

Matthias Müller

**Kraftmodulationsmikroskopie:
Detektionsverhalten - Kontrastmechanismus -
Anwendungen**



Cuvillier Verlag Göttingen

Kraftmodulationsmikroskopie:
Detektionsverhalten - Kontrastmechanismus -
Anwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät Physik der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Matthias Müller
aus Bayreuth

Tag der mündlichen Prüfung:

30. Januar 2004

Referent:

Prof. Dr. Th. Schimmel

Korreferent:

Prof. Dr. H. Kalt

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005
Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2004
ISBN 3-86537-341-0

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-341-0

Inhalt

1	Einleitung	7
2	Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie	11
2.1	Funktionsprinzip und experimenteller Aufbau	11
2.2	Cantilever und Detektion.....	13
2.3	Wechselwirkungen zwischen Messspitze und Probe	16
2.3.1	Kräfte und Potentiale	16
2.3.2	Kontaktmechanik.....	20
2.3.2.1	Hertzscher Kontakt.....	20
2.3.2.2	Kontaktmodelle mit Adhäsion	22
2.3.2.3	Reibung und laterale Deformation.....	24
2.4	Messmodi	27
2.4.1	Kontaktmodus	27
2.4.2	Kraftmodulationsmikroskopie.....	28
2.4.3	Resonante Methoden.....	29
2.4.4	Kraftspektroskopie	30
3	Detektionsverhalten des Rasterkraftmikroskops	33
3.1	Einleitung.....	33
3.1.1	Das Buckling des Cantilevers	33
3.1.2	Probleme mit der Kraftmodulationsmikroskopie.....	34
3.2	Biege- und Detektionsverhalten des Cantilevers	40
3.2.1	Einleitung.....	40
3.2.2	Finite-Elemente-Modell	41
3.2.3	Finite-Elemente-Analysen für V-förmige Cantilever	44
3.2.4	Individuelle Cantilevereigenschaften	49
3.3	Übertragung auf das rasterkraftmikroskopische Experiment.....	50
3.3.1	Koordinatensystem der Probe	50

3.3.2	Skalare Federkonstanten beim Rasterkraftmikroskop	51
3.3.3	Skalare Winkeldetektionsempfindlichkeiten für das Normalkraftsignal	54
4	Abbildungsmechanismus und Modulationstechnik beim AFM mit atomarer Auflösung.....	57
4.1	Abbildungsmechanismus des AFM auf atomarer Skala	57
4.2	Modulationstechnik mit atomarer Auflösung	59
4.2.1	Motivation	59
4.2.2	Experiment	60
4.2.3	Quantitative Analyse	69
4.3	Schlussfolgerungen	71
5	Kontrastmechanismus bei der Kraftmodulationsmikroskopie	75
5.1	Motivation	75
5.2	Das FMM-Spektrum	76
5.2.1	Amplitudenbereiche	76
5.2.1.1	Unendlich harte Probe	76
5.2.1.2	Einfluss der Kontaktsteifigkeit.....	80
5.2.2	Experimentell aufgenommene Amplitudenspektren	88
5.2.2.1	Probensystem	88
5.2.2.2	Amplitudenspektren	89
5.2.2.3	Diskussion	92
5.2.3	Modellierung des FMM-Signals	93
5.2.3.1	Bewegungs- und Reibungsmodell.....	93
5.2.3.2	Zeitlicher Verlauf des NFM-Signals	96
5.2.3.3	Berechnung des FMM-Signal	98
5.2.3.4	Vergleich mit experimentellen Daten.....	100
5.2.4	Diskussion	101
5.2.4.1	Einfluss der Reibungskraft.....	101
5.2.4.2	Einfluss der Kontaktsteifigkeit.....	105
5.2.4.3	Kontrastinversion	107
5.2.5	Abweichungen zwischen Experiment und Simulation.....	109
5.3	Zusammenfassung.....	115
6	Entwicklung neuer Messmethoden zur Materialcharakterisierung	119
6.1	Oscillating Friction Mode (OFM)	119
6.1.1	Einleitung.....	119
6.1.2	Methode und Anwendungsbereich	121

6.1.3	Gezielte Anwendung auf Probensysteme	127
6.1.3.1	Spektroskopische Reibungsmessung auf Glimmer	127
6.1.3.2	OFM an Kohlenstoffinseln	130
6.1.4	Zusammenfassung und Diskussion.....	135
6.2	Low Amplitude Buckling Mode (LABM)	137
6.2.1	Einleitung.....	137
6.2.2	Methode und Anwendungsbereich	139
6.2.3	Experimente	142
6.2.4	Diskussion	144
7	Zusammenfassung	149
8	Anhang	154
8.1	Formelsammlung	154
8.2	Literaturverzeichnis	161

1 Einleitung

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops im Jahr 1982 durch Binnig und Rohrer [1], die 1986 mit dem Physik-Nobelpreis ausgezeichnet wurde, wurde eine neue Klasse von Mikroskopen zur Analyse von Oberflächen geschaffen, die eine hohe Ortsauflösung vom Submikrometerbereich bis hinunter zu atomaren Abmessungen aufweisen. Bei diesen Mikroskopen wird eine möglichst feine Sonde über eine Oberfläche geführt und eine bestimmte Wechselwirkung der Sonde mit der Oberfläche detektiert. Im Fall des Rastertunnelmikroskops ist dies etwa der quantenmechanische Tunnelstrom, bei dem später entwickelten optischen Rasternahfeldmikroskop [2,3] hingegen das optische Nahfeld und beim Rasterkraftmikroskop [4] die Kraft, die zwischen der untersuchten Oberfläche und der Sonde wirkt. Als kraftmikroskopische Sonde wird dabei im Allgemeinen ein mikromechanischer Federbalken verwendet, an der sich eine kleine Messspitze befindet.

Inzwischen hat gerade das Rasterkraftmikroskop als eines der wichtigsten Werkzeuge der Nanotechnologie große Verbreitung in den verschiedensten Bereichen der Wissenschaft, wie der Physik, der Biologie, der Chemie, den Materialwissenschaften, aber auch den Ingenieurwissenschaften gefunden. Zu den Vorzügen der Rasterkraftmikroskopie zählt neben einem kompakten Aufbau auch die Anwendbarkeit für nicht leitfähige Proben und unter sehr verschiedenen Umgebungsbedingungen. So kann das Rasterkraftmikroskop nicht nur im Ultrahochvakuum, sondern auch an Luft und an anderen Gasen oder unter Flüssigkeiten eingesetzt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie (= AFM für **A**tomic **F**orce **M**icroscopy) beschränken sich dabei nicht nur auf die dreidimensionale Erfassung von Oberflächenprofilen, sondern erstrecken sich über die Messung von Adhäsionskräften und die Untersuchung elektrischer Potentiale [5] bzw. magnetischer Kräfte [6] bis hin zur gezielten Beeinflussung und Manipulation von Oberflächen mit Nanometergenauigkeit [7]. Es wurde eine Vielzahl von Messmethoden entwickelt, mit denen es insbesondere auch möglich ist, mechanische Eigenschaften der Probe, wie zum Beispiel die gegenüber der Messsonde auftretenden Reibungskräfte [8] oder auch elastische Eigenschaften der Probe [9] mit der für das Rasterkraftmikroskop typischen hohen Ortsauflösung zu untersuchen. Die Messung dieser Eigenschaften ist sehr hilfreich

bei der Charakterisierung heterogener Oberflächen und auch aus materialwissenschaftlicher Sicht von hoher Relevanz, etwa für die Entwicklung von neuartigen Werkstoffen oder Verbundwerkstoffen. In der Praxis erweisen sich die benötigten Messmethoden jedoch oft als nicht trivial.

Eine verbreitete Methode zur Untersuchung elastischer Probeneigenschaften stellt die so genannte Kraftmodulationsmikroskopie oder FMM (für **F**orce **M**odulated **M**icroscopy) dar. Obwohl diese auf einem sehr einfachen Grundprinzip einer reversiblen Indentation basiert, bei der die Eindringtiefe der Messsonde bei mechanischem Andrücken gegen die Probenoberfläche ausgewertet wird, gibt es häufig Schwierigkeiten bei der Interpretation der gewonnenen Daten. Oft werden nur qualitative Daten publiziert und es kommt gerade bei härteren Probensystemen zu Artefakten, die zu Fehlinterpretationen führen können. Obwohl hierfür in einigen Arbeiten der Einfluss von Reibungskräften in Folge der üblichen Sensorgeometrie als vermutete Ursache genannt wird, fehlte bis dato ein genaues Verständnis für den Kontrastmechanismus beim FMM [65, 66, 67, 69]. Vielmehr wurden in den genannten Arbeiten häufig alternative und oft deutlich aufwendiger zu implementierende und komplizierter handhabbare Verfahren vorgeschlagen, um das Potential des Rasterkraftmikroskops zur Messung elastischer Eigenschaften auf der Nanometerskala zu nutzen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein besseres Verständnis des Abbildungsverhaltens des kraftmodulierten Rasterkraftmikroskops auf bisher als problematisch erachteten harten Probensystemen unter Berücksichtigung des Einflusses von Reibung zu erlangen. Dabei sollte zudem geprüft werden, in wieweit das gewonnene Verständnis des Abbildungsmechanismus beim FMM neue Anwendungsmöglichkeiten der Methode eröffnet.

Nach der Beschreibung wichtiger und für das Verständnis der Arbeit notwendiger Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie (Kapitel 2) wird in Kapitel 3 zunächst das Biegeverhalten des Kraftsensors und das daraus resultierende Detektionsverhalten theoretisch behandelt. Dabei werden im Gegensatz zu der üblichen Beschreibung des AFM die Dreidimensionalität der auf den Sensor wirkenden Kräfte und die spezielle Sensorgeometrie berücksichtigt. Ausgehend von einem Finite-Elemente-Modell für die verbreiteten V-förmigen Federbalken, mit dem die Federkonstantenmatrix und die Detektionsempfindlichkeiten des Sensors berechnet wurden, wurden diese Größen dann mit Methoden der linearen Algebra auf die spezielle Geometrie der rasterkraftmikroskopischen Sensorik übertragen und zur besseren Handhabung für wichtige Spezialfälle skalare Größen abgeleitet bzw. eingeführt, die in den folgenden Kapiteln Anwendung finden.

In Kapitel 4 werden dann Ergebnisse von Modulationsexperimenten mit Auflösung des atomaren Gitters der Probe vorgestellt, die einerseits eine experimentelle Überprüfung des Biege- und Detektionsmodells ermöglichen und die andererseits Rückschlüsse auf die Bewegung der Messsonde und den Einfluss von Reibung auf das Detektionsverhalten beim FMM erlauben. Die Grundidee dabei ist, dass auf atomar flachen, periodisch geordneten Probensystemen mit dem AFM die atomare Gittergeometrie abgebildet werden kann. Die Abbildung ist dabei gekennzeichnet durch so genannte Stick-Slip-Prozesse. Dabei springt die Messspitze unstetig von Gitterposition zu Gitterposition und es kann die Bewegung der Messspitze auf einer atomaren Skala auf eine von dem oben genannten Biege- und Detektionsmodell unabhängige Weise untersucht werden kann.

In Kapitel 5 werden diese Erkenntnisse dann genutzt, um mit einem einfachen Reibungsmodell das Detektionsverhalten beim FMM zu modellieren. Der mit diesem Modell theoretisch berechnete Verlauf der beim FMM aufzunehmenden Messsignale als Funktion der Modulationsamplitude wurden mit experimentell aufgenommenen Daten verglichen und es wurde eine gute Übereinstimmung erzielt. Anhand des Modells kann dann systematisch der Einfluss von Reibung und Kontaktsteifigkeit auf die beim FMM gewonnenen Daten diskutiert werden und ein detailliertes Verständnis für den Kontrastmechanismus beim FMM erzielt werden.

In Kapitel 6 wird schließlich das anhand der beschriebenen Modelle gewonnene Verständnis des Detektionsverhaltens beim FMM dazu genutzt, neue Methoden zu entwickeln, mit denen das FMM gezielt eingesetzt werden kann, um Reibungskräfte zwischen der Sonde und der Probenoberfläche zu messen und über die Bestimmung der lateralen Steifigkeit des Spitze-Probe-Kontaktes auf elastische Eigenschaften der Probe zu schließen. Dabei weisen diese im Rahmen der Arbeit neu entwickelten Methoden entscheidende Vorteile gegenüber den bisher bekannten Methoden auf. Bei ersten Anwendungen, die in der Arbeit vorgestellt werden, konnten bereits materialwissenschaftlich relevante Ergebnisse erzielt werden.

2 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie

2.1 Funktionsprinzip und experimenteller Aufbau

Das Funktionsprinzip ist allen Rastersondenmikroskopen (SPM für **Scanning Probe Microscope** oder SXM, wobei X als Variable für eine mögliche Mikroskopart verwendet wird) gemeinsam, nämlich das zeilenweise Abrastern (Scannen) einer Probenoberfläche mit Hilfe einer feinen Messsonde und die Aufzeichnung einer für den Typ des Mikroskops charakteristischen Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe. Diese Wechselwirkung wird als eine lokale Eigenschaft der Probe mit hoher lateraler Auflösung erfasst und kann in zweidimensionalen Bildern dargestellt werden.

Die laterale Ortsauflösung ist dabei nicht durch eine fundamentale Länge der Wechselwirkung wie z.B. der Wellenlänge des Lichtes begrenzt, sondern insbesondere durch Geometrie und Abstand des Sensors. Es werden Ortsauflösungen vom Sub-Mikrometerbereich bis hinab in atomare Dimensionen erreicht. Zur Durchführung der Rasterbewegung kommen piezoelektrische Stallelemente, die so genannten Scanner, zum Einsatz, mit deren Hilfe die Probe in den drei Raumrichtungen relativ zu einer ortsfesten Sonde mit einer hohen Genauigkeit positioniert werden kann.

Beim 1986 von Binnig, Quate und Gerber vorgestellten Rasterkraftmikroskop (AFM für **Atomic Force Microscope**) [4] stellt die zwischen einer als Sonde eingesetzten Tastspitze und der Probenoberfläche wirkende Kraft die zu messende Wechselwirkung dar. Als Sensor dient dabei der so genannte Cantilever, eine kleine, einige 100 μm lange, einseitig eingespannte Blattfeder, an deren freiem Ende die nur wenige Mikrometer lange Tastspitze angebracht ist. Der Apex dieser Tastspitze weist typischerweise einen Spitzenradius von nur wenigen zehn Nanometern auf. Auf die Messspitze einwirkende Kräfte führen zu einer Verbiegung des Cantilevers, welche detektiert werden kann. Die wirkende Kraft ergibt sich

bei bekannter Federkonstante des Federbalkens aus der Auslenkung der Messspitze nach dem Hookschen Gesetz.

Es gibt dabei verschiedene Detektionsmöglichkeiten für die Auslenkung des Federbalkens. Binnig und Quate verwendeten den Tunnelstrom zwischen Cantilever und einer Referenzelektrode [4]. Es gibt aber auch kapazitive [10] und interferometrische [11] Detektionsmöglichkeiten, die heute allerdings nicht mehr gebräuchlich sind. Während heute gelegentlich auch piezoresistive Cantilever zum Einsatz kommen [12], hat sich die Detektion nach dem Lichtzeigerprinzip [13,14,15] weitestgehend durchgesetzt.

Bei dieser Detektionsmethode wird ein von einer Laserdiode erzeugter Laserstrahl auf die Rückseite des Federbalkens fokussiert und das reflektierte Lichtbündel mit einer mindestens zweisegmentigen Photodiode registriert. Eine Verbiegung des Federbalkens aus seiner entspannten Ruhelage führt zu einer Richtungsänderung des reflektierten Laserstrahls und kann als eine Änderung der Photospannung gemessen werden.

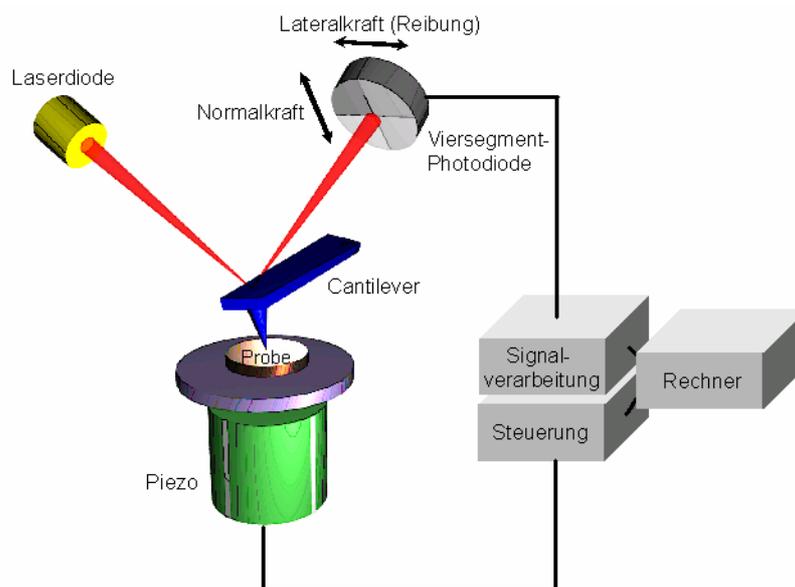


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Lateralkraftmikroskopes mit Lichtzeigerdetektion (aus: [16])

Beim Lateralkraftmikroskop (LFM für **L**ateral **F**orce **M**icroscope) wird zusätzlich zu der Verbiegung auch die Torsion des Cantilevers mit Hilfe einer Viersegmentphotodiode erfasst [8,17]. Verbiegung und Torsion des Cantilevers können auf diese Weise in zwei unabhängigen Kanälen erfasst werden. Diese Kanäle werden als Normalkraft- (NFM für **N**ormal **F**orce **M**icroscopy) und Lateralkraft- bzw. LFM-Kanal bezeichnet, da Normalkräfte (= Kräfte, deren Richtung normal zur Oberfläche der Probe zeigt) den Cantilever verbiegen,

während Torsionen durch laterale Kräfte (= Kräfte, die parallel zur Oberfläche wirken) verursacht werden.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Lateralkraftmikroskops. Neben der eigentlichen Messeinheit, die sowohl das beschriebene Detektionssystem bestehend aus Cantilever, Laserdiode und Photodetektor enthält als auch den Piezoscanner mit der Probe und die sich auf einem schwingungs isoliertem Tisch befindet, zählen auch eine Mess- und Steuerelektronik sowie ein Computer zu den Basiskomponenten des Lateralkraftmikroskops. Während der Computer die Steuersignale für die Bewegung der Probe erzeugt und die Messdaten erfasst, dienen Mess- und Steuerelektronik der zumeist analogen Verarbeitung bzw. Verstärkung dieser Signale.

Der kompakte Aufbau der Apparatur gehört zu den Vorzügen der Rasterkraftmikroskopie. Um die nötige Flexibilität für die in dieser Arbeit gezeigten Experimente zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit den Werkstätten des Instituts für Angewandte Physik ein Eigenbausystem aufgebaut, das aus einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Messeinheit [18], einer in Zusammenarbeit mit der elektronischen Werkstatt entwickelten Messelektronik und einem Computer (PC) besteht. Die Messsoftware wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entwickelt [19, 20]. Die in Kapitel 4 gezeigten Experimente mit atomarer Auflösung wurden mit diesem Gerät durchgeführt. Daneben wurden für die in Kapitel 5 und 6 präsentierten experimentellen Untersuchungen eine kommerzielle Messelektronik bzw. Datenerfassungssoftware der Firma Park Scientific Instruments [21] eingesetzt, die an die Eigenbaumesseinheit adaptiert wurden. Als Scanner dient wie in den meisten Rastersondenmikroskopen ein Röhrenscanner [22], mit dem die Probe in den drei Raumrichtungen bewegt werden kann. Zur Grobannäherung kann der Abstand zwischen Messspitze und Probe zudem mittels eines Schrittmotors oder mit Mikrometerschrauben manuell variiert werden.

2.2 Cantilever und Detektion

Der Cantilever, bestehend aus Tastspitze und Federbalken, stellt den eigentlichen Sensor und somit die Schlüsselkomponente des Rasterkraftmikroskops dar. Wichtig für die Kraftmessung ist dabei die Kenntnis von Federkonstante und Biegeverhalten, welche das Detektionsverhalten bestimmen. Für den Abtastprozess ist eine möglichst scharfe und harte

Messspitze wünschenswert, um eine Abnutzung der Messspitze bei dem Abtastprozess zu vermeiden und um eine möglichst hohe Ortsauflösung erzielen zu können.

Derzeit werden fast ausschließlich photolithographisch hergestellte Silizium- [23] und Siliziumnitridcantilever [24] verwendet.

Siliziumnitridspitzen zeichnen sich durch ihre hohe Härte und mechanische Verschleißfestigkeit sowie ihre chemische Beständigkeit aus. Allerdings zeigen derartige Spitzen in der Standardausführung einen relativ stumpfen Öffnungswinkel von ca. 70° und eignen sich daher zur Abtastung stark korrugierter Oberflächen nur bedingt. Reine Siliziumcantilever besitzen hingegen Spitzen mit einem Öffnungswinkel von nur 20° , sind aber empfindlicher gegen mechanische Beanspruchung. Einen Kompromiss hinsichtlich hoher Verschleißfestigkeit und geringem Öffnungswinkel stellen spitzenseitig mit Siliziumnitrid beschichtete Siliziumcantilever dar. Allerdings zeigen derartige Cantilever aufgrund der Beschichtung einen größeren Spitzenradius. Daneben werden auch Siliziumnitridcantilever hergestellt, deren Spitzen unter Verwendung eines anisotropen Ätzverfahrens geschärft wurden [25]. Auf diese Weise lässt sich der Öffnungswinkel im Bereich des Apex reduzieren und es können kleinere Spitzenradien erzeugt werden. Typische Spitzenradien liegen bei kommerziell verfügbaren Cantilevern im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm, die Biegefederkonstanten typischerweise zwischen 0,01 N/m und 100 N/m.

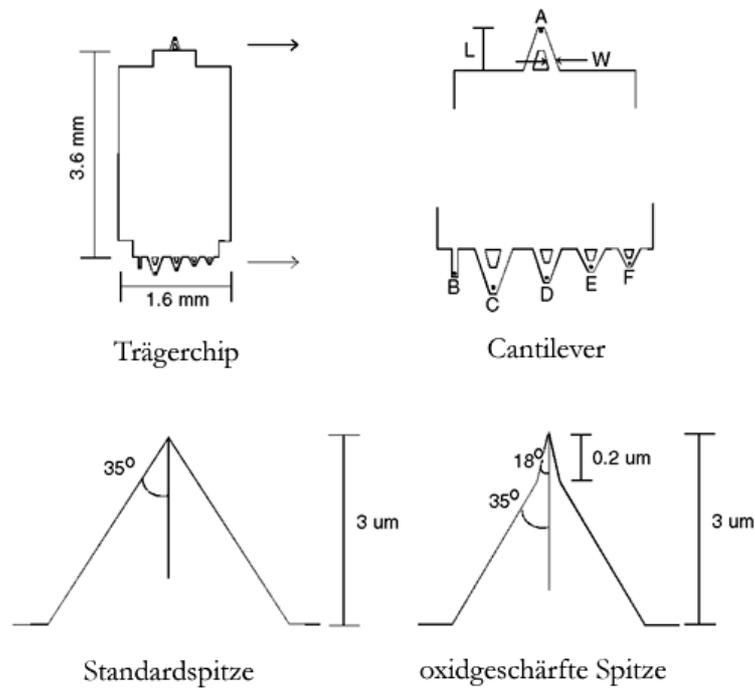
Auf der Rückseite der Cantilever wird zur Verbesserung der für die Lichtzeigerdetektion wichtigen Reflexionseigenschaften häufig eine Gold- oder Aluminiumschicht aufgebracht.

Um zu vermeiden, dass Licht durch spekulare Reflexion von der Probe in den Detektor gelangt und um Proben höherer Korrugation untersuchen zu können, werden die Cantilever bei vielen Rasterkraftmikroskopen nicht parallel zur Probe angebracht, sondern ihre Längsachse ist um einen Winkel von typischerweise 15° gegenüber der Oberfläche geneigt. Wie in Kapitel 3 näher ausgeführt wird, hat diese Anordnung eine erhebliche, oft unterschätzte Auswirkung auf das Detektionsverhalten der Blattfedern.

Neben balkenförmigen Cantilevern werden insbesondere Blattfedern mit V-förmigem Profil eingesetzt. Letztere sind insbesondere für Untersuchungen, bei dem sich die Messspitze in direktem mechanischem Kontakt mit der Probe befindet, weit verbreitet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich V-förmige Siliziumnitridcantilever vom Typ Microlever™ der Firma Park Scientific Instruments mit einer Goldreflexbeschichtung

verwendet [26]. Diese werden sowohl mit oxidgeschärfter Messspitze (sharpened Microlever), als auch mit Standardspitze (unsharpened Microlever) angeboten und besitzen laut Datenblatt [26] Spitzenradien von 20 nm bzw. 50 nm. Die wichtigsten Angaben zu diesem Cantilevertyp finden sich in Abbildung 2.2.



Bezeichnung	Länge L [µm]	Breite W [µm]	Dicke [µm]	Biegefederkonstante [N/m]			Resonanzfrequenz [kHz]		
				min	typisch	max	min	typisch	max
A	180	18	0,6 ± 0,1	0,03	0,05	0,08	18	22	26
B	200	20	0,6 ± 0,1	0,01	0,02	0,03	12	15	18
C	320	22	0,6 ± 0,1	0,006	0,01	0,015	6	7	8
D	220	22	0,6 ± 0,1	0,02	0,03	0,05	12	15	18
E	140	18	0,6 ± 0,1	0,06	0,10	0,15	32	38	44
F	85	18	0,6 ± 0,1	0,30	0,50	0,80	100	120	140

Abbildung 2.2: Eigenschaften der Microlever. Oben: Anordnung der Cantilever auf dem Trägerchip mit Bezeichnungen und Spitzenformen. Unten: Tabelle mit den Abmessungen und den mechanischen Eigenschaften (aus: [21], [16]).

2.3 Wechselwirkungen zwischen Messspitze und Probe

2.3.1 Kräfte und Potentiale

Wie bereits dargestellt wurde, ist beim Rasterkraftmikroskop die zwischen Messspitze und Probe wirkende Kraft die zu detektierende Größe. In diesem Abschnitt soll daher zunächst ein Überblick über die relevanten Kräfte gegeben werden und ihre Bedeutung für das Rasterkraftmikroskop kurz diskutiert werden [27, 28].

Die Wechselwirkungskräfte lassen sich hinsichtlich ihres physikalischen Ursprungs klassifizieren. Die Kräfte weisen dabei sehr unterschiedliche Reichweiten bzw. Abhängigkeiten vom Spitze-Probe-Abstand auf. Ihre Bedeutung für das rasterkraftmikroskopische Experiment wird nicht nur von den beteiligten Materialien bestimmt, sondern auch von den Umgebungsbedingungen.

a) Repulsive Kontaktwechselwirkung

Bei starker Annäherung von Atomen oder Molekülen, wie das beim Kontakt von Messspitze und Probe der Fall ist, kommt es zu einer starken abstoßenden Wechselwirkung aufgrund der Überlappung der beteiligten Elektronenhüllen. Diese führt zu einer Erhöhung der elektrostatischen Energie aufgrund von zwei Effekten [27]. Zum einen kommt es aufgrund der Überlappung der elektronischen Orbitale zu einer unvollständigen Abschirmung der Kernladungen und damit zu einer Coulombschen Abstoßung. Zum anderen ist es nach dem Pauli-Prinzip nicht erlaubt, dass mehr als ein Elektron den gleichen Zustand besetzt. Dies führt dazu, dass als Folge einer Überlappung von Elektronenwolken Elektronen in energetisch höhere Zustände angehoben werden. Es resultiert eine stark repulsive Kraft, die das Eindringen der Messspitze in die Probe verhindert. Diese Kraft hat eine sehr kurze Reichweite von nur wenigen Angström und ihre starke Abstandsabhängigkeit kann mit einer Exponentialfunktion oder einem Potenzgesetz $\sim r^{-n}$ ($n > 8$) beschrieben werden [27].

b) Kapillarkräfte

Unter atmosphärischen Bedingungen ist jede Festkörperoberfläche mit einem dünnen Adsorbatfilm bedeckt, der hauptsächlich aus Wasser besteht. Bei Annäherung der Messspitze an die Probenoberfläche bildet sich unter Absenkung der Oberflächenenergie ein Flüssigkeitsmeniskus aus [28]. Dies führt zu einer attraktiven Kraft, deren Stärke und

Reichweite eine Funktion der Filmdicke ist. An Umgebungsluft hängt die Filmdicke sehr stark von der Luftfeuchtigkeit, aber auch vom Probenmaterial ab und liegt typischerweise in der Größenordnung eines Nanometers. Die Stärke der Kapillarkraft ist für eine als sphärisch angenommene Messspitze proportional zu dem Spitzenradius [28].

Während beim Abtastprozess des Rasterkraftmikroskops im Ultrahochvakuum (UHV) oder unter einer Flüssigkeit (an der Phasengrenze fest-flüssig) keine Kapillarkräfte auftreten, stellt diese Wechselwirkung unter Umgebungsbedingungen zumeist den größten Anteil an der gesamten Adhäsionskraft zwischen Messspitze und Probe dar.

c) Van-der-Waals-Kräfte

Unter Van-der-Waals-Kräften werden Kräfte zusammengefasst, die von elektrischen Dipolen einzelner Atome und Moleküle hervorgerufen werden. Diese sind langreichweitig und meist attraktiv.

Es gibt drei verschiedene physikalische Mechanismen, die Beiträge zur Entstehung der Van-der-Waals-Kräfte leisten, nämlich den Orientierungseffekt, den Induktionseffekt und den Londonsche Dispersionseffekt. Beim Orientierungseffekt führt die relative Ausrichtung von zwei permanenten Dipolmomenten zu einer Absenkung der elektrostatischen Energie und zu einer anziehenden Kraft. Aber auch unpolare Teilchen lassen sich durch permanente Dipole polarisieren (Induktionseffekt). Es folgt wiederum eine Wechselwirkung des induzierten Dipols des polarisierten Teilchens mit dem permanenten Dipol. Schließlich treten Van-der-Waals-Kräfte auch zwischen unpolaren Molekülen bzw. Atomen auf, die als Londonschen Dispersionskräfte bezeichnet werden. Ursache dieser Kräfte sind temporäre Dipolmomente in Folge von Fluktuationen in der Ladungsverteilung von Atomen und Molekülen.

Der Betrag der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen fällt mit der siebten Potenz als Funktion des Abstandes der Teilchen ab. Retardierungseffekte führen jedoch bei den Dispersionskräften für Distanzen oberhalb von typischerweise 15 nm zu einer r^{-8} -Abhängigkeit [27]. Zur Beschreibung der Wechselwirkung von Molekülen werden häufig die Kontaktabstoßung und die Van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengefasst und mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben.

Bei der Van-der-Waals-Kraft handelt es sich allerdings um eine Zwei-Teilchen-Wechselwirkung, wobei die zugehörigen Potentiale im Allgemeinen nicht additiv sind. Einfache Integrationen zur Bestimmung der Van-der-Waals-Wechselwirkung makroskopischer Körper vernachlässigen den kollektiven Charakter der Wechselwirkung und

stehen somit im Gegensatz zu Berechnungen im Rahmen der Lifshitz-Theorie [29]. Betrachtet man eine Kugel im Abstand d zu einer ebenen Oberfläche als einfaches Modell für das System aus Messspitze und Probe, so ergibt sich für Abstände kleiner als der Kugelradius für die Van-der-Waals-Kraft ein Verhalten proportional zu d^{-2} [30].

Beim Rasterkraftmikroskop liefern Van-der-Waals-Kräfte in der Regel dort einen bedeutsamen Beitrag zur Adhäsion, wo keine Kapillarkräfte auftreten (also bei AFM-Messungen im UHV oder unter Flüssigkeiten).

d) Weitere Wechselwirkungen

Magnetische Kräfte wirken zwischen ferromagnetischen Messspitzen und magnetischen Dipolmomenten der Probe. Diese Kräfte werden bei der Magnetischen Kraftmikroskopie (MFM für **M**agnetic **F**orce **M**icroscopy) [6] ausgenutzt, um die lokale Magnetisierung von magnetischen Proben, beispielsweise magnetischen Datenspeichern zu untersuchen. Bei der Elektrostatischen Kraftmikroskopie (EFM für **E**lectrostatic **F**orce **M**icroscopy) steht hingegen die *Coulombsche Wechselwirkung* zwischen Ladungen auf der Probenoberfläche und einer geladenen oder polarisierbaren Messspitze im Vordergrund. Magnetische und elektrostatische Kräfte sind sehr langreichweitig und können noch in großen Abständen von einigen hundert Angström nachgewiesen werden, einer Entfernung, bei der die anderen genannten Kräfte nur noch eine geringe Rolle spielen.

Unter bestimmten Voraussetzungen ist es auch möglich, dass sich *chemische Bindungen* zwischen der Tastspitze und der Probe bilden. Dies führt zu einer sehr kurzreichweitigen Wechselwirkung, die auch zur gezielten Untersuchung einzelner Moleküle und ihrer Bindungen genutzt werden kann [31]. Ebenfalls sehr kurzreichweitig und anziehend ist die *metallische Adhäsion*, die zwischen einer metallischen Spitze und einer metallischen Oberfläche auftritt. Hierbei führt der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen zu einer Modifikation der Elektronendichte und damit zu einer Absenkung der Oberflächenenergie. Es gibt aber auch bei Nichtmetallen eine *Adhäsionswechselwirkung*, die proportional zur Differenz aus der Grenzflächenenergie und der Summe der Oberflächenenergien von Messspitze und Probe ist.

e) Reibungskräfte

Zusätzlich zu den bereits diskutierten, konservativen Wechselwirkungen treten bei der Bewegung der Messspitze im Kontakt mit der Probenoberfläche, zum Beispiel infolge des Abtastprozesses, auch Reibungskräfte auf. Durch die Bewegung der Messspitze wird das Wechselwirkungspotential von Messsonde und Probe zeitabhängig, so dass das System im

Sinne der klassischen Mechanik nicht mehr konservativ ist. Die bewegungsrichtungsabhängigen Reibungskräfte wirken parallel zur Oberfläche, also lateral. Je nach räumlichem Verlauf des Wechselwirkungspotentials können Reibungskräfte beim Rasterkraftmikroskop auch Anteile senkrecht zu der Richtung der Relativbewegung von Cantileveraufhängung und Probe enthalten.

f) Diskussion

Reibungskräfte können in nicht unerheblichem Maße das Abbildungsverhalten des in Kontakt betriebenen Rasterkraftmikroskops beeinflussen. Die Lateralkräfte werden dabei nicht nur durch den lateralen Gradienten des statischen Wechselwirkungspotentials etwa aufgrund der Korrugation der Probenoberfläche beeinflusst, sondern in starkem Maße durch die Reibungskräfte.

Die Normalkraftkomponente ergibt sich hingegen aus dem (normalen) Gradienten des Wechselwirkungspotentials und zeigt eine starke Abhängigkeit vom Abstand zwischen Sonde und Probenoberfläche. Ein typischer Verlauf der Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe beim Rasterkraftmikroskop als Funktion ihres Abstandes ist in Abbildung 2.3 skizziert. Bei Annäherung der Sonde an die Oberfläche treten zunächst langreichweitige attraktive Van-der-Waals-Kräfte in Erscheinung, die bei Verringerung des Abstandes weiter anwachsen. Bei noch kleineren Abständen dominieren dann die sehr kurzreichweitigen, repulsiven Kräfte aufgrund des Pauliprinzips, denen das Rasterkraftmikroskop eben wegen ihrer kurzen Reichweite seine hohe Ortsauflösung bis zur atomaren Skala verdankt. Der Abstand maximaler Anziehungskraft ist eine sinnvolle Definition für den Kontaktabstand zwischen Spitze und Probe. Dementsprechend bezeichnet man den Bereich kleinerer Abstände als Kontaktbereich und denjenigen größerer Abstände als Nichtkontaktbereich, für den sich der englische Terminus *non contact* eingebürgert hat. Den wesentlichen Beitrag zur Anziehungskraft, die zumeist als Adhäsionskraft bezeichnet wird, leistet in Abwesenheit der Kapillarkraft (also unter Vakuumbedingungen oder in Flüssigkeit) ebenfalls die Van-der-Waals-Wechselwirkung oder unter bestimmten Umständen auch die Kontaktadhäsion. Unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen liefert hingegen die Kapillarkraft in der Regel einen sehr viel größeren Beitrag, dessen Betrag typischerweise bis in die Größenordnung von zehn Nanonewton reicht. Unter dem Begriff der Auflagekraft wird die Adhäsionskraft und die vom Federbalken ausgeübte Hooksche Normalkraft zusammengefasst. Die Auflagekraft enthält somit alle wirkenden Normalkräfte mit Ausnahme der kurzreichweitigen, repulsiven Kräfte.

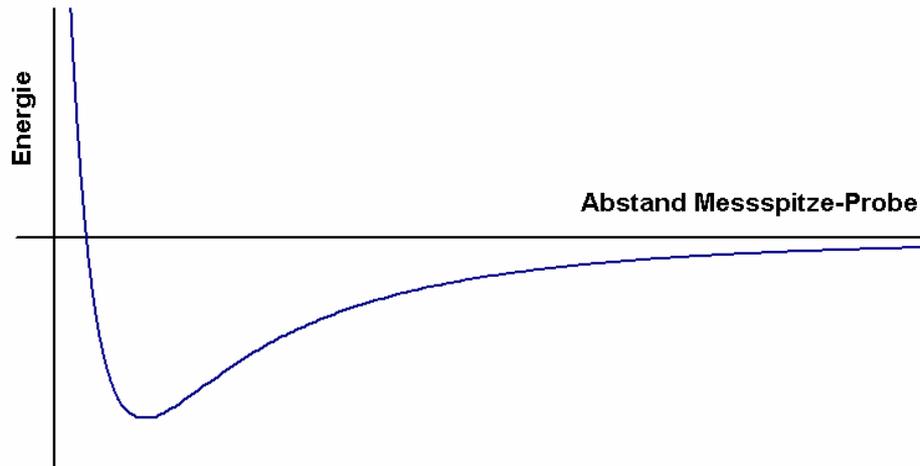


Abbildung 2.3: Typischer Verlauf des Wechselwirkungspotentials als Funktion des Abstands zwischen Messspitze und Probenoberfläche

Die oben beschriebene starke Abstandsabhängigkeit der abstoßenden Kräfte aufgrund des Pauli-Prinzips gilt für das Wechselwirkungsverhalten von Molekülen. Dieses Wechselwirkungsverhalten ist, wie schon bei der Van-der-Waals-Wechselwirkung diskutiert, nicht ohne weiteres auf makroskopische Körper zu übertragen. Vielmehr ist bei der kurzreichweitigen Kontaktwechselwirkung zu berücksichtigen, dass Spitze und Probe nicht als unendlich hart zu betrachten sind, sondern eine endliche Elastizität besitzen. Im Folgenden soll auf diesen Aspekt näher eingegangen werden.

2.3.2 Kontaktmechanik

Messspitze und Probe werden im mechanischen Kontakt elastisch deformiert. Als Modell für einen solchen Kontakt kann man den Apex der Messspitze als Kugel und die Probe als ebenen Halbraum annehmen, wobei beide Körper isotrop elastisch sind und mechanisch miteinander wechselwirken.

2.3.2.1 Hertzscher Kontakt

Eine Beschreibung der Mechanik einer solchen Berührung liefert die bereits vor mehr als hundert Jahren von H. Hertz entwickelte Theorie des elastischen Kontaktes [32, 33, 34]. Dabei wird zur Vereinfachung angenommen, dass die Deformationen relativ zu den Dimensionen der Körper klein sind und die auftretenden Verformungsspannungen im elastischen Bereich liegen. Weiter sollen die Oberflächen glatt und ihr Kontakt reibungsfrei

sein; Adhäsionskräfte bzw. Grenz- und Oberflächenenergien werden beim Hertzschon Kontaktmodell vernachlässigt.

Für eine Kugel mit dem Radius R , die mit der Kraft F gegen eine Ebene gedrückt wird, lässt sich die gesamte Deformationslänge δ bestimmen, um die sich der Abstand des Mittelpunktes der Kugel von der undeformierten Ebene infolge elastischer Deformation verkürzt. Im Falle des Kontakts der rasterkraftmikroskopischen Sonde mit der Probenoberfläche entspricht diese Größe somit der Summe aus der Eindringtiefe der Messspitze in die Probe und der Verkürzung der Messspitze infolge von Normalkräften. Es ergibt sich:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{9F^2}{16RE^*}} \quad (2.1)$$

wobei sich der reduzierte Elastizitätsmodul E^* aus den Elastizitätsmodulen E_i bzw. den Poissonzahlen ν_i der beteiligten Körper, also im Fall des Rasterkraftmikroskops der Messspitze und der Probe errechnet.

$$E^* = \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2.2)$$

Außerdem lässt sich der Radius a der kreisförmigen Kontaktfläche der beiden Körper und die Druckverteilung p an dieser Oberfläche als Funktion des Abstandes r vom Berührungspunkt (= Mittelpunkt dieser Fläche) für $r \leq a$ angeben.

$$a = \sqrt[3]{\frac{3RF}{4E^*}} \quad (2.3)$$

$$p(r) = \frac{3}{2\pi a^2} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} \quad (2.4)$$

Da zwischen der Deformationslänge δ und der Auflagekraft F kein linearer Zusammenhang besteht, stellt die normale Kontaktsteifigkeit k_n

$$k_n(F) = \left. \frac{\partial F(\delta)}{\partial \delta} \right|_{\delta=\delta(F)} \quad (2.5)$$

keine Konstante dar, sondern zeigt eine Abhängigkeit von der Auflagekraft. Mit Gleichung (2.1) kann die normale Kontaktsteifigkeit k_n berechnet werden:

$$k_n(F) = \sqrt[3]{6E^*{}^2RF} \quad (2.6)$$

oder mit dem Kontaktradius a

$$k_n = 2 E^* a \quad (2.7)$$

Beim Modell des Hertzschens Kontaktes wird die andrückende Kraft F lediglich durch eine äußere Kraft repräsentiert. Dieses Modell ist für das im Kontakt betriebene AFM somit anwendbar, wenn die Auflagekraft im Vergleich zu der wirkenden Adhäsionskraft hinreichend groß ist. Sind jedoch Adhäsionskräfte nicht vernachlässigbar, wird ein Modell benötigt, das auch diese Kräfte berücksichtigt.

