

Materialwissenschaftliches Praktikum

Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie

Versuch Nr. MP08/09

09/2023

Rasterkraftmikroskopie

1 Einführung

1.1 Geschichtlicher Hintergrund

Mikroskope haben in der Materialwissenschaft schon immer eine wichtige Rolle gespielt. Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel entwickelten 1982 das erste Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) bei IBM in Zürich. 1986 erhielten Binnig und Rohrer für diese Erfindung den Physik-Nobelpreis. Nach einer Zusammenarbeit von IBM und der Stanford University wurde 1986 das erste Atomic Force Microscope von Binnig, Quate und Gerber vorgestellt.

Das AFM ist eine oberflächensensitive Technik zur Abbildung der Struktur und Morphologie der Oberfläche einer Probe. Es hat gegenüber herkömmlichen Mikroskopen entscheidende Vorteile bei der Erforschung materialwissenschaftlicher, physikalischer und biologischer Fragestellungen. Neben einer molekularen Auflösung können die Proben auch unter nahezu nativen Bedingungen in Flüssigkeit angeschaut werden.

Es können z.B. Nukleinsäuren und deren Interaktionen mit Proteinen, Kristallstrukturen von Proteinen, Zellmembrane, Membranproteine und lebende(!) Zellen mit dem AFM untersucht werden. Außerdem können einzelne Moleküle gezielt manipuliert und die Stärke inter- und intramolekularer Kräfte gemessen werden (bis in den pico-Newton-Bereich hinein).

1.2 Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy, SPM)

Das AFM gehört zur großen Familie der Rastersondenmikroskopie. Bei diesem besonderen mikroskopischen Verfahren werden die Oberflächen der zu untersuchenden Proben mit einer spitzen Nadel abgerastert und die Wechselwirkungen zwischen der Nadel und der Probenoberfläche aufgezeichnet.

Bei den Rastersondenverfahren gibt es eine Vielzahl von Mikroskop-Typen. Sie basieren jedoch alle auf dem gleichen Prinzip der Rastersondenmikroskopie und unterscheiden sich nur in der Art der detektierten Kraftwirkungen zwischen der Probenoberfläche und der Rasterspitze.

Man unterscheidet in erster Linie zwei Typen von Rastersondenmikroskopen:

- Rastertunnelmikroskope - Scanning Tunneling Microscopy (STM)
- Rasterkraftmikroskope - Atomic Force Microscopy (AFM, auch SFM), das wiederum je nach Betriebsarten unterschieden wird:
 - o Contact Mode AFM
 - o Non-Contact Mode AFM
 - o Tapping Mode AFM

Weitere Typen sind:

- Lateral Force Microscopy – LFM
- Force Modulation Microscopy
- Magnetic Force Microscopy – MFM
- Electric Force Microscopy – EFM
- Surface Potential Microscopy
- Phase Imaging
- Force Volume
- Electrochemical STM & AFM – ECM
- Scanning Capacitance Microscopy – SCM
- Scanning Thermal Microscopy – SThM
- Near-Field Scanning Optical Microscopy – NSOM oder SNOM
- Photon Scanning Tunneling Microscopy – PSTM
- Ballistic Electron Emission Microscopy – BEEM

2 Das AFM Prinzip

2.1 Grundlagen

Das AFM funktioniert wie ein Plattenspieler. Hier wird eine an einem Cantilever (ein einige Mikrometer breiter und einige zehn Mikrometer langer Balken) aufgebrachte Spitze über eine (mehr oder weniger unebene) Oberfläche gefahren. Auf dem Cantilever ist ein Laserstrahl fokussiert, der je nach Verbiegung des Cantilevers in unterschiedlichen Winkeln abgelenkt und auf einen Photodetektor reflektiert wird (Abb. 1). Die Verbiegung des Cantilevers und damit die Ablenkung des Lasers ist u.a. vom Höhenprofil der Probenoberfläche abhängig. Beim Abrastern der Oberfläche wird jedem Punkt in der xy-Ebene je nach Stärke der Ablenkung des

Laserstrahl ein Helligkeitswert zugeordnet und so am Bildschirm ein Falschfarbenbild des Oberflächenprofils der Probe erzeugt.

