

UNIVERSITÄT REGENSBURG

F-PRAKTIKUM

Rasterkraftmikroskopie



Korbinian Baumgartner und Jonas Schambeck

17. Dezember 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Vorbereitung	4
2.1	Theoretische Grundlagen zum AFM	4
2.1.1	Kräfte zwischen Atomen	4
2.1.2	Der Cantilever	5
2.2	Betriebsmodi	6
2.2.1	Statischer Modus:	6
2.2.2	Dynamischer Modus:	7
2.3	Aufbau des Rasterkraftmikroskops	7
2.3.1	Rastermechanismus	8
2.3.2	Detektionseinheit	9
3	Versuchsdurchführung	10
3.1	Charakterisierung des Cantilevers	10
3.2	Überprüfung der Geräteparameter	11
3.3	Spektroskopie	11
3.4	Spur-Abstand einer CD	13
4	Fazit	15

1 Einleitung

Die Familie der Rastersondenmikroskope wurde im Jahre 1982 mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (scanning tunneling microscope, STM) "gegründet". Das STM erlaubte erstmals die Abbildung von Oberflächen im Ortsraum mit atomarer Auflösung. Der Abbildungsprozess im STM beruht auf dem Tunnelstrom zwischen einer scharfen Metallspitze und der Probenoberfläche. Dieser Strom zeigt eine exponentielle Abstandsabhängigkeit. Wenn man die Spitze mit ausreichender Präzision (im Angstroem-Bereich) über der Probe positionieren kann und dabei den Tunnelstrom misst, kann man durch Abrastern von Linien konstanten Tunnelstroms ein Bild der Probenoberfläche gewinnen. Das STM hat zwar eine hohe räumliche Auflösung, ist aber auf leitende Proben beschränkt.

Das Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope AFM, oder scanning force microscope SFM), das 1986 erstmals vorgestellt wurde, umgeht diese Einschränkung, indem statt des Tunnelstroms die Kräfte zwischen Spitze und Probe gemessen werden. Die Spitze wird an einer Balkenfeder ("Cantilever") angebracht, und auf die Spitze wirkende Kräfte führen im einfachsten Fall zu einer Verbiegung der Feder. Diese Verbiegung lässt sich mit verschiedenen Verfahren messen und als Regelsignal nutzen. Rastert man die Probe in der x-y-Ebene und regelt man z auf konstante Verbiegung der Feder, so erhält man eine Karte konstanter Kraft, die als Oberflächentopographie interpretiert werden kann. Die Einsatzbereiche der Kraftmikroskopie sind vielfältig und reichen von Abbildung und Manipulation atomarer Strukturen über Charakterisierung von Kristallwachstum zur Untersuchung von biologischen Systemen und Qualitätssicherung und Fehleranalyse bei Festplatten.

[<http://www.physik.uni-regensburg.de/studium/praktika/f/fpAFM2010.pdf>]

2 Vorbereitung

2.1 Theoretische Grundlagen zum AFM

Beim Rasterkraftmikroskop sind die Kräfte, die die Probe, auf atomarer Ebene auf einen Messkopf wirken, entscheidend.

2.1.1 Kräfte zwischen Atomen

Van-der-Waals Kräfte

Die Ladungsverteilung in Atomen ist nicht konstant, sondern unterliegt ständiger Fluktuation. Der Schwerpunkt der negativen Ladungen kann hierbei vom dem der positiven Ladungen abweichen. Ist dies der Fall, so entsteht ein Dipol. Befindet sich nun ein zweites Teilchen in der Nähe dieses Atoms, so wird auch in diesem ein Dipol induziert. Zeigt die positive Seite des ersten Atoms zu Atom 2, so werden die Elektronen des zweiten Atoms angezogen. Ist es die negative Seite, so werden die Elektronen abgestoßen.

Als Folge dessen synchronisieren sich die Ladungsänderungen der beiden Atome. Eine schwache positive Anziehung ist die Folge. Diese ist proportional zu $\frac{-1}{r^6}$.

Pauli-Abstoßung

Nähern sich die Atome weiter an, so kommt es zu einem Überlappen der Elektronenorbitale. Das Pauli-Verbot verhindert hierbei, dass zwei Elektronen den gleichen Zustand besetzen. Einige Elektronen werden folglich in einen energetisch höheren Zustand gezwungen.