2.3.2.2 Kontaktmodelle mit Adhäsion

Zur Beschreibung der Mechanik eines Kontaktes zwischen einer elastischen Kugel und einer elastischen Ebene, die wie bei dem Hertzschens Kontakt als Kugel im Grenzfall eines großen Radius verstanden werden kann, wurden auch Modelle entwickelt, die die Wirkung von Adhäsionskräften berücksichtigen. Ihre Anwendbarkeit ist insbesondere abhängig von der Größe eines dimensionslosen Parameters [35]

$$\mu = \sqrt[3]{\frac{R w^2}{E^{*2} z_0^3}} \quad (2.8)$$

wobei w die Adhäsionsenergie und z_0 den Gleichgewichtsabstand der beiden Körper darstellen. Dieser Parameter stellt anschaulich ein Maß für die maximale Deformation der Körper infolge der attraktiven Wechselwirkung im Verhältnis zu deren Reichweite dar. Während für kleine Werte von μ ($< 0,1$), also bei relativ steifen Materialien, kleiner Adhäsionsenergie und großer Wechselwirkungsreichweite, das so genannte Derjaguin-Müller-Toporov- (DMT-)Modell [36] anwendbar ist, liefert für große Werte ($\mu > 5$) das von Johnson, Kendall und Roberts entwickelte Modell (JKR-Modell) [37] eine gute Beschreibung. Im Übergangsbereich sind aufwendigere Modelle notwendig. Neben numerischen Ansätzen unter Verwendung des Lennard-Jones-Potentials kommt hier vor allem dem Maugis-Dugdale- (MD-)Modell [38] besondere Bedeutung zu, bei dem eine vereinfachte Wechselwirkung endlicher Reichweite angenommen wird (das so genannte Dugdale-Potential).

Solange Deformationen des Kontaktes aufgrund kurzreichweitiger, adhäsiver Kräfte vernachlässigbar sind, kann das DMT-Modell eine gute Beschreibung der Kontaktmechanik liefern. Diese Bedingung ist bei der Kontakt-Rasterkraftmikroskopie unter Umgebungsbedingungen für nicht zu weiche Probensysteme in der Regel sehr gut erfüllt. Hier liefert die Kapillarkraft aufgrund des alle Oberflächen benetzenden Flüssigkeitsfilms den größten Anteil zur Adhäsionskraft, die aufgrund der Ausdehnung des Flüssigkeitsmeniskus im

Vergleich zu der Kontaktfläche als langreichweitig betrachtet werden kann. Im DMT-Modell werden ausschließlich langreichweitige Wechselwirkungen außerhalb des Kontaktbereiches berücksichtigt. Das DMT-Modell wurde von Frogden und White [39] weiterentwickelt zu einem Modell, bei dem ausschließlich die Kapillarkraft als attraktive Wechselwirkung betrachtet wird. Das Modell führt auf die vom Hertzschen Kontaktmodell bekannten und oben angegebenen Gleichungen, wobei jedoch die andrückende Kraft (die im Hertz-Modell, das keine Adhäsionskräfte berücksichtigt, lediglich eine äußere Kraft darstellt) durch die Summe von äußerer Kraft (beim AFM i. A. die Federkraft des Cantilevers) und Adhäsionskraft zu ersetzen ist. Das heißt, dass die oben angegeben Formeln für das Hertzsche Modell zur Beschreibung der Kontaktmechanik verwendet werden können, wenn als andrückende Kraft die Auflagekraft des Cantilevers verwendet wird. Die Adhäsionskraft wirkt in dieser Modellbeschreibung also wie eine äußere Kraft (Offset). Eine derartige Beschreibung des Kontaktes wird daher auch als Hertz-plus-Offset-Modell bezeichnet [43].

Bei weicheren Probensystemen wie z.B. biologischen Probensystemen oder Elastomeren oder bei Fehlen der Kapillarkraft (z.B. im UHV oder bei Verwendung einer Flüssigkeitszelle) kann insbesondere bei großen Spitzenradien und großen Oberflächenenergien die kurzreichweitige Adhäsion nicht vernachlässigt werden. Hier wird neben dem MD-Modell vor allem das einfachere JKR-Modell verwendet. Hierbei handelt es sich um eine Erweiterung des Hertzschen Kontaktmodells, bei der die attraktive Wechselwirkung ausschließlich für Oberflächenelemente, die sich in direktem Kontakt befinden, berücksichtigt wird. Im Gegensatz zum Hertzschen Kontakt ergibt sich aufgrund der Adhäsion eine reduzierte Deformationslänge δ und ein größerer Kontaktradius a . Das Modell liefert weiterhin einen endlichen Kontaktradius auch ohne das Wirken einer äußeren Auflagekraft. Weiterhin ist zu beachten, dass die Adhäsionskraft aufgrund der Deformation des Kontaktes auch von der äußeren Kraft abhängt. Von daher ist die im Kontakt wirksame Adhäsionskraft im Allgemeinen größer als die bei so genannten Kraft-Abstands-Kurven (siehe Abschnitt 2.4.4) gemessene Abrisskraft.

Für die Experimente, die im Fokus dieser Arbeit stehen, sind die Deformationen aufgrund kurzreichweitiger Adhäsionskräfte jedoch vernachlässigbar, so dass im Folgenden das Hertz-plus-Offset-Modell mit den oben angeführten Formeln und der Auflagekraft F zur Anwendung kommt.

2.3.2.3 Reibung und laterale Deformation

Neben normalen Kräften können aufgrund von Reibung auch laterale auf den Kontakt zwischen Spitze und Probe wirken.

Makroskopische Reibung ist häufig durch das wohlbekannte, empirische Gesetz von Amontons beschreibbar, welches einen linearen Zusammenhang zwischen der Reibungskraft F_R und der Normalkraft F_N angibt:

$$F_R = \mu F_N \quad (2.9)$$

wobei die Proportionalitätskonstante μ der makroskopische Reibungskoeffizient darstellt. Dieses Gesetz gilt für einen weiten Bereich experimenteller Bedingungen und Materialkombinationen und zwar unabhängig von der scheinbaren makroskopischen Kontaktfläche. Allerdings ist der Kontakt von makroskopischen Oberflächen durch Rauigkeiten auf mikroskopischer Skala gekennzeichnet. Es bildet sich daher eine Vielzahl von Mikro- und Nanokontakten, die beim Gleiten plastisch und elastisch deformiert werden. Die tatsächliche Kontaktfläche ist daher sehr viel kleiner als die scheinbare Kontaktfläche. Nach dem Reibungsmodell von Browden und Tabor [40] ist die Reibungskraft proportional zur tatsächlichen Kontaktfläche A :

$$F_R = \tau A \quad (2.10)$$

wobei τ die kritische Scherspannung oder die Scherfestigkeit darstellt.

Dieses Gesetz steht dabei nicht im Widerspruch zu Amontons Gesetz, wenn die tatsächliche Kontaktfläche proportional zur Normalkraft ist. Ein solcher linearer Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Kontaktfläche und der Normalkraft konnte und theoretisch von Greenwood [41,42] mit einem statistischen Modell, bei dem Oberflächen mit statistischer Höhenverteilung angenommen wurden, begründet werden.

Im Gegensatz zu makroskopischen Kontakten findet man beim Kontakt zwischen Messspitze und Probenoberfläche oft nicht die von Amontons Gesetz vorhergesagte lineare Abhängigkeit zwischen Auflagekraft und Reibungskraft. Dies ist verständlich, wenn man den Kontakt der rasterkraftmikroskopischen Spitze als isolierten Nanokontakt betrachtet. Durch Einsetzen des Kontaktradius a folgt aus der Browden-Tabor-Formel (2.10):

$$F_R = \tau \pi a^2 \quad (2.11)$$

Wendet man diese Formel, die nicht von einem bestimmten Kontaktmodell abhängig ist, auf das Hertz-plus-Offset-Kontaktmodell an, so folgt mit Gleichung (2.3):

$$F_R = \tau \pi \left(\frac{3R}{4E^*} F_N \right)^{2/3} \quad (2.12)$$

Wenn also τ von der Auflagekraft bzw. vom Kontaktdruck unabhängig ist, ergibt sich für die Auflagekraftabhängigkeit der Reibungskraft ein Potenzgesetz mit dem Exponenten $2/3$. Ein solches $F_N^{2/3}$ -Verhalten konnte experimentell mit unterschiedlichen Messspitzen und an verschiedenen Probensystemen nachgewiesen werden [43].

Die Reibungskraft gemäß Formel (2.12) hängt aber nicht nur von Auflagekraft und material- bzw. reibungsspezifischen Größen, sondern auch vom Spitzenradius ab. Zur besseren Vergleichbarkeit von Messungen mit verschiedenen Sonden ist es sinnvoll, zur Beschreibung der Reibung für einen solchen isolierten Hertz-artigen Kontakt einen effektiven Reibungskoeffizienten \tilde{C} einzuführen [43]. Gleichung (2.12) wird damit zu:

$$F_R = \tilde{C} R^{2/3} F_N^{2/3} \quad (2.13)$$

wobei

$$\tilde{C} = \tau \pi \left(\frac{3}{4E^*} \right)^{2/3} \quad (2.14)$$

Der Reibungskoeffizient \tilde{C} hängt also nur von tribologischen und elastischen Eigenschaften des Kontaktes ab. Mit der Kenntnis des reduzierten Elastizitätsmoduls des Kontaktes lässt sich aus dem Reibungskoeffizienten zudem die Scherfestigkeit τ berechnen.

Allerdings wurden auch Abweichungen der Auflagekraftabhängigkeit der Reibungskraft von dem Potenzgesetz mit Exponenten $2/3$ festgestellt. So wurde bei rasterkraftmikroskopischen Experimenten auch eine Proportionalität wie von Amontons Gesetz vorhergesagt festgestellt [44]. Eine Ursache für ein solches Verhalten könnte in der Ausbildung eines Multikontaktes etwa aufgrund einer Nanorauhigkeit der Messspitze liegen. Einen experimentellen Hinweis auf diese Interpretation liefert die Untersuchung der Auflagekraftabhängigkeit von Si_2Ni_3 -Messspitzen auf Glimmer von Putman et al. [45]. Während unter trockenen Umgebungsbedingungen eine lineare Abhängigkeit gefunden wurde, wurde bei feuchten Bedingungen eine nichtlineare Abhängigkeit gefunden. Die Erklärung von Putman für dieses Verhalten war der Übergang von einem Multikontakt zu einem isolierten Nanokontakt durch Glättung von Nanorauhigkeiten der Spitze durch Kapillarkondensation.

Eine andere Erklärung für Abweichungen könnte in der Druckabhängigkeit der Scherfestigkeit liegen. Sehr verbreitet ist dabei der Ansatz:

$$\tau = \tau_0 + \alpha p \quad (2.15)$$

wobei $p = F_N/A$ den mittleren Kontaktdruck und α eine Proportionalitätskonstante darstellen.

Aufgrund von Reibung können laterale Kräfte auf den Kontakt ausgeübt werden, die diesen, wie auch die normalen Kräfte (siehe oben) deformieren. Für laterale Kräfte F_{lat} , die klein gegenüber der maximalen Haftreibungskraft F_R sind, ist die laterale Deformation des Kontakts δ_y gegeben durch [46]

$$\delta_y = \frac{F_{\text{lat}}}{8 G^* a} \quad (2.16)$$

bzw. die laterale Kontaktsteifigkeit k_{lat} durch

$$k_{\text{lat}} = 8 G^* a \quad (2.17)$$

wobei a den Kontaktradius und G^* den reduzierten Schermodul darstellt. Letzterer ist gegeben durch

$$G^* = \left(\frac{2 - \nu_1}{G_1} + \frac{2 - \nu_2}{G_2} \right)^{-1} \quad (2.18)$$

und hängt von den Schermoduln G_i und den Poisson-Zahlen ν_i von Spitze und Probe ab. Für isotrope Medien gilt zwischen Schermodul G und Elastizitätsmodul E der folgende Zusammenhang:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (2.19)$$

Für einen Hertz-artigen Kontakt gilt somit sowohl für die normale als auch für die laterale Kontaktsteifigkeit eine lineare Abhängigkeit vom Kontaktradius. Das Verhältnis der beiden Kontaktsteifigkeiten ist daher vom Kontaktradius (und damit auch von der Auflagekraft) unabhängig und hängt nur noch von den elastischen Materialeigenschaften des Kontaktes ab. Es kann das Verhältnis der Kontaktsteifigkeiten α wie folgt eingeführt werden:

$$\alpha = \frac{k_{\text{lat}}}{k_n} = \frac{4 G^*}{E^*} \quad (2.20)$$

Je nach Poissonzahlen ν_i , welche Werte zwischen 0 und 0,5 annehmen können, und E-Moduln E_i der in Kontakt stehenden Komponenten liegt α zwischen 2/3 und 1. Ein typischer Wert für den Kontakt einer rasterkraftmikroskopischen Si_3N_4 -Spitze mit der Probe ist 0,85.

Während die laterale Deformation proportional zur Lateralkraft ist und die laterale Kontaktsteifigkeit im Gegensatz zur normalen Kontaktsteifigkeit eine Konstante darstellt, solange die wirkende Lateralkraft klein gegenüber der maximalen Scherkraft bzw.

Reibungskraft ist, kommt es infolge vom so genannten Microslip zu Abweichungen von diesem Hookschen Verhalten wenn die wirkende Lateralkraft vergleichbar mit der maximalen Scherkraft ist [46]. Beim Microslip handelt es sich um ein teilweises Gleiten der Oberflächen in den Randbereichen des Kontaktes aufgrund von Spannungen, die infolge der Verformung des Kontaktes auftreten.

2.4 Messmodi

Das Rasterkraftmikroskop kann in einer Vielzahl von Messmodi betrieben werden, mit deren Hilfe sich nicht nur Informationen über die Topographie einer zu untersuchenden Oberfläche gewinnen lassen, sondern auch über weitere mechanische Eigenschaften der Probe, wie die Steifigkeit, die Adhäsion oder auch den Reibungskoeffizienten des Messspitze-Probe-Systems.

Die Mehrzahl der Betriebsmodi sind dynamische Modi, bei denen der Abstand zwischen Messspitze und Probe während der Messung periodisch moduliert wird. Am einfachsten zu realisieren ist hingegen der unmodulierte Kontaktmodus.

2.4.1 Kontaktmodus

Beim im Kontaktmodus ("contact mode") betriebenen Rasterkraftmikroskop befindet sich die Messspitze in mechanischem Kontakt mit der Probenoberfläche und somit im Einflussbereich der kurzreichweitigen atomaren Wechselwirkungskräfte. Daher können auch Ortsauflösungen bis in den atomaren Bereich erzielt werden. Die Auflagekraft liegt dabei unter Umgebungsbedingungen typischerweise in einer Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-7} N. Ein Nachteil des Kontaktmodus liegt darin begründet, dass empfindliche Probensysteme bei der Abtastung durch die wirkenden (Scher-)Kräfte beschädigt werden können. Nicht zuletzt aus diesem Grund werden beim Kontaktmodus im Allgemeinen Cantilever mit relativ geringer Federkonstante bis ca. 0,1 N/m verwendet. Um eine Abnutzung der Messspitze zu vermeiden, kommen zumeist aus Siliziumnitrid bestehende oder mit Siliziumnitrid beschichtete Cantilever zum Einsatz.

Das Normalkraftsignal (NFM-Signal) wird als Maß für die quasistatische Verbiegung des Cantilevers und damit als Maß für die Höhenauslenkung der Messspitze im Bezug auf die Cantileveraufhängung detektiert. Beim heute üblichen Lateralkraftmikroskop kann zusätzlich

auch das Lateralkraftsignal (LFM-Signal) als Maß für die Torsion des Cantilevers bzw. die auf die Spitze einwirkenden Lateralkräfte aufgezeichnet werden.

Die Abtastung im Kontaktmodus kann geregelt oder ungeregelt erfolgen. Im geregelten Kontaktmodus ("constant force mode") wird mit Hilfe eines elektronischen Regelkreises das Normalkraftsignal idealerweise konstant gehalten, indem durch Anlegen geeigneter Spannungen an ein piezoelektrisches Stellelement (im allgemeinen der Scanner) die z-Position der Probenebene relativ zur Cantileveraufhängung entsprechend nachgeführt wird. Zur Bilderzeugung wird dann das Regelsignal als Funktion des Ortes herangezogen, das unter Vernachlässigung von Fehlern aufgrund endlicher Probenelastizität als Proben-Topographieinformation verwendet werden kann. Dabei limitiert die endliche Zeitkonstante des Regelkreises die Abtastgeschwindigkeit.

Dem gegenüber wird beim ungeregelten Kontaktmodus ("constant height mode") der Abstand zwischen Cantileveraufhängung und Probenebene konstant gehalten und das Normalkraftsignal direkt aufgezeichnet. Vernachlässigt man auch hier elastische Deformationen der Probe, so kann aus der Höhenauslenkung der Messspitze wiederum auf die Probentopographie geschlossen werden. Bei ungeregelten Messungen ist jedoch in Kauf zu nehmen, dass sich bei korrugierten Proben aufgrund der variierenden Höhenauslenkung der Messspitze die Auflagekraft während des Abtastprozesses ändert. Daher und insbesondere auch wegen Beschränkungen bei der Detektion aufgrund der endlichen Ausdehnung von Laserstrahl und Photodiode lassen sich nur wenig korrugierte Proben im ungeregelten Modus abtasten.

2.4.2 Kraftmodulationsmikroskopie

Die konventionelle Kraftmodulationsmikroskopie [9] (FMM für **F**orce **M**odulated **M**icroscopy) ist eine dynamische Modifikation des geregelten Kontaktmodus, bei der zusätzlich der Abstand zwischen Cantileveraufhängung und Probenebene sinusförmig mit einer Amplitude von wenigen Angström bis zu einigen Nanometern moduliert wird. Die Frequenz wird dabei in der Regel höher als die Grenzfrequenz des Regelkreises, aber noch unterhalb der ersten Resonanzfrequenz des Cantilevers gewählt und ist typischerweise in der Größenordnung von einigen Kilohertz. Je nach Kontaktsteifigkeit des Systems Tastspitze-Probe folgt die Auslenkung der Messspitze dieser Modulation. Dies führt zu einer Oszillation des Normalkraftsignals, dessen Amplitude mit geeigneten Demodulationsmethoden wie der Lock-In-Technik aufgezeichnet wird. Diese Amplitude wird im konventionellen Verständnis des FMM als ein Maß für lokale elastische Eigenschaften der Probe betrachtet. Daher wird

diese Methode auch oft als Elastizitätsmikroskopie bezeichnet. Die gemessene Amplitude ist dabei umso höher, je höher die Kontaktsteifigkeit des Spitze-Probe-Kontaktes ist.

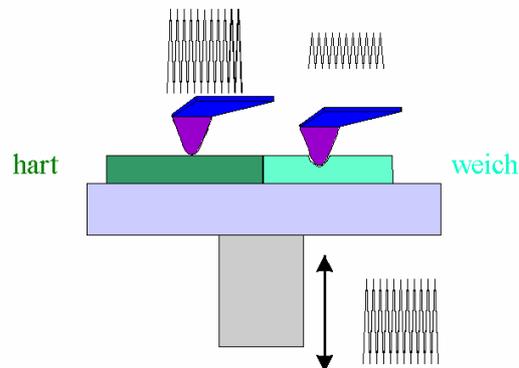


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Kraftmodulationsmikroskopie

Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, ist die hier beschriebene konventionelle Interpretation des FMM allerdings nur auf weichere Probensysteme anwendbar, bei denen die normale Kontaktsteifigkeit vergleichbar mit der Biegefederkonstante des Cantilevers ist. Bei härteren Probensystemen können laterale Kräfte und Reibung das Detektionsverhalten maßgeblich beeinflussen und zu Fehlinterpretationen führen. An dieser Stelle sollte jedoch nur kurz die Methode vorgestellt werden.

2.4.3 Resonante Methoden

a) Non-Contact-Modus

Als erste Methode mit resonanter Anregung wurde 1987 der sogenannte Non-Contact-Modus vorgestellt [47]. Bei diesem Modus wird die Messspitze in einem Abstand von einigen 10 bis 100 Angström berührungsfrei über die Probenoberfläche geführt und über die Cantileveraufhängung zu Schwingungen mit geringer Amplitude (einige Nanometer) angeregt. Die Anregungsfrequenz wird in der Nähe der Resonanzfrequenz der Biegeschwingung des Cantilevers gewählt. Die Spitze befindet sich dabei im Einflussbereich der langreichweitigen, meist attraktiven Wechselwirkungskräfte. Deren lokaler Gradient senkrecht zur Probenoberfläche führt zu einer Änderung der effektiven Federkonstante des Cantilevers und somit zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Bei unveränderter Anregungsfrequenz resultiert daraus eine Änderung von Schwingungsamplitude und -phase. Unter Umgebungsbedingungen wird zumeist die Schwingungsamplitude durch Regelung des Abstandes zwischen Cantileveraufhängung und Probenoberfläche konstant gehalten und dieses Regelsignal wie beim geregelten Kontaktmodus aufgezeichnet. Daneben werden

auch Regeltechniken eingesetzt, bei denen die Anregungsfrequenz variiert und die Frequenzverschiebung aufgezeichnet wird [48, 49].

b) Intermittent-Contact-Modus

Auf einem ähnlichen Prinzip wie der Non-Contact-Modus beruht auch der häufig auch als Tapping-Modus bezeichnete Intermittent-Contact-Modus [50]. Allerdings werden hierbei größere Schwingungsamplituden (10 bis 100 nm) verwendet [51] und die Cantileveraufhängung wird der Probenoberfläche soweit angenähert, dass die Messspitze die Probe periodisch leicht berührt. Die durch die starke Kontaktwechselwirkung eingeschränkte Oszillationsamplitude kann beim Abrastern der Probe wiederum mittels Abstandsregelung konstant gehalten werden. Während dieses Regelsignal als Topographieinformation verwendet werden kann, bietet die Phasenverschiebung zwischen Erregerschwingung und Cantileveroszillation ein Maß für die im Spitze-Probe-System dissipierte Energie [52]. Der Intermittent-Contact-Modus hat eine weite Verbreitung gefunden, nicht zuletzt, weil er wegen der geringen Scherkräfte auch für die Abbildung empfindlicher Probensysteme einen Zugang zu dem Wechselwirkungsbereich kurzreichweitiger Kräfte verschafft.

c) Akustische Nahfeldmikroskopie/Ultraschallmikroskopie

Bei der Ultraschall- oder akustischen Nahfeldmikroskopie [53] befindet sich die Messspitze dagegen in permanentem Kontakt mit der Probenoberfläche. Über die Änderung von Schwingungsamplitude oder Resonanzfrequenz des an die Probe gekoppelten Cantilevers lassen sich wie bei der nichtresonanten Kraftmodulationsmikroskopie Aussagen über die Kontaktsteifigkeit von kraftmikroskopischer Spitze und Probenoberfläche ableiten. Wie bei den anderen hier vorgestellten resonanten Methoden kommen relativ harte Cantilever zum Einsatz, deren Federkonstanten in der Größenordnung von 1 bis 50 N/m und deren Resonanzfrequenzen typischerweise zwischen 100 und 500 kHz liegen.

2.4.4 Kraftspektroskopie

Im Gegensatz zu den in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Betriebsmodi handelt es sich bei Kraftspektroskopie um keinen abbildenden Rastermodus. Vielmehr wird hierbei das Normalkraftsignal als Funktion des Abstandes zwischen Cantileveraufhängung und Probenoberfläche an einer gewählten Probenstelle erfasst. Bei der Aufnahme der so genannten Kraft-Abstands-Kennlinien wird dabei in der Regel die z-Position der Probe relativ zu einer ortsfesten Cantileveraufhängung variiert wird. Das Normalkraftsignal kann wiederum als ein Maß für die normale Auslenkung der Messspitze aufgefasst werden.

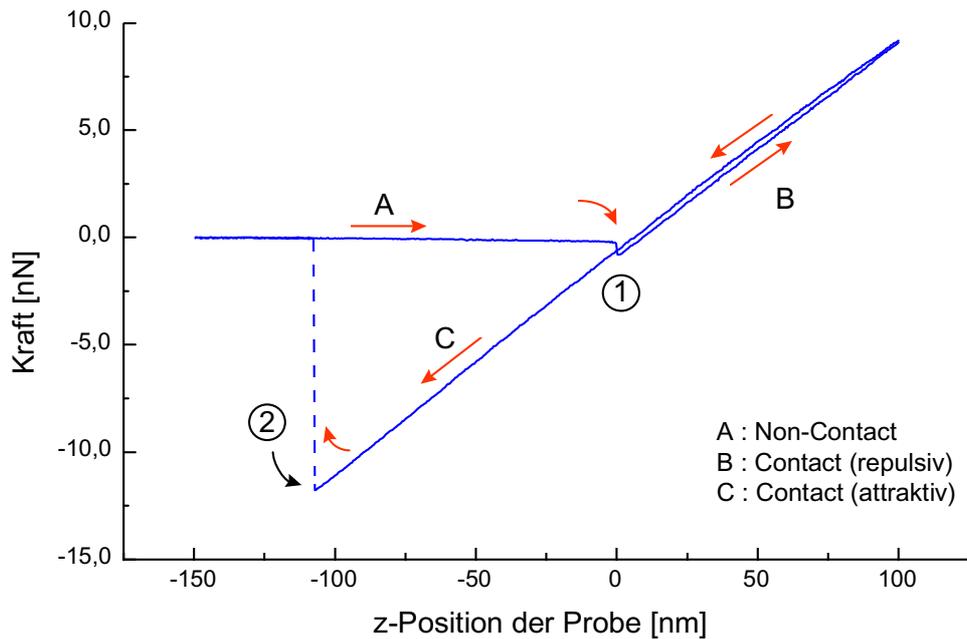


Abbildung 2.5: Typischer Verlauf einer so genannten Kraft-Abstandskennlinie. Aufgetragen ist das Normalkraftsignal als Funktion der z-Position der Probe.

Der typische Verlauf einer solchen Kraft-Abstands-Kennlinie ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Typisch für diese Kurven ist das Auftreten einer Hysterese zwischen dem Verlauf bei Annäherung bzw. Rückzug. Das Zustandekommen des Kurvenverlaufs soll im Folgenden kurz erläutert werden: Bei hinreichend großem Abstand sind die Wechselwirkungskräfte zunächst vernachlässigbar und der Cantilever befindet sich in seiner kräftefreien Ruheposition. Bei Annäherung werden zunächst die langreichweitigen attraktiven Kräfte spürbar. Der Federbalken verbiegt in Richtung Probe und kompensiert mit seiner Federkraft die Wechselwirkungskräfte. Diese sind jedoch für größere Abstände (Bereich A) noch klein und im Normalkraftsignal kaum sichtbar. Für kleiner werdende Abstände zwischen Spitze und Probe wachsen diese immer schneller an (vgl. Abbildung 2.3). Sobald der Gradient der Wechselwirkungskraft größer wird als die Biegefederkonstante k_c des Cantilevers kommt es zu einer Instabilität und die Messspitze springt spontan auf die Probe (sog. „Snap-In“, Punkt 1). Im Kontakt werden schließlich die Adhäsionskräfte durch die kurzreichweitige repulsive Kontaktwechselwirkung kompensiert. Diese Wechselwirkung verhindert ein Eindringen der Spitze in die Probe, so dass die Spitze auch bei weiterer Annäherung der Probenoberfläche folgt (Bereich B). Hier liefert der Cantilever einen positiven Beitrag zur Auflagekraft, die Gesamtwechselwirkungskraft ist also repulsiv. Beim Zurückziehen bleibt die Spitze aufgrund der Adhäsion zunächst auch über den Punkt 1 hinaus im Kontakt mit der Probe (Bereich C) bis schließlich im Punkt 2 die Federkraft stärker als die Adhäsionskraft wird und eine zweite

Instabilität auftritt und die Spitze wieder von der Probe springt (Snap-Off). Im Bereich C liefert der Cantilever einen negativen Beitrag zur Auflagekraft und die Gesamtwechselwirkungskraft ist attraktiv. Die Federkraft am Punkt 2 ist die so genannte Abriss- oder Snap-Off-Kraft und dient zur Bestimmung der Adhäsionskraft. Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten Hertz-plus-Offset-Kontaktmodells entspricht die Snap-Off-Kraft gerade der Adhäsionskraft. Sie kann unabhängig von der Detektionsempfindlichkeit aus dem Produkt der effektiven normalen Federkonstante des Cantilevers und des z-Hubs der Probe zwischen den Punkten 1 und 2 bestimmt werden.

Die Kraftspektroskopie ist in der Rastersondenmikroskopie von praktischer Bedeutung. Zum einen dient sie zur Messung der Adhäsionskraft und ermöglicht somit die Bestimmung der Gesamtauflagekraft für Abbildungen im Kontaktmodus, zum anderen wird sie auch zur Kalibrierung der Normalkraftdetektion herangezogen. Bei ideal harten Proben ($k_n \gg k_c$) folgt die Messspitze im Kontaktbereich der Probenoberfläche. Die Auslenkung der Messspitze bzw. (über die Biegefederkonstante des Cantilevers auch) die Federkraft ändert sich linear mit dem Abstandes zwischen Cantileverhalterung und Probenposition. Aus der Änderung des Normalkraftsignals lässt sich somit die Detektionsempfindlichkeit für den Normalkraftkanal experimentell ermitteln. Bei weicheren Proben (normale Kontaktsteifigkeit $k_n \leq k_c$) gewinnen elastische Deformationen der Probe an Bedeutung und die Steigung der Kraft als Funktion des Abstandes kann zur Bestimmung der Kontaktsteifigkeit verwendet werden.

Eine Verbindung aus Kraftspektroskopie und dem sonst üblichen Rasterverfahren stellt der so genannte Pulsed-Force-Modus [54] dar. Bei diesem Betriebsmodus werden an jedem Rasterpunkt Kraftspektren aufgenommen und mit Hilfe einer geeigneten elektronischen Signalverarbeitung zweidimensional Informationen über Topographie, Adhäsion und Kontaktsteifigkeit gewonnen.

3 Detektionsverhalten des Rasterkraftmikroskops

3.1 Einleitung

3.1.1 Das Buckling des Cantilevers

Das (Lateral-)Kraftmikroskop mit Lichtzeigerdetektion besitzt in der Regel mit zwei unabhängigen Detektionskanälen, dem Normalkraftkanal (NFM-Kanal) und dem Lateralkraftkanal (LFM-Kanal), ein zweidimensionales Detektionssystem. Bei der Darstellung der Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops werden daher - wie auch im vorangegangenen Kapitel - oft nur die entsprechenden beiden Kraftkomponenten berücksichtigt, also diejenige, die normal zur Probenoberfläche wirkt (und im NFM-Kanal detektiert wird) bzw. die Lateralkraftkomponente, die parallel zur Probenebene und senkrecht zur Cantileverachse wirkt (und im LFM-Kanal detektiert wird). Diese idealisierte und vereinfachte Betrachtungsweise ist zwar weit verbreitet und dient zur Veranschaulichung des Funktionsprinzips des Rasterkraftmikroskops und seiner Messmodi, vernachlässigt jedoch den dreidimensionalen Charakter der auf die Messspitze wirkenden Kraft. Wie in Abbildung 3.1 veranschaulicht wird, führt nämlich auch die Lateralkraftkomponente parallel zur Cantileverachse über das auf die Messspitze wirkende Drehmoment zu einer Verbiegung der Blattfeder [55], die sich qualitativ von derjenigen in Folge von Normalkräften unterscheidet, wenn die Bewegung der Messspitze in normaler Richtung durch den Kontakt der Messspitze mit der Probenoberfläche eingeschränkt ist. Zur besseren Abgrenzung soll diese durch lateral wirkende Kräfte verursachte Form der Verbiegung im Folgenden als "Buckling" bezeichnet werden, während die Verbiegung infolge einer normalen Auslenkung der Messspitze als „Bending“ bezeichnet werden soll.

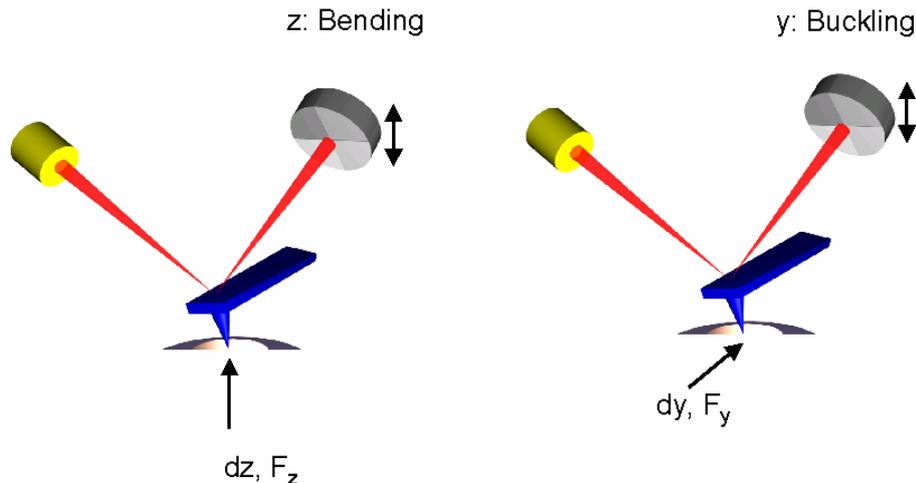


Abbildung 3.1: Neben Normalkräften können auch Lateralkräfte in Richtung der Cantileverachse die Blattfeder verbiegen und auf diese Weise einen Beitrag zum Normalkraftsignal liefern

Das Buckling liefert ebenso wie das Bending einen Beitrag zum Normalkraftsignal. Die Normalkräfte und die Lateralkraftkomponente parallel zur Cantileverachse treten aber nicht nur im selben Detektionskanal in Erscheinung, so dass sie im Allgemeinen nicht ohne weiteres unterscheidbar sind. Die beiden Kraftkomponenten sind aufgrund der Geometrie der Blattfeder auch gekoppelt. Nicht zuletzt kommt es zu einem Übersprechen dieser Kraftkomponenten, da der Cantilever, wie bereits in Kapitel 2.2 ausgeführt, in der Regel nicht parallel zur Probenoberfläche angebracht ist, sondern mit seiner Längsachse einen kleinen Winkel von typischerweise 15° einschließt. Daher sind Bucklingeffekte oft nicht vernachlässigbar und können zu Fehlinterpretationen und Artefakten führen. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, kann gerade bei der Kraftmodulationsmikroskopie das Buckling eine dominierende Rolle spielen.

3.1.2 Probleme mit der Kraftmodulationsmikroskopie

Obwohl die Kraftmodulationsmikroskopie wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben vom Prinzip sehr einfach ist, gibt es immer wieder Probleme bei der Interpretation der gewonnenen Daten, weil die dreidimensionale Natur des Detektionsmechanismus und der Einfluss des Buckling auf die Detektion nicht berücksichtigt werden. Zur Erläuterung werden nun zunächst zwei Beispiele gezeigt, die im Verlauf dieser Arbeit gemessen wurden und die mit dem konventionellen Verständnis des FMM nicht korrekt interpretiert werden können. An späterer Stelle wird dann auf diese Experimente wieder zurückgegriffen werden.

In Abbildung 3.2 ist links ein FMM-Bild eines infiltrierten Kohlenstofffaserbündels dargestellt [20]. Die Probe besteht aus einem Bündel annähernd parallel orientierter Kohlenstofffasern (40% Volumenanteil), in deren Zwischenräumen mittels chemischer Gasphaseninfiltration (**C**hemical **V**apour **I**nfiltration, CVI) [56, 57] pyrolytischer Kohlenstoff abgeschieden wurde. Verwendet wurden dabei kommerziell erhältliche HT-Fasern [58] (HT für high tenacity) auf Polyacrylnitrilbasis (Tenax HTA 5001, AKZO Faser AG, Wuppertal) mit einem vom Hersteller angegebenen mittleren Durchmesser von 7 μm . Nach der Infiltration in einem Heißwandreaktor unter Verwendung von Methangas wurde die Probe senkrecht zur Vorzugsrichtung der Fasern zersägt und poliert. Die auf diese Weise durchtrennten Fasern sind auf den hier gezeigten, auf der Schnittfläche aufgenommenen, kraftmikroskopischen Bildern als Kreisflächen erkennbar.

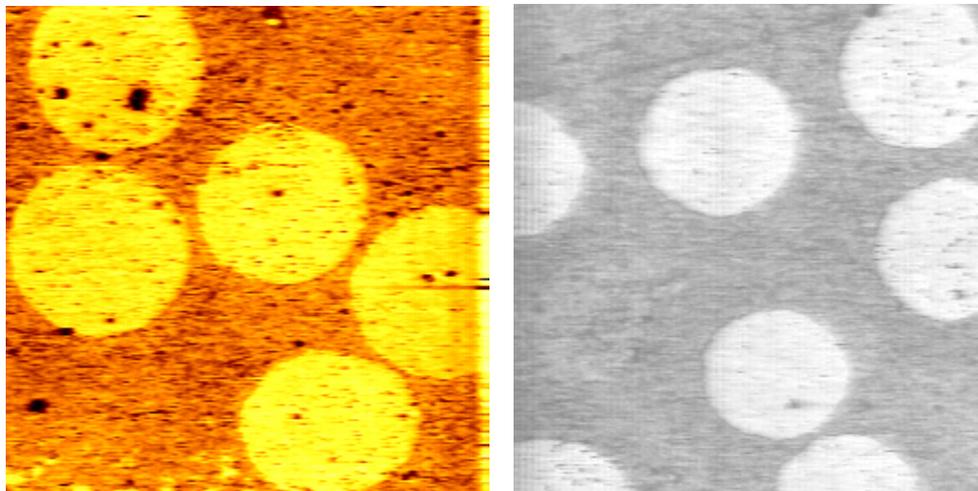


Abbildung 3.2: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen des infiltrierten Faserbündels; Links: FMM-Aufnahme eines 17 μm x 20 μm Scanfeldes; Rechts: LFM-Bild eines 20 μm x 23 μm großen Oberflächenausschnitts [20]

Das FMM-Bild (linkes Bild in Abbildung 3.2) wurde mit einem unsharpened Microlever C (nominale Biegefederkonstante 0,01 N/m, nominaler Spitzenradius 50 nm, vgl. Abschnitt 2.2) mit einer mittleren Auflagekraft von 40 nN aufgenommen. Die z-Position der Probe wurde mit einer Frequenz von 8 kHz mit einem nominellen (= aus der an die z-Elektrode des Scanners angelegten Spannung mit der quasistatischen z-Empfindlichkeit des Piezoscanners berechneten) Hub von etwa 1 nm moduliert. Das FMM-Bild, das die mittels Lock-In-Verstärker bestimmte Amplitude des NFM-Signals wiedergibt, zeigt dabei einen deutlichen Kontrast zwischen den Fasern und der umgebenden Matrix aus pyrolytischem Kohlenstoff. Dieser Kontrast ist aber mit dem konventionellen Bild der FMM nicht verständlich: der Elastizitätsmodul der Faser wird mit $E = 238 \text{ GPa}$ angegeben [59], für die Matrix sind E-Moduln in einer Größenordnung von 10 - 40 GPa typisch [60]. Es ist also durchaus ein Unterschied in den elastischen Eigenschaften der beiden Komponenten zu erwarten,

allerdings ergeben sich nach der Gleichung (2.6) Kontaktsteifigkeiten in einer Größenordnung von 100 N/m. Da diese sehr viel größer sind als die Biegefederkonstante des verwendeten Cantilevers, ist die Deformation des Kontaktes vernachlässigbar relativ zu derjenigen des Cantilevers und kann einen derart klaren Kontrast im FMM-Bild nicht erklären.

Auf der Probe aufgenommene Lateralkraftbilder (siehe Abbildung 2.1 rechts) zeigen ebenfalls einen deutlichen Lateralkraftkontrast zwischen den beiden Komponenten, welcher auf einen Reibungskontrast zurückgeführt werden kann. Dies ist bereits ein Anhaltspunkt dafür, dass der beobachtete Kontrast beim FMM von Unterschieden bei den lateralen Kräften herrühren könnte, die über das Buckling den Normalkraftkanal beeinflussen können.

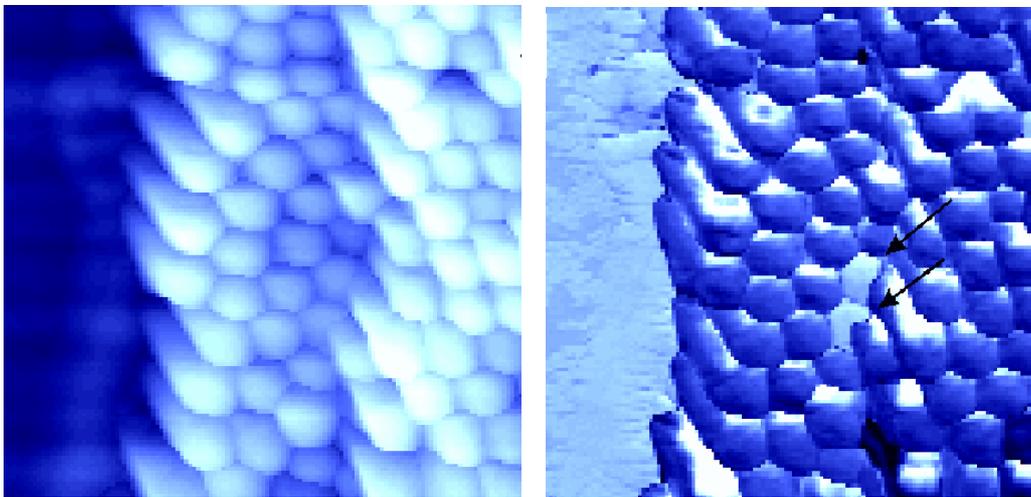


Abbildung 3.3: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Polystyrol-Latex-Partikeln auf einem Glassubstrat. Links Topographie, rechts FMM. Das Scanfeld beträgt 2,5 µm x 2,3 µm [61].

Ein anderes Beispiel ist in Abbildung 3.3 dargestellt [61]. Die hier gezeigte Probe besteht aus kommerziell erhältlichen Polystyrol-Latex-Kügelchen (PLANO, W. Plannet GmbH) mit einem Durchmesser von $305 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$, welche nach der Präparationsmethode nach Li und Lindsay [62] mit einer Pipette aus einer Emulsion mit $5 \cdot 10^{10}$ Teilchen pro ml Wasser auf ein mit Alkohol gereinigtes Mikroskopdeckglas aufgebracht wurden. Die Abbildung zeigt eine kombinierte AFM-FMM-Aufnahme, welche mit einem Microlever mit einer nominellen Biegefederkonstante von 0,064 N/m an einer Grenze zwischen einem mit Latex-Partikeln bedecktem Bereich und einem unbedecktem Bereich des Glassubstrats aufgenommen wurde [61]. Bei einer mittleren Auflagekraft von etwa 80 nN wurde die z-Position der Probe mit 10 kHz und einer Amplitude in einer Größenordnung im Nanometerbereich moduliert. Das FMM-Bild zeigt wiederum einen deutlichen Kontrast zwischen Latexpartikeln und Substrat, obwohl auch hier die Biegefederkonstante einige Größenordnungen kleiner ist als

die für den weicheren Spitze-Latexpartikel-Kontakt errechnete Kontaktsteifigkeit. Bemerkenswert dabei ist, dass sogar einzelne Kügelchen einen Kontrast der FMM-Amplitude relativ zu den benachbarten Kügelchen aufweisen (siehe Pfeile).