Um die Spitze und die Proben nicht zu zerstören, darf die Spitze nicht zu fest auf die Oberfläche gedrückt werden. Die Bewegung des Cantilevers in der z-Richtung (Abstand zur Oberfläche) muss daher ebenfalls detektiert und über eine Feedback-Schleife reguliert werden. Die präzisen Bewegungen des Cantilevers in alle drei Raumrichtungen werden durch Piezokristalle erreicht. Piezoelektrische Keramiken haben die Eigenschaft, sich beim Anlegen eines elektrischen Spannungsgradienten auszudehnen oder zusammenzuziehen, bzw. können andererseits einen solchen Gradienten erzeugen, wenn auf sie Druck- oder Zugspannung ausgeübt wird. Bei den im AFM verwendeten Piezokristallen kann man die Auslenkung des Cantilevers in der horizontalen und vertikalen Ebene bis in den pico-Meter Bereich hinein detektieren oder steuern.

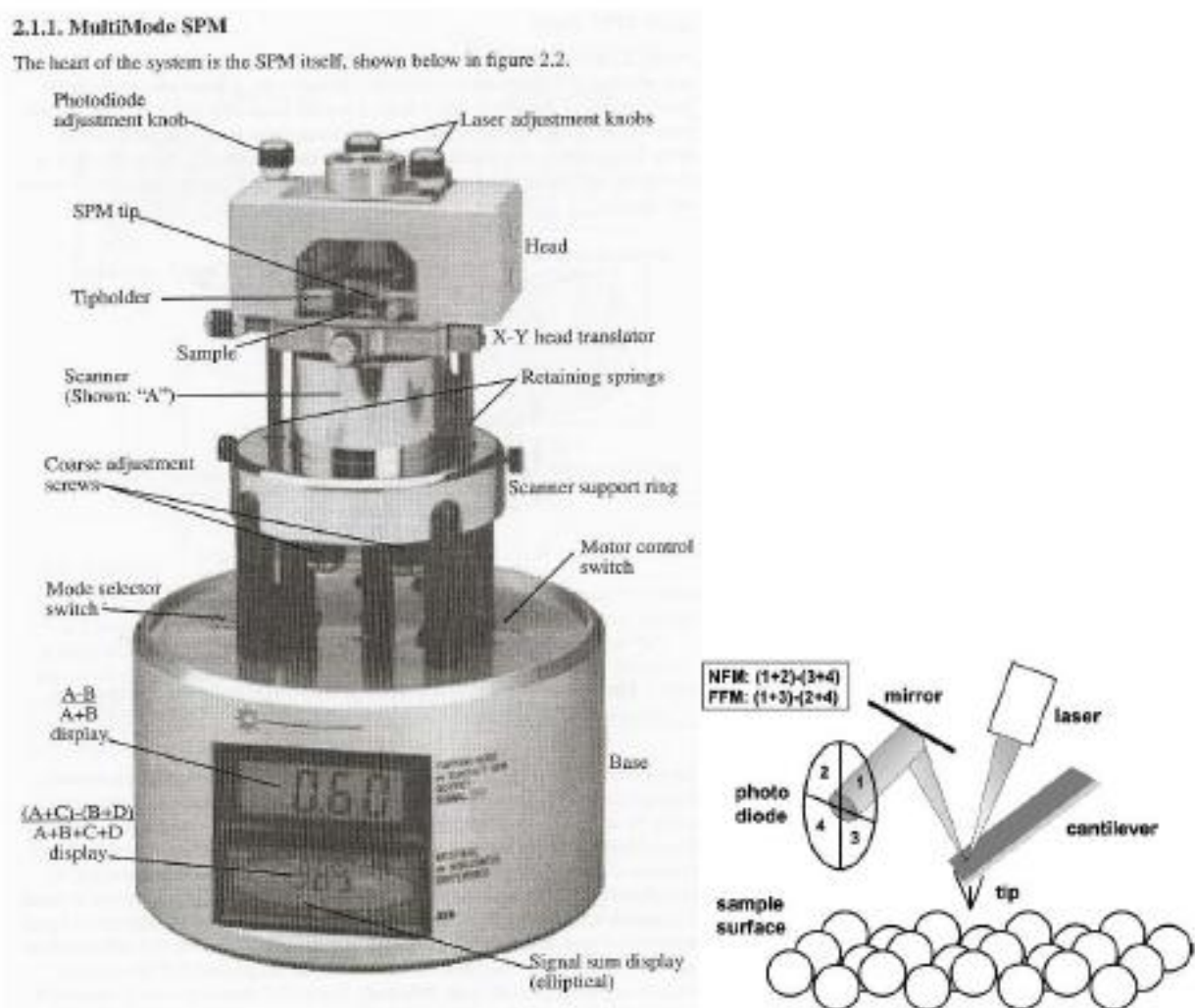