So führt eine Orbitalüberlagerung zu einer repulsiven Wechselwirkung. Die Kraft ist proportional zu $\frac{1}{r^{12}}$.

Lennard-Jones Potential

Bei sehr kleinen Abständen dominiert die Pauli-Abstoßung, bei größeren die van-der-Waals Kräfte. Die Summe aus beiden Potentialen wird Lennard-Jones Potential genannt.

$$\phi(r) \propto \frac{A}{r^6} - \frac{B}{r^{12}}$$

Dabei bezeichnet ϕ das Potential und somit die Bindungsenergie, r den Abstand. A , B sind Konstanten die stoffspezifisch sind.

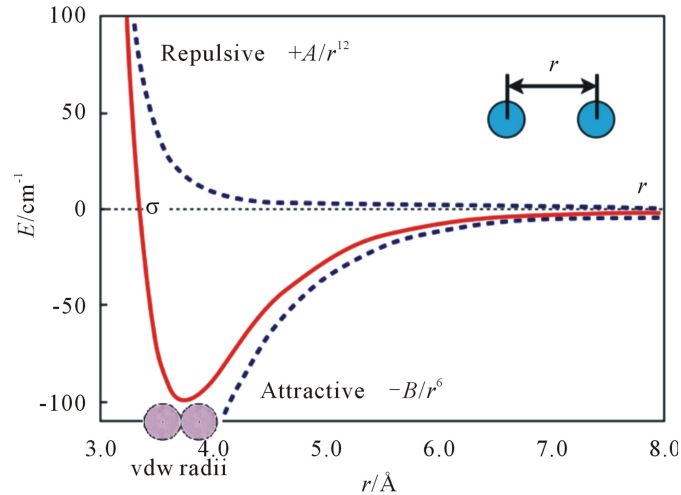


Abbildung 2.1: Das Lennard-Jones Potential als Summe der vdW-Wechselwirkung und der Pauli-Abstoßung [https://file.scirp.org/Html/2-8301839/5ea73474-0e91-41d4-a386-71cdc9f14e20.jpg]

Neben diesen Kräften können im Allgemeinen auch noch chemische Bindungskräfte, Kontaktkräfte, magnetische und elektrische Wechselwirkungen eine Rolle besitzen. Bei unserem Aufbau haben sie jedoch nur geringe Bedeutung.

2.1.2 Der Cantilever

Der Cantilever ist ein schwingungsfähiger Balken, der eine pyramidale Spitze mit einer Dicke von nur wenigen Nanometern besitzt. Er wird meist aus Si_3N_4 hergestellt und an dessen Ende wird, durch Ätzung, eine abstehende sehr sehr dünne Spitze geformt. Seine Resonanzfrequenz befindet sich etwa im kHz bis MHz Bereich. Mit ihm lassen sich nun die bereits besprochenen Abstoßungs- bzw. Anziehungskräfte messen. Der Cantilever, verhält sich durch seine periodische Bewegung in guter Näherung wie ein getriebener, gedämpfter harmonischer Oszillator. Die Formel dazu sieht folgendermaßen aus:

$$m\ddot{x} + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{x} + kx = F_0 \cos(\omega t)$$

Wir verwenden hier m als die punktförmig genäherte Masse des Cantilevers, ω_0 ist dessen Eigenfrequenz mit seiner Güte Q und k beschreibt eine Federkonstante die für die rücktreibende Kraft, also die Oszillation, verantwortlich ist. Auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt F_0 die treibende Kraft, die die Probe und die Vorrichtung auf den Cantilever wirken. Wir benutzen den Ansatz:

$$x(t) = A \cdot e^{i\omega t}$$

und bekommen schließlich durch Einsetzen folgende Gleichung.

$$\left(-\omega^2 + \omega_0^2 - i\frac{\omega_0}{Q} \cdot \omega\right) \cdot A = \frac{F_0}{m}$$

Löst man diese Gleichung anschließend nach der Amplitude A auf, erhält man folgendes Ergebnis:

$$A = \frac{F_0}{m\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega\omega_0}{Q}\right)^2}}$$

Die Auswirkungen auf seine Resonanzkurve bei attraktiver und repulsiver Wechselwirkung lassen sich der Abbildung 2.2 entnehmen.

