dadurch feucht. Um die Feuchtigkeit einzustellen, mischt man Luft aus den beiden Zweigen miteinander anhand eines Ventils. Den AFM-Kopf bedeckt man mit einer Kammer mit Ein- & Aus-Ventilen für die Luft.

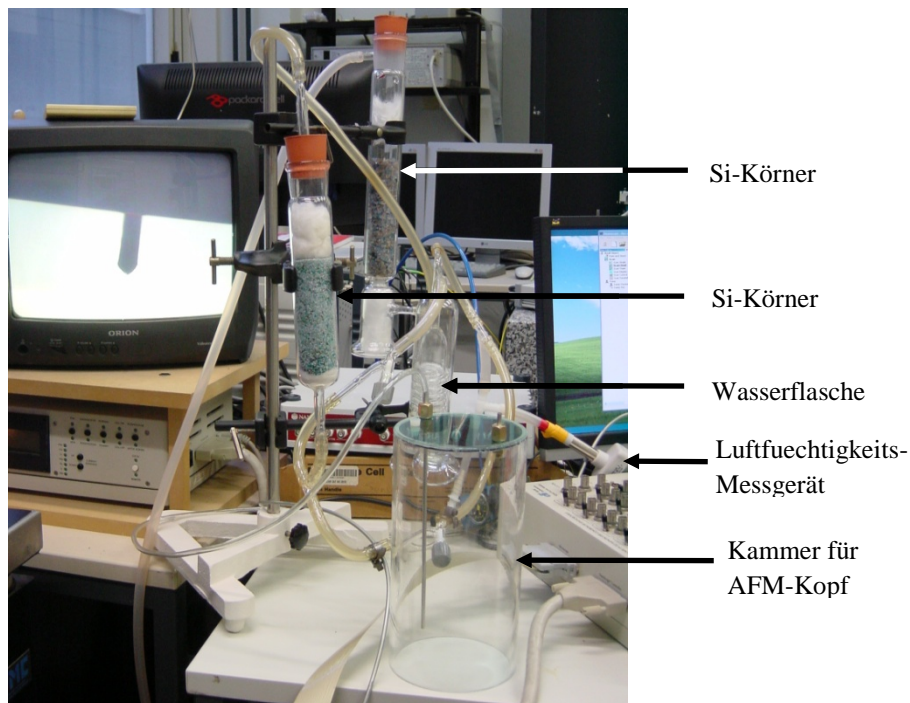


Abb. 4.7: Luftfeuchtigkeitsaufbau für die AFM-Anlage.

Mit „Lift“ wird die AFM-Sonde von der Probenoberfläche hochgezogen und so die AFM-Messung beendet.

4.3 Auswertung und Aufgaben:

Anhand der DDRC (Amplitude und Phase) kann man qualitativ sehen, welche Cantilever-Schwingungszustände die Cantilever-Probe-Wechselwirkung zeigt, woraus man die Einstellung vom *Setpoint* bestimmen kann. ADC ermöglichen eine quantitative Aussage über die interatomaren Kräfte einschließlich Adhäsion zwischen der Probe und der AFM-Spitze. In diesem Versuch werden zwei Betriebsmodi (statisch und dynamisch) des AFM verwendet.

Aufgaben:

Diese Aufgaben sind mit zwei Proben (hart und weich) durchzuführen. Die genaue Herangehensweise wird vom Betreuer vor Ort erklärt.

(1)	<p>Statisher Modus: Machen Sie ein AFM-Bild von der Probe im Contact Mode.</p> <p>Ermitteln Sie über die Bildverarbeitungssoftware (wird vom Betreuer erklärt bzw. bereitgestellt) das Höhenprofil der Probe.</p>
(2)	<p>Schalten Sie AFM in Force Mode um und machen Sie ADC.</p> <p>Bestimmen Sie die <i>Sensitivity</i> (im Falle Si) wie im Skript bereits erklärt und rechnen Sie die ADC in Kraft-Abstands-Kurven um. Bestimmen Sie dafür einen Richtwert für die</p>

	<p>Federkonstante über die Formel für einen rechteckigen Cantilever.</p> <p>Plotten Sie die ADC bzw. Kraft-Abstands-Kurven mit einem Computerprogramm z.B. Origin, Matlab, Excel etc.</p>
(3)	<p>Dynamischer Modus: Tunen Sie zuerst den Cantilever, um die Resonanzfrequenz des Cantilevers zu bestimmen. Machen Sie ein AFM-Bild von der Probe im Intermittent-Contact Mode (Tapping).</p> <p>Ermitteln Sie über die Bildverarbeitungssoftware das Höhenprofil der Probe.</p>
(4)	<p>Schalten Sie AFM in Sweep Mode um und nehmen Sie DDRC für verschiedene Abstände z.B: $D = 100 \text{ nm}, 50 \text{ nm}, \dots 5 \text{ nm}$ auf.</p> <p>Plotten Sie diese Resonanzkurven mit einem Computerprogramm z.B. Origin, Matlab, Excel etc. Was für Cantilever-Schwingungszustände hat man gemessen (schwache oder starke Amplitude)?</p>

Auswertung und Diskussion:

Diskutieren Sie die Kraft-Abstands-Kurven von beiden Proben (Si und PMMA) miteinander. Welche Unterschiede sind hier zu merken? Vergleichen Sie die experimentell bestimmte Kraft mit dem theoretischen Wert über die Formel 4 (i) im Skript für die folgenden Werte vom Radius der AFM-Spitze R , Hamaker-Konstante H und Abstand zwischen der Cantilever-Spitze und der Probe d :

$$R = 20 \text{ nm}, \quad H(\text{Si}) = 6.4 \times 10^{-20} \text{ J}, \quad H(\text{PMMA}) = 6 \times 10^{-20} \text{ J}, \quad d = 5, 1, 0.5, 0.1, 0.01 \text{ nm}$$

Kann man über die Kraft-Abstands-Kurven eine Aussage über die Adhäsionskraft machen?

Diskutieren Sie die DDRC von beiden Proben.

5 Literatur

- [1] Binnig, Rohrer, Gerber, and Weibel, 1982, „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy“, *Phys. Rev. Lett.* 49, 57
- [2] Binnig, Quate, and Gerber, 1986, „Atomic force microscope“ *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986).
- [3] Lydie Delineau, 2001, Dissertation Universität Freiburg , „Dynamik der Spitze-Probe Wechselwirkung bei der Rasterkraftmikroskopie an Elastomeren“.
- [4] Martin, Williams, and Wickramasinghe, 1987, “Atomic force microscope—force mapping and profiling on a sub 100-Å scale,” *J. Appl. Phys.* 61, 4723–4729.
- [5] Giessibl, 2003, “Advances in atomic force microscopy”, *Rev. Mod. Phys.* 75, 949
- [6] Albrecht, Grutter, Horne, and Rugar, 1991, “Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity,” *J. Appl. Phys.* 69, 668–673.
- [7] Zhong, Innis, Kjoller, and Elings, 1993, “Fractured polymer silica fiber surface studied by tapping mode atomic-force microscopy,” *Surf. Sci.* 290, L688–L692.