Abb. 1: Rasterkraftmikroskop mit schematischer Darstellung der Arbeitsweise

Die Verbiegung des Cantilevers ist nach dem Hooke'schen Gesetz abhängig von seiner Federkonstanten k_c und von der einwirkenden Kraft ΔF .

Gl. 2-1

2.2 AFM Betriebsarten und Imaging Modes

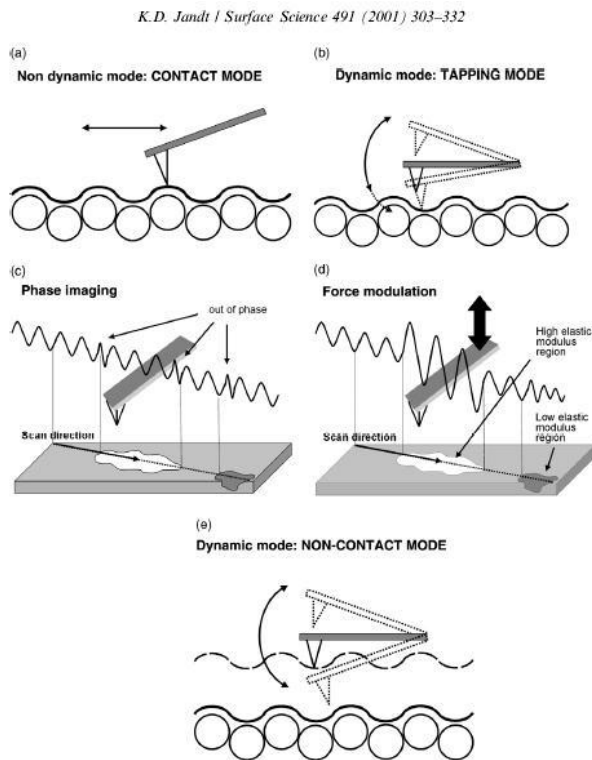


Abb. 2: AFM Betriebsarten

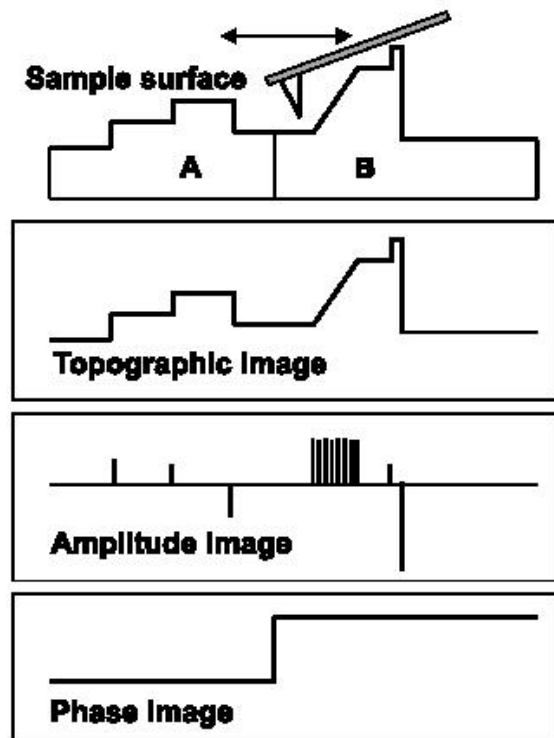


Abb. 3: AFM Image Mode

2.2.1 Kontaktmodus (Contact Mode/ Constant Force Mode)

Beim Constant Force Mode wird die Kraftwirkung zwischen der AFM-Spitze und der Oberfläche, bzw. proportional dazu die Verbiegung des Cantilevers konstant gehalten. Die Cantilever-Verbiegung dient als Input einer Feedback-Schleife, die die Scannerbewegung in z-Richtung regelt. Bei dieser Methode ist die Spitze ständig in physischem Kontakt mit der Probenoberfläche (Abb. 2a).