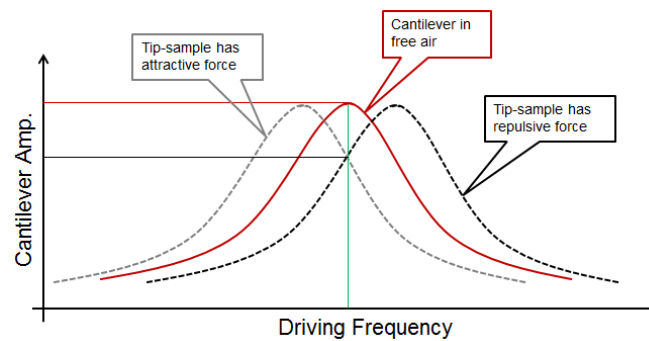


Abbildung 2.2: Resonanzkurve des Cantilevers [<https://vetsuisse.com/vet-iml/lernmodule/htmls/slide.html?radiosurfvet—radgeneral—sonography—sonobasics—2>]

[<https://vetsuisse.com/vet-iml/lernmodule/htmls/slide.html?radiosurfvet—radgeneral—sonography—so>]

2.2 Betriebsmodi

Es gibt zwei Methoden um die Kräfte der Probe auf den Cantilever wirken zu lassen. Es gibt den statischen Modus und den dynamischen Modus. Beim statischen Modus wird der Cantilever nicht in Schwingung versetzt und in Ruhe gehalten. Der dynamische Modus arbeitet hingegen mit einem schwingenden Cantilever. Der statische Modus ist leichter umzusetzen und war deshalb der Beginn der Rasterkraftmikroskopie, heutzutage verwendet man eher die dynamischen Modi, welche keinen physischen Kontakt mit der Probe benötigen.

2.2.1 Statischer Modus:

Bei dem statischen Betriebsmodus bringt man die Messspitze des Cantilevers in direkten Kontakt mit der Probe. Der Cantilever verbiegt sich nun entsprechend der attraktiv und repulsiv wirkenden Kräfte. Dabei regelt der Rastermechanismus die Höhe zu permanentem Kontakt mit der Probe nach. Man kann allerdings auch die Höhe des Cantilevers über der Probe konstant halten und die Wechselwirkung mit der Probe aufzeichnen. Der statische Modus hat jedoch Nachteile. Der Cantilever und die Probe werden dabei beansprucht, oder sogar zerstört. Auch das Nachregeln der Höhe über die Rastereinheit, kann bei großen Bergen und Tälern die Spitze direkt in die Probe fahren. Lässt man den Cantilever

auf konstanter Höhe, können die Wechselwirkungen zur Probe zu gering sein, um sie messen zu können.

Weil sich bei diesem Modus die Bauteile und die Probe sehr stark abnutzen können, entwickelte man eine Alternative, den dynamischen Modus.

2.2.2 Dynamischer Modus:

Amplitudenmoduliertes Rasterkraftmikroskop Hier versetzt man den Cantilever, nach dem Prinzip des harmonischen Oszillators, in eine Schwingung nahe seiner Eigenfrequenz, sodass abstoßende Kräfte die Resonanzfrequenz erhöhen und anziehende Kräfte die Resonanzfrequenz verringern. Würde man den Cantilever bei seiner Eigenfrequenz anregen, würde sowohl attraktive als auch repulsive Kraftwechselwirkung zu einer Absenkung von Amplitude führen, somit wäre eine Zuordnung über attraktive oder repulsive Krafteinwirkung nicht eindeutig. Dies wird in der Graphik 2.2 veranschaulicht. Mit der Anregung nahe der Eigenfrequenz, sorgt diese Frequenzänderung nun auch für eine Amplitudenänderung. Der Cantilever wird über seine z-Koordinate wieder auf seine ursprüngliche Amplitude gebracht, die Amplitudenänderung gibt aber die Kräfte, welche die Probe auf den Cantilever wirkt, eindeutig wieder.