Bemerkenswert ist aber auch das Phänomen der Kontrastinversion, das bei FMM-Bildern an einer solchen Latexpolprobe beobachtet wurde und im Folgenden beschrieben wird. Abbildung 3.4 zeigt zwei FMM-Aufnahmen [61] von einer frisch erzeugten Spaltfläche des Glimmers, die teilweise mit einer Monolage der oben beschriebenen Latexpartikel bedeckt ist. Die Latexpartikel wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren auf das Substrat aufgebracht. Bei einer mittleren Auflagekraft von etwa 18 nN auf dem unbedeckten Glimmersubstrat und 13 nN auf der mit Latexpartikeln bedeckten Fläche wurde die z-Position der Probe mittels einer Wechsellspannung konstanter Amplitude, welche an der z-Elektrode des Scanners angelegt wurde moduliert. Die nominelle Modulationsamplitude lag dabei in einer Größenordnung von 10 nm. Die Messungen wurden mit einem mit einem sharpened Microlever durchgeführt, der einen angegebenen Spitzenradius von 20 nm besitzt. Bei Änderung der Modulationsfrequenz konnte eine Inversion des Kontrasts zwischen Latexpartikeln und Substrat beobachtet werden.

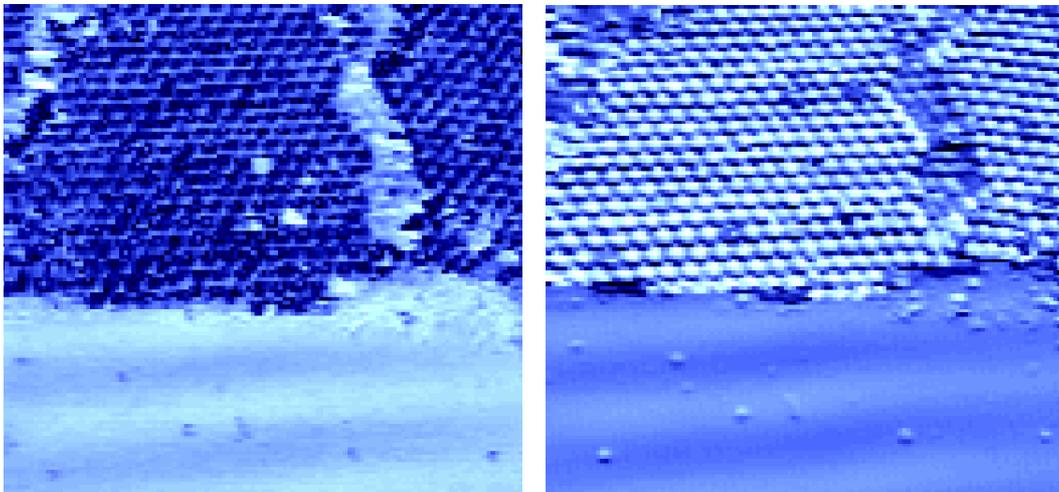


Abbildung 3.4: Kontrastinversion beim FMM: FMM-Abbildungen eines $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ großen Bereichs eines Glimmersubstrates, das teilweise mit einer Monolage Polystyrol-Partikel besetzt ist (obere Hälfte der Abbildungen). Das linke Bild wurde bei einer Modulationsfrequenz von 21 kHz aufgenommen. Hier zeigen die Latexpartikel eine geringere FMM-Amplitude (dunkler dargestellt) als das freie Glimmersubstrat. Das rechte Bild, das bei einer Modulationsfrequenz von 10,2 kHz aufgenommen wurde zeigt einen im Vergleich zum linken Bild invertierten Kontrast zwischen dem freiem und dem bedecktem Oberflächenbereich [61].

Das rechte Bild von Abbildung 3.4 wurde bei einer Modulationsfrequenz von 10,5 kHz aufgenommen. Diese Frequenz liegt in der Nähe einer Resonanzfrequenz, bei der die

gemessenen FMM-Amplituden als Funktion der Modulationsfrequenz ein Maximum zeigten. Hier ist die FMM-Amplitude, die auf den Latexpartikeln gemessen wurde, größer als auf dem Substrat. Die Latexpartikel erscheinen also wider Erwarten härter als das Glimmersubstrat. Das linke Bild wurde bei einer Frequenz von 21 kHz gemessen. Bei dieser Frequenz, bei der die gemessenen FMM-Amplituden insgesamt sehr klein sind, ist indes die FMM-Amplitude auf dem mit Latexpartikeln bedecktem Bereich kleiner als auf dem freien Glimmersubstrat. Das FMM-Bild zeigt somit den nach der konventionellen Interpretation des FMM erwarteten Kontrast der FMM-Amplitude für die im Vergleich zum Substrat weicheren Latexpartikel. Kontrastinversion konnte dagegen bei bzw. in der Nähe von den meisten untersuchten Resonanzfrequenzen beobachtet werden, wobei diese Resonanzfrequenzen unterhalb der zur ersten Biegeschwingung gehörenden untersten Resonanzfrequenz des Cantilevers liegen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Resonanzen ihren Ursprung nicht bei dem in Kontakt mit der Probe befindlichen Cantilever, sondern bei dem anregenden System haben, welches aus Messelektronik, Röhrenscanner und Probe besteht. Das anregende System stellt somit ein elektromechanisches System dar, das in der Regel ein sehr kompliziertes Resonanzverhalten zeigt. Dies legt nahe, dass bei den Frequenzen, bei denen Kontrastinversion auftritt, eine relativ hohe dynamische Modulationsamplitude der Probenposition vorliegt.

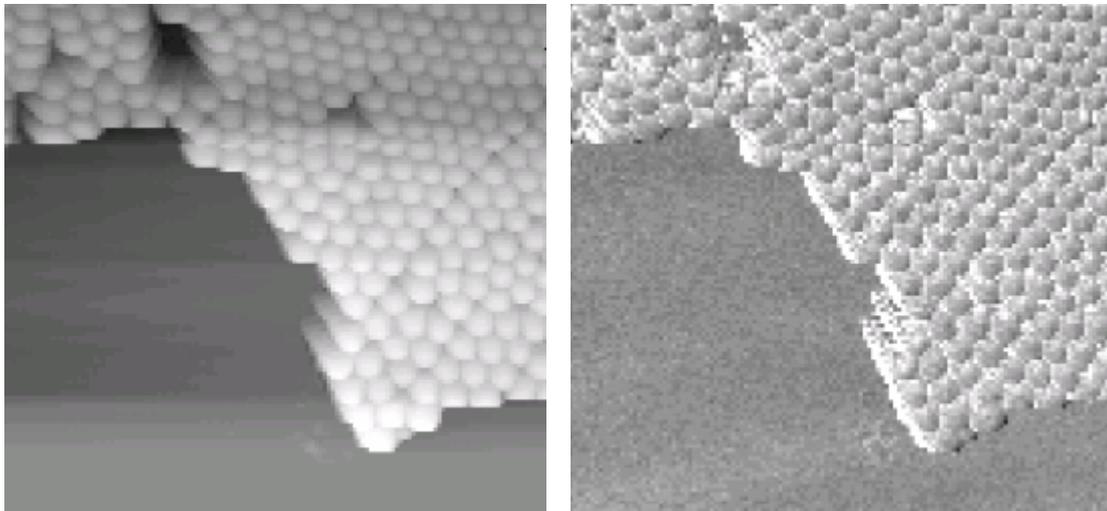


Abbildung 3.5: Im geregelten Kontaktmodus simultan aufgenommene AFM/LSM-Bilder eines $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ großen Bereichs des teilweise mit einer Monolage von Polystyrol-Partikeln belegten Glimmersubstrates. (links: Topographie, rechts LSM). Auf dem LSM-Bild sind die Latexpartikel heller als die Glimmerfläche dargestellt, was einer höheren Lateralkraft entspricht. Die Auflagekraft lag bei dieser Messung bei ca. 30 nN auf dem Glimmer und bei ca. 20 nN auf den Latexpartikeln.

Die auf dem Probensystem aufgenommenen Lateralkraftbilder zeigen auf den Latexpartikeln eine höhere Reibungskraft an, als auf dem Glimmer (vgl. Abbildung 3.5). Man kann sich also

durchaus die Frage stellen, ob auch die beobachtete Kontrastinversion auf lateralkraftbedingtes Buckling zurückgeführt werden kann.

Neben den hier gezeigten Beispielen finden sich aber auch in der Literatur Beiträge, die die Problematik bei der Interpretation von FMM-Daten dokumentieren. Auch hier wird von frequenzabhängiger Kontrastinversion beim FMM berichtet [63], deren Ursprung bisher nicht verstanden ist. Auf harten Probensystemen werden unterschiedliche E-Moduln der Probe als Ursache für beobachtete FMM-Kontraste angenommen, die als reibungsbedingt angesehen werden können [64]. Es finden sich aber auch Artikel, in denen der Einfluss der Reibung auf den Kontrastmechanismus erkannt und diskutiert wird [65, 66, 67]. Ebenso wurde von dem Auftreten reibungsinduzierter Kontrastinversion beim FMM auf einem zweikomponentigen Polymerblend für den Fall berichtet [68], dass eine zu kleine Federkonstante des Cantilevers verwendet wurde.

Obwohl der Einfluss von Reibung auf das Abbildungsverhalten des FMM bereits diskutiert wurde, fehlt bis heute ein genaues Verständnis des Kontrastmechanismus beim FMM. Wenig verstanden ist dabei insbesondere der genaue Einfluss des Buckling auf den Kontrastmechanismus der Kraftmodulationsmikroskopie. Vielmehr werden von verschiedenen Autoren alternative Methoden zur Bestimmung elastischer Probeneigenschaften vorgeschlagen, die von der magnetischen Kraftmodulationsmikroskopie [67] über laterale Modulationstechniken [65, 66] bis zur Anwendung des Tappingmodus [69] reichen. Diese Methoden sind aber ihrerseits nicht unproblematisch, wie in den folgenden Abschnitten noch genauer dargelegt wird.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, ein besseres Verständnis des Kontrastmechanismus des FMM insbesondere im Hinblick auf den Einfluss lateraler Kräfte zu erzielen, um somit die Grundlage für eine bessere Interpretation der mit dieser Methode gewonnenen Daten zu legen und neue Möglichkeiten für eine quantitative Bestimmung elastischer und ggf. auch tribologischer Eigenschaften mit dieser Methode zu schaffen. Voraussetzung hierfür ist die im folgenden Abschnitt dargestellte, detaillierte Analyse des Biege- und Detektionsverhaltens des Cantilevers insbesondere im Hinblick auf das Buckling.

Dabei ist das Buckling nicht alleine für die Kraftmodulationsmikroskopie von großer Bedeutung, sondern auch für andere Messarten, wie die Kontakt-Rasterkraftmikroskopie auf atomarer Skala (vgl. Kapitel 4)

3.2 Biege- und Detektionsverhalten des Cantilevers

3.2.1 Einleitung

Für die Interpretation oder die quantitative Auswertung der mittels eines im Kontakt betriebenen Rasterkraftmikroskops in Gegenwart lateraler Kräfte gewonnenen Daten ist also ein genaueres Verständnis des Biegeverhaltens des Cantilevers erforderlich. Im Einzelnen müssen dabei folgende Größen für Auslenkungen der Messspitze in den drei Raumrichtungen bekannt sein:

- Federkonstanten inklusive Kopplungsterme
- Detektionsempfindlichkeiten
- Grenzen der linearen Approximation

Dennoch wird von den Herstellern der Cantilever in der Regel neben geometrischen Daten und Angaben zur ersten Resonanzfrequenz lediglich die Biegefederkonstante in den Datenblättern veröffentlicht. Wichtige Spezifikationen etwa zur Bucklingfederkonstante (= Federkonstante für Kräfte, die an der Messspitze angreifen und parallel zur Cantileverachse wirken) werden hingegen nicht gegeben.

Auf der anderen Seite sind gerade für die weit verbreiteten V-förmigen Cantilever analytische Berechnungen der benötigten Spezifikationen nicht ohne weiteres durchzuführen. Dennoch finden sich in der Literatur entsprechende Ausdrücke zur Berechnung wichtiger Spezifikationen auch für V-förmige Cantilever, jedoch mit vereinfachten Cantilevergeometrien [70-76]. In einigen Publikationen werden analytische Berechnungen für die Biegefederkonstante [70, 71, 72] bzw. auch für die Torsionsfederkonstante gezeigt [73, 74]. Vergleichsweise wenige Arbeiten befassen sich hingegen mit dem Buckling. Sehr aufwendige Berechnungen mit komplizierten und schlecht handhabbaren Lösungen zu den Federkonstanten in den drei Raumrichtungen wurden von Neumeister et al. für eine vereinfachte Cantilevergeometrie durchgeführt [75]. Ein analytischer Ansatz zur Bestimmung der Buckling-Federkonstante bzw. deren Detektionsempfindlichkeit wurde zudem von Warmack verwendet [76].

Um das für diese Arbeit wichtige Biegeverhalten des im Kontakt-Modus verwendeten V-förmigen Cantilevers unter Berücksichtigung der genauen Geometrie des Cantilevers insbesondere im Hinblick auf das Buckling mit ausreichender Zuverlässigkeit

charakterisieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit in einer Kooperation mit dem Institut für Maschinenbau und Konstruktionslehre der Universität Karlsruhe ein parameterisiertes Finite-Elemente-Modell (FEM) entwickelt [77], das im Folgenden kurz vorgestellt wird.

3.2.2 Finite-Elemente-Modell

Für die FE-Berechnungen wurde die FE-Standardsoftware MSC.Nastran der Version 70.7.0 und der Pre-/Postprozessor MSC.Patran der Version 2000r2 eingesetzt. Letzter wurde zur automatischen Erzeugung des FE-Modells herangezogen.

Als Eingabegrößen dienen neben den Materialeigenschaften wie Dichte, Elastizitätsmodul und Poissonzahl charakteristische Abmessungen des Cantilevers. Aus diesen Abmessungen wird dann das geometrische Modell erzeugt, welches dann mit Hilfe des Präprozessors automatisch in Teilbereiche bzw. Elemente zerlegt wird. Das auf diese Weise generierte FE-Modell umfasst 3222 Elemente und 4011 Knoten (vgl. Abbildung 3.7).

Zur Modellierung des Federarms wurden aufgrund seiner im Vergleich zu den übrigen Dimensionen sehr geringen Dicke so genannte Schalenelemente (Typ: CQUAD4) verwendet. Dieser Elementtyp ist zweidimensional und besitzt an jeder seiner vier Ecken einen Knoten, der jeweils neben drei translatorischen auch drei rotatorische Freiheitsgrade besitzt. Für die Bestimmung elastischer Eigenschaften kann diesen Elementen eine Dicke ähnlich wie die Materialeigenschaften zugewiesen werden. Die pyramidale Messspitze wurde mit einem masselosen unendlich starren Stabelement (Typ: RBE2) und einer Punktmasse im Schwerpunkt der Pyramide modelliert, da die Deformationen der Messspitze sehr klein gegenüber den Auslenkungen aufgrund der Verbiegung des Federbalkens sind. Der Apex der Messspitze wird hierbei durch einen einzigen Knoten (im folgenden Spitzenknoten genannt) repräsentiert, der durch das Stabelement mit jedem Punkt der Pyramidengrundfläche starr verbunden ist, so dass diese ebenfalls starr ist.

Für die Analyse des statischen Biegeverhaltens des Cantilevers können Zwangsverschiebungen des Spitzenknotens in den drei fundamentalen Raumrichtungen durchgeführt werden. Dabei wird das in Abbildung 3.6 dargestellte kartesische *Koordinatensystem des Cantilevers* verwendet, dessen Ursprung durch die Position des Spitzenknotens bei dem undeformierten, kräftefreien Cantilever gegeben ist.

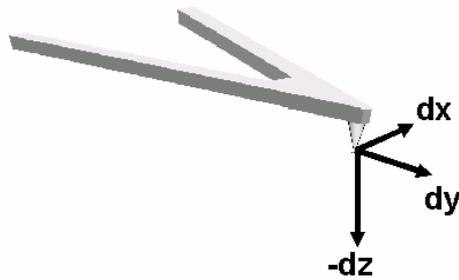


Abbildung 3.6: Koordinatensystem des Cantilevers

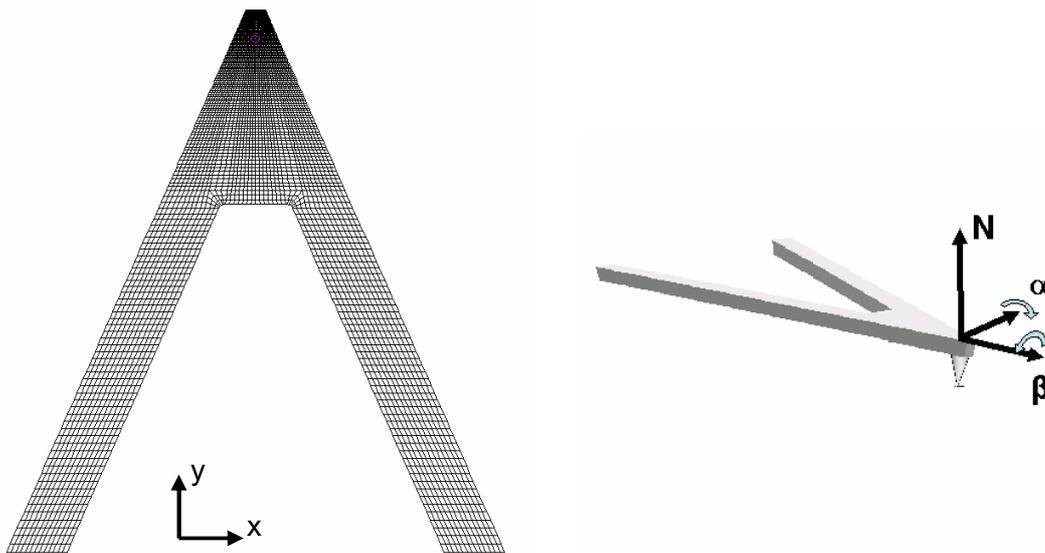


Abbildung 3.7: FE-Modell: Links: Gitter des Cantilevers, rechts: Veranschaulichung des Normalenvektors der Pyramidengrundfläche und dessen Winkel relativ zur z-Richtung des Koordinatensystems des nicht deformierten Cantilevers

Die aus den Verschiebungen resultierenden Reaktionskräfte \vec{F} auf den Spitzenknoten werden per FE-Analyse errechnet und ergeben die Federkonstante \vec{K} als Funktion der Verschiebungen \vec{r} durch Lösung der fundamentalen Gleichung:

$$d\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{K}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

Zusätzlich zu den Spitzenkräften wird der Normalenvektor der Pyramidengrundfläche berechnet (vgl. Abbildung 3.7). Der Winkel α zwischen dem Normalenvektor und der yz-Ebene bzw. der Winkel β zwischen dem Normalenvektor und der xz-Ebene ist direkt proportional zu dem gemessenen LFM- bzw. NFM-Signal, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind:

- Der Laserstrahl ist so auf die Cantileverrückseite justiert bzw. fokussiert, dass Licht, das nicht von der Grundfläche der Messspitze reflektiert wird, für die Detektion vernachlässigt werden kann.
- Die Auslenkungen des Spots des reflektierten Laserstrahls im Detektor sind klein relativ zu der Ausdehnung des Spots.
- Der Laserstrahl besitzt einen rotationssymmetrischen Strahlquerschnitt.

Dann gilt für das NFM-Signal U_{NFM} bzw. das LFM-Signal U_{LFM} :

$$\begin{pmatrix} U_{\text{NFM}} \\ U_{\text{LFM}} \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} \beta(\vec{r}) \\ \alpha(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

wobei γ eine von den geometrischen und elastischen Eigenschaften des Cantilevers unabhängige Apparatekonstante ist und ein Maß für die Effizienz des verwendeten Detektionssystems darstellt. In diese Größe gehen der Abstand zwischen Cantilever und Detektor, die Laserleistung, das Intensitätsprofil des Laserspots im Detektor, die Kennlinien von Photodiode und Verstärkerelektronik, aber auch die Reflexionseigenschaften des individuellen Cantilevers ein. γ ist somit eine experimentell z.B. mit Hilfe von Kraft-Abstands-Kennlinien (vgl. Abschnitt 2.4.4) zu bestimmende Größe.

Somit ist es sinnvoll, zur Beschreibung der mechanischen Detektionseigenschaften des Cantilevers die von dieser Apparatekonstante γ unabhängigen *Winkeldetektionsempfindlichkeiten* $\bar{\xi}_\alpha, \bar{\xi}_\beta$ des Cantilevers für den Normalkraft- bzw. den Lateralkraftkanal über die folgenden Gleichungen einzuführen:

$$d\beta(\vec{r}) = \bar{\xi}_\beta(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.3)$$

$$d\alpha(\vec{r}) = \bar{\xi}_\alpha(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.4)$$

Bevor im nächsten Abschnitt die Ergebnisse der FE-Rechnungen für Winkeldetektionsempfindlichkeiten und Federkonstanten für den verbreiteten und in dieser Arbeit verwendeten Cantilevertyp vorgestellt werden, soll an dieser Stelle nochmals kurz auf Laser mit nicht rotationssymmetrischem Strahlquerschnitt eingegangen werden. In der Regel dient als Lichtquelle für das Detektionssystem ein Diodenlaser. Wird ein solcher Laser mit elliptischem Strahlquerschnitt verwendet, ist die oben eingeführte Apparatekonstante γ nicht mehr nur ein einfacher Skalar, sondern ein zweikomponentiger Vektor, d.h. für NFM- und LFM-Kanal ergeben sich im Allgemeinen je nach Winkel zwischen den Hauptachsen des Laserstrahlquerschnitts und den Hauptachsen des Detektionssystems verschiedene Apparatekonstanten, die dann unabhängig von einander bestimmt werden müssen. Die

Kalibrierung des Lateralkraftkanals ist dabei schwieriger und oft weniger zuverlässig [96, 102], da dabei nicht auf die Auswertung von Kraft-Abstands-Kennlinien zurückgegriffen werden kann.

Das gleiche Problem kann sich auch ergeben, wenn eine der anderen oben genannten Bedingungen unzureichend erfüllt ist, wenn also der Laserstrahl ungünstig auf der Cantileverrückseite justiert ist oder die Auslenkung des Laserspots im Detektor nicht mehr klein im Vergleich zu seiner Ausdehnung bleibt. Letzteres tritt insbesondere auf Grund hoher statischer Normalkräfte auf und führt zu Abweichungen von der Linearität nach Gleichung (3.2) und zu einer Abhängigkeit der NFM-Winkeldetektionsempfindlichkeit γ_β von β . Diese ist für kleine Auslenkungen, wie sie infolge einer z-Modulation der Probe typischerweise auftreten, zwar im Allgemeinen vernachlässigbar, muss aber bei größeren Änderungen der z-Position der Messspitze, wie sie beispielsweise durch eine gezielte Variation der mittleren Auflagekraft auftreten kann, oft berücksichtigt werden.

3.2.3 Finite-Elemente-Analysen für V-förmige Cantilever

Zur weiteren Analyse wurde das beschriebene FE-Modell auf den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten, für den Kontaktbereich konzipierten, V-förmigen Si_3N_4 -Cantilever der Firma Park Scientific Instruments, nämlich den Microlever C angewandt. Die geometrischen Abmessungen wurden mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) gewonnen (vgl. Abbildung 3.8, Tabelle 3.1). Obwohl der effektive Elastizitätsmodul und die Dicke herstellungsbedingt in nicht unerheblichem Masse streuen können, wurden dabei zunächst typische Werte angenommen. Eine Vorgehensweise zur Übertragung der mechanischen Eigenschaften des Modellsystems auf individuelle Cantilever ist im Abschnitt 3.2.4 dargestellt. Der effektive Elastizitätsmodul wurde auf 143 GPa [78] und die Poisson-Zahl auf 0,26 gesetzt. Für die effektive Dichte wurde $3,2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ angenommen. Durch die Verwendung eines effektiven Elastizitätsmoduls kann auch der Effekt der auf der Cantileverrückseite aufgetragenen Reflexionsschicht aus Gold berücksichtigt werden [74].

Für einen ersten Test der Modellparameter können mit Hilfe der Modalanalyse auch die Eigenfrequenzen der ersten Schwingungsmoden des FE-Modells berechnet werden. Die erste Eigenfrequenz stimmt dabei mit der vom Hersteller angegebenen Resonanzfrequenz innerhalb der angegebenen Streuung überein.

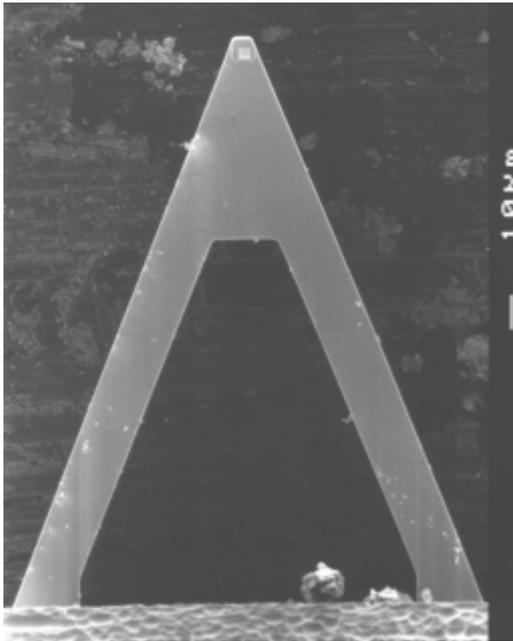


Abbildung 3.8: REM-Bild des Microlever C

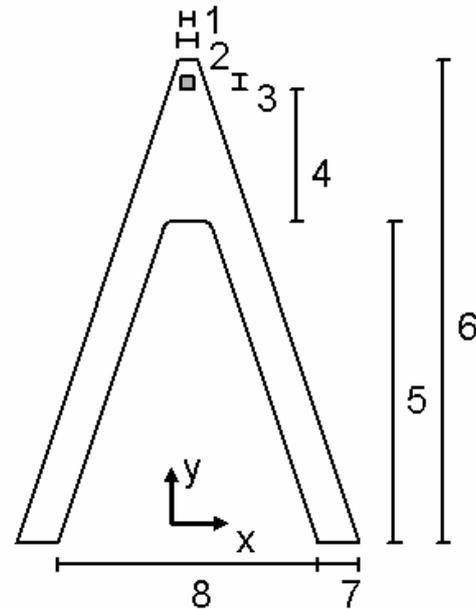


Abbildung 3.9: Wichtige geometrische Parameter für das FE-Modell (vgl. Tabelle 3.1)

Zur Analyse des statischen Biegeverhaltens des Cantilevers wurden die Reaktionskräfte des Spitzenknotens und die beiden Detektionswinkel α bzw. β als Funktion der Auslenkung des Spitzenknotens jeweils entlang einer der drei Koordinatenachsen r_j berechnet, wobei entlang der jeweils anderen Koordinatenachsen keine Auslenkung zugelassen wurde ($r_i=0$ für $i \neq j$).

Durch Differenzieren erhält man die Komponenten der Federkonstante:

$$K_{ij}(r_j) = - \frac{\partial F_i(r_j)}{\partial r_j} \quad (3.5)$$

sowie die Winkeldetektionsempfindlichkeiten der Auslenkungen r_j für den NFM-Kanal bzw. den LFM-Kanal:

$$\xi_{\beta_j}(r_j) = \frac{\partial \beta(r_j)}{\partial r_j} \quad (3.6)$$

$$\xi_{\alpha_j}(r_j) = \frac{\partial \alpha(r_j)}{\partial r_j} \quad (3.7)$$

Für kleine Auslenkungen der Spitze liefert die FE-Analyse für die berechneten Größen einen weitgehend konstanten Verlauf. Da in diesem Bereich kleiner Auslenkungen sowohl die Detektionswinkel als auch die Reaktionskräfte eine lineare Abhängigkeit von der Spitzenkoordinate zeigen, wird dieser Bereich im Folgenden als linearer Bereich bezeichnet.

Der lineare Bereich reicht dabei in den lateralen Richtungen (x,y) bis zu Spitzenauslenkungen von der Größenordnung einiger Nanometer, wobei die dabei wirkenden lateralen Kräfte bereits bei einigen 100 nN liegen. Für normale Auslenkungen treten aufgrund der Kopplung zwischen Buckling und Bending für wenig größere Auslenkungen Abweichungen von der Linearität auf, wobei auch hier relativ große Kräfte bis zu einigen 100 nN parallel zur Cantileverachse auftreten. Da diese Kopplung auch die Grenzen des linearen Bereichs beeinflusst, wurden zusätzliche FE-Rechnungen durchgeführt, bei denen die Messspitze jeweils entlang einer der drei Koordinatenachsen r_i ausgelenkt wurde und sich dabei entlang der jeweils anderen Koordinatenachsen frei bewegen konnte ($F_i=0$ für $i \neq j$). Dabei zeigt sich auch für größere Auslenkungen in z-Richtung bis zu einigen 100 nm noch ein näherungsweise lineares Verhalten.

Die für rasterkraftmikroskopische Kontaktmessungen einschließlich der Kraftmodulationsmikroskopie typischen Auslenkungen der Messspitze liegen damit im linearen Bereich.

Im linearen Bereich ergeben sich aus den Gleichungen (3.1), (3.3) und (3.4) die folgenden einfachen Beziehungen

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{K} \vec{r} \quad (3.8)$$

$$\beta(\vec{r}) = \vec{\xi}_\beta \vec{r} \quad (3.9)$$

$$\alpha(\vec{r}) = \vec{\xi}_\alpha \vec{r}. \quad (3.10)$$

Für den betrachteten Microlever C ergeben sich aus der FE-Analyse die folgenden Werte:

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} 51,0 & 0 & 0 \\ 0 & 94,8 & -1,32 \\ 0 & -1,32 & 0,27 \end{pmatrix} \text{ N/m}, \quad \vec{\xi}_\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 18,7 \\ 0,003 \end{pmatrix} \text{ }^\circ/\mu\text{m}, \quad \vec{\xi}_\alpha = \begin{pmatrix} 17,4 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ }^\circ/\mu\text{m}$$

Der Vergleich der Diagonalelemente der Federkonstante zeigt, dass die Reaktionskräfte für Auslenkungen der Messspitze in z-Richtung um mehr als zwei Größenordnungen kleiner sind als für laterale Auslenkungen. Da die Winkeldetektionsempfindlichkeiten für die lateralen Verschiebungen jedoch um fast drei Größenordnungen über derjenigen für die normale Richtung liegen, ist die Empfindlichkeit für die Detektion lateraler Kräfte sogar höher als diejenige für normale Kräfte.

Die einleitend beschriebene Kopplung zwischen Buckling und Bending drückt sich durch die Nichtdiagonalelemente der Federkonstanten und die beiden nichttrivialen Komponenten der

Winkeldetektionsempfindlichkeit für den NFM-Kanal $\vec{\xi}_\beta$ aus, während die Torsion bzw. die x-Auslenkung der Messspitze entkoppelt ist. Generell haben im linearen Bereich des Cantilevers die Federkonstante und die Winkeldetektionsempfindlichkeit die Form:

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & k_{yz} \\ 0 & k_{zy} & k_{zz} \end{pmatrix}, \quad \vec{\xi}_\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}, \quad \vec{\xi}_\alpha = \begin{pmatrix} I_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

mit $k_{yz}=k_{zy}$.

Zusätzlich wurden auch andere Cantilever der gleichen Serie mit anderen Abmessungen analysiert. Das Biegeverhalten dieser Cantilever stimmt qualitativ mit dem des diskutierten Cantilevers überein. Die Parameter bzw. Ergebnisse für diese Cantilever sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Microlever Typ		C	D	E	F
FE-Analyse im Koordinatensystem des Cantilever					
k_{xx}	[N/m]	51,004	69,718	125,26	194,196
k_{yy}	[N/m]	94,82	121,014	210,764	323,133
k_{zz}	[N/m]	0,027	0,083	0,468	2,365
$k_{yz} = k_{zy}$	[N/m]	-1,322	-2,554	-8,217	-22,650
n_y	[°/μm]	18,656	18,805	18,75	18,776
n_z	[°/μm]	0,003	0,004	0,01	0,017
l_x	[°/μm]	17,398	17,399	18,114	18,044
k_{bend}	[N/m]	0,0086	0,029	0,148	0,777
FE-Analyse im Koordinatensystem der Probe ($\theta=15^\circ$, vgl. Kap. 3.3.1)					
k'_{xx}	[N/m]	51,004	69,718	125,26	194,196
k'_{yy}	[N/m]	87,809	111,636	192,569	290,321
k'_{zz}	[N/m]	7,0383	9,461	18,664	35,177
$k'_{yz} = k'_{zy}$	[N/m]	-24,843	-32,445	-59,69	-99,808
n'_y	[°/μm]	18,02	18,163	18,113	18,14
n'_z	[°/μm]	-4,826	-4,871	-4,843	-4,843
l'_x	[°/μm]	17,398	17,399	18,114	18,044
k'_{bend}	[N/m]	0,0097	0,031	0,162	0,865
FE-Modalanalyse					
1. Eigenfrequenz	[kHz]	6,55	15,46	50,07	165,91
2. Eigenfrequenz	[kHz]	40,24	92,21	285,79	842,95
geometrische Eingabeparameter (vgl. Abbildung 3.9)					
Spitzenbreite (1)	[μm]	4,2	4,2	4,2	4,2
Endbreite (2)	[μm]	5	5,4	5,5	5
Spitzenlänge (3)	[μm]	4,2	4,2	4,2	4,2
Spitzenposition (4)	[μm]	84	82	43,5	40
Schenkellänge (5)	[μm]	233	130	67,5	24
Cantileverlänge (6)	[μm]	323,5	216,5	115,5	68,7
Schenkelbreite (7)	[μm]	20	19,2	15,6	16
Basisbreite (8)	[μm]	173	104	82	34
weitere wichtige Eingabeparameter (nicht abgebildet)					
Dicke	[μm]	0,6	0,6	0,6	0,6
Spitzenhöhe	[μm]	3	3	3	3

Tabelle 3.1: Geometrische Eingabeparameter und Ergebnisse der FE-Analysen für verschiedene Cantilever des Typs Microlever

3.2.4 Individuelle Cantilevereigenschaften

Für die Berechnungen der mechanischen Eigenschaften des Cantilevers mit dem Finite-Elemente-Modell wurden typische Werte für die „Materialeigenschaften“ des durch Schalenelemente modellierten Federarms verwendet. Hierzu zählen der effektive Elastizitätsmodul, die Dicke und die effektive Dichte des Federarms. Allerdings weisen gerade diese Größen aufgrund des Herstellungsprozesses nicht unerhebliche Streuungen insbesondere von Wafer zu Wafer auf. Vor allem der Fehler des nicht unmittelbar zugänglichen Elastizitätsmoduls E und der nur schlecht messbaren Dicke t führen zu der relativ großen Ungenauigkeit bei der Berechnung der Federkonstanten, so dass ein Fehler von 30% nicht untypisch ist. Für die einzelnen Komponenten der Federkonstante gilt jedoch [75]:

$$k_{ij} \propto Et^3 \quad (3.12)$$

Et^3 stellt somit einen Skalierungsfaktor für die absolute Größe der Federkonstanten dar, während das Verhältnis der einzelnen Komponenten der Federkonstanten bzw. das aus dem Modell abgeleitete Biege- und Detektionsverhalten des Cantilevers lediglich von den vergleichsweise gut bekannten geometrischen Parametern des Modells abhängt, so dass die Genauigkeit der wichtigen Ergebnisse des Modells wie z.B. der Detektionsempfindlichkeiten oder der im folgenden Abschnitt abgeleiteten Größe λ von der Ungenauigkeit von Et^3 nicht betroffen sind.

Für eine bessere Skalierung der auf einen individuellen Cantilever wirkenden Kräfte ist indes eine genauere Kenntnis des Skalierungsfaktors Et^3 notwendig. Zur Eliminierung dieser Größe genügt es dabei, eine beliebige Federkonstante experimentell zu bestimmen und mit der entsprechenden aus dem Modell berechneten zu vergleichen. Da die Änderung von Et^3 innerhalb eines Wafers gering ist [81], kann es genügen, in bestimmten Abständen derartige Messungen durchzuführen. Als Referenzgröße kann dabei die experimentell bestimmbare Biegefederkonstante k_{bend} verwendet werden [79, 80, 81]. Eine in der Praxis vergleichsweise einfach realisierbare Möglichkeit hierzu ist die Methode unter Verwendung eines Referenzcantilevers [79], bei der für den zu charakterisierenden Cantilever ein vom Hersteller gut definierter Siliziumcantilever (Referenzcantilever) wie eine Probe mit definierter Probensteifigkeit verwendet wird. Aus der Steigung der Kraft-Abstands-Kennlinie kann auf die Biegefederkonstante des zu charakterisierenden Cantilevers geschlossen werden.

3.3 Übertragung auf das rasterkraftmikroskopische Experiment

3.3.1 Koordinatensystem der Probe

Die mit Hilfe der FE-Analyse ermittelten Federkonstanten bzw. Winkeldetektionsempfindlichkeiten wurden im Koordinatensystem des Cantilevers berechnet und dargestellt. Beim Rasterkraftmikroskop erfolgt die Rasterbewegung in der Regel jedoch parallel zur Probenebene. Dementsprechend erfolgen auch die Ansteuerung der piezokeramischen Stellelemente und die Datenerfassung in einem relativ zum Koordinatensystem des Cantilevers gedrehten Koordinatensystem, dem *Koordinatensystem der Probe*.

Für den linearen Bereich, für den die Federkonstanten als Matrix bzw. die Detektionsempfindlichkeiten als Vektor mit konstanten Komponenten darstellbar sind, lassen sich diese Größen mit Hilfe von Drehmatrizen \vec{D} in ein beliebiges rotiertes Koordinatensystem (x', y', z') transformieren. Es gilt im rotierten (gestrichenen) Koordinatensystem:

$$\vec{K}' = \vec{D} \vec{K} \vec{D}^{-1} \quad (3.13)$$

$$\vec{\xi}'_i = \vec{D} \vec{\xi}_i \quad (3.14)$$

Für eine Drehung um einen Winkel θ um die x-Achse ist die Drehmatrix:

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Theta & -\sin \Theta \\ 0 & \sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

Angewandt auf den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Cantilever ergibt sich mit einem typischen Rotationswinkel von $\theta = 15^\circ$ für das Koordinatensystem der Probe:

$$\vec{K}' = \begin{pmatrix} 51,0 & 0 & 0 \\ 0 & 87,8 & -24,8 \\ 0 & -24,8 & 7,04 \end{pmatrix} \text{ N/m}, \quad \vec{\xi}'_\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 18,0 \\ -4,83 \end{pmatrix} \text{ }^\circ/\mu\text{m}, \quad \vec{\xi}'_\alpha = \begin{pmatrix} 17,4 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ }^\circ/\mu\text{m}$$

Der Vergleich mit den entsprechenden Größen im Koordinatensystem des Cantilevers (Abschnitt 3.2.3) verdeutlicht, wie stark vor allem die Komponenten für die z-Richtung aufgrund des Winkels zwischen Cantileverachse und Probenebene beeinflusst werden. Insgesamt hat die Kopplung von Buckling und Bending durch die Drehung stark zugenommen. Dies drückt sich nicht nur in den Nichtdiagonalkomponenten der Federkonstanten aus, die durch die Drehung betragsmäßig stark angestiegen sind. Auch die Komponente k_{zz}' der Federkonstante ist um über eine Größenordnung größer und die Winkel detektionsempfindlichkeit für z-Auslenkungen ist betragsmäßig sogar um zwei Größenordnungen größer und hat zudem das Vorzeichen geändert im Vergleich mit den entsprechenden Werten im ungedrehten Koordinatensystem des Cantilevers. Man kann daran auch erkennen, dass diese Größen maßgeblich durch den Winkel zwischen Cantileverachse und Probenebene beeinflusst werden und dass dieser den wesentlichen Anteil an der genannten Kopplung ausmacht. Für ein besseres Verständnis des Einflusses des Rotationswinkels auf die einzelnen Komponenten bzw. abgeleitete Größen ist es sinnvoll, diese im Bezug auf das Eigensystem der Federkonstantenmatrix zu betrachten.

3.3.2 Skalare Federkonstanten beim Rasterkraftmikroskop

Die Matrixdarstellung ermöglicht zwar eine vollständige Beschreibung der Federkonstanten und die Transformation in verschiedene Koordinatensysteme, ist jedoch in der Fachgemeinschaft bislang nicht üblich. Vielmehr werden (sicherlich auch als Folge einer zweidimensionalen Betrachtungsweise des rasterkraftmikroskopischen Sensors) in der Regel skalare Größen verwendet. Neben der Torsionsfederkonstante kommt dabei in erster Linie die Biegefederkonstante zum Einsatz. Diese skalare Größe wird auch in den Datenblättern der Cantileverhersteller zur Charakterisierung der Blattfedern angegeben, wobei sich diese Biegefederkonstante stets auf das Koordinatensystem des Cantilevers bezieht. Die Biegefederkonstante dient dabei zur Bestimmung von Normalkräften und wird als normale Federkonstante k_c verwendet:

$$k_c = -\frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.16)$$

Während sich $k_{xx} = k_{xx}'$ aufgrund der Entkopplung der Torsionsbewegung problemlos auch mit der skalaren lateralen Torsionsfederkonstante k_x identifizieren lässt, ist eine solche allgemeine Definition für eine normale Federkonstante k_c aufgrund der Kopplung zwischen der Biegebewegung für z-Auslenkungen und der Buckling-Bewegung für y-Auslenkungen

nicht möglich. Allerdings können für bestimmte Randbedingungen entsprechend definierte skalare normale Federkonstanten eingeführt werden.

Dabei sind zwei Fälle besonders wichtig: Nämlich ein Cantilever mit

- lateral (in der Probenebene) festgehaltener Messspitze
- lateral (in der Probenebene) frei beweglicher Messspitze

Die im Folgenden für diese Randbedingungen abgeleiteten skalaren Größen werden in den weiteren Kapiteln zur Beschreibung des Biege- und Detektionsverhaltens verwendet werden.