Contact Mode AFM kann nur bei festen, harten Proben eingesetzt werden, die nicht durch den direkten Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche beschädigt werden.

Während der Bewegung über die Oberfläche kann es zu einer Verdrehung des Cantilevers in der x-y-Ebene kommen. Die Verdrehung des Cantilevers wird durch auftretende Reibungskräfte zwischen Spitze und Oberfläche hervorgerufen und kann ebenfalls über den Photo-Detektor ausgelesen werden. Messungen dieser Art

werden Lateral Force Microscopy (LFM) oder Frictional Force Microscopy (FFM) genannt. Durch eine chemische Modifizierung der AFM-Spitze mit funktionellen Gruppen, z. B. -CH₃ (hydrophob) oder -COOH (hydrophil) können so hydrophile oder hydrophobe Oberflächenbereiche der Probe in nm-Auflösung untersucht werden. Hierbei macht man sich zunutze, dass gleichartige, chemisch funktionelle Gruppen an der Oberfläche und an der Spitze eine größere intermolekulare Wechselwirkung zeigen als chemisch unterschiedliche Gruppen. Die starken intermolekularen Wechselwirkungen führen zu einer höheren Reibungskraft und man erhält einen Kontrast über die unterschiedliche laterale chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche. Deshalb wird diese Methode auch Chemical Force Microscopy (CFM) genannt.

2.2.2 Tapping Modus (Tapping Mode / Noncontact or Intermittent Contact Mode)

Um die Zerstörung weicher Proben durch die permanente Kraftausübung zu vermeiden, verwendet man heute meist den so genannten Tapping Mode mit einem oszillierenden Cantilever. Die Oszillationsfrequenz des Cantilevers liegt in Luft zwischen 50-500 kHz und in Flüssigkeiten bei etwa 10kHz. Bei dieser Oszillation berührt die Spitze immer nur kurz die Probe (Abb. 2b). Der kurze Kontakt zur Probenoberfläche führt zu einem Energieverlust der Oszillationsbewegung und reduziert die Schwingungsamplitude der Spitze maßgeblich. Im Tapping Mode wird die Verringerung der Schwingungsamplitude benutzt, um die Oberflächentopographie der Proben zu messen (Abb. 3). Während beim konventionellen Contact Mode die Verbiegung des Cantilevers als Eingangssignal für die Regelungs-Schleife zur Abstandsregelung benutzt wird, dient beim Tapping Mode die Dämpfung der Amplitude durch die Probenoberfläche zur Abstandsbestimmung zwischen Spitze und Probenoberfläche.

Durch die relativ geringen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche ist das AFM Tapping Mode Verfahren unter anderem ideal zur Untersuchung von Biomolekülen an Festkörperoberflächen und Oberflächen von Biomaterialien geeignet.

2.2.3 Phase Imaging

Während der Aufnahme der Oberflächentopographie im Tapping Mode AFM kann simultan ein Phasenbild erstellt werden (Abb. 2c).

Die Wechselwirkung der AFM-Spitze mit der Oberfläche wird neben der Oberflächentopographie auch durch weitere Probeneigenschaften wie Härte, Elastizität und Oberflächenhaftung bestimmt. Im Tapping Mode wird die Amplitude der Cantileverschwingung als Feedback Signal zur Höhenänderung der Probenoberfläche genutzt. Änderungen in den Materialeigenschaften der Probe (Härte, Elastizität und Oberflächenhaftung) führen nun zu einer Phasenverschiebung der Cantileveroszillation relativ zu dem Signal, das der Cantilever vom Piezooszillatortreiber zur Schwingungsanregung erhält. Diese Phasenverschiebung wird simultan durch die AFM Kontrollelektronik aufgezeichnet und in ein Phasenbild transformiert (Abb. 3). Das Phasenbild stellt eine nicht-quantitative Information über die Härte und Elastizität der Probenoberfläche dar. So können zum Beispiel im AFM Phasenbild die Oberflächenstrukturen von Block Copolymeren (Polymere, die aus mehreren Mereinheiten bestehen) hinsichtlich ihrer Festigkeit unterschieden werden, obwohl sich die Oberflächenbereiche nicht im Höhenprofil unterscheiden. Das Phasenbild kann auch als Technik zur Kontrastverstärkung von nur schwach ausgeprägten Stufen oder Kanten eingesetzt werden.