In unserem Versuch wird die Methode der Amplitudenänderung verwendet. Die anziehenden und abstoßenden Kräfte deformieren den Cantilever so stark, dass die Amplitude um bis zu 30% verringert wird. (<http://www.physik.uni-regensburg.de/studium/praktika/f/fpAFM2010.pdf> 05.11.2019)

Frequenzmoduliertes Rasterkraftmikroskop Versetzt man den Cantilever in die Nähe seiner Eigenresonanz, kann man beobachten, dass er neben einer Frequenzänderung auch eine Phasenverschiebung seiner harmonischen Schwingung erfährt. Bei dem frequenzmodulierten Modus wird nun die Frequenzänderung vermieden, also konstant nahe seiner Eigenfrequenz gehalten. Die Phasenverschiebung beinhaltet alle notwendigen Informationen für die Nachregelung in z-Richtung und die Auswertung der Probenbeschaffenheit. Diese Methode machte die Auflösung der Rasterkraftmikroskopie noch um einiges besser, jedoch nicht effizienter. Ohne Kontakt mit der Probe, kann man mit diesen Modi also auf atomarer Ebene die Beschaffenheit, auch von allen nicht ferromagnetischen Stoffen, messen.

2.3 Aufbau des Rasterkraftmikroskops

Das verwendete Mikroskop besteht aus einem Cantilever mit Messspitze, einem Positioniersystem für die z-Richtung, einem Positioniersystem für x- bzw. y-Richtung und einer Detektionseinheit, welche die Amplitudenänderung des Cantilevers misst. Die Spitze des Cantilevers wird über verschiedene Bauelemente sehr nahe an die Probe gebracht um deren Wechselwirkung zu spüren. Gleichzeitig versetzt man den Cantilever nahe seiner Resonanzfrequenz und beobachtet über die Detektionseinheit, wie stark diese Schwingung durch die Probe eingeschränkt wird.

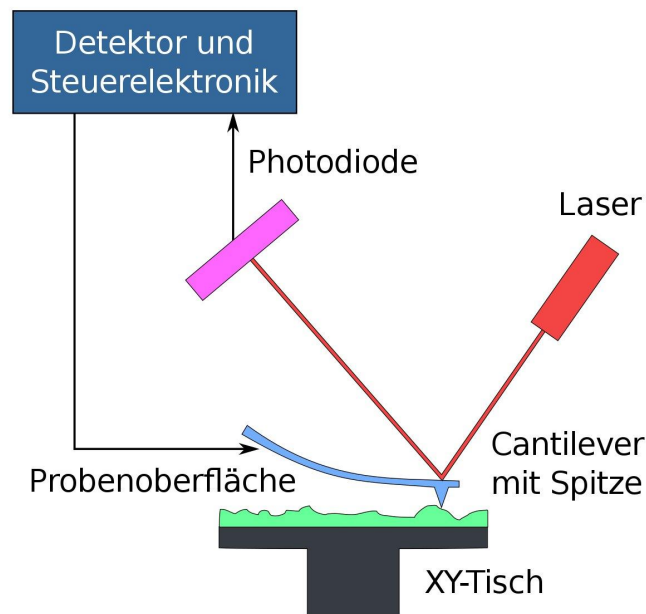


Abbildung 2.3: Aufbau eines AFM [<https://de.wikipedia.org/wiki/Rasterkraftmikroskop>]

2.3.1 Rastermechanismus

Am Anfang fährt man die Probe mittels eines Schrittmotors mechanisch bis auf wenige Mikrometer auf die Probe in z-Richtung heran. Anschließend nutzt man den piezoelektrischen Effekt um eine feinere Ansteuerung zu ermöglichen. Zumeist verwendet man piezoelektrische Röhren aus Blei-Zirkonat-Titanat, denn dieses Material kann sich mithilfe einer angelegten Spannung stark dehnen und zusammenziehen. Die Spannung am piezoelektrischen Röhren wird über die Rückkopplung mit dem Cantilever gesteuert. Um den piezoelektrischen Effekt und sein Inverses korrekt verstehen zu können, muss man auf atomare Ebene dieser Moleküle die Ladungsverschieben betrachten. Bei diesem Effekt geht es konkret darum, dass man bei äußerlicher Krafteinwirkung auf bestimmte Kristallstrukturen, eine Spannung innerhalb dieser Kristalle messen kann. Die Ursache hierfür ist, dass durch die mechanische Krafteinwirkung die Ladungsverteilung innerhalb von Kristall-Elementarzellen verschoben wird. Dadurch ergibt sich ein Dipol, welcher eine elektrische Kraft resultiert. Für besseres Verständnis ist dies in Abbildung 2.4 zu sehen.