Für die Randbedingung, dass die Spitze durch den Kontakt mit einer Probe zwangsweise in z' -Richtung ausgelenkt wird, ohne dass eine Änderung der lateralen Position stattfindet, wird die normale Federkonstante k'_z eingeführt:

$$k'_z = - \left. \frac{\partial F'_z}{\partial z'} \right|_{dy'=0} \quad (3.17)$$

Diese lässt sich unmittelbar der Federkonstantenmatrix entnehmen:

$$k'_z = K'_{zz} \quad (3.18)$$

im Fall des betrachteten Cantilevers also:

$$k'_z = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$$

Praktische Beispiele, bei denen diese Form der Randbedingung erfüllt ist, liefern Experimente mit z -Modulation, bei denen sich die Messspitze lateral nicht bewegen kann.

Anders ist die Situation, wenn sich der Cantilever hingegen im Kontakt mit einer Probenoberfläche befindet und sich die Messspitze so entlang dieser Oberfläche bewegen kann, dass sich die laterale Kraft nicht ändert (= reines Bending). Bei Änderung der z -Position der Messspitze kommt es auch hier aufgrund der erzwungenen Verbiegung des Cantilevers zu einer Änderung der Normalkraft. Die entsprechende normale Federkonstante k'_{bend} für diese Randbedingung

$$k'_{\text{bend}} = \left. \frac{\partial F'_z}{\partial z'} \right|_{dF'_y=0} \quad (3.19)$$

wird im Folgenden auch Bendingfederkonstante genannt. Im ungedrehten Koordinatensystem des Cantilevers entspricht diese gerade der Biegefederkonstanten.

Die Bendingfederkonstante ist anzuwenden, wenn für hinreichend große z' -Auslenkungen Bucklingeffekte aufgrund von endlichen Lateralkräften zu vernachlässigen sind. Im Kontaktbereich der Kraft-Abstands-Kennlinien, bei dem der durchfahrene z' -Bereich von der Größenordnung von einem Mikrometer ist, ist diese Voraussetzung in der Regel sehr gut erfüllt. Die Bendingfederkonstante ist damit von besonderer Bedeutung zur Eichung des Normalkraftsignals bzw. zur Bestimmung der Auflagekraft und wird in der Kraftspektroskopie benötigt.

Wenn sich die wirkende Lateralkraft nicht ändern soll, muss sich die Messspitze bei einer Bewegung um dz' in z' -Richtung aufgrund der Kopplung zwischen Buckling und Bending um dy' entlang der Probenebene bewegen. Die laterale Änderung der Spitzenposition dy' ergibt sich mit Gleichung (3.11)

$$dF'_y = 0 \Leftrightarrow dy' = -\frac{k'_{yz}}{k'_{yy}} dz' \quad (3.20)$$

und man erhält durch Einsetzen in (3.11) für die Normalkraftkomponente:

$$dF'_z = \frac{k'_{yy}k'_{zz} - k'_{yz}k'_{zy}}{k'_{yy}} dz' \quad (3.21)$$

bzw. die Bendingfederkonstante:

$$k'_{\text{bend}} = \frac{k'_{yy}k'_{zz} - k'^2_{yz}}{k'_{yy}} \quad (3.22)$$

Gleichung (3.20) gilt für beliebige Lateralkräfte im linearen Bereich, also auch für $F_y=0$. Daher kann dy' anschaulich auch als laterale Verschiebung der lateralkraftfreien Gleichgewichtsposition der Messspitze parallel zur y' -Richtung infolge der Verschiebung der Messspitze um dz' in z' -Richtung verstanden werden. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Größen ist ebenfalls ein für diese Arbeit wichtiger Parameter, der im Folgenden häufiger benutzt werden wird. Daher soll für dieses Verhältnis der geometrische Übertragungsfaktor λ eingeführt werden:

$$\lambda = \left. \frac{dy'}{dz'} \right|_{dF_y=0} = -\frac{k'_{yz}}{k'_{yy}} \quad (3.23)$$

Der Faktor λ ist ein Maß für die Kopplung zwischen Buckling und Bending und hängt stark vom Winkel zwischen Cantileverachse und Probenebene ab.

Für den diskutierten, um $\theta = 15^\circ$ zur Probenoberfläche geneigten Microlever C ergibt sich:

$$\lambda = 0,28 \quad \text{und}$$

$$k'_{\text{bend}} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$$

Die Bendingfederkonstante ist also etwa drei Größenordnungen kleiner als die normale Federkonstante k'_z .

In Anlehnung an den Begriff der Bendingfederkonstante wird künftig auch der Begriff der Bucklingfederkonstante k'_y verwendet. Es ist:

$$k'_y = - \left. \frac{\partial F'_y}{\partial y} \right|_{dz'=0} = k'_{yy} \quad (3.24)$$

3.3.3 Skalare Winkeldetektionsempfindlichkeiten für das Normalkraftsignal

Analog zu den skalaren Federkonstanten lassen sich auch skalare Winkeldetektionsempfindlichkeiten ξ'_{β_n} für das Normalkraftsignal für Änderungen der z' -Position der Messspitze unter den verschiedenen Randbedingungen angeben:

$$\xi'_{\beta_n} = \frac{\partial \beta}{\partial z'} \quad (3.25)$$

Für den *Cantilever mit lateral festgehaltener Spitze* ergibt sich wiederum in trivialer Weise:

$$\xi'_z = \left. \frac{\partial \beta}{\partial z'} \right|_{dy'=0} = n'_z \quad (3.26)$$

und für den *Cantilever mit in einer Probenebene lateral frei beweglichen Messspitze* folgt:

$$\xi'_{\text{bend}} = \left. \frac{\partial \beta}{\partial z'} \right|_{F'_y=0} = n'_z - \lambda n'_y \quad (3.27)$$

Für den diskutierten, um $\theta = 15^\circ$ relativ zur Probenoberfläche geneigten Microlever C sind:

$$\xi'_z = -4,83 \text{ }^\circ/\mu\text{m}$$

$$\xi'_{\text{bend}} = 0,28 \text{ }^\circ/\mu\text{m}$$

Es ist bemerkenswert, dass die Winkeldetektionsempfindlichkeit ξ'_z nicht nur einen um eine Größenordnung größeren Betrag wie die Winkeldetektionsempfindlichkeit ξ'_{bend} , sondern auch ein inverses Vorzeichen aufweist. Das bedeutet, dass im Falle einer lateral fixierten Spitze eine Bewegung der Messspitze in positive z' -Richtung im Vergleich zur Bendingbewegung wie eine Bewegung der Messspitze in negative z' -Richtung detektiert wird und daher zu einem scheinbaren Rückgang der Normalkraft führt. Hier wird deutlich, wie dramatisch der Einfluss lateraler Kräfte auf das Detektionsverhalten sein kann.

Die in den folgenden Kapiteln aufgestellten Gleichungen und angegebenen Größen beziehen sich stets auf das Koordinatensystem der Probe. Daher wird im Folgenden auf den Strich zur Kennzeichnung des gedrehten Koordinatensystems verzichtet.

4 Abbildungsmechanismus und Modulationstechnik beim AFM mit atomarer Auflösung

4.1 Abbildungsmechanismus des AFM auf atomarer Skala

Obwohl die Kontaktfläche des im Kontakt betriebenen Rasterkraftmikroskops sehr viel größer ist als die Fläche einer Einheitszelle des atomaren Gitters der Probe, ist es möglich, auf periodisch geordneten und atomar flachen Oberflächenbereichen die atomare Gittergeometrie der Probe abzubilden. Dies gelang insbesondere an Schichtsystemen, wie zum Beispiel hoch orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG), aber auch an Oberflächen ionischer Kristalle und metallischen Oberflächen. Das rasterkraftmikroskopische Bild ist dabei in der Regel sowohl im Normalkraftkanal als auch im Lateralkraftkanal gekennzeichnet durch periodisch angeordnete, schuppenartige Strukturen, die in ihrem Innern einen stetigen Signalverlauf zeigen und sich durch unstetige Signalsprünge voneinander abgrenzen (vgl. Abbildung 4.1). Die Anordnung der Schuppen spiegelt dabei die Periodizität und die Symmetrie des atomaren Gitters wider. Ein weiteres typisches Kennzeichen des Abbildungsverhaltens ist ein sägezahnförmiger Signalverlauf während des Scannens in eine Richtung und das Auftreten von Hysteresen im Signalverlauf beim Scannen in entgegengesetzten Richtungen entlang einer Scanzeile (vgl. Abbildung 4.3). Die Fläche dieser Hysteresen stellt ein Maß für die beim Scannen auf Grund von Reibung dissipierte Energie dar.

Ursache für das beschriebene Abbildungsverhalten sind so genannte Stick-Slip-Prozesse, die beim Scannen der Messspitze im periodischen Wechselwirkungspotential mit der Probe

auftreten. Dabei bleibt die Messspitze an bestimmten stabilen Positionen (manchmal auch Haftpunkte genannt) im atomaren Gitter hängen, während die Probe aufgrund der Scanbewegung relativ zur Cantileverhalterung bewegt wird. Durch diese Bewegung werden der Cantilever und der Kontakt zwischen Messspitze und Probe elastisch deformiert und es baut sich eine Federkraft auf. Erreicht diese einen bestimmten Wert, wird die Position der Messspitze im atomaren Gitter der Probe instabil und die Messspitze springt zum nächsten Haftpunkt. Dabei wird die im System gespeicherte elastische Energie teilweise dissipiert.

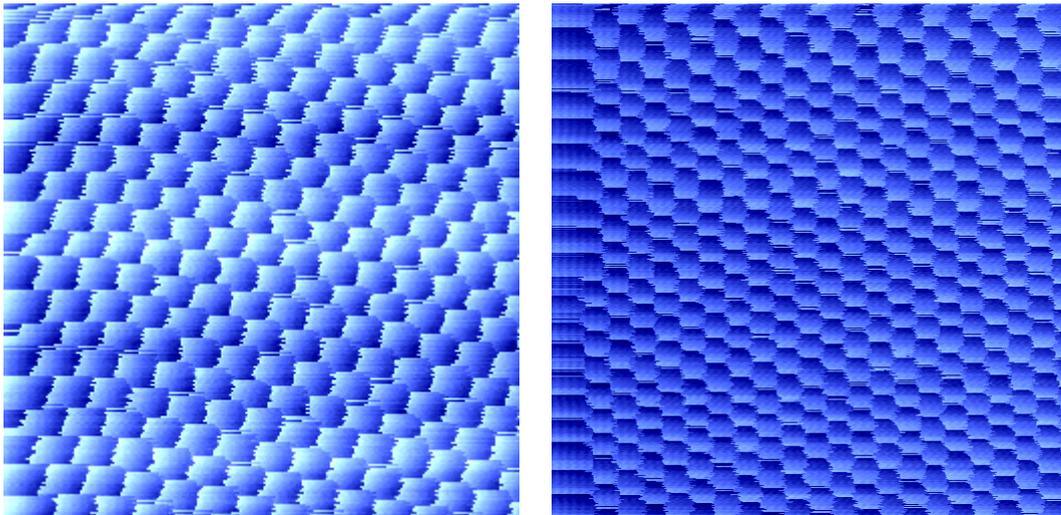


Abbildung 4.1: Typische AFM-Aufnahmen von hochorientiertem, pyrolytischem Graphit (HOPG) auf atomarer Skala. Scanfeld: links 3,5 nm x 3,5 nm, rechts: 6 nm x 6 nm

Es wurde eine Reihe von Modellen vorgestellt, mit denen das beobachtete Abbildungsverhalten beschrieben werden kann. Einige dieser Modelle basieren auf einer frühen Arbeit von Tomlinson aus dem Jahr 1929 [82] wie das von Tomanek [83] vorgestellte Modell, das mit einem eindimensionalen Potentialmodell wesentliche Merkmale des Abbildungsverhaltens des Kontakt-AFM mit atomarer Auflösung, wie einen sägezahnförmigen Signalverlauf und das Auftreten einer reibungsbedingten Hysterese für das Scannen entlang einer atomaren Reihe erklären kann. Die Idee dabei ist, dass sich die Messspitze stets im Minimum eines Gesamtpotentials befindet, welches aus zwei Teilen besteht: einem periodischen (als cosinusförmig angenommenen) Wechselwirkungspotential für die Spitze-Probewechselwirkung und einem harmonischen Potential für die elastische Deformationsenergie von Cantilever und Kontakt. Durch die Rasterbewegung werden diese beiden Potentialanteile mit der Scangeschwindigkeit gegeneinander verschoben und es kommt zu einer Verschiebung des Potentialminimums und daher zu einer lateralen Auslenkung der Messspitze. Wenn dabei die Krümmung des Gesamtpotentials negativ wird, kommt es zu Instabilitäten, den Stick-Slip-Prozessen. Diese treten immer dann auf, wenn die

zweite Ableitung des Wechselwirkungspotentials negatives Vorzeichen hat und ihr Betrag größer als die effektive laterale Federkonstante des Cantilevers ist.

Für eine allgemeinere Beschreibung des Abbildungsverhaltens wurden ähnliche Modelle für zweidimensionale Probensysteme entwickelt [84, 85, 86, 87]. Mit der Erweiterung der Modellierung auf zwei Dimensionen können auch Abbildungseffekte, die aus der Zweidimensionalität der Abbildung herrühren, erklärt werden (wie zum Beispiel Sprünge der Messspitze von einer Reihe des atomaren Gitters zu einer benachbarten) und es kann eine gute Beschreibung des Abbildungsverhaltens auf atomarer Skala geliefert werden. Obwohl bei diesen Rechnungen einfache, zumeist auf trigonometrischen Funktionen beruhende Wechselwirkungspotentiale zugrunde gelegt wurden, erfolgten die Rechnungen hierbei numerisch. Einen interessanten Ansatz zur graphischen Ableitung für die zweidimensionalen Abbildungsmuster, die sich bei der Abtastung atomar geordneter Oberflächen ergeben, wurde von Fujisawa et al. auf der Basis so genannter Haftpunkte vorgestellt [88]. Idee dabei ist, dass die Messspitze bei der Scanbewegung solange an einem Haftpunkt verharret, bis eine kritische Schwellkraft überschritten ist und die Spitze zum nächsten Haftpunkt springt. Daneben existieren aber auch molekulardynamische Simulationen [89].

4.2 Modulationstechnik mit atomarer Auflösung

4.2.1 Motivation

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt wurde, ist der Abbildungsmechanismus des im Kontakt betriebenen AFM auf atomarer Skala im Wesentlichen gut verstanden. Dieser wird dominiert durch Stick-Slip-Prozesse und laterale (Reibungs-)Kräfte, welche als Folge des Scanprozesses auftreten und zu einer lateralen Auslenkung der Messspitze aus ihrer Gleichgewichtsposition (in Abwesenheit äußerer Kräfte) führen. Dabei sind die beiden gemessenen Detektorsignale proportional zu den Komponenten dieser lateralen Auslenkung: im Falle des Lateralkraftsignals (LFM-Signal) ist dies die Komponente senkrecht zur Cantileverachse (x-Richtung), die zur Torsion des Sensors führt bzw. im Falle des Normalkraftsignals (NFM-Signal) die Komponente parallel zur Cantileverachse (y-Richtung), welche zu einem Buckling führt. Die normale Auslenkung der Messspitze spielt indes im Allgemeinen eine untergeordnete Rolle [88, 91]. Das Verständnis des Abbildungsprozesses mit atomarer Auflösung kann auch zur weiteren Untersuchung des Biegeverhaltens des Cantilevers bei der Modulation der z-Position der Probe herangezogen werden.

Bei Änderung der z-Position der Messspitze, etwa bei Verwendung einer Modulationstechnik, kommt es aufgrund der Kopplungsterme der Federkonstantenmatrix zu einer zusätzlichen Lateralkraftkomponente in y-Richtung und somit zu einer Verschiebung der lateralen Gleichgewichtsposition der Messspitze in y-Richtung (vgl. Kap. 3), wie dies auch beim Scannen in diese Richtung der Fall ist. Genügend große Verschiebungen, bei denen die resultierende Lateralkraft größer als die wirkende laterale Wechselwirkungs- bzw. Reibungskraft ist, sollten daher zu einer lateralen Bewegung der Messspitze relativ zur Probe führen.

Die diskrete laterale Bewegung der Messspitze im atomaren Wechselwirkungspotential atomar auflösbarer Probensysteme aufgrund von Stick-Slip-Prozessen kann nun auch dazu genutzt werden, um einen experimentellen, von der Detektionsempfindlichkeit unabhängigen Zugang zur lateralen Position der Messspitze und somit zum Biege- und Detektionsverhalten des Cantilevers bei Änderung der z-Position der Probe zu erhalten. Somit lassen sich nicht nur wesentliche Fragestellungen in Zusammenhang mit Modulationstechniken wie z.B. der Kontrastmechanismus beim FMM weiterverfolgen, sondern die experimentellen Untersuchungen beinhalten auch einen experimentellen Test für das in Kapitel 3 vorgestellte Cantilevermodell.

4.2.2 Experiment

Die in diesem Kapitel gezeigten Experimente wurden mit einem Cantilever vom Typ unsharpened Microlever C durchgeführt. Es handelt sich dabei also wiederum um den Cantilevertyp, der für die Modellrechnungen in Kapitel 3 als Modellcantilever verwendet wurde. Der Winkel γ zwischen Cantileverachse und Probenebene betrug 19° .

Als Probensystem wurde eine frisch gespaltene HOPG-Probe ausgewählt. Hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) ist ein kommerziell verfügbares, polykristallines Schichtsystem welches aus einkristallinen Domänen mit einer typischen Ausdehnung von einigen Mikrometern besteht. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Durch seine leichte Spaltbarkeit entlang der (0001)-Ebene lassen sich durch einfaches Abziehen der Oberfläche mit Klebeband größere atomar flache, einkristalline Bereiche freilegen, welche weitgehend frei von Verunreinigungen sind. Mit dem AFM kann auf solchen Spaltflächen die hexagonale Gitterstruktur der Einheitszellen abgebildet werden (vgl. Abbildung 4.1). Das Abbildungsverhalten des AFM bei HOPG auf atomarer Skala ist bereits häufiger

experimentell [88, 88, 90] und theoretisch [88, 88, 90] untersucht worden und ist nicht zuletzt von eigenen Vorarbeiten [18, 91, 92] dem Autor wohlbekannt.

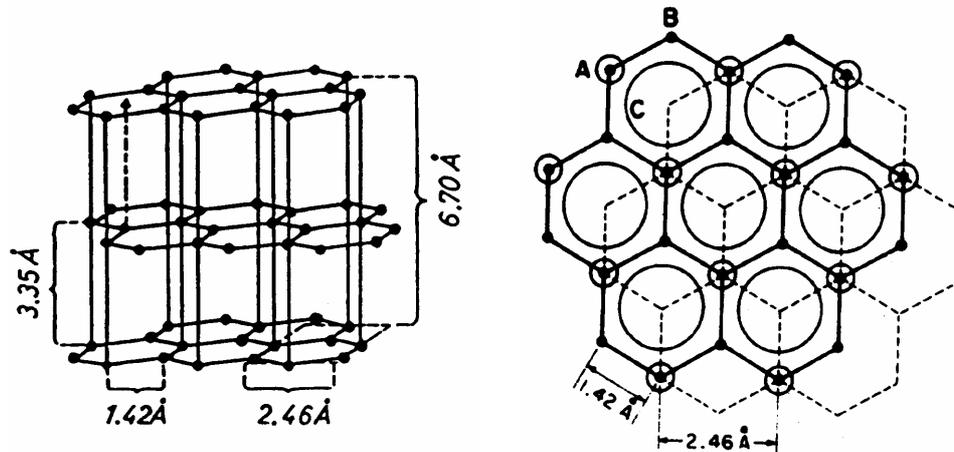


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von hochorientiertem, pyrolytischem Graphit (HOPG): Die kovalent gebundenen, sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome bilden Graphenebenen, die untereinander nur schwach durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken. Die Netzebenen, die eine ABAB-Stapelfolge aufweisen, zeigen eine Honigwabenstruktur mit hexagonaler Symmetrie.

HOPG zeichnet sich nicht nur durch die guten und wohlbekanntesten Abbildungseigenschaften auf atomarer Skala aus. Die Probe zeigt auch eine hohe Probensteifigkeit parallel zu den Graphenebenen, so dass bei typischen Auflagekräften von 10 nN die laterale Kontaktsteifigkeit groß gegenüber den lateralen Komponenten der Federkonstante des Cantilevers ist und somit laterale Deformationen des Spitze-Probe-Kontaktes als klein angenommen werden können. Die im Folgenden gezeigten Messungen wurden mit dem Eigenbaumikroskop (vgl. Kapitel 2.1) unter Umgebungsbedingungen vorgenommen [92]. Die Auflagekraft lag dabei in der Größenordnung von 10^{-7} N.

Abbildung 4.3 zeigt den Normalkraftverlauf beim Scannen dieser Probe entlang der y -Richtung. Er entspricht dem typischen Verlauf einer atomar aufgelösten Reibungshysterese. Die Ausrichtung der atomaren Reihen war dabei so, dass keine Unregelmäßigkeiten durch Reihensprünge im Signalverlauf erkennbar sind; die Scanrichtung war dabei parallel zur $[1,2,1,0]$ -Richtung bezogen auf die Gittervektoren der Probe.

Bei ausgeschalteter Scanbewegung wurde an einer lateralen Position innerhalb desselben Probenbereichs das Normalkraftsignal (NFM) als Funktion der Zeit aufgenommen. Dabei wurde durch Anlegen einer Wechselspannung an die entsprechende Elektrode des Piezoscanners die z -Position der Probe mit einer Frequenz von 10 Hz sinusförmig moduliert.

Bei ansonsten unveränderten Bedingungen wurde die Anregungsamplitude dabei schrittweise erhöht. Die in diesem Kapitel angegebenen Modulationsamplituden der z-Position der Probe wurden jeweils aus der Anregungsamplitude mit Hilfe der statischen z-Empfindlichkeit des Scanners berechnet.

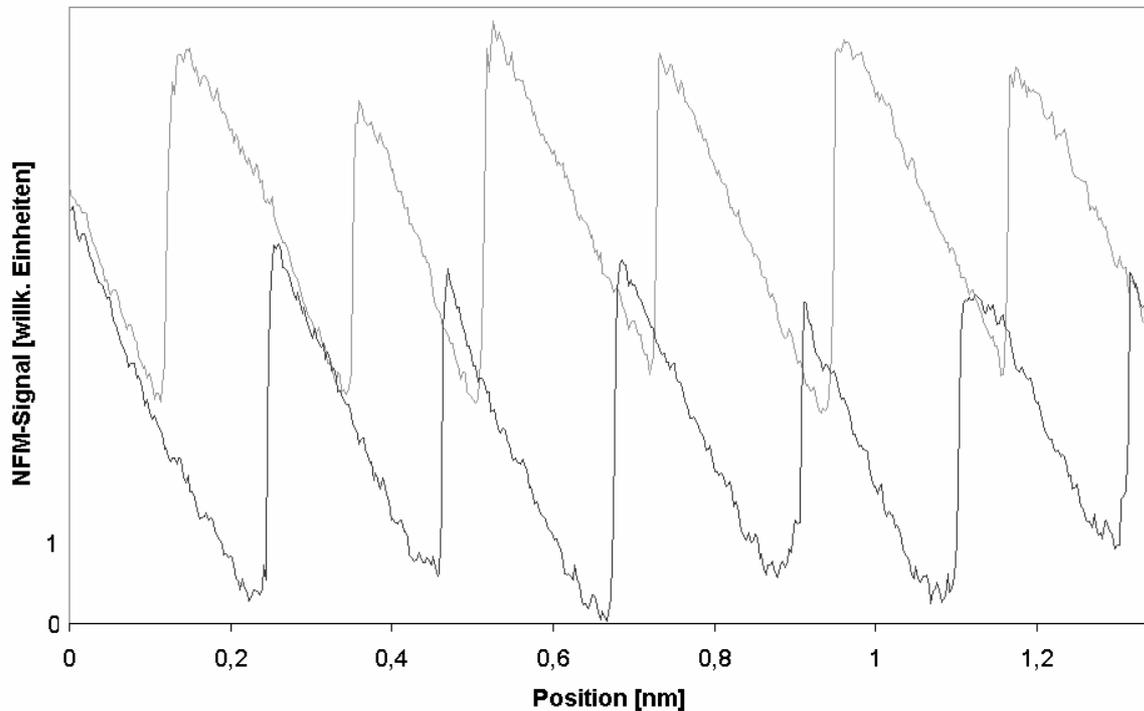


Abbildung 4.3: NFM-Signalthyeresese bei Scannen der HOPG-Probe in y-Richtung. Dunkel dargestellt ist der Hinlauf (Scan parallel zur y-Richtung von links nach rechts), hell der Rücklauf (Scan antiparallel zur y-Richtung), Scanbereich: 1,4 nm

Die dabei gemessenen NFM-Signalverläufe sind ebenso wie die z-Position der Probe in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 dargestellt. Das Normalkraftsignal ist in relativen Einheiten angegeben. Die Skalierung ist so gewählt, dass die Signalamplitude für große Modulationsamplituden gerade 1 w.E./nm beträgt, d.h. dass bei einer Änderung der Probenposition um $dz = 1$ nm eine Änderung des Normalkraftsignals um eine Einheit erfolgt. Wie bereits in Kapitel 3 erläutert, enthält die absolute NFM-Detektionsempfindlichkeit neben der Winkeldetektionsempfindlichkeit des Cantilevers auch die Apparatkonstante γ , die von Geräteparametern, aber auch von der Reflektivität des Cantilevers und der Fokussierung des detektierenden Laserstrahls abhängt und daher von Experiment zu Experiment variieren kann und im Allgemeinen nicht bekannt ist.

Bei einer Modulationsamplitude von 0,24 nm (Abbildung 4.4a) zeigt das Normalkraftsignal einen annähernd sinusförmigen Verlauf, wobei dieser eine Phasenverschiebung von π relativ

zur Probenmodulation aufweist. Damit ist das NFM-Signal bei dieser Modulationsamplitude proportional zur Probenposition. Der sich aus der NFM-Amplitude unter Berücksichtigung der Phasenbeziehung ergebende Proportionalitätsfaktor beträgt ca. -26 w.E./nm

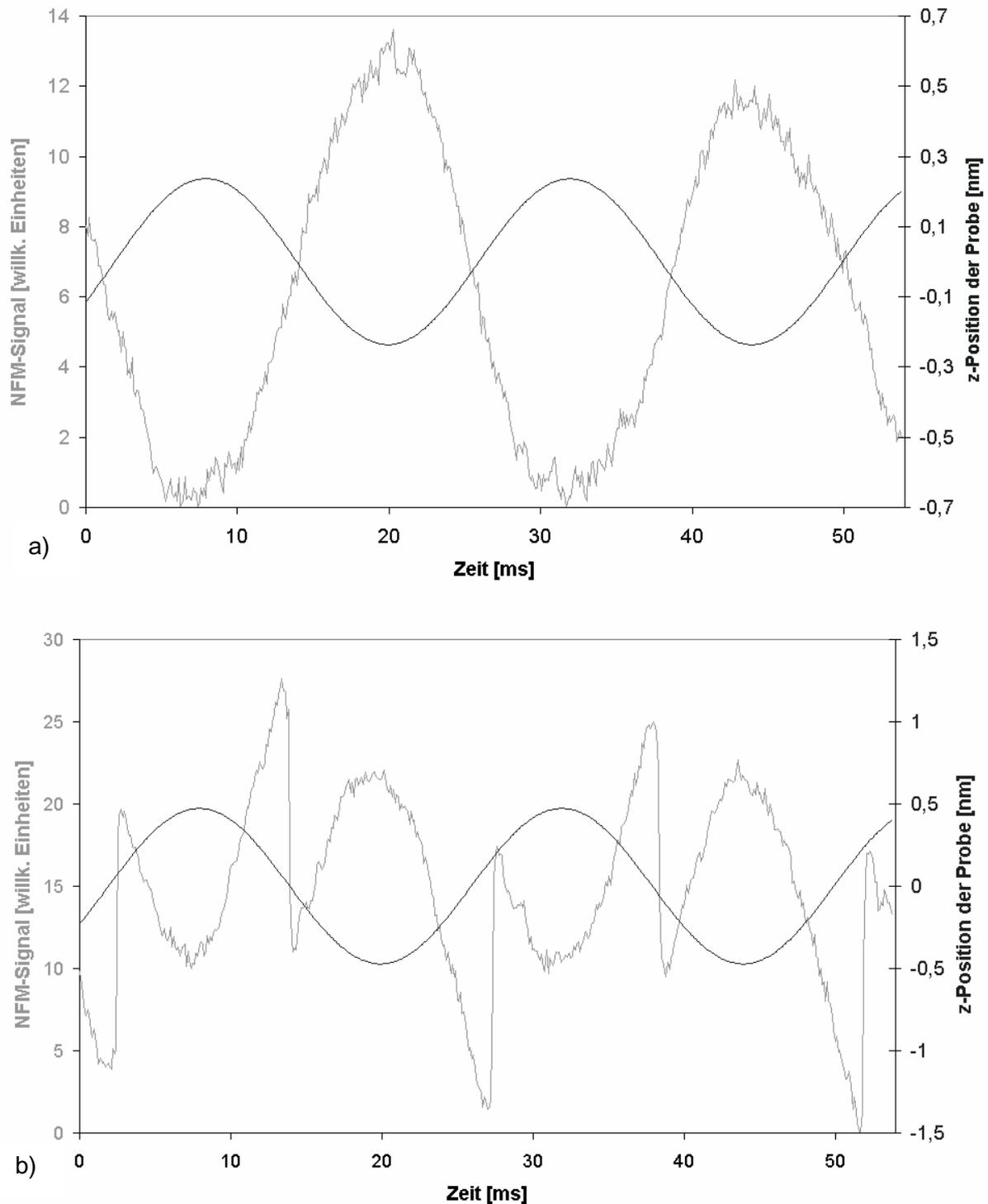


Abbildung 4.4: NFM-Signal und z-Position der Probe ohne Scanbewegung bei einer Modulation mit einer Amplitude von (a) 0,24 nm bzw. (b) 0,48 nm

Bei Erhöhung der Modulationsamplitude auf 0,48 nm treten Unstetigkeiten im NFM-Signal auf (vgl. Abbildung 4.4b), deren Anzahl pro Periode mit weiterer Erhöhung der Modulationsamplitude wächst, wobei sich das für Stick-Slip-Prozesse typische sägezahnförmige Muster im Signalverlauf ausbildet. Dies zeigt der in Abbildung 4.5 dargestellte Signalverlauf, der bei einer Modulationsamplitude von 1,9 nm aufgenommen wurde. Dabei erweist sich die Sprunghöhe des NFM-Signals unabhängig von der Anregungsamplitude und ist im Rahmen eines für atomare Stick-Slip-Prozesse typischen statistischen Fehlers bei allen Signalsprüngen gleich groß.

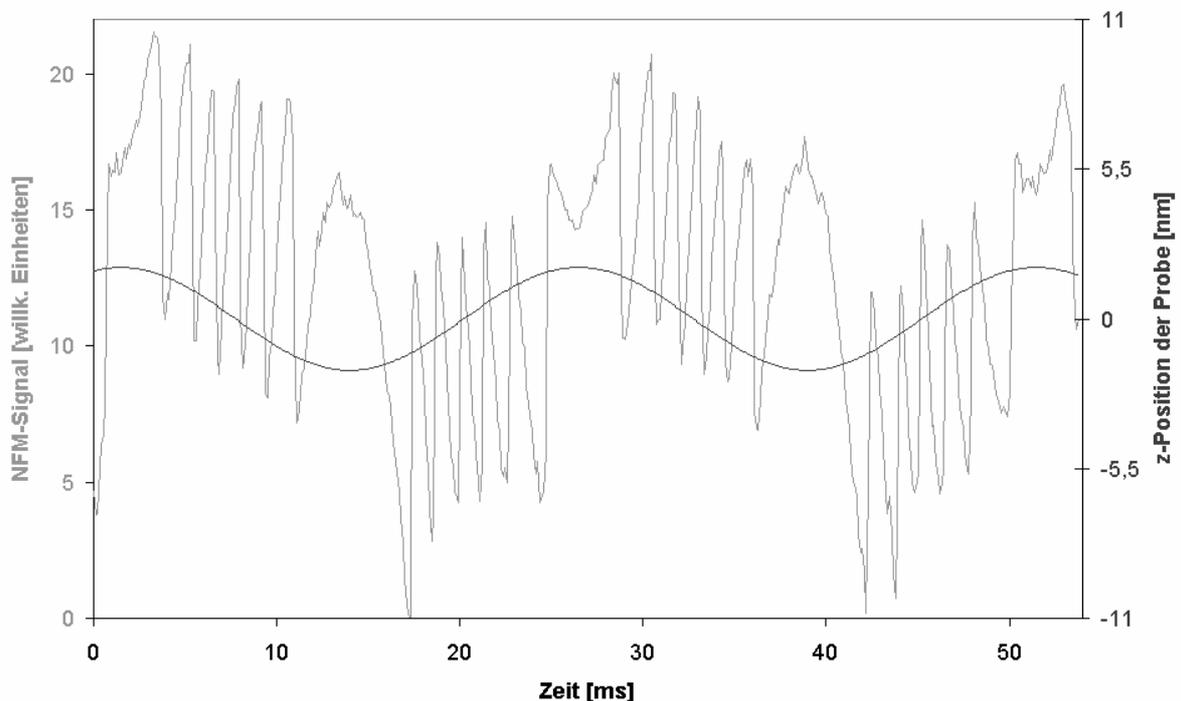


Abbildung 4.5: NFM-Signal und z-Position der Probe bei Modulation mit einer Amplitude von 1,9 nm ohne Scanbewegung

Zur weiteren Analyse ist nun eine Periode aus dem in Abbildung 4.5 gezeigten Signalverlauf herausgegriffen worden (Abbildung 4.6a) und als Funktion des z-Position Probe dargestellt, wobei die Zeitabhängigkeit der Probenposition wiederum aus der sinusförmigen Anregungsspannung mit Hilfe der statischen Scannerempfindlichkeit berechnet wurde (Abbildung 4.6b). Es ergibt sich ein für eine Scanhysterese typischer Verlauf des NFM-Signals. Dieser kann nun verglichen werden mit der in Abbildung 4.3 gezeigten NFM-Hysterese, die durch Scannen in y-Richtung ohne z-Modulation auf dem gleichen Oberflächenbereich der Probe zeitnah aufgenommen wurde.

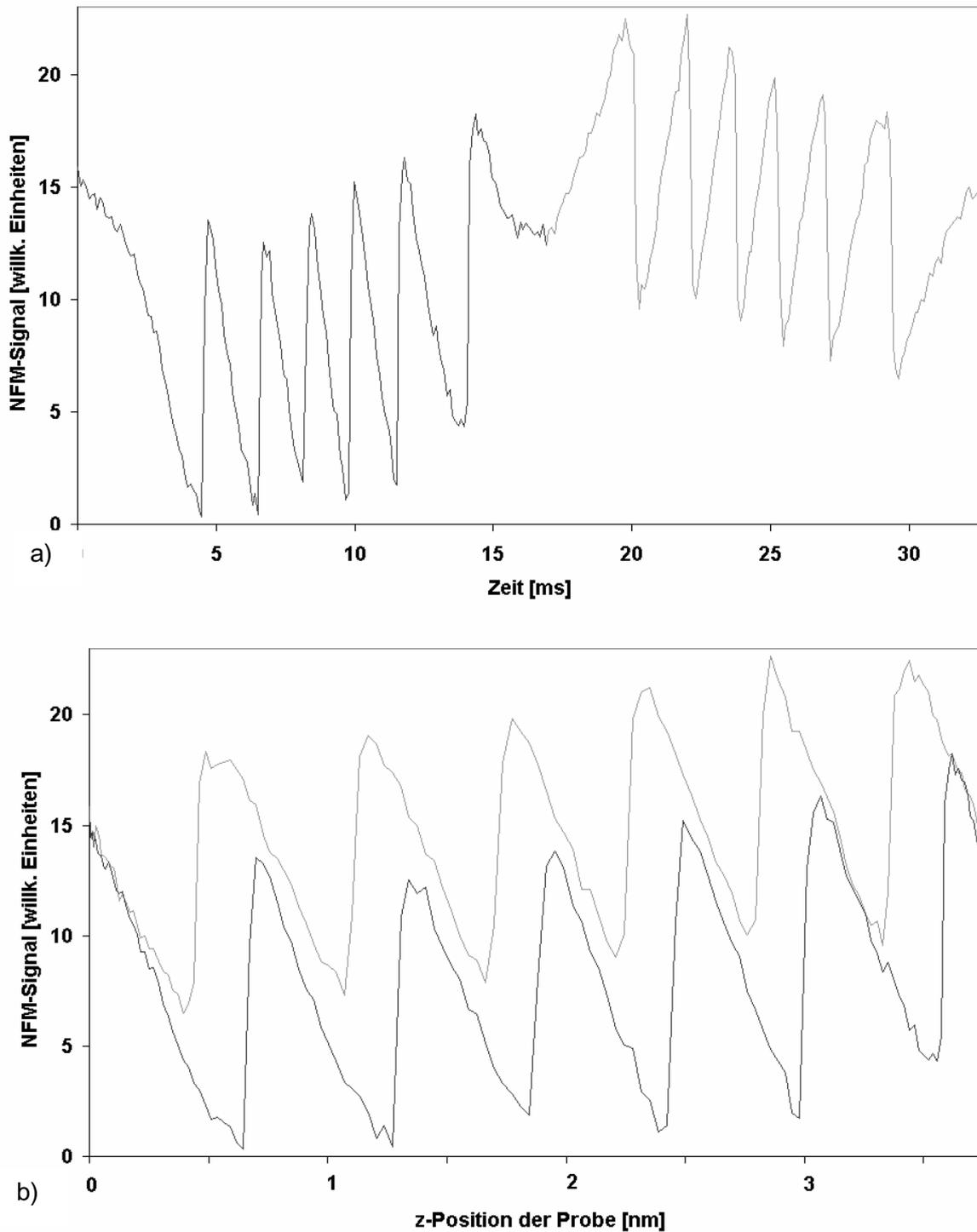


Abbildung 4.6: NFM-Signal während einer Periode der Probenmodulation mit einer Amplitude von 1,9 nm, dargestellt über der Zeit (a) bzw. der z-Position der Probe (b). Der Signalverlauf ist dunkel dargestellt bei der Aufwärtsbewegung der Probe, hell bei der Abwärtsbewegung der Probe.

Dabei wird deutlich, dass die durch Modulation der z-Position und die durch Scannen gewonnenen Hysteresen vom Signalverlauf die gleiche Charakteristik zeigen, was in diesem Fall bedeutet, dass der Signalverlauf die gleichen einfach periodisch wiederkehrenden

sägezahnförmigen Muster aufweist und keine Unregelmäßigkeiten durch Sprünge von einer atomaren Reihe zu einer benachbarten auftreten, wie dies bei anderen Scanrichtungen zu beobachten ist. Weiterhin stimmen die mittlere Sprunghöhe des NFM-Signals (Betrag der Signaldifferenz vor bzw. nach einem Signalsprung) der durch z-Modulation entstandenen Hysterese mit $(4,4 \pm 0,3)$ w.E. im Rahmen des statistischen Fehlers mit derjenigen der Scanhysterese von $(3,9 \pm 0,4)$ w.E. überein. Entsprechendes gilt für die mittlere Hysteresehöhe. So beträgt die Differenz des NFM-Signals vor einem Sprung im Hinlauf und demjenigen nach dem entsprechenden Rücksprung in die Gegenrichtung $(2,2 \pm 0,3)$ w.E. bzw. $(2,5 \pm 0,3)$ w. E.

Ähnliche Übereinstimmungen konnten auch für andere Probenstellen bzw. andere Ausrichtungen der atomaren Reihen beobachtet werden. Somit kann als evident angesehen werden, dass der Verlauf des Normalkraftsignals bei z-Modulation der Probe mit Amplituden von wenigen nm im Wesentlichen durch die gleichen physikalischen Prozesse bestimmt wird wie beim Scannen in y-Richtung, nämlich durch Buckling und eine sprunghafte Lateralbewegung der Spitze infolge einer Verschiebung der lateralen Gleichgewichtsposition in y-Richtung. Die von Abbildungen mit atomarer Auflösung bekannten atomaren Stick-Slip-Prozesse geben dabei Aufschluss über die laterale Position der Messspitze im Bezug auf das atomare Gitter der Probe. Aus den gezeigten Modulationsexperimenten kann daher gefolgert werden: Für kleine Modulationsamplituden (0,24 nm), bei denen keine Signalsprünge zu beobachten sind, bleibt die Spitze im atomaren Wechselwirkungspotential lateral nahezu ortsfest. Für größere Modulationsamplituden (0,48 nm - 1,9 nm) kommt es zu einer lateralen Bewegung der Messspitze. Dabei kommt es zu lateralen Stick-Slip-Prozessen und zu reibungsbedingter Energiedissipation.

Neben den diskutierten Gemeinsamkeiten zwischen den beiden betrachteten Hysteresen gibt es jedoch auch einen Unterschied: das Normalkraftsignal liegt an den Sprungpunkten zwar bei beiden Hysteresen im Rahmen der für Stick-Slip-Prozesse typischen Statistik auf einer Geraden, jedoch ist diese im Gegensatz zur Scanhysterese im Falle der Probenmodulation nicht horizontal, sondern weist eine positive Steigung auf. Diese lässt sich als Folge der Verbiegung des Cantilevers aufgrund der z-Auslenkung der Messspitze erklären, ein Effekt also, der für größere Modulationsamplituden an Bedeutung gewinnen sollte.

Hierzu soll das Normalkraftsignal im Folgenden wiederum als Funktion der Zeit bei einer Probenmodulation mit weiter gesteigerter Amplitude betrachtet werden. Der in Abbildung

4.7a dargestellte Signalverlauf wurde mit einer Modulationsamplitude von 4,8 nm aufgenommen.