2.2.4 Force Modulation Mode

Im Force Modulation Mode (FMM) wird zusätzlich zur Oszillationsfrequenz eine sinusförmige Modulation eingekoppelt, über die die Anpresskraft zur Probenoberfläche variiert wird (Abb. 2d). Die Root-Mean-Square (RMS) Amplitude der Cantileververbiegung vermittelt dann Informationen über die mechanischen Eigenschaften der Oberfläche in einer lateralen Auflösung bis zu 10 nm oder geringer. Für eine gegebene Amplitudenmodulation wird das RMS Signal der Cantileververbiegung bei einem weichen Material kleiner sein als bei einem harten Material. Das gemessene RMS Signal gibt damit für jeden Punkt der Probenoberfläche lokale Unterschiede in der Elastizität wieder (Abb. 3).

2.2.5 None-Contact Mode

Die Kraftübertragung der AFM-Spitze zur Probenoberfläche kann durch None-Contact AFM noch mehr reduziert werden. Hier wird die Spitze berührungslos in der Höhe über die Oberfläche gefahren, in der die attraktiven Wechselwirkungen, wie z.B. van der Waals Wechselwirkungen dominieren (Abb. 2e). Die Kraftwirkung wird wie bei den vorangegangenen Methoden durch eine Verschiebung der

Resonanzfrequenz, der Amplitude oder der Phasenverschiebung des Cantilevers gemessen.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der hohen Sensitivität, mit der die Kraftwechselwirkung gemessen werden kann. Zudem werden nur sehr schwache Kräfte auf die Probenoberfläche übertragen, so dass diese Methode besonders zur Abbildung sehr weicher Biomaterial und Biomolekül Grenzflächen geeignet ist.

2.3 Cantilever, Spitzengeometrie und Scanprofil

2.3.1 Arten von Probenspitzen (SPM Probes) und ihre Verwendung

- Contact Mode Probes
 - Standard Silicon Nitride Probes (Abschnitt 2.3.3)
 - Oxide-Shaped Silicon Nitride Probes
 - Oxide-Shaped Silicon Nitride Oriented Twin Tip Probes
 - Oxide-Shaped Silicon Nitride Probes
 - Contact Etched Silicon Probes

- Tapping Mode Probes
 - Tapping Mode Etched Silicon Probes (Abschnitt 2.3.2)
 - Hardened Tapping Mode Etched Silicon Probes
 - Tapping Mode Focused Ion Beam (FIB) Machined Silicon Probes

- Spitzen für andere Techniken
 - Force Modulation Etched Silicon Probes
 - Magnetic Force Etched Silicon Probes
 - Low Moment Magnetic Force Etched Silicon Probes
 - AFM Probes with Integrated Thermal Sensor for Scanning Thermal Microscopy
 - Diamond-tipped Cantilever for Nanoindentation/Scratching
 - Platinum-Iridium STM Tips
 - Tungsten STM Tips

2.3.2 Silicon Probes

Silicium Cantilever werden ausschließlich im Tapping Mode benutzt (2.2.2). Sie bestehen aus einem Silicium-Einkristall und werden durch anisotropes

nasschemisches Ätzen und Plasma Trockenätzverfahren hergestellt. Auf jedem Substrat ist nur ein Cantilever mit nur einer Spitze integriert (Abb. 4).

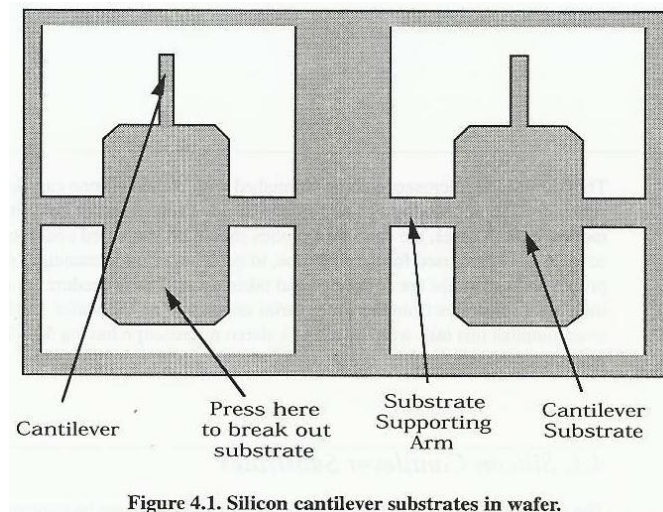


Abb. 4: Silicium Spitzen

Die Silicon Probes sind viel steifer als Silicon Nitride Probes (2.3.3) und haben höhere Federkonstanten und Resonanzfrequenzen (Tab. 2-1).