Kehrt man dieses Prinzip nun um (inverser piezoelektrischer Effekt), also legt man Spannung an solch einer Kristallstruktur an, lassen sich nun mechanische Verformungen, mit diesen Kristallen, über elektrische Kräfte erzeugen. Man nutzt diesen Effekt bei der Rastereinheit, da sich so sehr exakte und minimale Änderungen in x-, y- und z-Richtung erzeugen lassen. Typische Rasterbereiche sind $10 - 100 \mu\text{m}$ in x- und y-Richtung und $2 - 5 \mu\text{m}$ in z-Richtung. Das hier verwendete Mikroskop basiert auf diesem elektromechanischen Prinzip, also der Deformierung der piezoelektrischen Materialien zur feineren

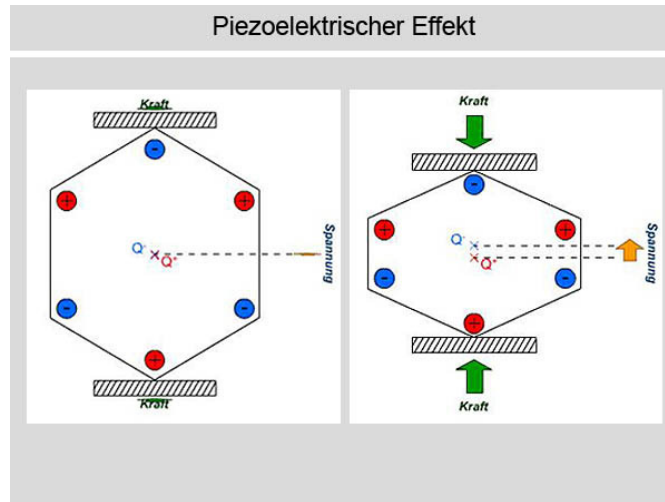


Abbildung 2.4: Piezoelektrischer Effekt [https://vetsuisse.com/vet-iml/lernmodule/htmls/slide.html?radiosurfvet—radgeneral—sonography—sonobasics—2]

Bewegung des Cantilevers. Alternativ lässt sich auch die Probe bewegen.

2.3.2 Detektionseinheit

Das in diesem Versuch verwendete EasyScan DFM Rasterkraftmikroskop nutzt zur Auslesung der Amplitudenänderung ein optisches Verfahren. Man verwendet einen Laser, der auf die Rückseite des Cantilevers ausgerichtet ist, wo sich eine polierte Stelle befindet, welche das Licht des Lasers spiegelt. Bei der Deformation des Cantilevers ändert sich somit die Position des gespiegelten Lichtbündels. Mithilfe einer Photodiode lassen sich diese minimalen Änderungen sehr gut messen und in Größenordnungen von einzelnen Angström umrechnen. Diese Methode eignet sich hervorragend, denn das Laserlicht wird lediglich durch Erschütterungen gestört. Deshalb baut man diesen Versuch auf einem massiven Steintisch auf und versucht Erschütterungen bei der Messung zu vermeiden.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Charakterisierung des Cantilevers

Zur Mikroskopierung einiger Proben wird in diesem Versuch der dynamische Modus des Mikroskops verwendet. Dies erfordert Kenntnis über das dynamische Verhalten des Cantilevers. Daher soll die Resonanzkurve aufgezeichnet und daraus die Güte der Messspitze bestimmt werden.

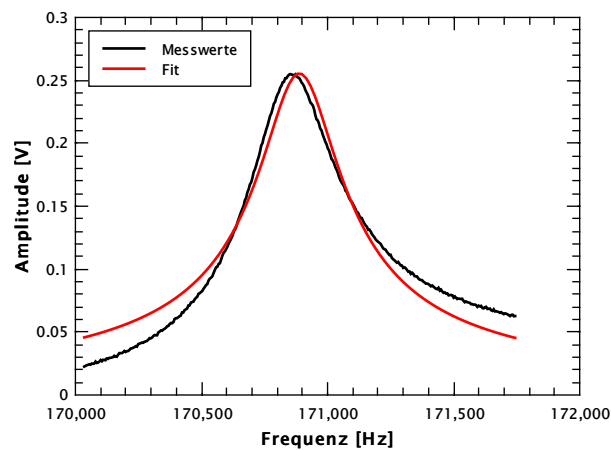


Abbildung 3.1: Resonanzkurve des Cantilevers gefittet mit Gleichung des getriebenen, gedämpften Oszillators