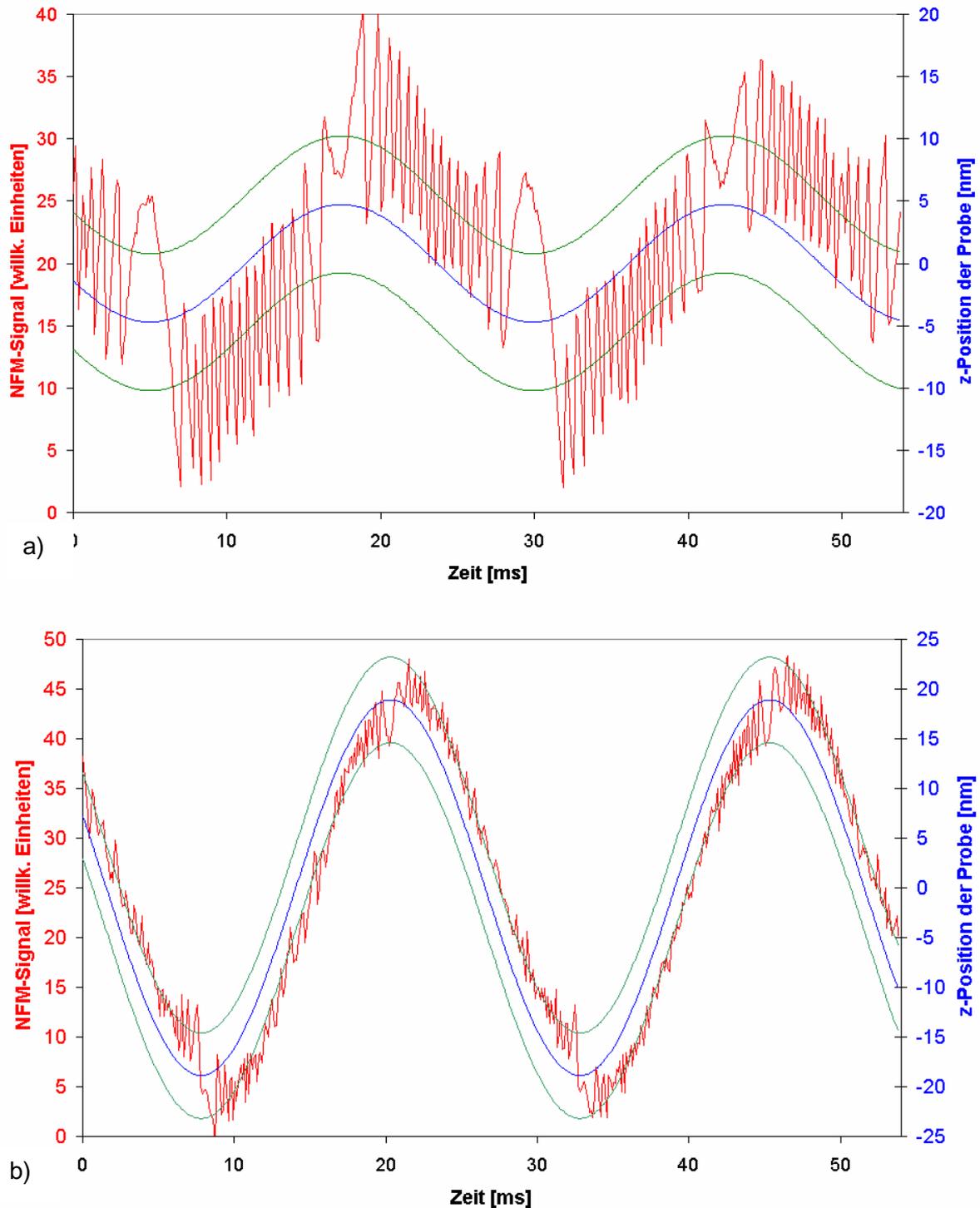


Abbildung 4.7: NFM-Signal (rot) und z-Position der Probe (blau) ohne Scanbewegung bei Modulation mit einer Amplitude von (a) 4,8 nm bzw. (b) 18,9 nm. Das mittlere NFM-Signal folgt in Phasen steigender bzw. fallender Probenposition jeweils einer mit der Probenmodulation gleichphasigen Sinuskurve (grün)

Für größere Modulationsamplituden und zunehmender Anzahl von Signalsprüngen wird der Messfehler für die Signalhöhe unmittelbar vor bzw. nach einem Signalsprung aufgrund einer endlichen Zeitauflösung bei der Datenerfassung, die bei den hier gezeigten Modulationsexperimenten ca. 0,1 ms betrug, insbesondere im Bereich maximaler Probengeschwindigkeit bedeutsam. Bei der Modulationsamplitude von 4,8 nm (Abbildung 4.7a) kann dieser Fehler mit Hilfe der im Signalverlauf zwischen den Sprüngen auftretenden Steigungen auf bis zu 2 w.E. abgeschätzt werden. Daher nimmt im Bereich maximaler Probengeschwindigkeit die gemessene mittlere Sprunghöhe im NFM-Signal systematisch ab. Dennoch sind die einzelnen Stick-Slip-Prozesse noch gut erkennbar. Außerdem wird deutlich, dass das mittlere NFM-Signal an den Sprungpunkten für Zeitintervalle mit fallender bzw. steigender Probenposition innerhalb dieses Fehlers jeweils einem mit der Probenmodulation gleichphasigem Sinus gleicher Amplitude folgt, die im Verhältnis zur Modulationsamplitude 1 w.E./nm beträgt (in Abbildung 4.7 grün dargestellt). Dabei sind die Kurven für die Zeitintervalle steigender bzw. fallender Probenposition lediglich um eine konstante Signaldifferenz gegeneinander verschoben, die ebenfalls von der Modulationsamplitude unabhängig ist und der oben diskutierten Hysteresenhöhe entspricht.

Für größere Modulationsamplituden wie etwa 18,9 nm (Abbildung 4.7b) können die einzelnen Signalsprünge nur noch im Bereich der Umkehrpunkte der Probe (Extremwerte der Probenposition) aufgelöst werden und der Signalverlauf nähert sich mit zunehmender Modulationsamplitude der mit der Probenmodulation phasengleichen Sinusform an. Die für niedrige Modulationsamplituden dominanten Effekte aufgrund des Bucklings durch das Haften der Spitze innerhalb des atomaren Wechselwirkungspotentials stellen nur noch kleinere Störungen dar. Die Signalverschiebung für Zeitintervalle fallender relativ zu derjenigen mit steigender z-Koordinate der Probe um die Hysteresehöhe macht sich indes als kleine Phasenverschiebung bemerkbar, welche mit zunehmender Modulationsamplitude verschwindet. Die Experimente zeigen damit, dass der NFM-Signalverlauf für große Amplituden im Wesentlichen von der Biegebewegung bestimmt wird und Reibungseinflüsse zunehmend vernachlässigbar sind. Mit steigender Modulationsamplitude sind daher drei Bereiche zu differenzieren, die sich deutlich in ihrer Signalcharakteristik unterscheiden: Der Bereich kleiner Modulationsamplituden, bei dem die Messspitze ortsfest bleibt, der Bereich mittlerer Modulationsamplituden, bei dem sich die Messspitze bewegt und das Detektionsverhalten erheblich durch Reibung beeinflusst wird, und der Bereich großer Modulationsamplituden, bei dem der Einfluss lateraler Kräfte vernachlässigbar ist.

4.2.3 Quantitative Analyse

Im folgenden Abschnitt soll nun das Auftreten von Stick-Slip-Prozessen bei der lateralen Bewegung der Messspitze infolge der z-Modulation der Probe genutzt werden, um aus dem Experiment quantitative Aussagen über das Biege- und Detektionsverhalten des Cantilevers zu gewinnen, die dann mit den Ergebnissen des in Kapitel 3 dargestellten Cantilevermodells verglichen werden können. Hierzu soll wiederum die aus Abbildung 4.6b bekannte NFM-Hysterese als Funktion der z-Koordinate der Probe betrachtet werden.

Dabei kann durch Vergleich mit den durch Scannen gewonnenen Daten die laterale Änderung der Gleichgewichtsposition als Funktion der z-Position der Probe ermittelt werden. Der mittlere z-Hub, der zum Auslösen eines lateralen Sprungs der Messspitze nach einem vorangegangenen Sprung bei einer z-Modulation der Probe benötigt wird, beträgt bei der betrachteten Hysterese $0,585 \text{ nm} \pm 0,034 \text{ nm}$. Aus der in Abbildung 4.3 gezeigten Scanhysterese ergibt sich, dass sich die Spitze bei der vorliegenden Ausrichtung der atomaren Gittervektoren bei einem Sprung um $0,210 \text{ nm} \pm 0,006 \text{ nm}$ in y-Richtung bewegt. Somit kann der Quotient von der lateralen Änderung der Spitzenposition dy und der hierfür erforderlichen Änderung der z-Position der Probe dz pro Stick-Slip-Prozess angegeben werden:

$$dy/dz = 0,359 \pm 0,036$$

Dieser experimentell bestimmte Wert stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem anhand des in Kapitel 3 beschriebenen Cantilevermodells für $\theta=19^\circ$ berechneten Wert für das Verhältnis aus der Änderung der lateralen Gleichgewichtsposition der Spitze und der ihrer z-Position von $\lambda=0,360$ überein. Dabei wurde der bei dem Experiment gemessene Winkel θ zwischen Cantileverachse und Probenebene der Rechnung zugrunde gelegt.

Außerdem lassen sich aus dem Experiment auch Aussagen über die NFM-Winkeldetektionsempfindlichkeiten treffen. Zwar sind diese aufgrund der diskutierten Apparatekonstante γ experimentell nicht direkt zugänglich, aber es ist möglich, den Quotienten der beiden in Abschnitt 3.3.3 eingeführten skalaren NFM-Detektionsempfindlichkeiten zu bestimmen. Eine Möglichkeit hierzu ist es, die NFM-Signalamplitude für kleine Modulationsamplituden, bei denen die Messspitze sich noch nicht bewegt, mit der NFM-Amplitude für große Modulationsamplituden unter Berücksichtigung der Phasen zu vergleichen. Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass ein systematischer Fehler aufgrund der erheblich unterschiedlichen Modulationsamplituden, beispielsweise aufgrund von Nichtlinearitäten des Scannerpiezos oder der die Signale verstärkenden

Messelektronik nicht auszuschließen ist. Demgegenüber bietet die Modulationshysterese die Möglichkeit, den Quotienten der skalaren NFM-Detektionsempfindlichkeiten mit nur einem einzigen Modulationsexperiment zu bestimmen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.8 die aus Abbildung 4.6b bekannte Modulationshysterese mit entsprechenden Hilfslinien dargestellt.

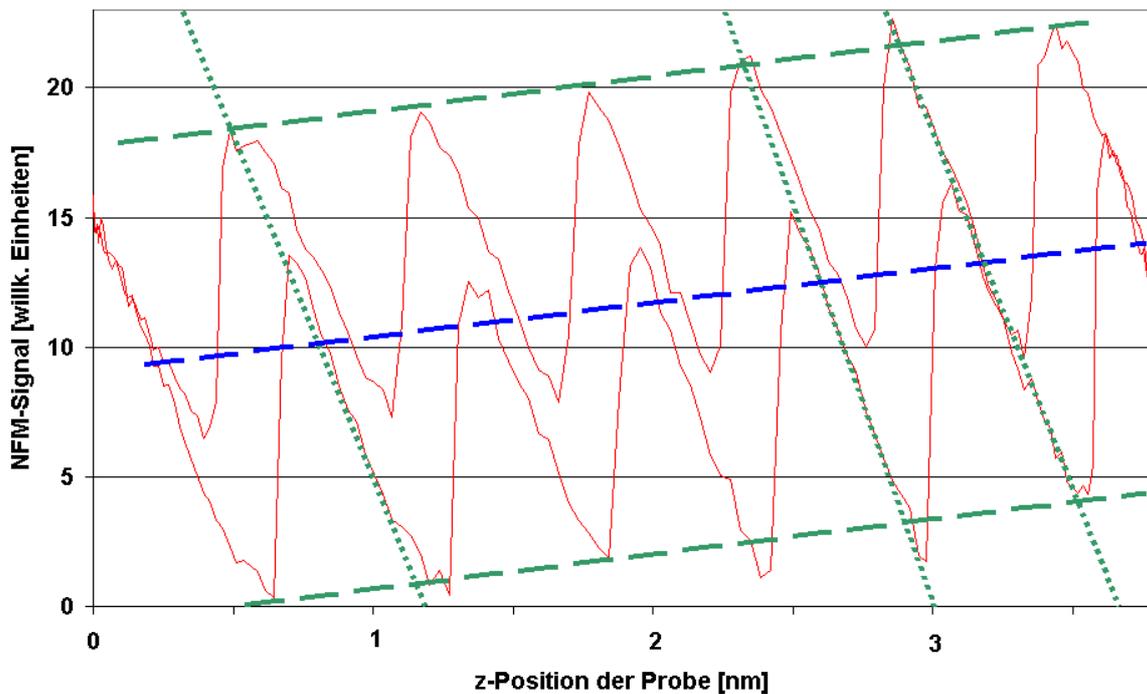


Abbildung 4.8: NFM-Signalhysterese aus Abbildung 4.6b bei einer Probenmodulation mit einer Amplitude von 1,9 nm. Die Steigung der unterbrochenen Hilfslinien stellt ein Maß für die skalaren NFM-Detektionsempfindlichkeiten bei Änderung von z dar.

Die flacheren Flanken des sägezahnförmigen NFM-Signals geben Bereiche an, an denen sich die Messspitze im atomaren Wechselwirkungspotential bei Änderung der z -Position der Probe lateral nicht bewegt. Die Steigung des NFM-Signals als Funktion von der z -Position der Probe (gepunktete Hilfslinien) ist also ein Maß für die skalare NFM-Detektionsempfindlichkeit ξ_z .

Das NFM-Signal liegt als Funktion der z -Position der Probe unmittelbar vor den Sprüngen für beide Bewegungsrichtungen der Probe jeweils auf einer Geraden gleicher Steigung (obere und untere gestrichelte Gerade). Aus dem NFM-Signalverlauf der Scanhysterese (Abbildung 4.3) wird jedoch ersichtlich, dass die lateralen Sprünge der Messspitze bei einer Bewegung in y -Richtung bei der Ausrichtung des atomaren Gitters der Probe im Mittel bei der gleichen y -Auslenkung der Spitze aus ihrer Ruheposition erfolgen. Daher zeigen die gestrichelten

Geraden in Abbildung 4.7 jeweils das NFM-Signal für eine konstante laterale Auslenkung der Messspitze aus ihrer Gleichgewichtsposition bzw. eine konstante y -Komponente der Lateralkraft als Funktion der z -Position an. Die Steigung dieser Geraden ist somit ein Maß für die skalare Bendingdetektionsempfindlichkeit ξ_{bend} .

Somit lässt sich mit den aus der Modulationshysterese entnommenen Steigungen das Verhältnis der skalaren NFM-Detektionsempfindlichkeiten für die Spezialfälle einer lateral in y -Richtung festgehaltenen Spitze und einer in y frei beweglichen Messspitze angeben:

$$\xi_z/\xi_{\text{bend}} = -20,42 \pm 2,75$$

Auch dieser Wert stimmt im Rahmen seines Fehlers mit dem theoretisch anhand des in Kapitel 3 beschriebenen Cantilevermodells für den gemessenen Winkel von $\theta = 19^\circ$ berechneten Wert von $-21,8$ überein. Dabei ist der gemessene Wert etwa 7% kleiner als der berechnete. Diese Abweichung liegt zwar innerhalb des Messfehlers, könnte aber auch Folge der endlichen lateralen Kontaktsteifigkeit sein.

4.3 Schlussfolgerungen

Die Experimente zur Modulation der z -Position der Probe ohne laterale Scanbewegung auf einer HOPG-Probe mit atomarer Auflösung erlauben die folgenden Schlüsse:

- Aufgrund des Auftretens von atomaren Stick-Slip-Prozessen konnte das Haften der Messspitze für kleine Modulationsamplituden ebenso wie die laterale Bewegung der Messspitze in y -Richtung bei einer Probenmodulation mit ausreichend großer Modulationsamplitude (hier $0,48$ nm oder größer) experimentell nachgewiesen werden.
- Bei dieser Bewegung der Messspitze in y -Richtung kommt es zu Reibung und Energiedissipation. Daher können bei allen Messmodi, die eine Probenmodulation beinhalten (z.B. Kraftmodulationsmikroskopie), auch tribologische Eigenschaften der Probe beim Abbildungsverhalten eine Rolle spielen.
- Für eine quantitative Analyse der gezeigten Modulationsexperimente kann genutzt werden, dass das Auftreten von Stick-Slip-Prozessen einen von der

Detektionsempfindlichkeit unabhängigen Zugang zur lateralen Position der Messspitze bei einer Probenmodulation eröffnet. Auf diese Weise kann die Länge der lateralen Bewegung bei einer Probenmodulation bzw. das Verhältnis der Änderung der lateralen Spitzenposition dy zur Änderung der z-Position der Probe dz experimentell bestimmt werden.

- Weiterhin kann das Verhältnis der beiden wichtigen skalaren NFM-Detektionsempfindlichkeiten bei Änderung der z-Position ξ_z (für eine lateral fixierte Spitze) bzw. ξ_{bend} (für eine lateral frei bewegliche Messspitze) bestimmt werden. Dies kann anhand nur eines Modulationsexperiments erfolgen.
- Die aus dem Experiment bestimmten Werte für das Verhältnis der Detektionsempfindlichkeiten ξ_z/ξ_{bend} sowie für das Verhältnis der Änderung der lateralen Gleichgewichtsposition und der Änderung der z-Position der Spitze dy/dz stimmen mit den mit Hilfe des in Kapitel 3 beschriebenen Biege- und Detektionsmodells vorhergesagten Werten gut überein und liefern somit eine experimentelle Bestätigung für das Modell.
- Das anhand der gezeigten Experimente gewonnene Verständnis für das Biege- und Detektionsverhalten des Cantilevers bei einer Modulation der z-Position der Probe kann insbesondere hilfreich sein für das Verständnis des Abbildungsmechanismus bei der Kraftmodulationsmikroskopie. Dieser wird im folgenden Kapitel ausführlich anhand eines theoretischen Modells und anhand von experimentellen Untersuchungen behandelt.
- Die dargestellten Erkenntnisse können darüber hinaus aber auch für andere modulierte Techniken von großer Relevanz sein. Insbesondere kann es zum Verständnis der im Folgenden dargestellten Punkte hilfreich sein:

- *Bildgebung bei der Piezoresponse Microscopy*

Beim der Piezoresponse Microscopy werden Wechselspannungen an einen leitfähigen Cantilever angelegt, dessen Spitze sich in Kontakt mit einem piezoelektrischen Probensystem befindet. Durch das von der Messspitze ausgehende elektrische Wechselfeld kommt es aufgrund des piezoelektrischen Effekts zu lokalen Deformationen des Probensystems, die wiederum zu kleinen periodischen Auslenkungen der in Kontakt mit der Probe befindlichen Messspitze führen und mit

Lock-In-Technik detektiert werden. Auf diese Weise ist es möglich Domänenstrukturen, von piezoelektrischen Keramiken zu untersuchen. Es kann dabei zu Fehlinterpretationen kommen, weil üblicherweise die im NFM-Kanal gewonnenen Daten ausschließlich auf normale Bewegungen der Probe zurückgeführt werden und Buckling-Effekte vernachlässigt werden.

- *Wirkungsweise der Probenstrukturierung mit z-Modulation*

Durch z-Modulation der Probe lässt sich die Effizienz beim Materialabtrag mit der in Kontakt befindlichen Messspitze steigern. Daher wird diese Technik auch zur gezielten Strukturierung eingesetzt [7], wenngleich die genaue Wirkungsweise dabei noch nicht geklärt wurde. Der Einfluss einer lateralen Spitzenbewegung kann dabei wesentlich zum Materialabtrag beitragen.

- *Auswirkungen der Modulationstechnik auf den Abtastprozess des AFM auf atomarer Skala*

Durch den Einsatz von Modulationstechniken ist es gelungen, das Abbildungsverhalten des Kontakt-AFM auf atomarer Skala zu verändern. So wird davon berichtet, dass auf WS_2 durch den Einsatz von Modulationstechniken die Zahl der pro Einheitszelle abgebildeten Gitterpositionen erhöht konnte [93]. Über die Wirkungsweise konnten jedoch keine Angaben gemacht werden. Das gezeigte Auslösen von atomaren Stick-Slip-Prozessen aufgrund der infolge der Kopplung von Bending und Buckling auftretenden Lateralkräfte kann hierzu einen Erklärungsansatz liefern.

5 Kontrastmechanismus bei der Kraftmodulationsmikroskopie

5.1 Motivation

Mit Hilfe der in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Erkenntnisse zum Biege- und Detektionsverhalten des Cantilevers soll in den folgenden Abschnitten nun der Kontrastmechanismus bei der Kraftmodulationsmikroskopie näher betrachtet werden. Dabei gilt es insbesondere, den bisher wenig beachteten Einfluss lateraler Kräfte und das dadurch bedingte Buckling des Cantilevers auf den Abbildungsmechanismus des FMM zu untersuchen, die aufgrund der lateralen Verschiebung der Gleichgewichtsposition der Spitze als Folge der z-Modulation der Probe auftreten. Dabei sind neben den elastischen insbesondere auch tribologische Eigenschaften des Spitze-Probe-Kontaktes zu berücksichtigen.

Das Ziel dieser Betrachtung ist es nicht nur, ein besseres Verständnis der bei FMM-Abbildungen erzielten Bildkontraste zu erlangen und so auch bisher nur wenig verstandene Abbildungseffekte, wie z.B. die eingangs beschriebene (amplitudenabhängige) Kontrastinversion, interpretieren zu können (vgl. Abschnitt 3.1.2). Zusätzlich soll auf dieser Basis auch untersucht werden, inwieweit der Einfluss der lateralen Kräfte auf das Detektionsverhalten auch für neue Messmodi nutzbar gemacht werden kann, mit deren Hilfe Aussagen über lokale Materialeigenschaften der Probenoberfläche, wie den Schubmodul bzw. den Reibungskoeffizienten des Spitze-Probe-Kontaktes, getroffen werden können.

5.2 Das FMM-Spektrum

Während bei der konventionellen Interpretation des FMM lediglich die normale Bewegung der Messspitze betrachtet wurde und so auf elastische und viskoelastische Eigenschaften des Spitze-Probe-Kontaktes geschlossen wurde, wurde mit den in Kapitel 4 dargestellten Experimenten gezeigt, dass in Gegenwart von Reibung auch die laterale Verschiebung der Gleichgewichtsposition der Spitze infolge einer z-Modulation der Probe den Verlauf des Normalkraftsignals beim FMM erheblich beeinflussen kann. Dabei ist im Bereich kleiner Modulationsamplituden von der Größenordnung weniger nm eine starke Amplitudenabhängigkeit des Verlaufes des NFM-Signals zu beobachten. Probensystem, Cantilever und Auflagekraft waren dabei so gewählt, dass die Federkonstanten des Cantilevers klein gegenüber den entsprechenden Steifigkeiten des Spitze-Probe-Kontaktes Probe waren.

Daher soll nun die Amplitudenabhängigkeit des FMM-Signals für eine unendlich harte Probe mit einer endlichen Haftreibung zwischen Messspitze und Probe betrachtet werden, bevor im Folgenden dann auch der Einfluss einer endlichen Kontaktsteifigkeit auf das FMM-Signal berücksichtigt wird. Wie im vorangegangenen Kapitel soll auch bei diesen Betrachtungen keine Scanbewegung stattfinden.

5.2.1 Amplitudenbereiche

5.2.1.1 Unendlich harte Probe

Beim FMM wird im Allgemeinen bei einer sinusförmigen Modulation der z-Position der Probe das Normalkraftsignals mittels Lock-In-Technik ausgewertet. Dabei wird die Amplitude der ersten harmonischen Schwingungskomponente des Normalkraftsignals bei der Modulationsfrequenz aufgezeichnet. Weiterhin ist es möglich, die Phasenverschiebung dieser ersten harmonischen Schwingungskomponente relativ zur Probenmodulation aufzunehmen.

Werden diese Signale als Funktion der Modulationsamplitude gemessen, sollten sich nach den Erkenntnissen aus dem vorangegangenen Kapitel drei charakteristische Bereiche zeigen (vgl. Abbildung 5.1):

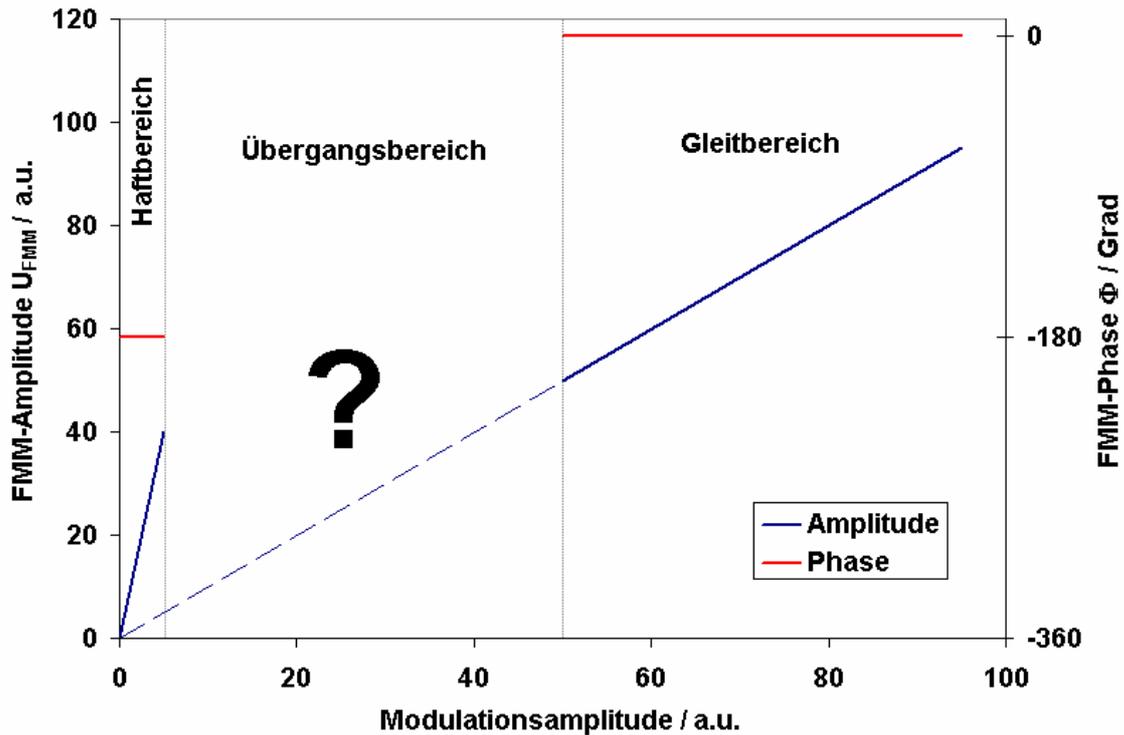


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der linearen Bereiche des Zusammenhangs zwischen FMM-Signal und Modulationsamplitude.

Haftbereich

Im Bereich hinreichend kleiner Modulationsamplituden sind die aufgrund der z-Bewegung der Probe auftretenden Lateralkräfte kleiner als die Haftreibungskraft zwischen Spitze und Probe und können keine laterale Bewegung der Spitze über die Probenoberfläche bewirken. In diesem im Folgenden als Haftbereich bezeichneten Regime ist das Normalkraftsignal proportional zur z-Position der Probe und der zeitliche Verlauf ist entsprechend dem der Anregung sinusförmig. Das Normalkraftsignal U_{NFM} ist:

$$U_{\text{NFM}}(z) = \gamma \xi_z z_p \quad (5.1)$$

wobei γ wieder die Apparatekonstante für die Detektion, ξ_z die skalare Winkel-detektionsempfindlichkeit für den Spezialfall der z-Bewegung mit lateral festgehaltener Messspitze und z_p die z-Position der Probe darstellt. Es folgt mit

$$z_p(t) = A_z \sin(\omega t) \quad (5.2)$$

$$U_{\text{NFM}}(t) = A_{\text{NFM}} \sin(t) = \gamma \xi_z A_z \sin(\omega t) \quad (5.3)$$

mit den Amplituden A_{NFM} für das Normalkraftsignal und A_z für die z-Bewegung der Probe.

Im Fall eines sinusförmigen NFM-Signals entspricht das für FMM ausgewertete Amplitudensignal U_A des Lock-In-Verstärker gerade dem Betrag der Amplitude des NFM-Signals (während bei einem nicht harmonischen NFM-Signal der Fourierkoeffizient für die erste harmonische Schwingungskomponente als ein von der Signalform abhängiger Faktor zu berücksichtigen wäre):

$$U_A = \frac{1}{\sqrt{2}} G |A_{\text{NFM}}| \quad (5.4)$$

wobei G den Verstärkungsfaktor des Lock-In-Verstärkers darstellt. Dieser ist im Allgemeinen bekannt und kann ebenfalls eliminiert werden. Hierzu wird das FMM-Amplitudensignal U_{FMM} eingeführt:

$$U_{\text{FMM}} = \frac{\sqrt{2}}{G} U_A \quad (5.5)$$

Weiterhin soll wie im vorangegangenen Kapitel auch die Apparatekonstante γ im Folgenden durch die Benutzung einer relativen Skalierung eliminiert werden:

$$\tilde{U}_{\text{NFM}}(z) = U_{\text{NFM}}(z) / \gamma \xi_{\text{bend}} \quad (5.6)$$

In dieser Form wird das Normalkraftsignal mit der für eine Änderung des Normalkraftsignals benötigten z -Änderung der Messspitze im reinen Biegefall (also ohne Wirkung lateraler Kräfte) skaliert. Die Einheit ist also 1 Meter. Im Folgenden werden Größen, die sich auf diese Skalierung beziehen, mit einer Schlange gekennzeichnet werden. Gleichung (5.3) wird unter Verwendung dieser Skalierung zu:

$$\tilde{U}_{\text{NFM}}(t) = \tilde{A}_{\text{NFM}} \sin(t) = \frac{\xi_z}{\xi_{\text{bend}}} A_z \sin(\omega t) \quad (5.7)$$

Damit ergibt sich für das FMM-Amplitudensignal:

$$\tilde{U}_{\text{FMM}} = \left| \tilde{A}_{\text{NFM}} \right| = \left| \frac{\xi_z}{\xi_{\text{bend}}} \right| A_z \quad (5.8)$$

Das FMM-Signal ist im Haftbereich somit linear abhängig von der Anregungsamplitude, wobei die Steigung gerade der Betrag des Quotienten aus den skalaren Winkeldetektionsempfindlichkeiten ξ_z/ξ_{bend} ist (vgl. Abbildung 5.1). Der Betrag dieser Größe hängt stark vom Winkel zwischen Cantileverachse und Probenebene ab und liegt für den in dieser Arbeit diskutierten Microlever C und einem typischen Winkel von $\theta=15^\circ$ bei 17,7.

Über das Vorzeichen des Quotienten ξ_z/ξ_{bend} kann das Phasensignal des Lock-In-Verstärkers Auskunft geben. Die Phasenlage ϕ beträgt:

$$\Phi = \begin{cases} 0 & \text{falls } \xi_z / \xi_{\text{bend}} > 0 \\ -\pi & \text{falls } \xi_z / \xi_{\text{bend}} < 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

Da aufgrund der Geometrie bzw. Anordnung des Cantilevers $\xi_z/\xi_{\text{bend}} < 0$, ist im Haftbereich $\Phi = -\pi$.

Für eine gegebene Haftreibungskraft F_R kann die maximale Modulationsamplitude des Haftbereiches $A_{z,\text{max}}$ angegeben werden:

$$A_{z,\text{max}} = -\frac{F_R}{k_{yz}} = \frac{F_R}{\lambda k_y} \quad (5.10)$$

Das FMM-Amplitudensignal ist dabei nach Gleichung (5.8):

$$\tilde{U}_{\text{FMM,max}} = \tilde{U}_{\text{FMM}}(A_{z,\text{max}}) = \left| \frac{\xi_z}{\xi_{\text{bend}}} \right| A_{z,\text{max}} = -\left| \frac{\xi_z}{\xi_{\text{bend}}} \right| \frac{F_R}{k_{yz}} \quad (5.11)$$

Gleitbereich

Analoge Betrachtungen wie für den Bereich hinreichend kleiner Amplituden können auch für den Bereich hinreichend großer Amplituden, im Folgenden als Gleitbereich bezeichnet, erfolgen. Hier ist das durch die endliche Reibungskraft zwischen Messspitze und Probenoberfläche hervorgerufene Buckling relativ zur Biegebewegung des Cantilevers vernachlässigbar (Grenzfall des lateral freien Cantilevers). Auch hier ist das Normkraftsignal näherungsweise proportional zur z-Auslenkung und zeigt einen annähernd sinusförmigen Verlauf, wobei die Beschreibung in der relativen z-Skalierung hier besonders einfach wird:

$$U_{\text{NFM}}(z) = \gamma \xi_{\text{bend}} z_p \quad (5.12)$$

und mit den Gleichungen (5.2) und (5.6)

$$\tilde{U}_{\text{NFM}}(t) = A_z \sin(t) \quad (5.13)$$

und somit

$$\tilde{U}_{\text{FMM}} = A_z \quad (5.14)$$

$$\Phi = 0 \quad (5.15)$$

Das FMM-Amplitudensignal ist im Grenzfall großer Anregungsamplituden also ebenfalls proportional zu der Anregungsamplitude und in den oben eingeführten relativen Einheiten ist die Steigung genau 1. Die Phasenlage zur Anregung ist gerade 0° .

Übergangsbereich

Zwischen dem Haft- und dem Gleitbereich gibt es einen Amplitudenbereich, bei dem der NFM-Signalverlauf nicht harmonisch ist. Während der Probenoszillation existieren sowohl Phasenbereiche, während derer der Cantilever sich lateral über die Probe bewegt (Gleitphasen), als auch Phasenbereiche während derer die Messspitze ortsfest bleibt (Haftphasen). In diesem Übergangsbereich hängt das Verhalten von FMM-Amplitudensignal und FMM-Phase von der wirkenden Reibungskraft ab.

Im Folgenden werden die Abhängigkeit der FMM-Amplitude bzw. der FMM-Phase von der Modulationsamplitude kurz FMM-Amplitudenspektrum bzw. FMM-Phasenspektrum genannt. Die Darstellung beider Abhängigkeiten wird einfach mit FMM-Spektrum abgekürzt.

Bei der Verwendung der in diesem Abschnitt eingeführten relativen Skalierung für das Normalkraftsignal kommen die Detektionsempfindlichkeiten ξ_n in der Regel in Relation zur Bendingdetektionsempfindlichkeit ξ_{bend} vor. Daher werden im Folgenden auch relative Detektionsempfindlichkeiten verwendet, die zu ihrer Kennzeichnung ebenfalls mit einer Schlange markiert werden:

$$\tilde{\xi}_n = \xi_n / \xi_{\text{bend}} \quad (5.16)$$

5.2.1.2 Einfluss der Kontaktsteifigkeit

Wenn aufgrund einer endlichen Kontaktsteifigkeit die elastische Deformation des Spitze-Probe-Kontaktes nicht vernachlässigbar ist, beeinflusst dies auch den erwarteten Verlauf des FMM-Spektrums. Die Deformation des Kontaktes führt im Vergleich zu dem im vorangegangenen Abschnitt angenommenen unendlich harten Spitze-Probe-Kontakt zu zusätzlichen Bewegungskomponenten der Spitze, die sich insbesondere auf die Detektionsempfindlichkeiten auswirken und somit z.B. auch zu geänderten Steigungen in den linearen Bereichen des FMM-Spektrums führen. Im Folgenden soll im Gegensatz zu der beim FMM üblichen Betrachtung nicht nur die Deformation des Kontaktes in normaler Richtung berücksichtigt, sondern insbesondere auch eine laterale Bewegung einer in elastischem Kontakt haftenden Spitze und deren Auswirkungen auf das Buckling betrachtet werden.

Zur Berechnung der normalen Auslenkung des Cantilevers bzw. der normalen elastischen Deformation des Spitze-Probe-Kontaktes können für kleine Auslenkungen der Probe in z-Richtung die normale Kontaktsteifigkeit k_n des Spitze-Probe-Kontaktes und die normale

Biegefederkonstante k_c des Cantilevers als die Federkonstanten zweier in Serie geschalteter Federn betrachtet werden (vgl. Abbildung 5.2).

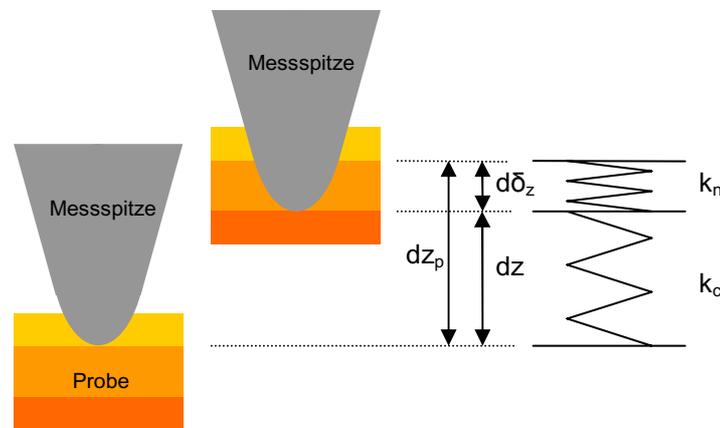


Abbildung 5.2: Modellierung der normalen Auslenkung dz eines in Kontakt befindlichen Cantilevers für kleine Auslenkungen der Probe dz_p in z -Richtung: Die normale Kontaktsteifigkeit k_n des Spitze-Probe-Kontaktes und die normale Federkonstante k_c des Cantilevers wirken wie zwei in Reihe geschaltete Hooksche Federn.

Eine Auslenkung der Probe um dz_p führt somit zu einer elastischen Deformation des Spitze-Probe-Kontaktes $d\delta_z$ und zu einer Auslenkung des Cantilevers dz . Es ist:

$$dz = dz_p - d\delta_z \quad (5.17)$$

Aus dem Kräftegleichgewicht folgt:

$$k_c dz = k_n d\delta_z \quad (5.18)$$

und somit ergibt sich unmittelbar aus Gleichung (5.17)

$$dz = \left(1 + \frac{k_c}{k_n}\right) dz_p = \frac{k_n + k_c}{k_n} dz_p \quad (5.19)$$

Für den Proportionalitätsfaktor zwischen der normalen Auslenkung des Cantilevers und derjenigen der Probe wird der Übertragungsfaktor κ_n eingeführt

$$\kappa_n = \frac{dz}{dz_p} = \frac{k_n + k_c}{k_n} \quad (5.20)$$

Er ist in Abbildung 5.3 für den Microlever C als Funktion der Kontaktsteifigkeit dargestellt.

Für die quantitative Analyse beim konventionellen FMM, bei der das FMM-Amplitudensignal als Maß für die Schwingungsamplitude der z -Bewegung der Messspitze ausgewertet wird, kann die Bestimmung dieses Übertragungsfaktors κ_n (etwa aus der Abnahme des FMM-Amplitudensignals im Vergleich zu einer harten Referenzprobe) dazu genutzt werden, bei bekannter normaler Federkonstante des Cantilevers auf die normale Kontaktsteifigkeit und

somit ggf. unter Verwendung eines Kontaktmodells auch auf elastische Eigenschaften der Probe zu schließen. Die Sensitivität wird jedoch klein, wenn die Kontaktsteifigkeit nicht vergleichbar mit der normalen Federkonstante des Cantilevers (hier: $k_C = k_{\text{bend}} = 0,01 \text{ N/m}$) ist.

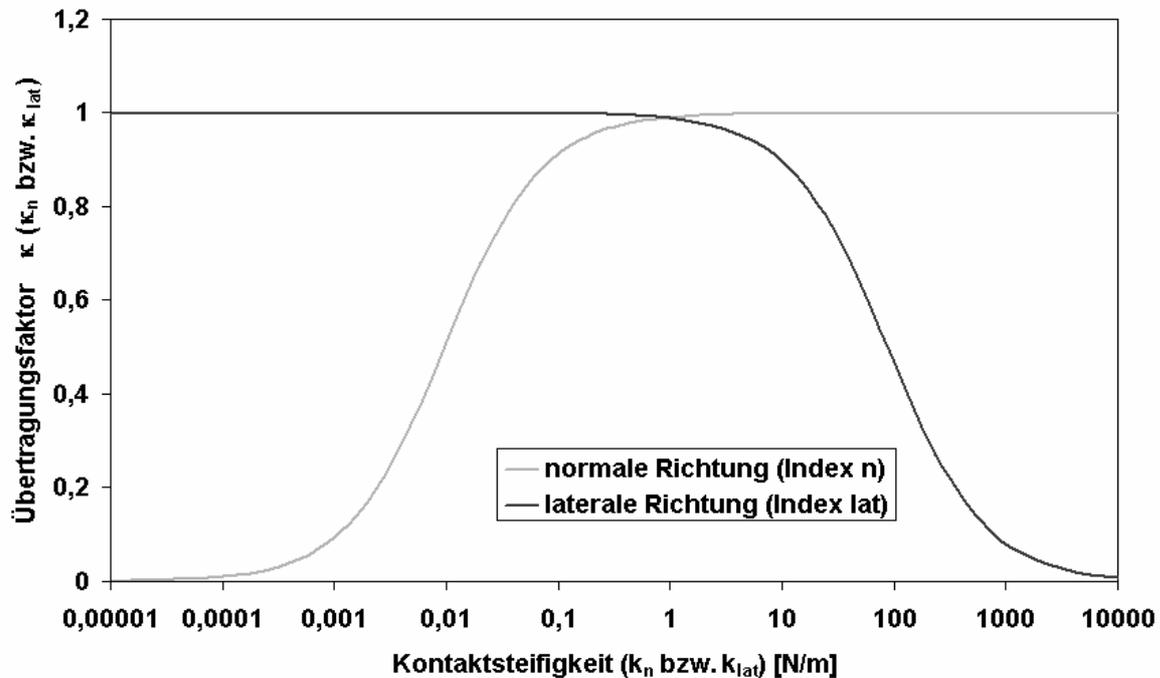


Abbildung 5.3: Übertragungsfaktor κ_n (hell) und κ_{lat} (dunkel) als Funktion der Kontaktsteifigkeit k_n bzw. k_{lat} für den Microlever C

Wie jedoch schon in Kapitel 3 gezeigt wurde, kann die normale Federkonstante durch das Buckling stark beeinflusst werden. Beim konventionellen FMM wird als normale Federkonstante k_C unter Vernachlässigung des Buckling die Biegefederkonstante ($\approx k_{\text{bend}}$) verwendet. Diese Annahme ist für den oben betrachteten Gleitbereich (also für große Modulationsamplituden) gültig. Für die lateral haftende Messspitze ist jedoch das Buckling im Allgemeinen mit einzubeziehen. Daher soll im Folgenden die Auslenkung einer haftenden Spitze in lateraler Richtung für den Fall, dass der Kontakt eine endliche laterale Kontaktsteifigkeit k_{lat} besitzt betrachtet werden.