Tab. 2-1: Eigenschaften von Tapping Mode Etched Silicon Probes

Federkonstante	20 – 100 N/m
Resonanzfrequenz	200 – 400 kHz
Tip Radius	5 – 10 nm
Cantilever Länge	125 µm
Cantilever Gestalt	Einzelarm
Reflexionsschicht	beschichtet / unbeschichtet

Die Spitzen der Silicium Cantilever bieten das größte Apektverhältnis und höchste Spitzenschärfe.

Die Spitzengeometrie bestimmt maßgeblich das Scanprofil der Spitze. Silicium Cantilever können somit je nach Spitzengeometrie vorteilhaft bei der Charakterisierung von Proben mit großen und steilen Stufenprofilen von einigen Mikrometern bis 100 nm eingesetzt werden (Abb. 5).

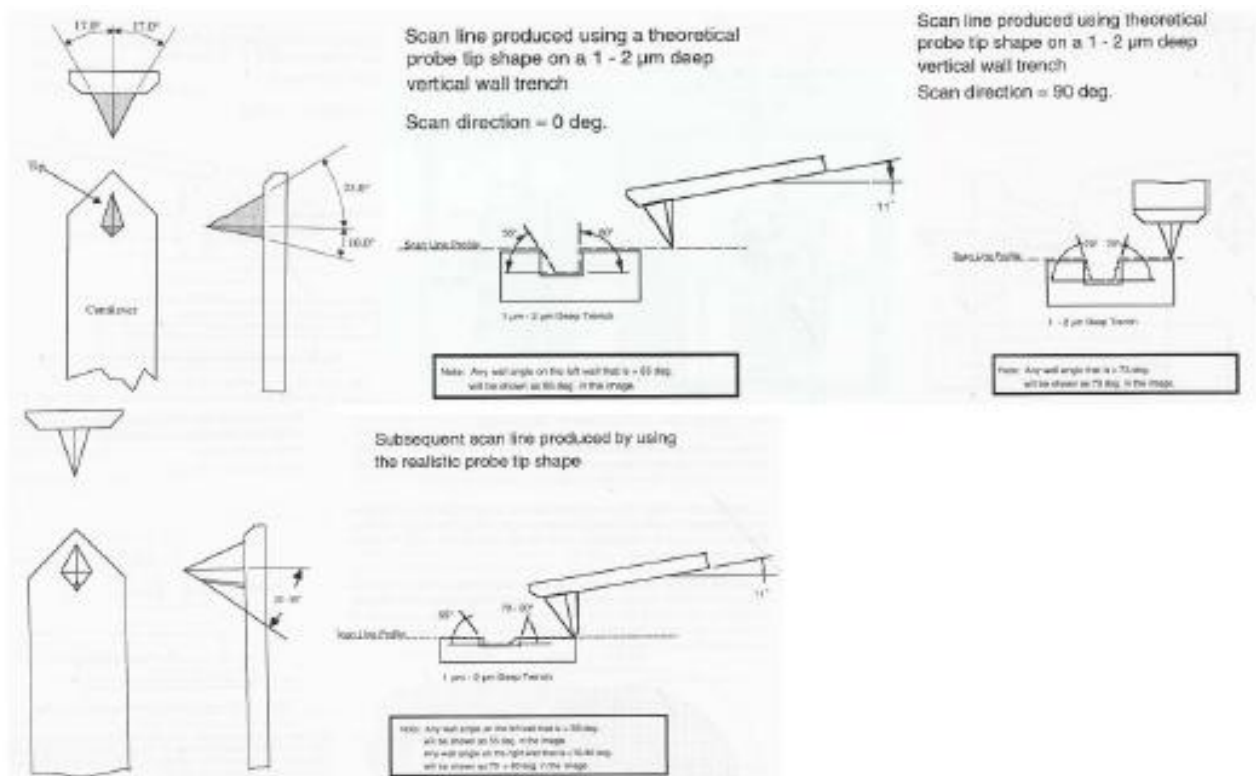


Abb. 5: Schemata der Spitzengeometrie von Silicium Cantilevern und Scanprofile

2.3.3 Silicon Nitride Probes

Silicon Nitride Probes haben an jedem Ende jeweils zwei V-förmige Cantilever (Abb. 6) von 100 und 200 μm Länge mit jeweils zwei verschiedenen Stegbreiten.