In Abbildung 3.1 ist die aufgenommene Resonanzkurve zu sehen, gefittet mit der Formel

$$A(\omega) = \frac{F_0}{m \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega \omega_0}{Q}\right)^2}}$$

des getriebenen, gedämpften Oszillators, siehe Kapitel 2.1.2 für die Herleitung. Aus dem Graphen lassen sich einige Werte bestimmen, die im weiteren Verlauf des Versuches nützlich sein werden.

$$Q = 551,8 \quad \frac{F_0}{m} = 13.5 \text{ MN/kg} \quad \omega_0 = 170.9 \text{ kHz}$$

Q bezeichnet hierbei den Gütefaktor des Cantilevers und ω_0 die Resonanzfrequenz.

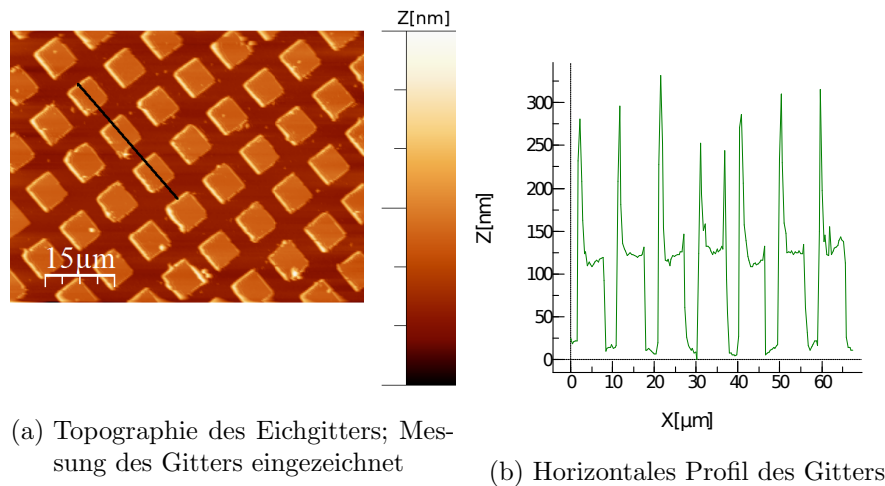


Abbildung 3.2: Oberflächenstruktur des Eichgitters

Anders als theoretisch errechnet, ist die gemessene Kurve nicht ganz symmetrisch. Dies ist auf die Annäherung des Messkopfes als Massepunkt zurückzuführen.

3.2 Überprüfung der Geräteparameter

Um Entfernungen auf Proben messen zu können, müssen die an den Piezo angelegten Spannungen zuverlässig in x , y und z Auslenkungen umgerechnet werden können. Um diese Kalibrierung zu überprüfen, wird ein Eichgitter mit einer Gitterperiode von $10 \mu\text{m}$ verwendet. In Abbildung 3.2a ist eine Teilaufnahme des Gitters zu sehen. Der Abstand zweier Quadrate beträgt laut Messung $10.7 \mu\text{m}$. Dies ist ein gutes Ergebnis, weshalb die Default-Werte im weiteren Verlauf des Versuch verwendet werden.

3.3 Spektroskopie

Nun soll die Amplitude der oszillierenden Messspitze bestimmt werden. Hierzu wird der Scankopf über einer homogenen Oberfläche positioniert und die Änderung der Schwingungsamplitude bei Annäherung an die Probe aufgezeichnet. In den Abbildungen 3.3 und 3.4 sind diese Messungen, erst bei Annäherung an die Probe, dann bei Entfernung von der Probe, zu sehen. Die Amplitude ist bei großen Entfernungen nahezu konstant. Bei Kontakt zwischen Spitze und Probe befindet sich der untere Umkehrpunkt der Oszillation an der Probenoberfläche. Somit sinkt die Amplitude um die Änderung der z -Position. Dieser lineare Zusammenhang zwischen Höhe des Cantilevers und der Amplitude soll nun zur Bestimmung der Amplitude benutzt werden.