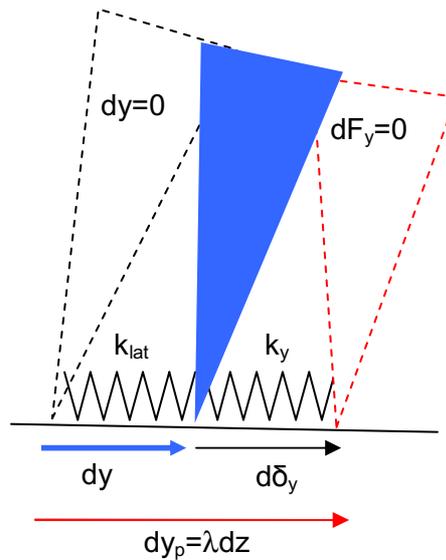


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung einer elastisch haftenden Messspitze (grau) nach Änderung ihrer z -Position um dz und der damit verbundenen Verschiebung der lateralkraftfreien Position der Spitze $dy_p = \lambda dz$. Gestrichelt dargestellt sind die Spezialfälle einer lateral festgehaltenen Messspitze (links, $dy=0$) und der Spezialfall einer lateral frei beweglichen Messspitze (rechts, $dF_y = d\delta_y = 0$).

Analog zu Gleichung (5.17) kann für die laterale Bewegung dy der Messspitze geschrieben werden (vgl. Abbildung 5.4):

$$dy = dy_p - d\delta_y \quad (5.21)$$

wobei dy_p hier nicht die Bewegung der Probe relativ zur Cantileveraufhängung darstellt, sondern die Verschiebung der lateralkraftfreien Position der Spitze als Folge ihrer Positionsänderung in z -Richtung dz . Mit dem in Kapitel 3 eingeführten Übertragungsfaktor λ ist:

$$dy_p = \lambda dz. \quad (5.22)$$

$d\delta_y$ ist die Änderung der Bucklingauslenkung (= laterale Auslenkung der Spitze aus ihrer lateralkraftfreien Position).

Weiterhin soll sich die Messspitze nach wie vor im Kräftegleichgewicht befinden:

$$k_y d\delta_y = k_{lat} dy \quad (5.23)$$

Mit Gleichung (5.23) und (5.22) folgt aus (5.21)

$$dy = \left(1 - \frac{k_{lat}}{k_y + k_{lat}}\right) \lambda dz = \frac{k_y}{k_y + k_{lat}} \lambda dz \quad (5.24)$$

Der Übertragungsfaktor κ_{lat} , mit dem die Spitze der Verschiebung ihrer lateralkraftfreien Position folgt, ist also:

$$\kappa_{\text{lat}} = \frac{dy}{dy_p} = \frac{k_y}{k_y + k_{\text{lat}}} \quad (5.25)$$

und ist ebenfalls in Abbildung 5.3 für den Microlever C dargestellt (dunkle Kurve). Dass im Gegensatz zu κ_n κ_{lat} als Funktion der Kontaktsteifigkeit monoton abnimmt, ist anschaulich darauf zurückzuführen, dass hier die Bewegung des Kontaktes nicht durch die Kontaktsteifigkeit auf die Spitze übertragen wird, sondern dass die laterale Kontaktsteifigkeit des Kontaktes der lateralen Bewegung der Spitze entgegenwirkt.

Es lässt sich nun auch ein Übertragungsfaktor $\tilde{\lambda}$ für das Verhältnis von der lateralen Änderung der Spitzenposition dy und der Änderung Ihrer z-Position dz für den elastischen Haftfall einführen:

$$\tilde{\lambda} = \kappa_{\text{lat}} \lambda \quad (5.26)$$

Mit diesem Faktor $\tilde{\lambda}$ lässt dich Gleichung (5.24) analog zu Gleichung (5.22) umschreiben zu:

$$dy = \tilde{\lambda} dz \quad (5.27)$$

Die in Abbildung 5.4 gestrichelt dargestellten Spezialfälle einer lateral festgehaltenen Spitze (links) bzw. einer lateral freien Messspitze (rechts) ergeben sich als Grenzfälle der elastisch haftenden Spitze für einen sehr harten Kontakt mit $k_{\text{lat}} \gg k_y$ und damit $\kappa_{\text{lat}} = \tilde{\lambda} = dy = 0$ bzw. für den Grenzfall eines sehr weichen Kontaktes $k_{\text{lat}} \ll k_y$ mit $\kappa_{\text{lat}} = 1$, $\tilde{\lambda} = \lambda$ und $dF_y = d\delta_y = 0$.

Die skalare normale Federkonstante für einen Cantilever mit in elastischem Kontakt haftender Messspitze wird somit zu:

$$k_c = \tilde{\lambda} k_{yz} + k_z \quad (5.28)$$

und ist in Abbildung 5.5 als Funktion der lateralen Kontaktsteifigkeit der Probe am Beispiel des diskutierten Microlever C dargestellt.

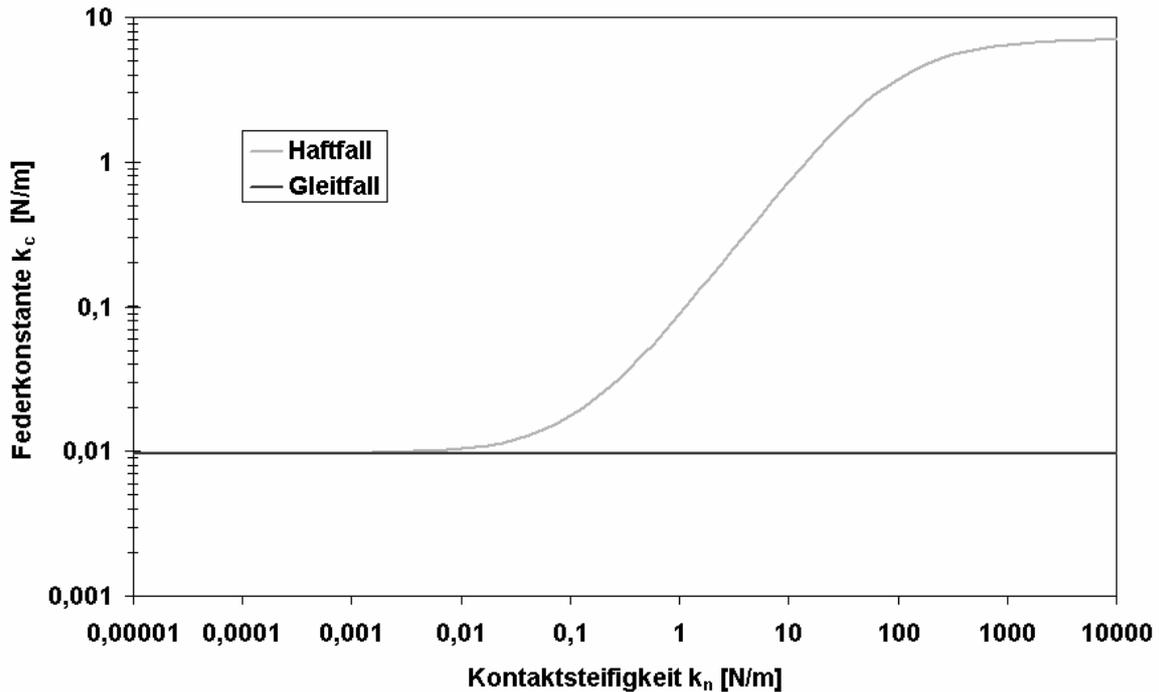


Abbildung 5.5: Normale Federkonstante des Microlever C mit haftender Messspitze als Funktion der lateralen Kontaktsteifigkeit. Zum Vergleich dargestellt ist die Federkonstante des reibungsfrei gleitenden Cantilevers.

Durch Eliminieren von k_c aus Gleichung (5.19) folgt

$$dz = \frac{\tilde{\lambda} k_{yz} + k_z + k_n}{k_n} dz_p \quad (5.29)$$

und damit aus Gleichung (5.27)

$$dy = \tilde{\lambda} \frac{\tilde{\lambda} k_{yz} + k_z + k_n}{k_n} dz_p \quad (5.30)$$

mit dem in Gleichung (5.26) eingeführten

$$\tilde{\lambda} = \frac{k_{yz}}{k_y + k_{lat}} \quad (5.31)$$

Die Bewegungskomponenten dy und dz sind in Abbildung 5.6 als Funktion der Kontaktsteifigkeit dargestellt. Bemerkenswert dabei ist, dass sich die Bewegung der z -Position der Spitze erst bei einer Kontaktsteifigkeit der Bewegung der z -Position der Probe annähert, die in der Größenordnung der Bucklingfederkonstante k_y liegt und somit groß gegenüber der Bendingfederkonstante k_{bend} des Cantilevers ist. Dies ist Folge des Anwachsens der normalen Federkonstante k_c des Cantilevers aufgrund des Bucklings und bedeutet, dass eine Vernachlässigung der normalen Deformation des Kontaktes (also die

Näherung $dz \approx dz_p$) auch für (im Bezug auf die Bendingfederkonstante) große Kontaktsteifigkeiten mit einem nennenswerten Fehler verbunden ist.

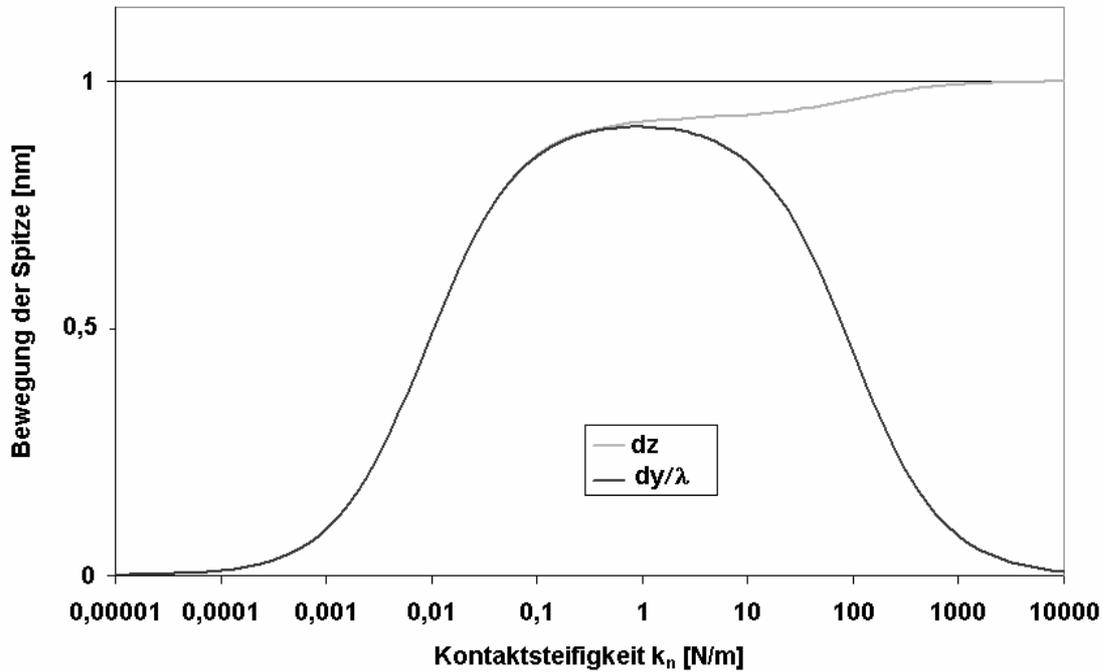


Abbildung 5.6: Bewegungskomponenten der Messspitze des haftenden Cantilevers bei Änderung der z-Position der Probe um 1 nm als Funktion der normalen Kontaktsteifigkeit am Beispiel des Microlever C und $\alpha = 1$ (bzw. $k_{lat} = k_n$, vgl. Gleichung (2.20)).

Mit den Bewegungskomponenten dy und dz lässt sich nun auch die resultierende Detektionsempfindlichkeit ξ_{haft} für den Cantilever mit in elastischem Kontakt haftender Messspitze bei z-Modulation der Probe einführen:

$$\xi_{haft} = \left. \frac{d\beta}{dz_p} \right|_{haft} = \frac{d}{dz_p} (\xi_y dy + \xi_z dz) = \xi_y \frac{dy}{dz_p} + \xi_z \frac{dz}{dz_p} \quad (5.32)$$

Es ergibt sich:

$$\xi_{haft} = (\tilde{\lambda}\xi_y + \xi_z) \frac{\tilde{\lambda}k_{yz} + k_z + k_n}{k_n} \quad (5.33)$$

Der erste Faktor dieses Ausdruckes $(\tilde{\lambda}\xi_y + \xi_z)$ hängt dabei ausschließlich von der lateralen Bewegung der Spitze ab und entspricht in seiner Form der Bendingdetektionsempfindlichkeit ξ_{bend} , während der Quotient dahinter gerade das Verhältnis zwischen den Änderungen der z-Position von Messspitze und der z-Position der Probe im Haftfall darstellt (vgl. Gleichung (5.29)). Für diese Größe soll der Übertragungsfaktor $\kappa_{n,haft}$ für den elastischen Haftfall eingeführt werden:

$$\kappa_{n,\text{haft}} = \left. \frac{dz}{dz_p} \right|_{\text{Haftfall}} = \frac{\tilde{\lambda} k_{yz} + k_z + k_n}{k_n} \quad (5.34)$$

Durch Grenzwertbildung $\tilde{\lambda} \rightarrow \lambda$ lässt sich unmittelbar aus Gleichung (5.32) auch die Detektionsempfindlichkeit ξ_{gleit} für eine in elastischem Kontakt reibungsfrei gleitende Messspitze ableiten:

$$\xi_{\text{gleit}} = \xi_{\text{bend}} \frac{k_{\text{bend}} + k_n}{k_n} \quad (5.35)$$

Diese Detektionsempfindlichkeit, bei der Bucklingeffekte keine Rolle spielen, entspricht dabei gerade derjenigen, die sich aus dem konventionellen eindimensionalen FMM-Modell ableiten lässt.

Die Detektionsempfindlichkeiten ξ_{haft} und ξ_{gleit} sind wiederum für den Microlever C in Abbildung 5.7 dargestellt. Sie entsprechen den Steigungen des FMM-Amplitudenspektrums im Haft- bzw. Gleitbereich bei endlichen Kontaktsteifigkeiten.

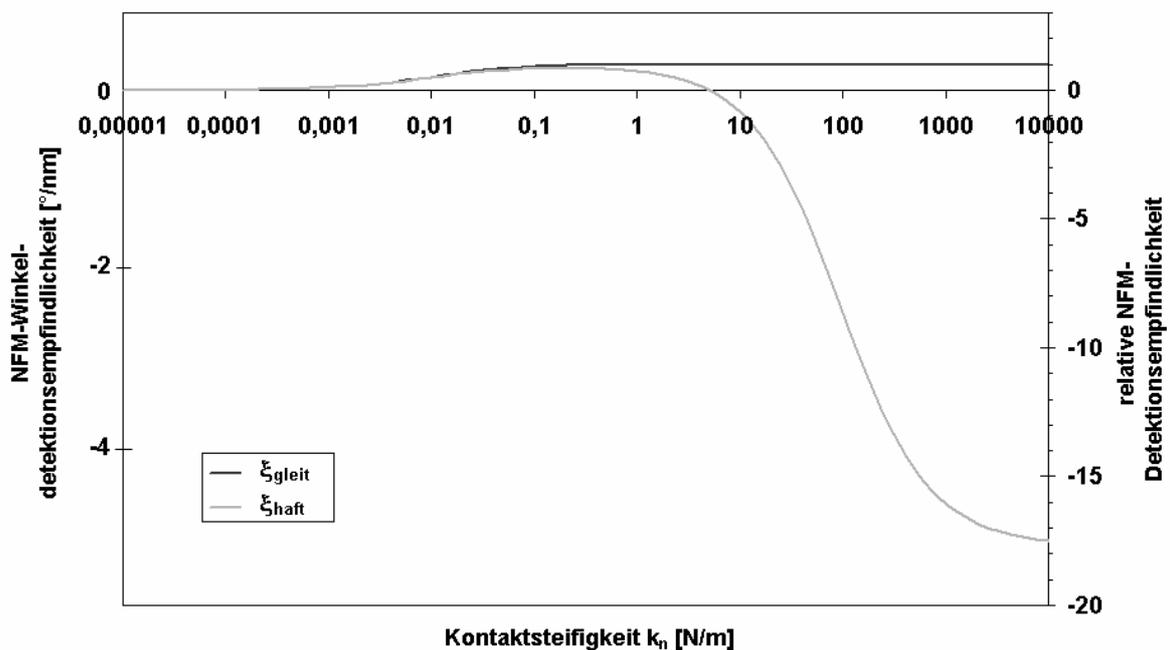


Abbildung 5.7: Detektionsempfindlichkeiten ξ_{haft} und ξ_{gleit} bzw. $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ und $\tilde{\xi}_{\text{gleit}}$ (linke Skala) am Beispiel des Microlever C und $\alpha=1$.

Man kann erkennen, dass für kleine Kontaktsteifigkeiten bis zur Größenordnung der Biegefederkonstanten $k_{\text{bend}} = 0,01$ N/m die aufgetragenen Detektionsempfindlichkeiten den

gleichen Verlauf zeigen. In diesem Bereich entspricht das Detektionsverhalten eines haftenden Cantilevers dem des reibungsfrei gleitenden und Bucklingeffekte spielen keine Rolle. Hier ist das konventionelle eindimensionale Modell des FMM anwendbar.

Für größere Kontaktsteifigkeiten weicht die Detektionsempfindlichkeit des Cantilevers mit haftender Messspitze deutlich von der des lateral frei gleitenden Cantilevers ab und nähert sich ξ_z an. In diesem Bereich der Kontaktsteifigkeit ist das FMM sensitiv für Reibungseffekte. Für die reibungsfrei gleitende Messspitze gilt in diesem Bereich der Kontaktsteifigkeit indes $\xi_{\text{gleit}} \approx \xi_{\text{bend}}$ bzw. $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$. Hier ist die Kontaktsteifigkeit in der Größenordnung von der Bucklingfederkonstante k_y (oder darüber) und somit ist $k_n \gg k_{\text{bend}}$ und $\kappa_{n,\text{gleit}} \approx 1$.

Die maximale Modulationsamplitude des Haftbereichs $A_{z,R}$ für gegebene Reibungskraft F_R lässt sich mit Hilfe der maximalen Bucklingauslenkung $\delta_{y,R}$ berechnen:

$$\Delta\delta_{y,R} = \frac{F_R}{k_y} \quad (5.36)$$

Mit den Gleichungen (5.21), (5.22), (5.27) und (5.34) folgt:

$$A_{z,R} = \frac{\Delta\delta_{y,R}}{(\lambda - \bar{\lambda})\kappa_{n,\text{haft}}} = \frac{F_R}{k_y(\lambda - \bar{\lambda})\kappa_{n,\text{haft}}} \quad (5.37)$$

Die maximale FMM-Amplitude des Haftbereichs ist dabei:

$$\tilde{U}_{\text{FMM}}(A_{z,R}) = \tilde{\xi}_{\text{haft}} A_{z,R} \quad (5.38)$$

5.2.2 Experimentell aufgenommene Amplitudenspektren

5.2.2.1 Probensystem

Zur Überprüfung der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Überlegungen und zur weiteren Analyse und Modellentwicklung für das Abbildungsverhalten beim FMM werden im Folgenden experimentell aufgenommene Modulationsspektren diskutiert.

Als Probensystem wurde das mittels chemischer Gasphaseninfiltration (CVI) in einem Heißwandreaktor mit pyrolytischem Kohlenstoff infiltrierte Kohlenstofffaserbündel gewählt, das bereits in Kapitel 3.1.2 gezeigt wurde. Die zweikomponentige Probe hatte in der FMM-Amplitude einen ausgeprägten Kontrast zwischen den Kohlenstofffasern und der umgebenden Kohlenstoffmatrix gezeigt, der aufgrund der im Vergleich mit der Biegefederkonstanten des Cantilevers hohen normalen Kontaktsteifigkeit mit der

konventionellen Modellvorstellung des FMM nicht zu erklären war (vgl. Kapitel 3.1.2). Der bei LFM-Untersuchungen beobachtete Reibungscontrast könnte hingegen als ein Hinweis darauf interpretiert werden, dass das Abbildungsverhalten des FMM in nicht vernachlässigbarer Weise durch Reibungskräfte beeinflusst wurde.

Wie im Folgenden erläutert wird, bietet die Probe aufgrund ihrer tribologischen und elastischen Eigenschaften gute Voraussetzungen für eine amplitudenabhängige Untersuchung des Detektionsverhaltens beim FMM im Hinblick auf das reibungsbedingte Buckling mit dem in dieser Arbeit betrachteten Park Microlever C. Hierzu zählt zum einen ein relativ hohes E-Modul. Für die Matrix sollte dieses in dem für pyrolytischen Kohlenstoff typischen Bereich von 10-30 GPa liegen [60]. Für typische Auflagekräfte von 20 nN und einen Spitzenradius von 20 nm (Herstellerangabe für den sharpened Microlever C) können die Kontaktsteifigkeiten unter Annahme eines Hertzschen Kontaktes nach Gleichung (2.6) zu einer Größenordnung von 60-120 N/m abgeschätzt werden. Bei der Faser ist der Elastizitätsmodul stark anisotrop. Während in Richtung der Faserachse ein E-Modul von 238 GPa angegeben wird [59], ist für die radiale Richtung 35 GPa ein typischer Wert [60]. Die Kontaktsteifigkeiten sollten bei der Faser also noch oberhalb derjenigen der Matrix liegen. Dementsprechend unterscheidet sich die aufgrund der oben dargestellten Rechnungen zu erwartende Detektionsempfindlichkeit für den Haftfall deutlich von derjenigen des Gleitfalls (vgl. Abbildung 5.7). Zum anderen zeigen die in der Arbeitsgruppe durchgeführten Vorexperimente [20], dass die Reibungskräfte zwischen der rasterkraftmikroskopischen Messspitze und der Probenoberfläche relativ hoch sind, so dass ein ausgeprägter Haftbereich zu erkennen sein sollte. Weiterhin erweist sich die Kohlenstoffprobe gegenüber der Messspitze als relativ hart, so dass auch keine Oberflächenmodifikationen durch die Messspitze bei Modulation der Probenposition beobachtet wurden.

5.2.2.2 Amplitudenspektren

Zur Aufnahme der FMM-Spektren wurde mit Hilfe eines Frequenzgenerators die z-Position der Probe sinusförmig moduliert. Dabei wurde die Modulationsamplitude in kleinen Schritten computergesteuert variiert und jeweils die Amplitude der ersten harmonischen Fourierkomponente des NFM-Signals (FMM-Amplitude) sowie deren Phasenverschiebung relativ zur Phase des Anregungssignals (FMM-Phase) mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers aufgenommen. Eine Scanbewegung wurde dabei nicht durchgeführt. Bei den hier gezeigten Experimenten wurde wiederum ein sharpened Microlever C verwendet.

Abbildung 5.8 zeigt ein auf der Kohlenstoffmatrix zwischen den Kohlenstofffasern aufgenommenes FMM-Spektrum. Die Modulationsfrequenz betrug 120 Hz. Die mittlere

Auflagekraft wurde mit einer unmittelbar nach dem Experiment durchgeführten Kraft-Abstands-Messung zu 20 nN ermittelt, wobei auf die Adhäsion 12 nN entfallen. Die Luftfeuchtigkeit betrug ca. 35%.

Die FMM-Amplitude zeigt als Funktion der Modulationsamplitude ein lineares Verhalten im Bereich kleiner Modulationsamplituden bis zu 4,0 nm und für große Modulationsamplituden ab 40 nm, wie dies für den Haft- bzw. Gleitbereich erwartet wurde. In dem Bereich dazwischen ändert sich die FMM-Amplitude hingegen nur wenig und bildet ein Plateau aus.

Die Auftragung der FMM-Amplitude erfolgte in den in Abschnitt 5.2.1.1 eingeführten relativen Einheiten. Da die Biegefederkonstante des Cantilevers mit 0,01 N/m klein gegenüber der Kontaktsteifigkeit ist, ergibt sich nach den in Abschnitt 5.2.1.2 dargestellten Ausführungen eine relative Detektionsempfindlichkeit für den Gleitfall $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$. Zur Eliminierung der Apparatekonstante γ wurde die Kurve daher so skaliert, dass die Steigung der Kurve im Gleitbereich gerade 1 ist.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung von γ ist es, die Steigung von Kraft-Abstands-Kurven im Kontaktbereich auszuwerten, da auch hier Bucklingeffekte aufgrund des großen z-Hubs der Probe vernachlässigt werden können (vgl. Abschnitt 3.3.2). Allerdings wirkt sich nachteilig auf eine solche Auswertung aus, dass sich aufgrund der endlichen Strahlausdehnung des detektierenden Laserstrahls die Apparatekonstante γ als Funktion der Auflagekraft leicht ändern kann. Für typische Auflagekräfte liegt die Variationsbreite von γ in einer Größenordnung von 20%. Weiterhin ist es ein Nachteil, wenn die Skalierung mit einem zusätzlichen Experiment erfolgen muss, da zeitliche Änderungen von γ , die z.B. thermischen Ursprungs sein können, zu Fehlern bei der Skalierung führen können.

In der Regel wurden aber bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zum Vergleich auch Kraft-Abstands-Kurven ausgewertet. Der dabei ermittelte Wert von γ lag systematisch ca. 30% unter dem Wert, der sich aus der Steigung des FMM-Amplitudenspektrums im Gleitbereich ergibt. Dieser Unterschied kann auf das nichtlineare Verhalten des verwendeten Piezoscanners zurückgeführt werden, der bei kleinen z-Auslenkungen bis zu einer Größenordnung von einigen 100 nm eine reduzierte z-Empfindlichkeit aufweist. Daher resultiert eine im Vergleich zur nominellen Modulationsamplitude reduzierte z-Amplitude im Bereich kleiner Anregungen. Während im Folgenden für die Modulationsamplituden stets die nominellen Werte angegeben werden, wurde bei der Berechnung von Reibungskräften und -koeffizienten die geringere z-

Empfindlichkeit des Scanners berücksichtigt und es wurden um 30% geringere Werte angegeben als sich aus den nominellen Amplituden ergeben würden.

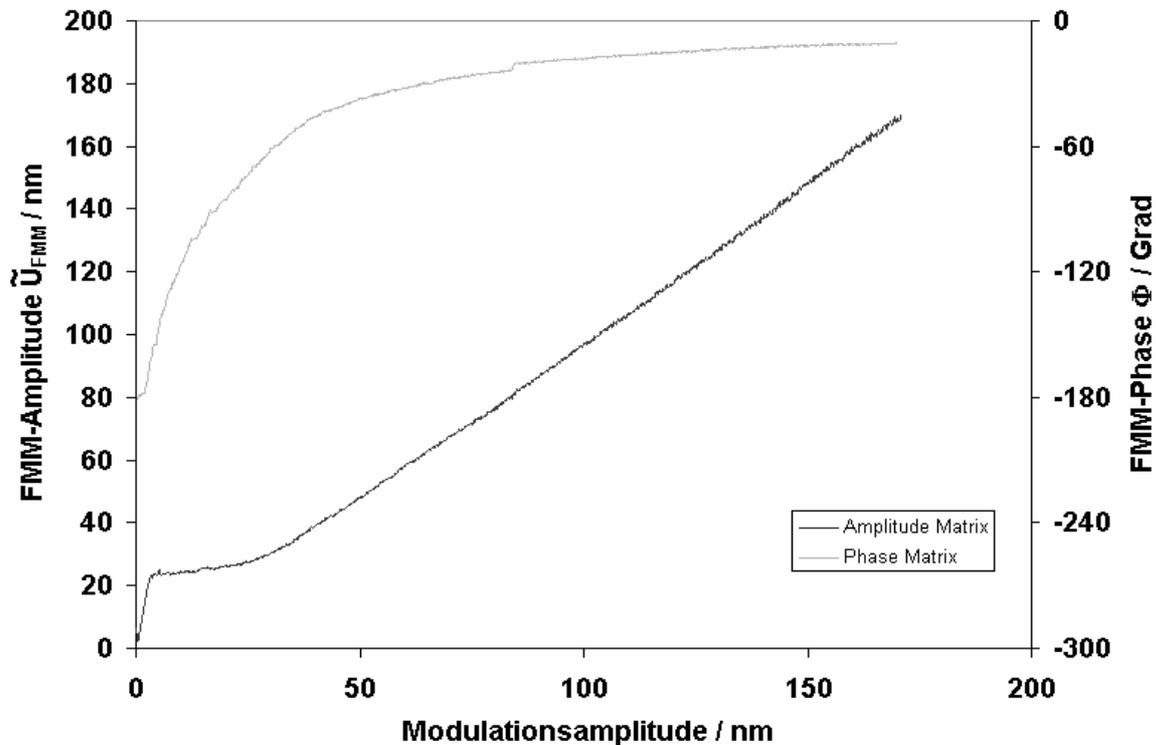


Abbildung 5.8: Experimentell aufgenommenes FMM-Spektrum auf der Kohlenstoff-Matrix

Das auf die oben beschriebene Weise aufgetragene für die Kohlenstoffmatrix aufgetragene FMM-Amplitudenspektrum weist im Haftbereich eine Steigung von 7,0 auf.

Die FMM-Phase liegt im Haftbereich bei -180° und wächst mit steigender Modulationsamplitude stetig an und nähert sich im Gleitbereich 0° .

Ein auf einer Faser aufgenommenes FMM-Spektrum ist in Abbildung 5.9 zusätzlich zu dem auf der Matrix aufgenommenen FMM-Spektrum dargestellt. Es zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie das auf der Matrix gemessene Spektrum. Bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen wurde bei diesem Experiment eine Auflagekraft von etwa 15 nN mit einer Adhäsion von 7 nN gemessen. Die Steigung der FMM-Amplitude im Haftbereich, der hier bis zu einer Anregungsamplitude von 3,5 nm reicht, beträgt etwa 15. Das sich zu höheren Anregungsamplituden anschließende Plateau liegt mit etwa 60 nm deutlich oberhalb von demjenigen der Matrix. In diesem Bereich der Modulationsamplitude ergaben sich deutlich verschiedene FMM-Amplituden. Mit zunehmender Modulationsamplitude nähern sich die FMM-Amplituden für Faser und Matrix wieder einander an. Die an der Faser

gemessene Kurve konvergiert langsamer zu der für den Gleitfall erwarteten Geraden mit der Steigung 1 und der Gleitbereich beginnt später. Die FMM-Phase steigt langsamer an als bei der Matrix.

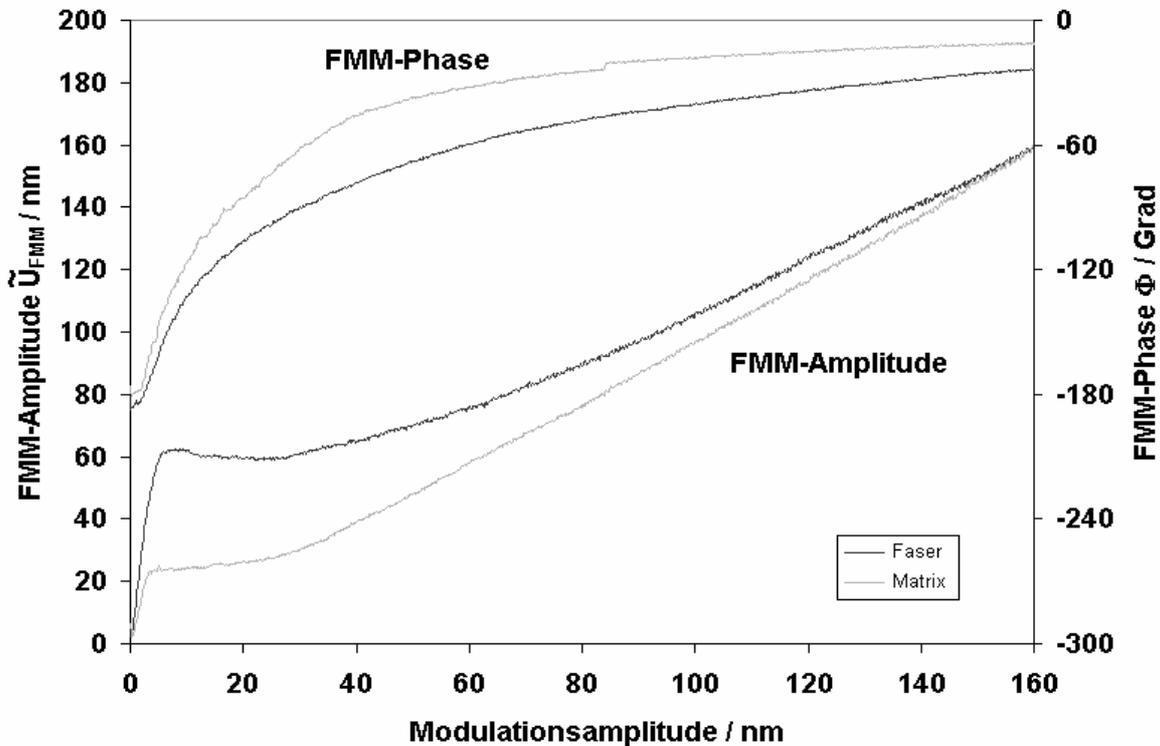


Abbildung 5.9: FMM-Amplitudenspektren aufgenommen jeweils auf einer Faser bzw. der Matrix der Kohlenstoffkompositprobe.

5.2.2.3 Diskussion

Das Verhalten der experimentell gemessenen Kurven entspricht qualitativ den in Kapitel 5.2.1 formulierten theoretischen Vorhersagen. Die Kurven weichen im Bereich kleiner Amplituden aufgrund des Bucklings erheblich von der im konventionellen FMM-Modell erwarteten Gerade mit der Steigung 1 ab. Am Beginn des Übergangsbereichs, wo diese Abweichungen am größten sind, unterscheiden sich auch die Kurven von Faser und Matrix am deutlichsten. Dieser Unterschied kann auf den Einfluss einer unterschiedlich großen Reibungskraft der Messspitze auf den beiden Komponenten zurückgeführt werden (vgl. Gleichung (5.37)) und liefert auch eine Erklärung für den hohen Kontrast in der FMM-Amplitude, der auf der Basis der konventionellen Modellvorstellung des FMM nicht zu erwarten ist (vgl. Abbildung 3.2).

Es gibt aber auch Unterschiede der Kurven im Haftbereich. Die Steigung im Haftbereich liegt bei der Matrix gerade in dem Bereich von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$, der sich nach Gleichung (5.33) für die oben

abgeschätzten Kontaktsteifigkeiten ergibt (vgl. Abbildung 5.7). Der höhere Wert bei der Fasermessung deutet auf eine höhere Kontaktsteifigkeit.

Bevor eine detaillierte Auswertung der gezeigten Messkurven vorgenommen wird, ist es sinnvoll zunächst das Abbildungsverhalten theoretisch weiter zu analysieren.

5.2.3 Modellierung des FMM-Signals

5.2.3.1 Bewegungs- und Reibungsmodell

Um ein besseres Verständnis des Abbildungsmechanismus des FMM zu erlangen und um die Methode gegebenenfalls auch für die gezielte Reibungsmessungen nutzbar machen zu können, soll nun ein Modell entwickelt werden, mit dem sich die gemessenen FMM-Spektren berechnen lassen. Hierzu wird in diesem Abschnitt ein auf dem in Kapitel 3 vorgestellten Biege- und Detektionsmodell des Cantilevers (und den in Kapitel 5.2.1.2 gezeigten Erweiterungen) basierendes Reibungs- bzw. Bewegungsmodell für die im elastischen Kontakt mit einer in ihrer z-Position modulierten Probe befindlichen Messspitze eingeführt.

Im Folgenden soll angenommen werden, dass die Gleitreibungskraft und die Haftreibungskraft identisch (= Reibungskraft F_R) und konstant sind. Die Änderung der Normalkraft durch die Modulation sei klein gegenüber der mittleren Normalkraft. Dynamische Effekte werden in einer quasistatischen Näherung vernachlässigt, d.h. die Modulationsfrequenz sei klein gegenüber den Eigenfrequenzen des Systems. Solange der Betrag der auf die auf die Messspitze wirkenden Lateralkraft kleiner ist als die Reibungskraft, haftet die Spitze vollständig und die Kontaktsteifigkeit soll sich nicht als Funktion der Lateralkraft ändern.

Mit einem geeigneten Algorithmus lässt sich die Bewegung der Spitze und das detektierte NFM-Signal als Funktion der z-Position z_p der Probe ableiten.

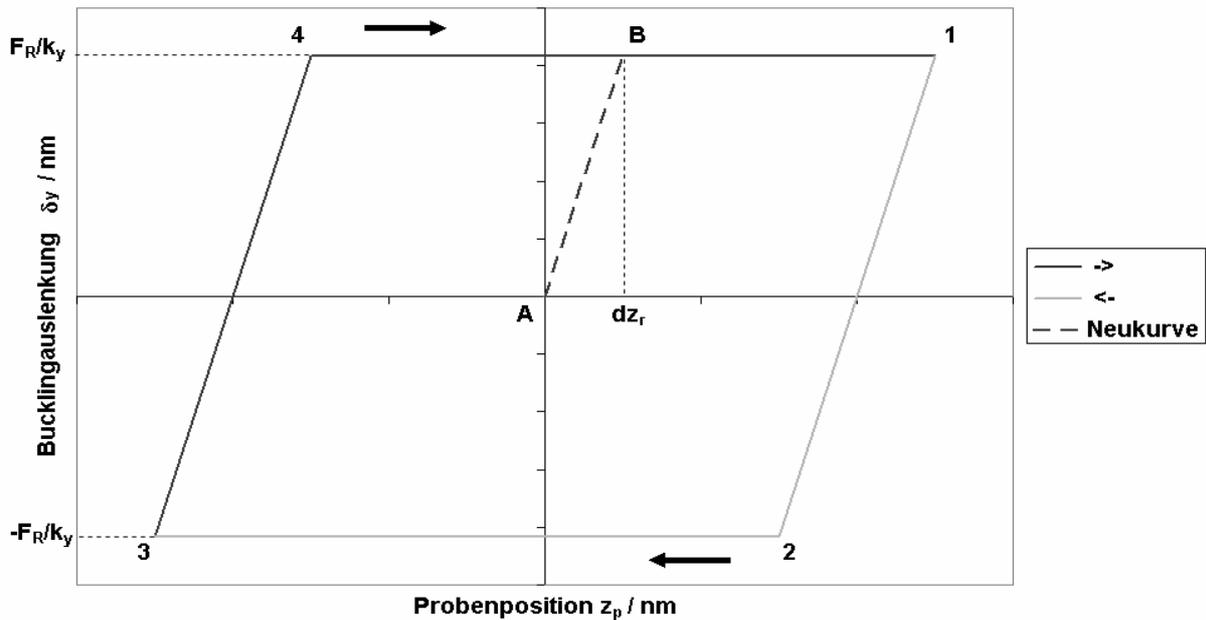


Abbildung 5.10: Bucklingauslenkung δ_y als Funktion der z-Position der Probe im Reibungs und Bewegungsmodell bei Modulation der Probe.

Das Vorgehen dabei soll anhand von Abbildung 5.10 für eine in z-Richtung periodisch modulierte Probenposition erläutert werden. Hier soll an die Modulation der Probenposition lediglich die zusätzliche Forderung gestellt werden, dass diese aus einer Phase mit monoton steigender Probenposition und einer Phase mit monoton abnehmender Probenposition besteht. Aufgetragen ist als Funktion der z-Position der Probe die Bucklingauslenkung δ_y , also die Differenz zwischen der lateralen Position y der Spitze und ihrer lateralkraftfreien Position y_p . Die aufgetragene Größe ist dabei proportional zu der auf die Messspitze wirkenden Lateralkraft ($F_y = \delta_y k_y$). Im Punkt A wirken keine äußeren lateralen Kräfte auf die Probe und $z_p = y_p = y = \delta_y = U_{NFM} = 0$. Bei Erhöhung der z-Position der Probe haftet die Probe und der Betrag von Bucklingauslenkung und Lateralkraft wachsen proportional mit der Änderung der z-Position der Probe an, bis im Punkt B der Betrag der Lateralkraft die Reibungskraft erreicht (mit Gleichung (5.21), (5.27) und (5.29) ist $d\delta_y = (\lambda - \tilde{\lambda}) \kappa_{n,haft} dz_p$). Die Detektionsempfindlichkeit ist in dieser Phase bis zu Punkt B gerade ξ_{haft} . Bei weiterer Erhöhung der z-Position der Probe gleitet die Spitze gerade so, dass $F_y = F_R$ und die Bucklingauslenkung konstant bleiben ($|\delta_y| = F_R/k_y$). Die Detektionsempfindlichkeit ist in dieser Phase ξ_{gleit} , bis schließlich im Punkt 1 die z-Position der Probe ihr Maximum erreicht hat und die Bewegungsrichtung der Probe ihr Vorzeichen ändert. Die Spitze haftet wieder und die Lateralkraft nimmt solange ab, bis der Betrag der Lateralkraft im Punkt 2 wieder so groß wie

5.2.3.2 Zeitlicher Verlauf des NFM-Signals

Bei einer sinusförmigen Modulation lässt sich der Verlauf des Normalkraftsignals als Funktion der Zeit bzw. als Funktion eines Phasenwinkels $\varphi = \omega t + \pi/2$ umschreiben. Durch Ersetzen der Probenposition durch

$$z_p = A_z \cos \varphi \quad (5.43)$$

ergibt sich mit

$$\varphi_R = \arccos\left(1 - \frac{2\Delta z_{p,R}}{A_z}\right) \quad (5.44)$$

für das Normalkraftsignal in relativen Einheiten:

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = -(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})(A_z - \Delta z_{p,R}) + \tilde{\xi}_{\text{haft}} A_z \cos \varphi \quad \varphi \in [0, \varphi_R] \quad (5.45)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = -(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})\Delta z_{p,R} + \tilde{\xi}_{\text{gleit}} A_z \cos \varphi \quad \varphi \in [\varphi_R, \pi] \quad (5.46)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})(A_z - \Delta z_{p,R}) + \tilde{\xi}_{\text{haft}} A_z \cos \varphi \quad \varphi \in [-\pi, -\pi + \varphi_R] \quad (5.47)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})\Delta z_{p,R} + \tilde{\xi}_{\text{gleit}} A_z \cos \varphi \quad \varphi \in [-\pi + \varphi_R, 0] \quad (5.48)$$

Die durch diese vier Gleichungen beschriebenen beiden Paare gegeneinander verschobener gleichphasiger Cosinusfunktionen mit der Amplitude $A_z \tilde{\xi}_{\text{haft}}$ bzw. $A_z \tilde{\xi}_{\text{gleit}}$ sind für die in Abbildung 5.11 dargestellte Hysterese in Abbildung 5.12 aufgetragen. Der Abstand Δ der Kurven, denen das NFM-Signal während der Gleitphasen folgt (in der Abbildung 5.12 gestrichelt dargestellt), ist von der Modulationsamplitude unabhängig und ein Maß für die Reibungskraft. Die Größe Δ entspricht der Hysteresehöhe (vgl. Abbildung 5.11) und es ist:

$$\Delta = 2(\tilde{\xi}_{\text{gleit}} - \tilde{\xi}_{\text{haft}})\Delta z_{p,R} \quad (5.49)$$

Den Bezug zur Reibungskraft liefert wiederum Gleichung (5.37), wobei $A_{z,R} = z_{p,R}$.