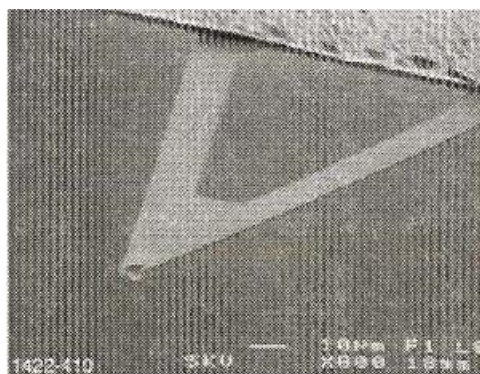


Abb. 6: REM-Aufnahme eines Silicon Nitride Cantilevers

Die Dimension und Gestalt der Cantilever haben eine entscheidende Wirkung auf die Sensitivität und die Auflösung der AFM Mikroskopie. Um die Oberflächen beim Contact Mode AFM nicht zu beschädigen, müssen die Cantilever eine sehr kleine Federkonstante besitzen, das heißt, sie müssen sehr elastisch sein und schon unter dem Einfluss sehr kleiner Kräfte verbogen werden. Für die meisten Anwendungen werden die 100 μm Cantilever mit den breiteren Stegen benutzt. Für atomare

Auflösungen geben jedoch die 200 μm Cantilever mit breiten Stegen die besseren Resultate (Abb. 7).

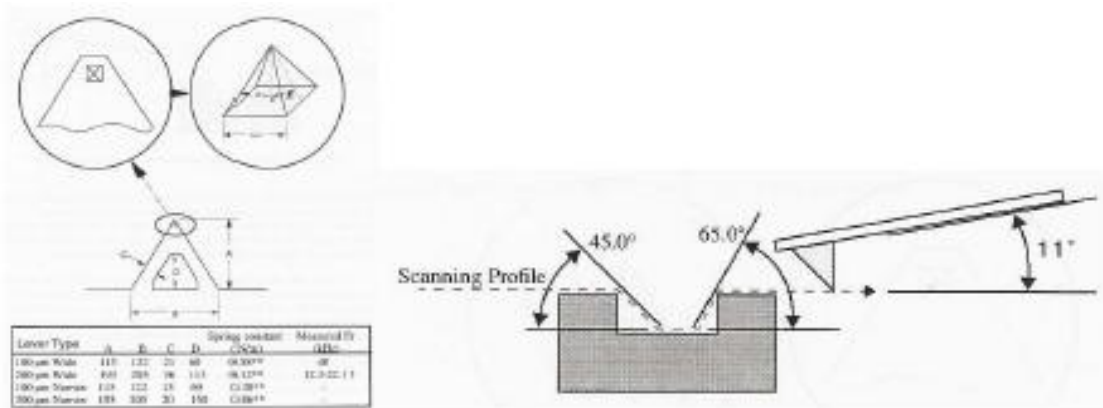


Abb. 7: Abhängigkeit des Scanprofils von der Spitzegeometrie

Tab 2-2: Eigenschaften von Silicon Nitride Probes

Tip Radius	20 - 60 nm
Cantilever Länge	100 und 200 μm
Gestalt	V-förmig
Reflexionsschicht	Gold

3 Aufgaben

Das AFM Praktikum ist ein Demonstrationsversuch.

Sie werden im ersten Teil des Praktikums zusammen mit Ihrem Praktikumsbetreuer die Arbeitsweise des AFM und die grundlegenden Bedienungsschritte erarbeiten. Sie lernen dabei die verschiedenen Aufnahmetechniken und Auswertungsmöglichkeiten kennen, die ein Rasterkraftmikroskop zur Charakterisierung von Oberflächen bietet. Im zweiten Teil des Versuches werden Sie AFM-Messungen an ausgewählten Proben durchführen.

Die Auswertung erfolgt in Form eines Protokolls nach Absprache mit dem Betreuer.