Aus den linearen Fits kann die Proportionalitätskonstante für beide Messungen bestimmt

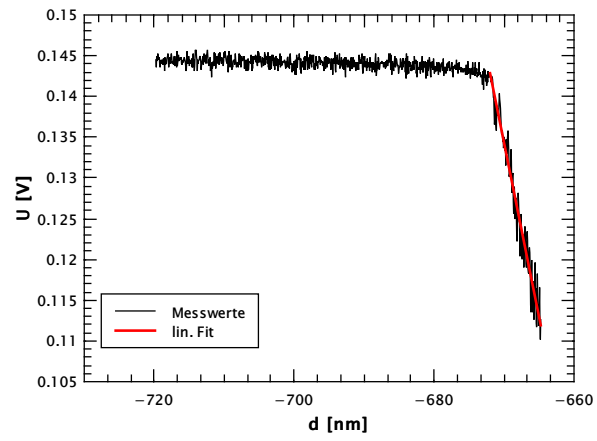


Abbildung 3.3: Vorwärts-Spektroskopie

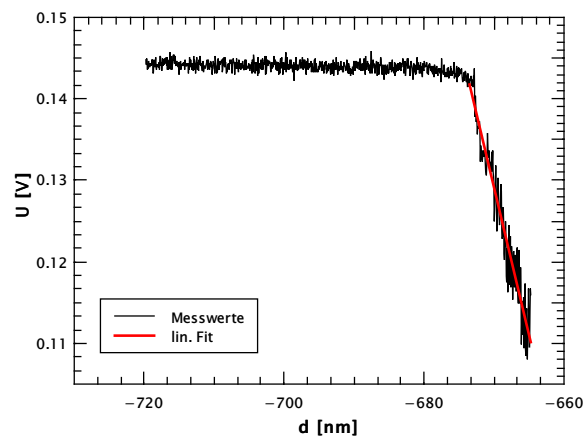


Abbildung 3.4: Rückwärts-Spektroskopie

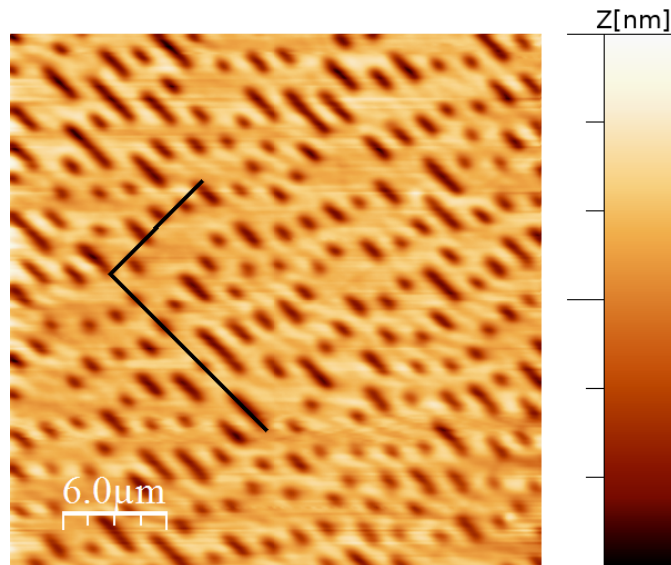


Abbildung 3.5: Topographie der Datenseite einer CD; Messung eingezeichnet Pitlänge wird durch die lange Linie, Spurabstand durch die im 90° dazu stehende kürzere Linie gemessen

werden.

$$K_{\text{for}} = 4.27 \times 10^6 \text{ As/N}$$

$$K_{\text{rück}} = 5.61 \times 10^6 \text{ As/N}$$

Mithilfe der Formel $A = \frac{U}{K}$ und der Spannung vor Annäherung an die Probe von $U \approx 144 \text{ mV}$ kann die Amplitude zu

$$A = \frac{U}{K} \approx \frac{140 \text{ mV}}{4.936 \times 10^6 \text{ As/N}} = 29.2 \text{ nm}$$

bestimmt werden.

3.4 Spur-Abstand einer CD

Zuletzt wird mithilfe des Mikroskops die Kapazität einer CD bestimmt. Hierzu soll die Spurbreite und der Bitabstand bestimmt werden, um die Fläche eines Datenpunktes zu errechnen. Kennt man die Spurlänge über die komplette CD, kann so auf die Kapazität geschlossen werden.