In Abbildung 5.13 ist das resultierende Normalkraftsignal für verschiedene Modulationsamplituden dargestellt.

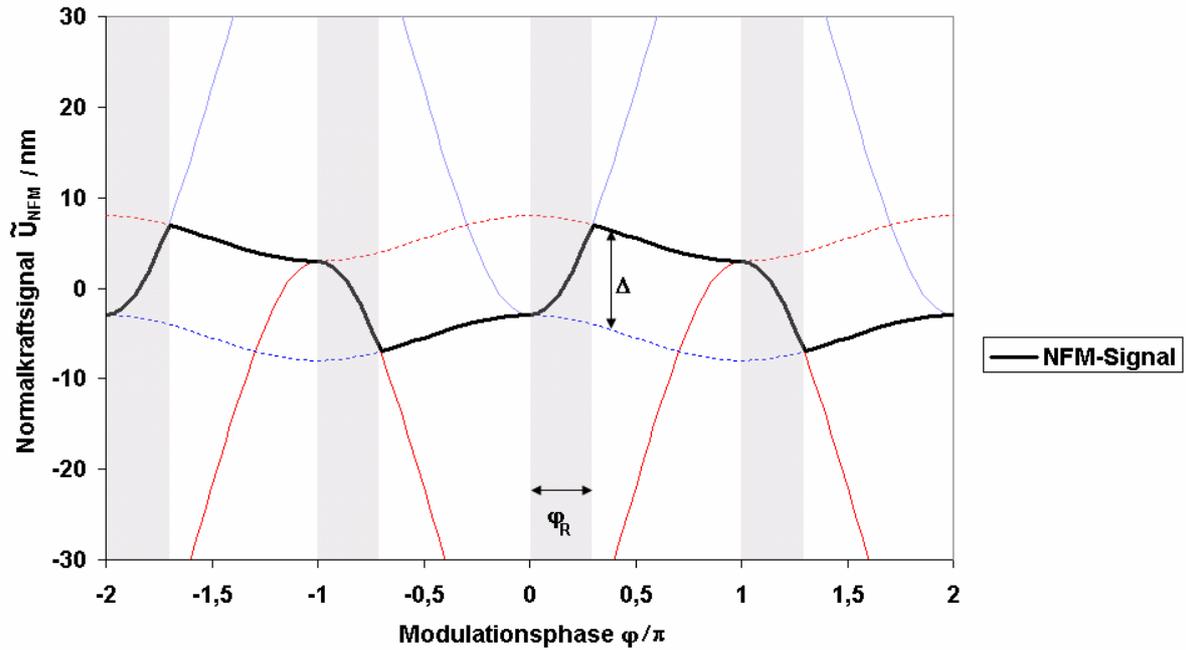


Abbildung 5.12: Zeitlicher Verlauf des in Abbildung 5.11 abgebildeten Normalkraftsignals (schwarz) dargestellt als Funktion der Modulationsphase. Grau hinterlegt sind die Haftphasen der Messspitze. Neben dem Signalverlauf sind die vier cosinusförmigen Kurven nach Gleichung (5.45)-(5.48) dargestellt, aus denen sich der NFM-Signalverlauf zusammensetzt. Gestrichelt dargestellt sind diejenigen Kurven, denen das Normalkraftsignal folgt, während die Messspitze gleitet. Ihr Abstand Δ ist proportional zur Reibungskraft F_R .

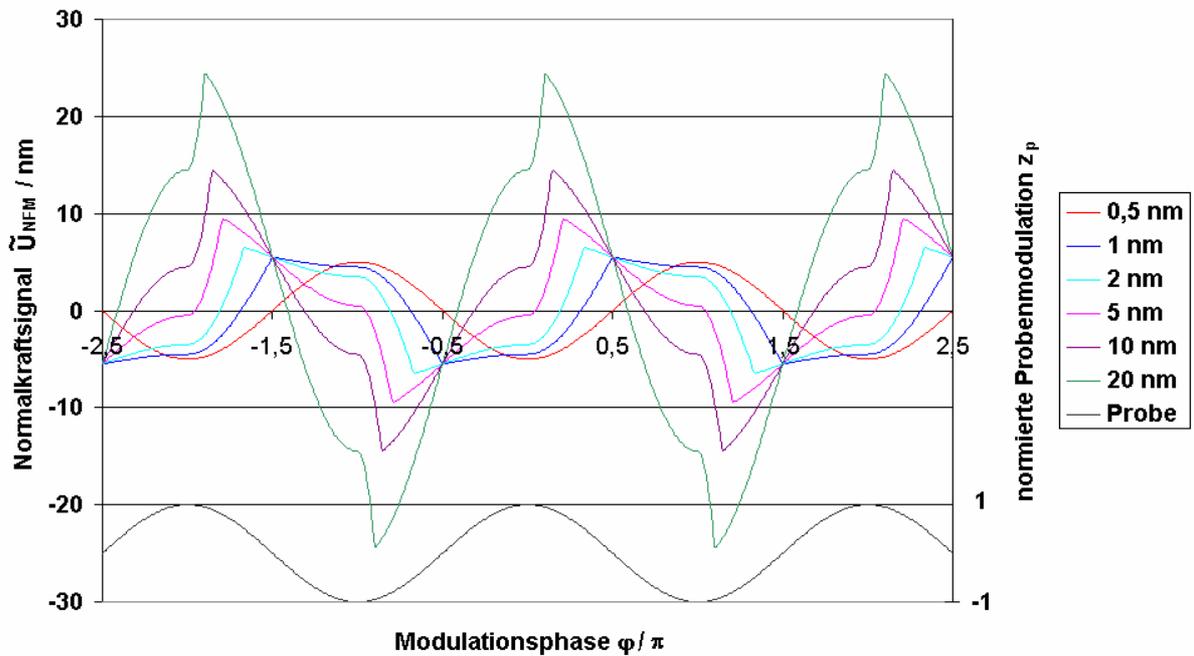


Abbildung 5.13: Normalkraftsignal bei cosinusförmiger Modulation der Probe als Funktion der Modulationsphase für verschiedene Modulationsamplituden ($A_{z,R} = 0,5 \text{ nm}$, $\xi_{\text{haft}} = 10$, $\xi_{\text{gleit}} = 1$).

5.2.3.3 Berechnung des FMM-Signal

Das aus einem solchen NFM-Signalverlauf resultierende (und experimentell mit Lock-In-Technik aufgezeichnete) FMM-Amplituden- bzw. -Phasensignal lässt sich mit Hilfe einer Fourieranalyse berechnen. Hierzu ist der mit der Probenmodulation gleichphasige Anteil x bzw. der gegenphasige Anteil y zu berechnen:

$$x = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} U_{\text{NFM}}(\varphi) \cos(\varphi) d\varphi \quad (5.50)$$

$$y = -\frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} U_{\text{NFM}}(\varphi) \sin(\varphi) d\varphi \quad (5.51)$$

Mit diesen Komponenten kann die resultierende FMM-Amplitude bzw. -Phase angegeben werden. Es ist:

$$U_{\text{FMM}} = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (5.52)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad (5.53)$$

Für das hier betrachtete Modell ergibt sich mit den Gleichungen (5.45) bis (5.48):

$$x = A_z [\tilde{\xi}_{\text{haft}} \varphi_R + \tilde{\xi}_{\text{gleit}} (\pi - \varphi_R) - (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \sin(\varphi_R) \cos(\varphi_R)] \quad (5.54)$$

$$y = A_z (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \sin^2(\varphi_R) = 4 (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \left(\Delta z_{p,R} - \frac{\Delta z_{p,R}^2}{A_z} \right) \quad (5.55)$$

Diese Gleichungen für die FMM-Amplitude bzw. -Phase gelten für beliebige Amplituden, wenn man berücksichtigt, dass im Haftbereich ($A_z < A_{z,R}$) der Betrag der Reibungskraft gerade dem Betrag der wirkenden Lateralkraft entspricht. Es muss also die folgende Zusatzbedingung berücksichtigt werden:

$$\Delta z_{p,R} = \text{Min}(A_z, A_{z,R}) \quad (5.56)$$

In Abbildung 5.14 ist ein nach den Formeln (5.52) bis (5.55) berechnetes FMM-Spektrum dargestellt. Im Übergangsbereich weist die Kurve der FMM-Amplitude ein Plateau auf, wie dies bereits auch bei den in diesem Kapitel gezeigten experimentell gemessenen Spektren diskutiert wurde. Die berechnete FMM-Amplitude weist als Funktion der Modulationsamplitude einen Sattelpunkt auf. Die erste Ableitung der FMM-Amplitude besitzt bei derjenigen Modulationsamplitude eine doppelte Nullstelle, bei der für φ_R die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\sin(\varphi_R) - \varphi_R = \frac{\tilde{\xi}_{\text{gleit}}}{(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})} \pi \quad (5.57)$$

Aus der Lösung dieser Gleichung kann mit Hilfe von Gleichung (5.44) die Modulationsamplitude A_z des Sattelpunktes für ein gegebenes $A_{z,R}$ berechnet werden.

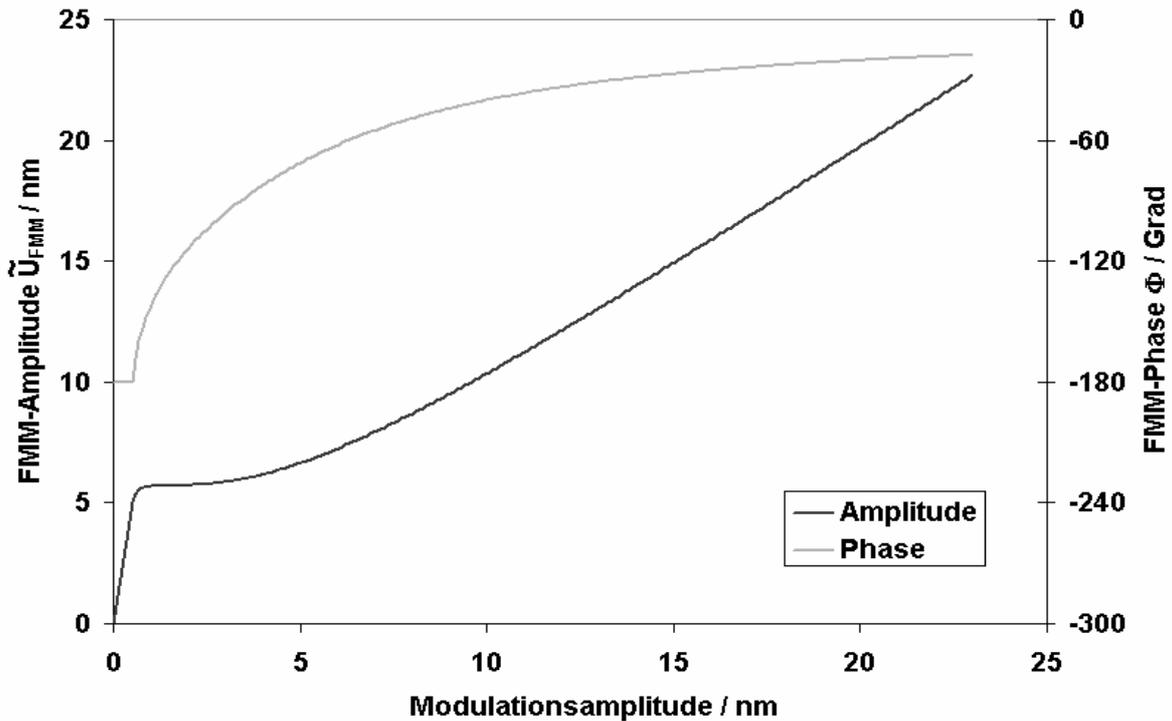


Abbildung 5.14: Theoretisch nach den Gleichungen (5.52)-(5.55) berechnetes FMM-Spektrum ($A_{z,R} = 0,5 \text{ nm}$, $\tilde{\xi}_{\text{haft}} = 10$, $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$).

Für die dargestellte Kurve (mit den Parametern: $A_{z,R} = 0,5 \text{ nm}$, $\tilde{\xi}_{\text{haft}} = 10$, $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$) liegt der Sattelpunkt bei $A_z = 1,5 \text{ nm}$ und $\tilde{U}_{\text{FMM}} = 5,7 \text{ nm}$. Damit liegt der für den Sattelpunkt errechnete Wert der FMM-Amplitude um etwa 14% oberhalb von demjenigen, der sich für die obere Begrenzung des Haftbereiches ($A_z = 0,5 \text{ nm}$) ergibt. Eine allgemeine Analyse folgt in einem späteren Abschnitt, der sich mit der Fragestellung befasst, wie das Plateau für die quantitative Messung von Reibung mit dem FMM genutzt werden kann.

Vor einer weitergehenden theoretischen Diskussion der Amplitudenspektren sollen im Folgenden zunächst die mit den hier hergeleiteten Formeln zu berechnenden Spektren mit den in Abschnitt 5.2.2.2 gemessenen verglichen werden.

5.2.3.4 Vergleich mit experimentellen Daten

Um die Anwendbarkeit des in diesem Kapitel entwickelten Bewegungs- und Reibungsmodells zu überprüfen, wurden die theoretisch berechneten Kurven an die in Abschnitt 5.2.2.2 gezeigten Messkurven angefitzt. Dabei sind lediglich $A_{z,R}$ und $\tilde{\zeta}_{\text{haft}}$ als Fitparameter frei wählbar, da relative Detektionsempfindlichkeit für den Gleitbereich aufgrund der Skalierung der gemessenen Kurven auf $\tilde{\zeta}_{\text{gleit}} = 1$ zu setzen ist.

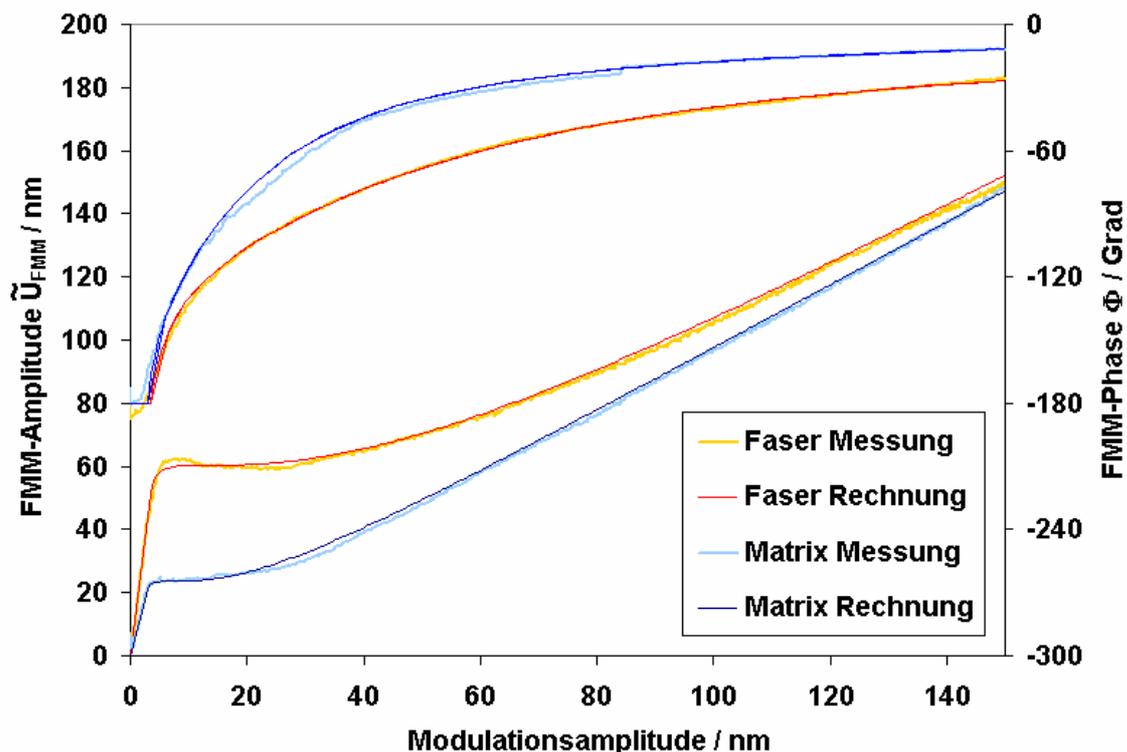


Abbildung 5.15: Vergleich zwischen den auf der Kohlenstoffprobe gemessenen (vgl. Abschnitt 5.2.2.2) und den nach dem in diesem Kapitel vorgestellten Modell theoretisch berechneten Amplitudenspektren.

Abbildung 5.15 zeigt, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den angefitzten Kurven und den auf der Kohlenstoffprobe gemessenen Spektren erzielt werden kann.

Dabei wurden für die für die Kohlenstoffmatrix berechnete Kurve als Parameter $\tilde{\zeta}_{\text{haft}} = -7$ und $A_{z,R} = 3$ nm gewählt. Diese Werte lassen nach Gleichung (5.33) auf eine Kontaktsteifigkeit $k_{\text{lat}} = 72$ N/m und nach Gleichung (5.37) auf eine Reibungskraft $F_R = 26$ nN schließen. Mit einer Auflagekraft von 20 nN und dem vom Hersteller angegebenen Spitzenradius von 20 nm lässt sich aus der so bestimmten Kontaktsteifigkeit ein Elastizitätsmodul von 17 GPa berechnen. Dieser Wert liegt in dem Bereich der in der Literatur angegebenen Werte für den E-Modul von wenig geordneten Kohlenstoffmatrizen. Aus der bestimmten Reibungskraft

ergibt sich ein effektiver Reibungskoeffizient (für punktförmige Kontakte) von $\tilde{C}=0,49$ $\text{nN}^{1/3}\text{nm}^{-2/3}$. Dieser Wert stimmt mit dem in [43] für den Kontakt zwischen einer AFM-Spitze und amorphem Kohlenstoff (unter Umgebungsbedingungen) angegebenen Wert von $\tilde{C}=(0,450 \pm 0,042)$ $\text{nN}^{1/3}\text{nm}^{-2/3}$ innerhalb des angegebenen Fehlers überein.

Für die Faser sind die angefitteten Kurven verwendeten Parameter $\tilde{\xi}_{\text{haft}} = 15$ und $A_{z,R} = 3,45$ nm. Wie bei der Matrix kann wiederum eine Reibungskraft errechnet werden. Diese beträgt auf der Faser 61 nN und ist damit deutlich größer als auf der Matrix mit 26 nN. Dieses Ergebnis bestätigt das bei den in der Arbeitsgruppe durchgeführten LFM-Messungen beobachtete Verhalten [20]. Die errechnete Kontaktsteifigkeit liegt mit 500 N/m deutlich oberhalb von derjenigen auf der Matrix, wobei die Unsicherheit bei dieser Angabe aufgrund der Nichtlinearität von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ als Funktion von k_{lat} bereits sehr groß ist und ein Fehler von 250 N/m durchaus realistisch erscheint. Eine genauere Fehlerdiskussion folgt in Abschnitt 6.2.4. Auf eine weitergehende Auswertung der auf der Faser bestimmten Parameter zur Berechnung von Materialeigenschaften wird an dieser Stelle verzichtet, da die untersuchte Faser eine deutliche Anisotropie in ihren elastischen Eigenschaften aufweist, die die Anwendung eines isotropen Kontaktmodells fragwürdig erscheinen lassen.

Die gute Übereinstimmung der gemessenen Spektren mit den theoretisch berechneten Kurven sowie die gute Übereinstimmung der abgeleiteten quantitativen Größen mit den erwarteten liefern indes eine Bestätigung für das hier entwickelte Modell.

5.2.4 Diskussion

5.2.4.1 Einfluss der Reibungskraft

In dem hier entwickelten Modell werden die FMM-Amplitudenspektren lediglich durch die drei Parameter $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$, $\tilde{\xi}_{\text{gleit}}$, $A_{z,R}$ charakterisiert. Die Reibungskraft ist dabei nach Gleichung (5.37) proportional zu $A_{z,R}$ und hat keinen Einfluss auf die Detektionsempfindlichkeiten.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Reibungskraft auf das Abbildungsverhalten des FMM sind in Abbildung 5.16 nach dem oben vorgestellten Modell berechnete FMM-Amplitudenspektren für verschiedene Reibungskräfte bei ansonsten unveränderten Parametern dargestellt. Man erkennt, dass mit zunehmender Reibungskraft die FMM-Phase als Funktion der Modulationsamplitude langsamer gegen Null konvergiert. Bei der FMM-Amplitude zeigt sich mit zunehmender Reibungskraft ein Anwachsen des Plateauniveaus.

Der durch das Plateau gekennzeichnete Übergangsbereich ist dabei zu höheren Modulationsamplituden verschoben, was sich an seinem späteren Beginn und an einem späteren Übergang in den Gleitbereich erkennen lässt.

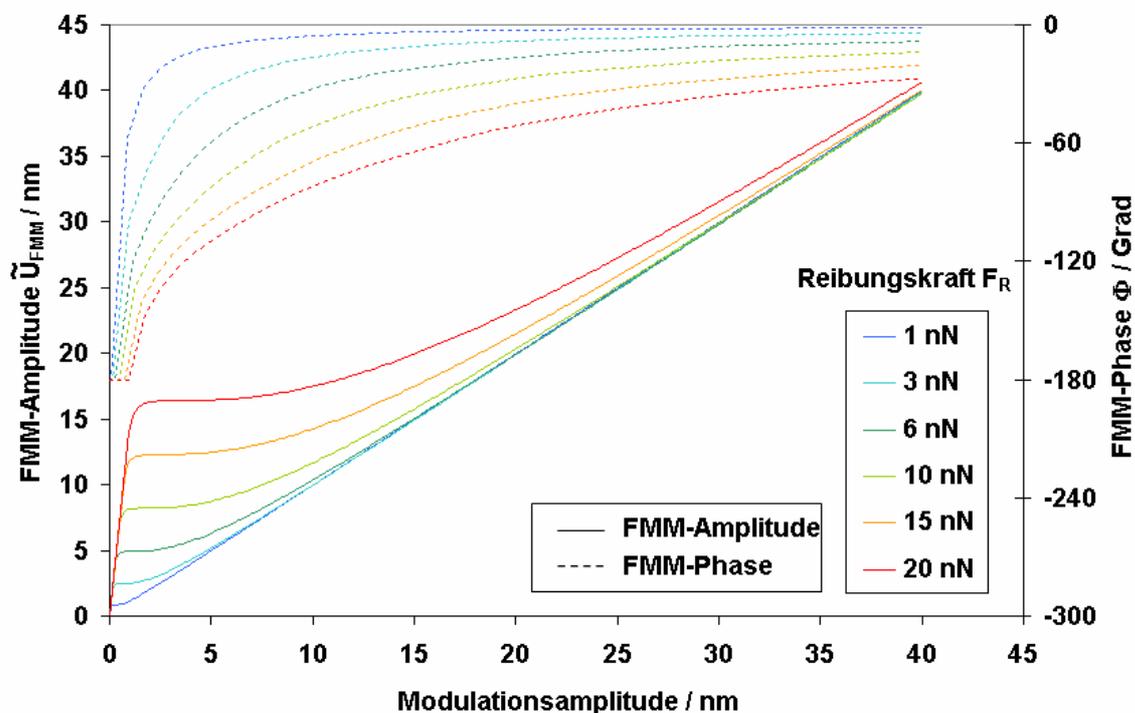


Abbildung 5.16: Theoretisch für den Microlever C berechnete Amplitudenspektren für verschiedene Reibungskräfte. Es wurde stets eine Kontaktsteifigkeit von 500 N/m zu Grunde gelegt. Die Parameter für die Rechnung waren dabei: $\tilde{\xi}_{\text{haft}} = -14,8$, $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$ und $A_{z,R}/F_R = 0,047 \text{ nm nN}^{-1}$; $A_{z,R} \in [0,047 - 0,949] \text{ nm}$ (Scharparameter).

Tatsächlich sind die für verschiedene Reibungskräfte berechneten FMM-Amplitudenspektren zueinander ähnlich: Mathematisch formal betrachtet gilt für einen beliebigen Faktor τ :

$$\tilde{U}_{\text{FMM}}(\tau A_z, \tau A_{z,R}, \tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) = \tau \tilde{U}_{\text{FMM}}(A_z, A_{z,R}, \tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \quad (5.58)$$

(vgl. Gleichung (5.52)-(5.55)). Für gegebene Detektionsempfindlichkeiten $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ und $\tilde{\xi}_{\text{gleit}}$ stellt $A_{z,R}$ bzw. die zu $A_{z,R}$ proportionale Reibungskraft für die FMM-Amplitudenspektren $\tilde{U}_{\text{FMM}}(A_z)$ also lediglich einen Skalierungsfaktor dar, der keinen Einfluss auf die Form der Kurve hat.

Im Gegensatz zur Ordinate der FMM-Amplitude wird die Größenachse der FMM-Phase jedoch nicht von $A_{z,R}$ skaliert. Für die FMM-Phase gilt:

$$\phi(A_z, A_{z,R}, \tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) = \phi(\tau A_z, \tau A_{z,R}, \tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \quad (5.59)$$

Dies bedeutet, dass die Kurven $\phi(A_z)$ für verschiedene $A_{z,R}$ und gegebene Detektionsempfindlichkeiten $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ und $\tilde{\xi}_{\text{gleit}}$ entlang ihrer Abszisse gestreckt zueinander sind.

Diese Ähnlichkeiten sind für die weitere Diskussion sehr nützlich, da diese es erlauben, Analysen, die für eine bestimmte Reibungskraft durchgeführt wurden, zu verallgemeinern. Wenn man sich auf den Bereich genügend großer Kontaktsteifigkeiten beschränkt, so dass $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$ gesetzt werden kann (also gerade den Bereich, für den das Buckling relevant ist, vgl. Abschnitt 5.2.1.2), kann sich die weitere Analyse auf einen einzigen Parameter, nämlich $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$, beschränken.

Unmittelbar ableitbar von der hier beschriebenen Ähnlichkeit der FMM-Amplitudenspektren ist, dass für gegebene Detektionsempfindlichkeiten insbesondere die Koordinaten des Sattelpunktes der FMM-Amplitudenspektren proportional zu $A_{z,R}$ sind. Da Ordinate von FMM-Amplitudenspektren und den FMM-Phasenkurven in gleicher Weise mit $A_{z,R}$ skalieren, folgt, dass die FMM-Phase bei der Modulationsamplitude des Sattelpunktes für gegebene Detektionsempfindlichkeiten unabhängig von $A_{z,R}$ bzw. der Reibung ist.

Diese Eigenschaften der FMM-Spektren können für die gezielte Anwendung des FMM zur Reibungsmessung sehr hilfreich sein (vgl. Kapitel 6.1).

Für die der Abbildung 5.16 zu Grunde gelegten Detektionsempfindlichkeiten ergeben sich durch Lösen von Gleichung (5.57) für die Koordinaten des Sattelpunkts im Amplitudenspektrum $\tilde{U}_{\text{FMM,Sattel}} = 17,3 A_{z,R}$ und $A_{z,\text{Sattel}} = 3,78 A_{z,R}$. Bei dieser Modulationsamplitude $A_{z,\text{Sattel}}$ beträgt dabei die FMM-Phase $\Phi_{\text{Sattel}} = -121^\circ$. Für dieses Beispiel sind in Abbildung 5.17 FMM-Amplitude und FMM-Phase für verschiedene Modulationsamplituden als Funktion der wirkenden Reibungskraft F_R dargestellt. Die Kurven für die FMM-Amplitude zeigen ein lineares Verhalten in der Umgebung derjenigen Reibungskraft, für die die FMM-Phase $\Phi = \Phi_{\text{Sattel}}$ ist (und somit in der Umgebung derjenigen Reibungskraft, für die das Amplitudenspektrum bei der gegebenen Anregungsamplitude seinen Sattelpunkt hat). Die FMM-Amplitude folgt dabei einer Ursprungsgeraden mit der Steigung $d\tilde{U}_{\text{FMM,Sattel}}/dF_R$, wobei die Abweichung der FMM-Amplitude von dieser Gerade in einem 18 dB großen Intervall der Reibungskraft in dem hier dargestellten Beispiel weniger als 10 % beträgt.

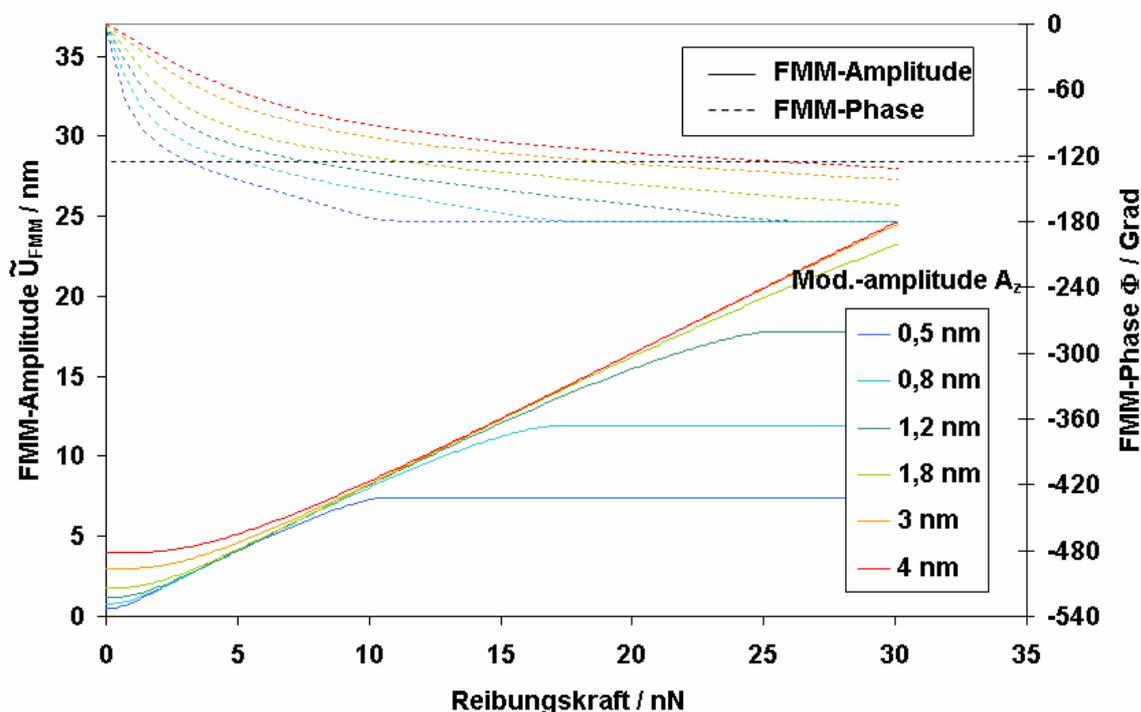


Abbildung 5.17: Theoretisch für den Microlever C berechnete FMM-Amplitude bzw. -Phase als Funktion der Reibungskraft für verschiedene Modulationsamplituden. Wie in Abbildung 5.16 wurde eine Kontaktsteifigkeit von 500 N/m angenommen. Die Parameter für die Rechnung waren dabei: $\tilde{\xi}_{\text{haft}} = -14,8$, $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$ und $A_{z,R}/F_R = 0,047 \text{ nm nN}^{-1}$. Die FMM-Phase Φ_{Sattel} ist durch eine gestrichelte horizontale Linie hervorgehoben.

Ein solcher linearer Bereich ist die Voraussetzung, um das FMM unmittelbar zur quantitativen Messung von Reibungskräften einsetzen zu können. Dabei zeigen die hier vorgestellten Modellrechnungen, dass die Phase einen Beitrag für die Wahl einer geeigneten Anregungsamplitude liefern kann. Zur Messung der Reibungskraft in dem in Abbildung 5.17 aufgetragenen Reibungskraftintervall wäre zum Beispiel eine Modulationsamplitude von 1,8 nm geeignet.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die hier dargestellten Kurven der FMM-Amplitude als Funktion der Reibungskraft für verschiedene Modulationsamplituden ebenso ähnlich zueinander sind wie die Amplitudenspektren für verschiedene Reibungskräfte (vgl. Gleichung (5.58)). Die Kurve für eine einzige Modulationsamplitude hätte somit die vollständige Information enthalten. Die Darstellung einer Kurvenschar erfolgte lediglich aus Gründen der Anschaulichkeit. Man erkennt, dass bei kleineren Modulationsamplituden ($A_z \leq 1,2 \text{ nm}$) die FMM-Amplitude für große Reibungskräfte in Sättigung geht. Dieser Bereich entspricht dem Haftbereich der FMM-Spektren, in dem sich die Messspitze nicht mehr lateral bewegt und

somit nicht mehr sensitiv für die Reibungskraft ist. Für große Modulationsamplituden sind hingegen deutliche Abweichungen im Bereich kleiner Reibungskräfte zu beobachten. Dies entspricht bei den FMM-Spektren dem Übergang in den Gleitbereich, in dem ebenso die Sensitivität für Reibungskräfte zurückgeht.

5.2.4.2 Einfluss der Kontaktsteifigkeit

Aufgrund der Ähnlichkeit der Amplitudenspektren für verschiedene Reibungskräfte genügt es, den Einfluss der Kontaktsteifigkeit für eine bestimmte Reibungskraft zu analysieren.

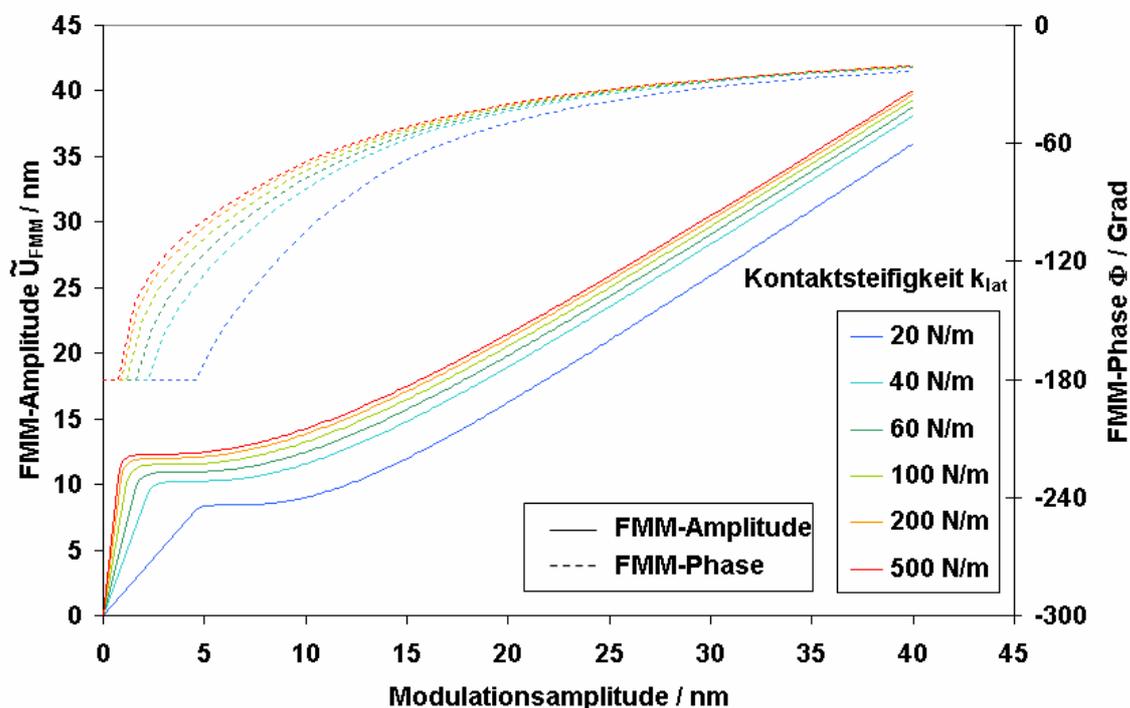


Abbildung 5.18: Theoretisch für den Microlever C berechnete Amplitudenspektren für verschiedene Kontaktsteifigkeiten. Es wurde stets eine Reibungskraft von 15 nN zu Grunde gelegt. Die Parameter für die Rechnung waren dabei: $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$ und $\tilde{\xi}_{\text{haft}} \in \{-1,6; -4,3; -6,1; -8,6; -11,8; -14,8\}$ bzw. $A_{z,R}/\text{nm} \in \{4,6; 2,1; 1,6; 1,1; 0,9; 0,7\}$ (Kurvenparameter sind in der Reihenfolge aufsteigender Kontaktsteifigkeit angegeben).

In Abbildung 5.18 sind wiederum nach dem vorgestellten Modell berechnete FMM-Amplitudenspektren für verschiedene laterale Kontaktsteifigkeiten k_{lat} bei gleicher Reibungskraft aufgetragen. Qualitativ ist zu beobachten, dass mit abnehmender Kontaktsteifigkeit die Steigung der FMM-Amplitude als Funktion der Anregungsamplitude im Haftbereich abnimmt und die maximale Anregungsamplitude des Haftbereichs zu größeren Werten verschoben wird. Dies entspricht dem bereits durch Gleichung (5.33) bzw. (5.37)

beschriebenen Verhalten (vgl. auch die Auftragung von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ als Funktion der Kontaktsteifigkeit in Abbildung 5.7). Darüber hinaus verschiebt sich aber auch die Position des Plateaus.

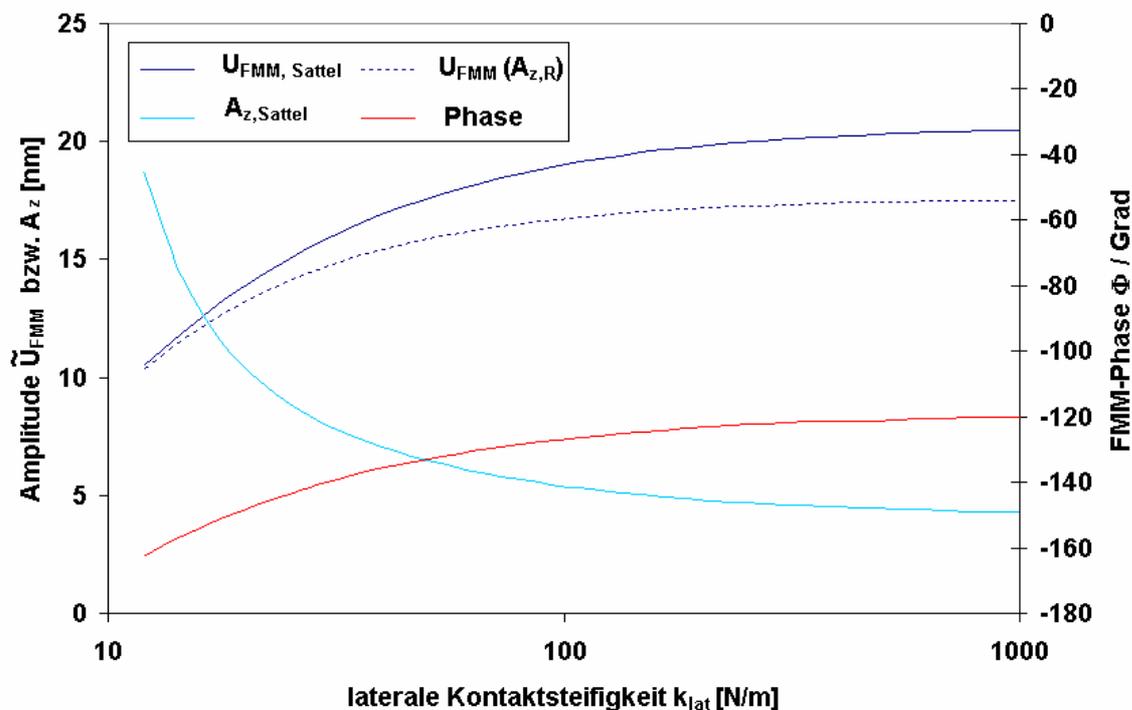


Abbildung 5.19: FMM-Amplitude $\tilde{U}_{\text{FMM, Sattel}}$ und $-$ Phase sowie die Modulationsamplitude $A_{z, \text{Sattel}}$ am Sattelpunkt des FMM-Amplitudenspektrums als Funktion der Kontaktsteifigkeit, berechnet für den Microlever C und eine Reibungskraft von 24,5 nN. Zusätzlich aufgetragen ist die maximale FMM-Amplitude des Haftbereichs nach Gleichung (5.38)

Die Koordinaten des Sattelpunktes sind in Abbildung 5.19 als Funktion der Kontaktsteifigkeit am Beispiel des Microlever C dargestellt. Man erkennt, dass sich diese für große Kontaktsteifigkeiten (oberhalb der Bucklingfederkonstante des Cantilevers $k_y=87$ N/m) nur wenig verändern. Für kleinere Kontaktsteifigkeiten ist allerdings ein deutlicher Rückgang der FMM-Amplitude des Sattelpunktes bzw. eine Zunahme der Anregungsamplitude zu beobachten, wobei allerdings die relative Änderung dieser Amplituden wesentlich geringer ist als die relative Änderung der Steigung der FMM-Amplitude im Haftbereich ($=\tilde{\xi}_{\text{haft}}$; vgl. Abbildung 5.7). Für $k_{\text{lat}} = k_y$ beträgt die Abweichung der FMM-Amplitude des Sattelpunktes relativ zu derjenigen für $k_{\text{lat}} \rightarrow \infty$ etwa -9%; die der zugehörigen Anregungsamplitude +33%. Ein ähnliches Verhalten wie die FMM-Amplitude des Sattelpunktes zeigt dabei auch die

FMM-Phase als Funktion der Kontaktsteifigkeit. Auch diese verändert sich im Bereich hoher Kontaktsteifigkeiten nur langsam. $\Phi(k_{\text{lat}} = k_y) - \Phi(k_{\text{lat}} = \infty) = -8,5^\circ$.

Ebenfalls aufgetragen in Abbildung 5.19 ist die FMM-Amplitude für die maximale Anregungsamplitude des Haftbereichs (nach Gleichung (5.38)). Es wird deutlich, dass die FMM-Amplitude des Sattelpunktes für hohe Kontaktsteifigkeiten nicht vernachlässigbar (Größenordnung 10%) oberhalb dieser gestrichelt aufgetragenen (und analytisch unmittelbar zugänglichen) Größe liegt.

5.2.4.3 Kontrastinversion

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten der Einfluss der Reibungskraft bzw. der Kontaktsteifigkeit auf das Kontrastverhalten des FMM diskutiert wurde, soll in diesem Abschnitt eine Möglichkeit des Auftretens der mehrfach experimentell beobachteten Kontrastinversion bei FMM-Aufnahmen anhand des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells erörtert werden (vgl. Kapitel 3.1.2).