Aus Abbildung 3.5 kann der Spurabstand zu $1.29 \mu\text{m}$ und die Pitlänge zu $1.42 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Die tatsächliche Pitlänge beläuft sich auf die Hälfte der gemessenen, also $0.71 \mu\text{m}$ (Übergangsbereich). Dies entspricht nun der Länge eines Bits auf der CD. Weiter gilt es zu beachten, dass auf einer CD 17 Bits zur Speicherung eines Bytes verwendet werden, statt den herkömmlichen 8 auf Festplatten. Innen- und Außenradius sollen

als $r_i = 2.2 \text{ cm}$ und $r_a = 5.9 \text{ cm}$ angenommen werden. Zur Berechnung der Kapazität wird eine spiralförmige Spur von Bits auf der CD angenommen. Verwendet werden die gemessenen Größen Spurb Abstand s und Bitlänge l .

$$\vec{r}_n = (r_i + s n) \begin{pmatrix} \sin(2\pi n) \\ \cos(2\pi n) \end{pmatrix}$$

Für die Gesamtlänge ergibt sich somit

$$L = \frac{2d}{d} \int_0^N dn |\dot{\vec{r}}| = \int_0^N dn s \sqrt{1 + 4\pi^2 \left(\frac{r_i}{s} + n\right)^2}$$

N steht hierbei für die Gesamtanzahl der Spuren

$$N = \frac{r_a - r_i}{s} = 28682$$

Hiermit errechnet sich die gesamte Länge der Spirale zu 7299 m. Für die Kapazität ergibt sich somit

$$\text{Kapazität} = \frac{L}{17 \cdot l \cdot 1024^2} = 577 \text{ MB}$$

Die Abweichung von 11% kommt wohl durch das unscharfe Messbild, aus dem die tatsächliche Pitlänge und Spurb Abstand nur schwer bestimmt werden konnten, sowie einer tatsächlich niedrigeren Kapazität der CD zustande.

4 Fazit

Bei diesem Versuch konnte wertvolles Wissen über das Rasterkraftmikroskop erlangt werden. Mit teils bekannter und teils unbekannter Theorie konnte nun das Prinzip einer bildlichen Darstellung in fast atomarer Auflösung verstanden werden. Es wurden verschiedene Topographien von einer Kalibrierungsprobe aufgenommen, um damit zu testen, ob das Mikroskop richtig kalibriert war. Schön zu sehen war, wie sich die Abbildung durch die Vorwärts-, bzw. Rückwärtsbewegung ändert. Auch wurde eine Resonanzkurve des Cantilevers aufgenommen, um die Resonanzfrequenz zu erhalten. Unsere Messwerte stimmten sehr exakt mit denen des Herstellers überein, minimale Fehler sind mit diesem Aufbau, wegen Luftverwirbelungen und Erschütterungen, unvermeidbar. Danach wurde die Topographie einer CD ausgelesen, um deren Kapazität berechnen zu können. Das berechnete Ergebnis stimmt, in großer Näherung, mit der tatsächlichen Kapazität von handelsüblichen CD-Roms überein.

Literaturverzeichnis

- [1] <http://file.scirp.org/Html/2-8301839/5ea73474-0e91-41d4-a386-71cdc9f14e20.jpg> 20.09.2019
- [2] <https://de.wikipedia.org/wiki/Van-der-Waals-Kr%C3%A4fte>, 20.09.2019
- [3] <http://www.physik.uni-regensburg.de/studium/praktika/f/fpAFM2010.pdf> 05.11.2019
- [4] <https://de.wikipedia.org/wiki/Rasterkraftmikroskop> 05.11.2019
- [5] <https://bit.ly/37WWpuZ> 05.11.2019
- [6] <https://de.wikipedia.org/wiki/Piezoelektrizit%C3%A4t> 2.12.2019
- [7] <https://vetsuisse.com/vet-impl/lernmodule/htmls/slide.html?radiosurfvet|radgeneral|sonography|sonobasics|2> 2.12.2019
- [8] <http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/afm/fast-scan/bruker-help/Content/TappingMode%20AFM/TappingMode%20AFM.htm> 2.12.2019