In Abbildung 5.20 sind zwei theoretisch berechnete FMM-Amplitudenspektren dargestellt. Dabei wurden die Parameter $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ und A_z so gewählt, dass für die eine Kurve eine geringere Kontaktsteifigkeit und eine höhere Reibungskraft angenommen wurden (Kontakt 1) als bei dem anderen Spektrum (Kontakt 2). Wie das Diagramm zeigt, kreuzen sich die Spektren zweimal. Anhand dieser Kreuzungspunkte können für die Modulationsamplitude drei Bereiche definiert werden. In dem Bereich kleiner Modulationsamplituden unterhalb des ersten Kreuzungspunktes und für den Bereich großer Modulationsamplituden oberhalb des zweiten Kreuzungspunktes der Spektren ist die für den Kontakt 2 berechnete FMM-Amplitude größer als für den Kontakt 1. In dem Bereich mittlerer Modulationsamplituden zwischen den Kreuzungspunkten zeigt sich hingegen ein inverser Kontrast.

Das Modell zeigt, dass es bei einer Änderung der Modulationsamplitude zu einer Inversion des FMM-Amplitudenkontrasts kommen kann, wenn man einen Kontakt mit geringerer Kontaktsteifigkeit und höherem Reibungskoeffizienten mit einem Kontakt höherer Kontaktsteifigkeit und geringeren Reibungskoeffizienten vergleicht.

Während der Kontrast der FMM-Amplitude für die in Abbildung 5.20 gezeigten Amplitudenspektren im Bereich kleiner Modulationsamplituden sowie im Bereich großer Modulationsamplituden durch die Unterschiede von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ bzw. der Kontaktsteifigkeiten maßgeblich beeinflusst werden, dominiert für mittlere Modulationsamplituden die

unterschiedliche Reibungskraft das Kontrastverhalten der FMM-Amplitude. Zur besseren Charakterisierung soll - in Anlehnung an die häufig benutzten Begriffe Reibungs- bzw. Elastizitätsmikroskopie - ein solcher reibungsdominierter Kontrast der FMM-Amplitude kurz *Reibungskontrast* genannt werden, ein durch unterschiedliche Kontaktsteifigkeiten dominierter Kontrast *Elastizitätskontrast* genannt werden.

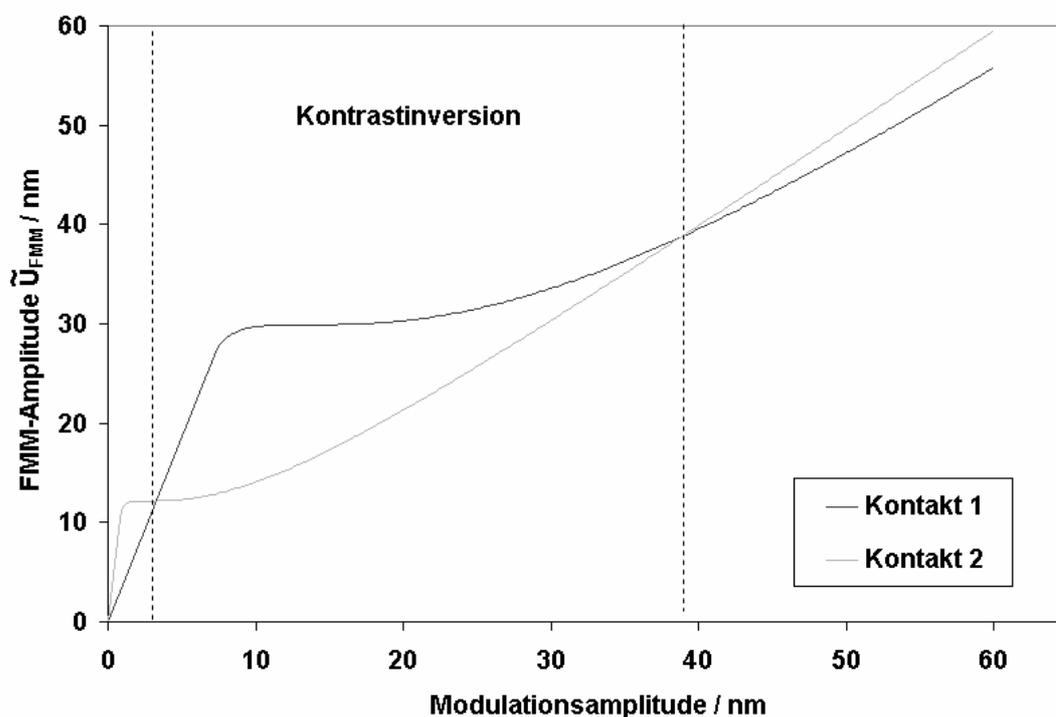


Abbildung 5.20: Theoretisch berechnete Amplitudenspektren für einen weichen Kontakt mit hoher Reibungskraft (Kontakt 1) mit einem harten Kontakt mit geringer Reibungskraft (Kontakt 2). Die Parameter wurden für den Microlever C und Kontaktsteifigkeiten von 35 N/m bzw. 300 N/m und Reibungskräfte von 45 nN bzw. 15 nN (jeweils für Kontakt 1 bzw. Kontakt 2) berechnet

Die Parameter für die Berechnung der in Abbildung 5.20 gezeigten FMM-Amplitudenspektren (siehe Bildunterschrift) wurden dabei nicht willkürlich gewählt, sondern es handelt sich um realistische Annahmen für die Kontakteigenschaften für den Kontakt der Messspitze eines sharpened Microlever (mit einem Spitzeradius von 20 nm) mit Polystyrol (Kontakt 1) bzw. Glimmer (Kontakt 2). Sie ergeben sich aus dem Hertzschen Kontaktmodell und den in Abschnitt 2.3.2 angegebenen Formeln mit den folgenden Annahmen: $F_N = 50 \text{ nN}$, $E_1 = 3,5 \text{ GPa}$, $\nu_1 = 0,35$, $E_2 = 175 \text{ GPa}$, $\nu_2 = 0,1$. Für die Berechnung der Reibungskraft wurde für Glimmer der in [94] angegebene Reibungskoeffizient von $\tilde{C} = 0,14$ angenommen, der Reibungskoeffizient von Polystyrol wurde mit Hilfe der im folgenden Abschnitt gezeigten Experimente an PVC mit $\tilde{C} = 0,45$ abgeschätzt.

Die berechneten FMM-Amplitudenspektren können daher eine Erklärung für die in Abschnitt 3.1.2 dargestellte Kontrastinversion liefern, die auf einer aus Latex-Partikeln auf einem Glimmersubstrat bestehenden Probe bei resonanzbedingter Erhöhung der dynamischen Modulationsamplitude beobachtet wurde. Der nach der konventionellen Modellvorstellung des FMM aufgrund des Elastizitätsunterschieds der beiden Komponenten invertierte Kontrast lässt sich danach als Reibungskontrast erklären. Der ebenfalls auf dieser Probe beobachtete hohe (nicht invertierte) Kontrast der FMM-Amplitudenbilder (vgl. Abbildung 3.3) kann hingegen als Elastizitätskontrast in Folge von signifikanten Unterschieden in der lateralen Bewegung der Messspitze bzw. in dem Buckling verstanden werden, welche sich in dem Betrag von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ widerspiegeln. Dies tritt auf, wenn die lateralen Kontaktsteifigkeiten von der Größenordnung der Bucklingfederkonstante sind.

5.2.5 Abweichungen zwischen Experiment und Simulation

Während insbesondere bei den untersuchten amorphen Probensystemen, wie z.B. dem Kohlenstoff innerhalb der Matrix des infiltrierten Kohlenstofffaserbündels oder bei der im folgendem Kapitel gezeigten nativen SiO₂-Schicht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den mit dem Modell berechneten FMM-Spektren zu beobachten war, (vgl. Abbildung 5.21), gibt es aber auch typische, reproduzierbare Abweichungen, die nicht vom vorgestellten Modell beschrieben werden können und auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Abbildung 5.22 zeigt ein auf gespaltenem Glimmer mit dem Microlever C bei einer mittleren Auflagekraft von 12,3 nN aufgenommenes FMM-Spektrum. Das ebenfalls dargestellte, mit an die Messkurve angepassten Parametern $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ und $A_{z,R}$ nach dem Modell berechnete Spektrum weicht in der Umgebung des Übergangs von Haft- zum Übergangsbereich von den Messkurven ab. Die gemessene FMM-Amplitude liegt in diesem Bereich, der etwa bis zum Sattelpunkt der berechneten FMM-Amplitude reicht, deutlich unterhalb der berechneten Kurve und die FMM-Phase strebt in diesem Bereich der Modulationsamplitude deutlich schneller gegen Null als von dem Modell vorhergesagt. Dabei wurden die beschriebenen Abweichungen bei den im Rahmen dieser Arbeit auf Glimmer aufgenommenen FMM-Spektren immer wieder beobachtet und scheinen für dieses Probensystem ebenso typisch zu sein wie die Abweichung der FMM-Phase am Ende des Übergangsbereichs. Hier liegt die gemessene FMM-Phase unterhalb der berechneten.

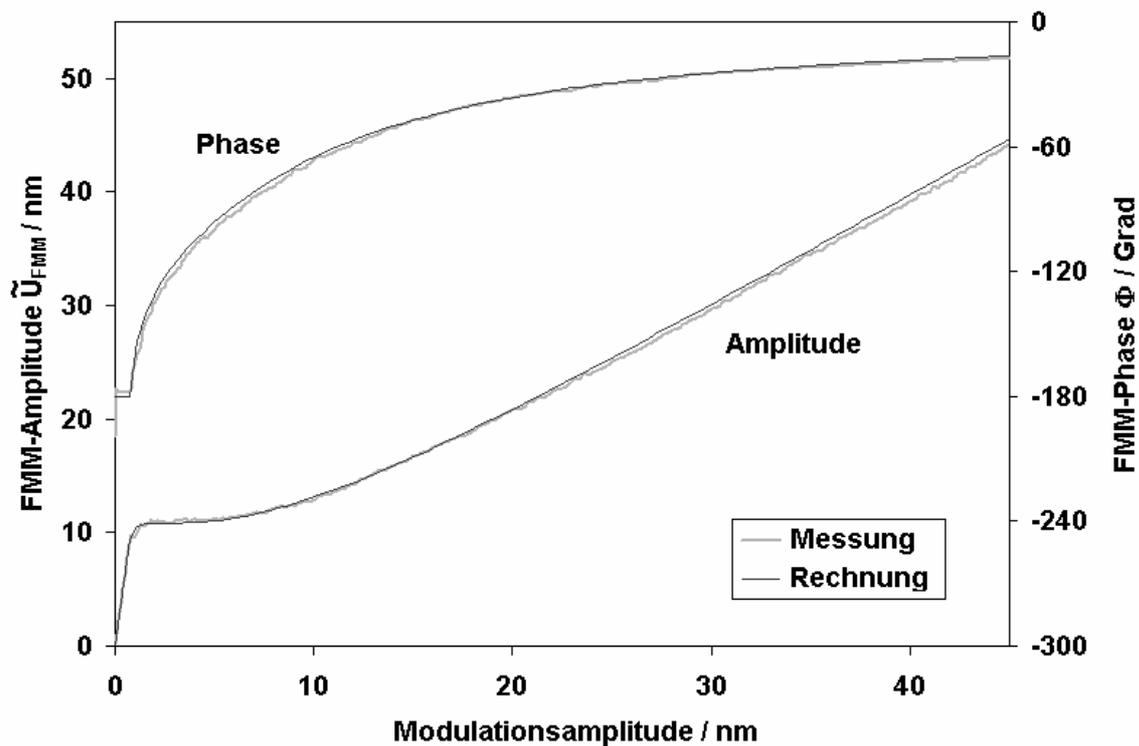


Abbildung 5.21: Der Vergleich zwischen einem auf einer natürlichen SiO_2 -Schicht aufgenommenen und dem mit dem Modell berechneten Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bei FMM-Phase und FMM-Amplitude. Die Modellparameter waren $\tilde{\epsilon}_{\text{shaft}} = -13$ und $A_{z,R} = 0,72$ nm.

Eine Erklärung für diese bei Glimmer beobachteten Abweichungen könnte durch das Phänomen des so genannten Microslips geliefert werden. In dem für die Berechnung verwendeten Modell wurde angenommen, dass bis zum Erreichen der Reibungskraft der Kontakt vollständig haftet und dann vollständig gleitet. Mit Microslip bezeichnet man das teilweise Gleiten in den Außenbereichen des Kontaktes, während im Inneren der Kontakt noch haftet [46]. Ein solcher Zwischenzustand einer teilweise gleitenden Spitze wird durch das den Berechnungen zugrunde gelegte Modell nicht beschrieben. Da der deformierte Bereich eines teilweise haftenden Kontaktes im Vergleich zu einem vollständig haftenden Kontakt geringer ist, resultiert auch eine geringere laterale Kontaktsteifigkeit vor allem für den Bereich hoher Lateralkräfte, die vergleichbar zur maximalen Reibungskraft sind. Eine verminderte laterale Kontaktsteifigkeit führt nach dem Detektionsmodell (Gleichung (5.33)) zu einem reduzierten Betrag der Detektionsempfindlichkeit $\tilde{\epsilon}_{\text{shaft}}$. Die geänderte Detektionsempfindlichkeit in dieser Phase der Bewegung in der Nähe des Übergangs von der Haft- in die Gleitphase führt zu einer im Vergleich zu einer vollständig haftenden Spitze reduzierten FMM-Amplitude und zu einem Anwachsen der FMM-Phase.

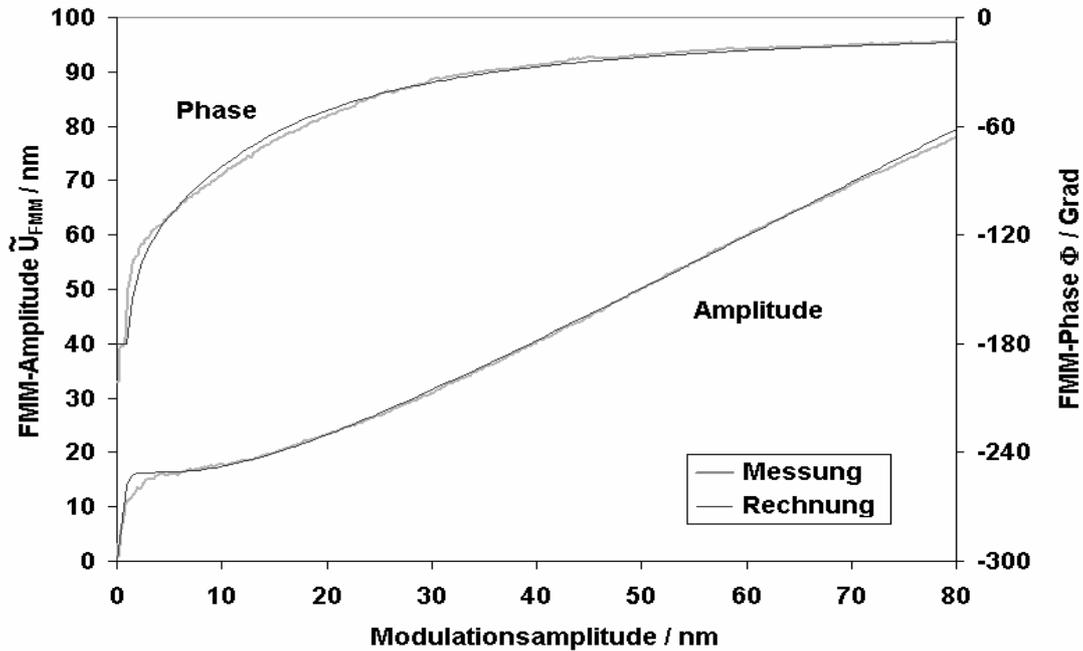


Abbildung 5.22: Vergleich zwischen einem auf Glimmer experimentell aufgenommenen FMM-Spektrum und einem nach dem Modell berechneten Spektrum. Bei der Rechnung wurde für den Betrag der Detektionsempfindlichkeit $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ die gemessene Steigung der experimentellen Kurve im Bereich kleiner Modulationsamplituden angenommen: $\tilde{\xi}_{\text{haft}} = 14,6$. Die Reibungskraft diente als Fitparameter: $A_{z,R} = 0,96$ nm.

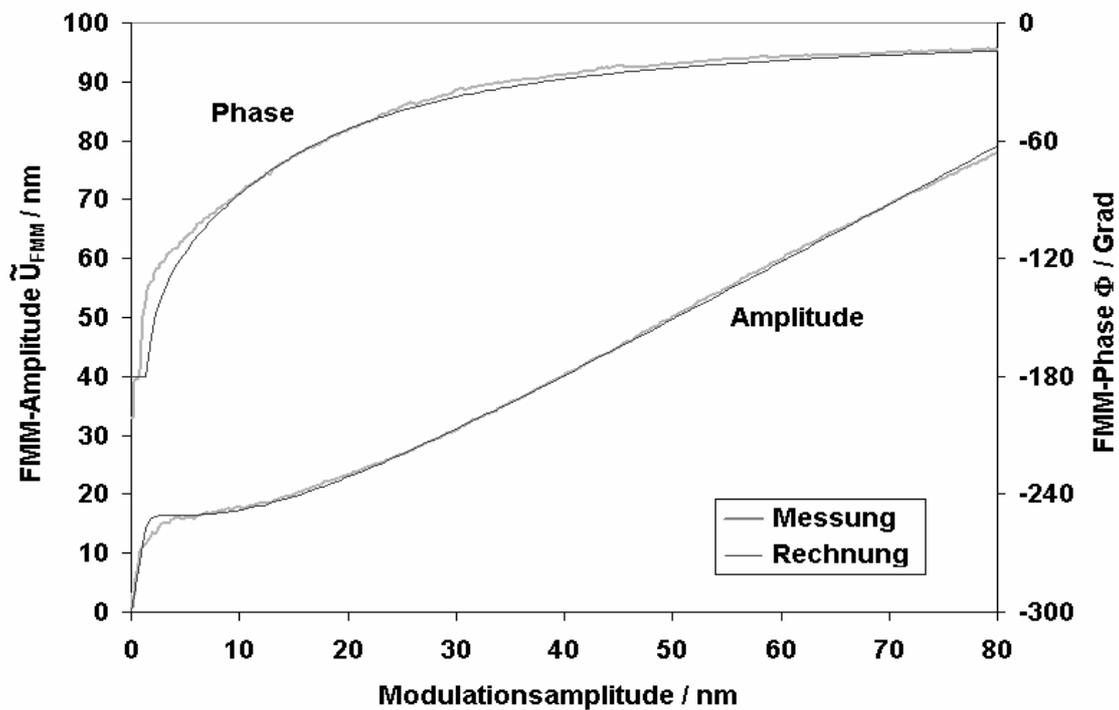


Abbildung 5.23: FMM-Spektren wie bei Abbildung 5.22. Für die berechneten Kurven wurden jedoch eine Detektionsempfindlichkeit $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ von -9 und $A_{z,R} = 2$ nm angenommen.

Ein Hinweis auf eine solche Interpretation könnte sein, dass die FMM-Phase am Ende des Übergangsbereichs besser durch das Modell beschrieben werden kann, wenn die der Modellrechnung zu Grunde gelegte Detektionsempfindlichkeit für die Haftphase $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ nicht aus der Steigung der gemessenen FMM-Amplitude für den Grenzfall sehr kleiner Modulationsamplituden bestimmt wird, sondern ein geringerer Wert angenommen wird (vgl. Abbildung 5.22). Allerdings kann die Modellrechnung mit einem so modifizierten Modellparameter allenfalls eine Näherung für größere Modulationsamplituden darstellen, da eine Änderung der Detektionsempfindlichkeit $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ (aufgrund von teilweisem Gleiten) innerhalb der Haftphase durch die aus dem Modell abgeleiteten Formeln nicht beschreibbar ist.

Ein anderes Charakteristikum, das bei der Messung von FMM-Spektren beobachtet wurde und nicht durch das hier verwendete Modell beschrieben werden kann, ist in Abbildung 5.24 zu erkennen. Das gemessene Spektrum wurde auf Polyvinylchlorid (PVC) mit einem unsharpened Microlever C aufgenommen. Die Auflagekraft lag dabei in der Größenordnung von 20 nN. Bei dem Probensystem handelt es sich um einen ca. 100 nm dicken Polymerblendfilm auf Silicium als Trägersubstanz. Die Probe entstand durch Entmischung von in Toluol gelöstem Polystyrol und Polyvinylchlorid (PVC) im Massenverhältnis von 1:1. Die Lösung wurde hierzu in einem Spincoater bei einer Rotationsfrequenz von 4000 U/min auf das Siliziumsubstrat aufgebracht. Nach Verdunsten des Lösungsmittels entstanden durch Phasenseparation Domänen mit einer typischen Ausdehnung in der Größenordnung von 1 μm . Die Messung wurde auf einer PVC-Domäne des Polymerblendfilmes durchgeführt.

Die gemessene FMM-Amplitude zeigt als Funktion der Modulationsamplitude eine negative Steigung im Übergangsbereich, die bei den im Rahmen des Modells berechneten Kurven nicht auftreten kann. Die kleinste Steigung der berechneten Kurven ist gerade Null (am Sattelpunkt). Ein nach dem Modell berechnetes FMM-Spektrum ist wiederum zum Vergleich dargestellt. Dabei wurde der Parameter $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ an die Steigung des gemessenen FMM-Amplitudenspektrums im Haftbereich angepasst und die Reibungskraft so gewählt, dass die FMM-Amplitude zu Beginn des Übergangsbereichs mit der gemessenen FMM-Amplitude übereinstimmt. Beim Vergleich der Kurven zeigt sich, dass die berechnete FMM-Amplitude im Übergangsbereich oberhalb der gemessenen liegt. Weiterhin ist zu erkennen, dass die gemessene FMM-Phase im Bereich großer Amplituden deutlich schneller anwächst als die berechnete.

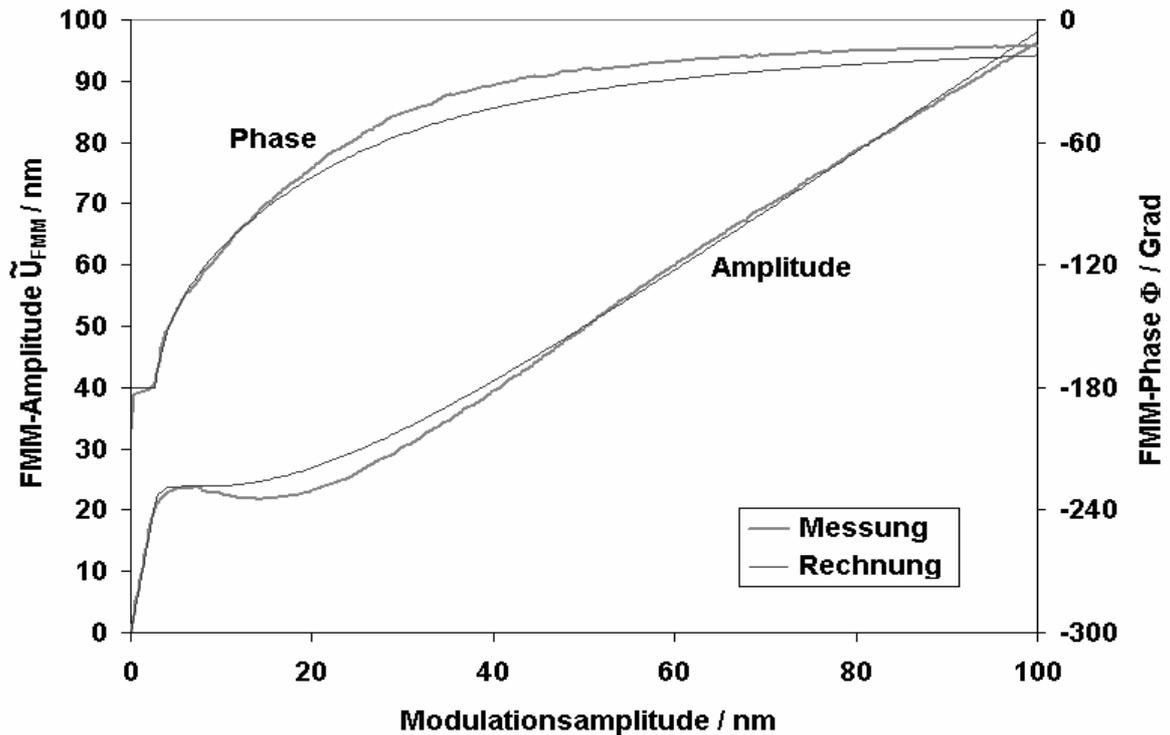


Abbildung 5.24: Vergleich zwischen einem auf PVC gemessenen FMM-Spektrum und einem nach dem Modell berechneten. Für die Rechnung wurde eine Reibungskraft von 31 nN angenommen. Die Detektionsempfindlichkeit \tilde{c}_{haft} wurde an die Steigung der experimentellen Kurve im Haftbereich angepasst und beträgt -8,1.

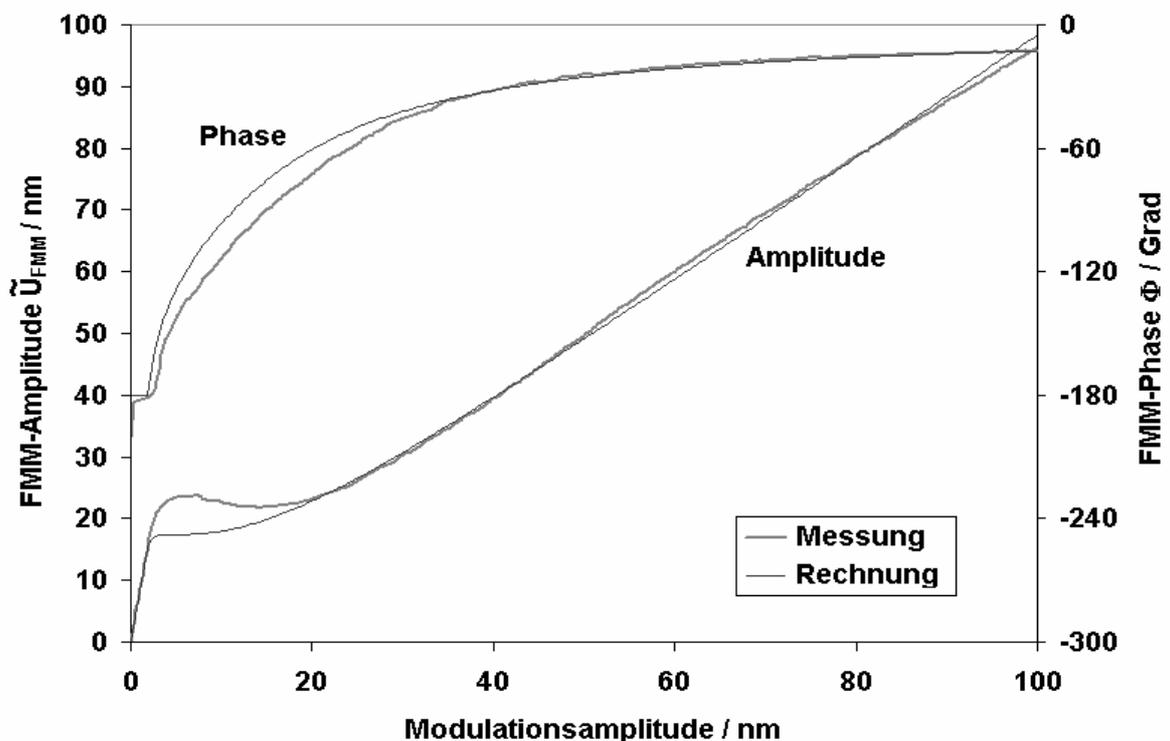


Abbildung 5.25: FMM-Spektren wie bei Abbildung 5.24. Für die berechnete Kurve wurde jedoch eine Reibungskraft von nur 23 nN angenommen.

Ein möglicher Erklärungsansatz für die beschriebenen Unterschiede der beiden Spektren könnte in einem Rückgang der Reibungskraft bei anwachsender Modulationsamplitude liegen. Dies verdeutlicht Abbildung 5.25. Dort ist neben dem oben dargestellten, gemessenen Spektrum ein mit dem Modell berechnetes Spektrum aufgetragen, wobei allerdings hier eine geringere Reibungskraft als bei der oben diskutierten Modellrechnung angenommen wurde. Es zeigt sich dabei neben einer guten Übereinstimmung der FMM-Phase für höhere Modulationsamplituden auch eine gute Übereinstimmung der FMM-Amplituden am oberen Ende des Übergangsbereichs.

Eine mögliche Ursache für eine amplitudenabhängige Reibungskraft könnte in der Modifikation des Kontaktbereiches durch die Modulation liegen. Einen Hinweis darauf liefert auch die Beobachtung, dass der beschriebene Rückgang der FMM-Amplitude im Übergangsbereich nicht nur bei auf Polymerproben aufgenommenen FMM-Spektren beobachtet werden konnte, sondern bei hinreichend hohen Auflagekräften auch auf härteren Systemen. Als Beispiel sei Glimmer ab einer Auflagekraft von etwa 30 nN genannt. Ein geringer Rückgang der FMM-Amplitude im Übergangsbereich ist auch bei dem in Abbildung 5.9 gezeigten, auf einer Kohlenstofffaser gemessenen FMM-Amplitudenspektrum zu sehen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass auch bei Experimenten mit der dynamischen Reibungskraftmikroskopie (DSFFM für Dynamic Scanning Friction Force Microscopy) auf einem Polymersystem bei Erhöhung der lateralen Modulationsamplitude vom Ende des Haftbereichs bei etwa 4 nm bis zu einer lateralen Modulationsamplitude von 12 nm ein Rückgang des Reibungssignals von 50 nN auf 36 nN gemessen wurde [95]. Als Erklärungsansatz für dieses Verhalten wurde dort ein allmählicher Übergang von einer größeren Haftreibung zu einer geringeren Gleitreibung geliefert.

Für eine genaue Analyse der beschriebenen Abweichungen sind weitere Experimente erforderlich. Ein Hilfsmittel stellt dabei die Auswertung des Normalkraftsignals als Funktion der Zeit dar. Zu diesem Zweck kann z.B. das zur Generierung der FMM-Signale am Eingang des Lock-In-Verstärkers anliegende NFM-Signal mit Hilfe eines Speicheroszilloskops für eine gewählte Modulationsamplitude aufgenommen werden. Um eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses zu erzielen, ist es dabei hilfreich über mehrere Modulationsperioden zu mitteln, um auf diese Weise das Rauschen der Messelektronik und andere Störungen (z.B. mechanischer Natur) zu unterdrücken. Durch Anfitzen von Sinuskurven an die verschiedenen Phasen der Probenoszillation (also die Haft- bzw. die Gleitphasen, vgl. Abschnitt 5.2.3.2) lassen sich aus dem gewonnen Signalverlauf (mit den Amplituden bzw. dem Abstand der Fitkurven) Aussagen über die Reibungskraft und die Detektionsempfindlichkeiten für die angelegte Modulationsamplitude ableiten (vgl. Abschnitt 5.2.3.2 bzw. Abbildung 5.12). Um Abweichungen vom sinusförmigen Verlauf der

verschiedenen Phasen des Normalkraftsignals analysieren zu können, kann wie bereits in Kapitel 4 erfolgt, der NFM-Signalverlauf auch als Funktion der z-Position der Probe dargestellt werden. Aus der Steigung des Signalverlaufs als Funktion der z-Position der Probe kann auf die momentane Detektionsempfindlichkeit in einer bestimmten Phase der Probenoszillation geschlossen werden (vgl. Abschnitt 5.2.3.1 bzw. Abbildung 5.11). Allerdings ist bei einer solchen Auswertung besonderes Augenmerk auf systematische Fehler zu legen, die durch eine Mittelung oder durch endliche Zeitkonstanten elektronischer Komponenten bei der Detektion entstehen können.

Eine erste Auswertung des NFM-Signals, das zur Untersuchung des gezeigten Rückgangs der FMM-Amplitude auf dem Polymerblend aufgenommen wurde, ergab keinen Anhaltspunkt für eine im Vergleich zur Gleitreibung erhöhte Haftreibung, wie dies in [95] als Ursache für den dort beobachteten Rückgang des dynamischen Reibungskraftsignals vorgeschlagen wurde. Erwarten würde man dabei, dass im NFM-Signal am Ende der Haftphasen eine zusätzliche Phase im Vergleich zu dem in Abbildung 5.12 beschriebenen Verlauf zu erkennen wäre, welche durch den Rückgang von Reibungskraft bzw. Buckling zu Beginn der Gleitphase ausgelöst wird. Von daher würde diese Beobachtung eher auf einen Rückgang der wirksamen Reibungskraft F_R (im Sinne des hier dargestellten Modells) bei Erhöhung der Modulationsamplitude hindeuten.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten neue, wesentliche Erkenntnisse zum Kontrastmechanismus der Kraftmodulationsmikroskopie gewonnen werden. Während es in der Vergangenheit oftmals zu Problemen bei der Interpretation von FMM-Daten gekommen ist, da der Einfluss des Buckling auf das Detektionsverhalten des Rasterkraftmikroskops nicht berücksichtigt wurde, wurden in diesem Kapitel insbesondere der Einfluss lateraler Kräfte auf die Bewegung der Messspitze und deren Auswirkungen auf das Detektionsverhalten als Funktion der Modulationsamplitude untersucht.

- Ausgehend von dem in Kapitel 3 entwickelten Biege- und Detektionsmodells wurde zunächst ein in elastischem Kontakt mit der Probenoberfläche befindlicher Cantilever für die beiden Grenzfälle einer lateral haftenden und einer reibungsfrei gleitenden Spitze betrachtet. Unter Berücksichtigung der normalen sowie der lateralen Kontaktsteifigkeit wurden dabei insbesondere die Detektionsempfindlichkeiten für diese beiden Spezialfälle sowie die

maximale Modulationsamplitude, bei der die Spitze bei einer gegebenen Haftreibungskraft noch nicht gleitet, hergeleitet.

- Auf der Basis dieser charakteristischen Größen wurde mit Hilfe eines einfachen Reibungs- und Bewegungsmodells der zeitliche Verlauf des NFM-Signals während der Probenmodulation berechnet und die sich daraus ergebende FMM-Amplitude und -Phase als Funktion der Modulationsamplitude analytisch dargestellt.
- Auf diese Weise berechnete FMM-Amplitudenspektren wurden mit experimentell auf der Kohlenstoffprobe aufgenommenen verglichen und es konnte eine gute Übereinstimmung erzielt werden. Auf der einen Seite bestätigen die experimentellen Daten damit die Anwendbarkeit des Modells, auf der anderen Seite zeigen die theoretisch berechneten Daten, inwieweit Reibung den auf der Probe gefundenen FMM-Kontrast beeinflussen kann.
- Die anhand des Bewegungsmodells berechneten FMM-Spektren erlauben in ihrer analytischen Darstellung eine weitergehende theoretische Diskussion des Detektionsverhaltens beim FMM. Auf diese Weise ist z.B. eine Analyse des Einflusses der Reibungskraft bzw. der lateralen Kontaktsteifigkeit auf die FMM-Spektren unabhängig voneinander möglich.
- Das Modell liefert insbesondere eine Erklärung für die Inversion des FMM-Kontrasts zwischen Kontakten mit unterschiedlichen tribologischen bzw. elastischen Eigenschaften bei Änderung der Modulationsamplitude.
- Mit der Diskussion beobachteter Abweichungen von gemessenen FMM-Spektren im Vergleich zu den mit dem Modell beschreibbaren wurden die Grenzen des Modells aufgezeigt und mit den gelieferten Erklärungsansätzen neue Fragestellungen für weitergehende Arbeiten eröffnet.

Das in diesem Kapitel gewonnene Verständnis des Detektionsverhaltens beim FMM kann nicht nur bei der Interpretation von mittels FMM gewonnenen Daten und bei der Erklärung bisher wenig verstandener Abbildungsartefakte hilfreich sein, sondern auch die Grundlage für neuartige Methoden der Oberflächencharakterisierung mit dem FMM liefern. Hierzu zählen der gezielte Einsatz des FMM als eine dynamische Methode zur Messung von Reibung sowie der Zugang zu elastischen Eigenschaften des Spitze-Probe-Kontakts über das Buckling. Insbesondere weil diese Methoden entscheidende Vorteile gegenüber den

bisher bekannten und etablierten Methoden besitzen, sollen diese das Thema des folgenden Kapitels sein.

6 Entwicklung neuer Messmethoden zur Materialcharakterisierung

6.1 Oscillating Friction Mode (OFM)

6.1.1 Einleitung

Die Reibungsmessung mit dem Rasterkraftmikroskop ist aus zwei Blickrichtungen von großem Interesse. Zum einen kann man das Phänomen der Reibung und dessen Ursachen auf einer mikroskopischen Skala erforschen. Das Rasterkraftmikroskop hat dabei den Vorteil, dass der Kontakt der Spitze mit der Oberfläche häufig als isolierter punktförmiger Tribokontakt betrachtet werden kann. Zum anderen kann die Reibungsmessung mit dem AFM aber auch zur Materialcharakterisierung mit hoher lateraler Auflösung eingesetzt werden. Dabei kann es bereits hilfreich sein, die Reibungskraft zur Kontrastierung und damit zur lateralen Unterscheidung unterschiedlicher Komponenten eines Probensystems benutzen zu können. Zur weiteren Charakterisierung ist es aber oft auch wünschenswert, mit quantitativen Messungen der Reibungskraft lokale tribologische Eigenschaften der Probe bestimmen zu können.

Zumeist wird zum Zweck der Reibungsmessung die konventionelle Lateralkraftmikroskopie eingesetzt, bei der das LFM-Signal während des Scannens senkrecht zur Cantileverachse aufgezeichnet wird. Allerdings ist die Kalibrierung des LFM-Signals nicht unproblematisch, und so werden oft nur unkalibrierte oder qualitative Daten veröffentlicht [96]. Ein anderer Nachteil dieser Methode ist, dass nicht nur Reibungskräfte zur Torsion des Cantilevers beitragen, sondern auch konservative Lateralkräfte, die zumeist topographischen Ursprungs sind [97]. Um diese scanrichtungsunabhängigen Kräfte von den Reibungskräften unterscheiden bzw. eliminieren zu können, ist es erforderlich das LFM-Signal nicht nur für eine Scanrichtung zu betrachten, sondern es ist ebenfalls das LFM-Signal beim Scannen in die Gegenrichtung auszuwerten. Allerdings ist dieses Verfahren nicht unproblematisch, da es

beim Scanprozess durch die Hysterese des Scanpiezos, die Torsion des Cantilevers bzw. durch Drift zu scanrichtungsabhängigen Abbildungsverzerrungen kommt. Als weiterer Nachteil der Lateralkraftmikroskopie wird häufig die geringe Scangeschwindigkeit genannt [98].

Die beiden zuletzt genannten Probleme konnten durch die Einführung dynamischer Methoden überwunden werden, bei denen zusätzlich zur Scanbewegung eine weitere laterale Oszillation der relativen Position der Spitze im Bezug auf die Probe angeregt und das LFM-Signal mittels Lock-In-Technik ausgewertet wird. Bei diesen auch als DSFFM für **D**ynamic **S**canning **F**riction **F**orce **M**icroscopy bezeichneten Methoden kann diese laterale Oszillation durch eine Bewegung der Messspitze [99] oder auch durch eine laterale Bewegung der Probe erfolgen [100]. Die Frequenzen liegen dabei wie beim FMM unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers in einem Bereich von typischerweise wenigen kHz bis zu wenigen 10 kHz. Eine Ausnahme bildet indes die so genannte AFFM (acoustic friction force microscopy), die mit höheren Frequenzen bis in den MHz-Bereich betrieben wird [101]. Diese dynamischen Modi haben den Vorteil, von der Topographie der Probe erheblich weniger beeinflusst zu werden als das konventionelle LFM. Zusätzlich wird durch den Einsatz der Lock-In-Technik eine höhere Signalstabilität erzielt [95].

Ein Nachteil dieser Methoden mit lateraler Anregung ist allerdings, dass die meisten im Markt befindlichen Rasterkraftmikroskope für eine laterale Modulation nicht ausgerüstet sind und ein zusätzlicher piezoelektrischer Transducer zur Modulation verwendet wird. Im Gegensatz dazu sind viele Rasterkraftmikroskope für FMM ausgestattet, so dass eine dynamische Methode zur Reibungsmessung auf der Basis des FMM mit normaler Anregung der Probe leicht zu implementieren ist. Zudem treten bei dieser Technik Probleme, die bei der Kalibrierung des Lateralkraftkanals auftreten, nicht auf. Zwar kann zur Kalibrierung des LFM-Kanals ebenfalls auf eine berechnete Winkeldetektionsempfindlichkeit zurückgegriffen werden (siehe Abschnitt 3.2.2, [102]), allerdings lässt sich im Allgemeinen die Apparatekonstante γ nur für den NFM-Kanal über die Bendingbewegung (für hinreichend große z-Bewegungen) auf ausreichend harten Probensystemen ($k_n \gg k_c$) leicht aus der Bendingdetektionsempfindlichkeit mit hoher Genauigkeit bestimmen. Die Apparatekonstante für LFM kann jedoch je nach Justage des Lasers, der Geometrie des Laserstrahls oder auch der Geometrie und Empfindlichkeit des Detektors mehr oder weniger stark von γ abweichen. Insofern kann die Detektion von Bending und Buckling im gleichen Detektionskanal bei der Kalibrierung von Lateralkraftmessungen als Vorteil angesehen werden. Die Bendingbewegung ermöglicht zudem eine einfache Kalibrierung der Modulationsamplitude. Diese kann aufgrund der Piezohysterese im Bereich kleiner Modulationsamplituden oder

durch dynamische Effekte von der nominellen (aus der angelegten Spannung mit der quasistatischen Piezoempfindlichkeit berechneten) Amplitude abweichen. Diese Abweichung lässt sich durch den Vergleich der quasistatisch auf größerer z-Skala (etwa bei Kraft-Abstands-Kurven) gemessenen Bendingdetektionsempfindlichkeit mit der scheinbar bei Modulationsexperimenten gemessenen bestimmen (vgl. Abschnitt 5.2.2.2).

Daher soll das im vorangegangenen Kapitel gewonnene Verständnis des FMM genutzt werden, um eine neue Methode vorzustellen, mit der das FMM dazu verwendet werden kann, Reibungskräfte zu messen. Zur besseren Abgrenzung gegenüber dem konventionellen FMM wird diese Methode zur dynamischen Reibungsmessung OFM (für **O**scillating **F**riction **M**ode) genannt.

6.1.2 Methode und Anwendungsbereich

Wie die Analyse in Abschnitt 5.2.4 gezeigt hat, können die Parameter beim FMM so gewählt werden, dass die FMM-Amplitude in einem bestimmten Bereich der Anregungsamplitude linear von der Reibungskraft abhängt. Diese Eigenschaft soll nun ausgenutzt werden, um eine Möglichkeit zu schaffen, mittels FMM gezielt quantitativ die Reibungskraft zu messen, also den neuen OFM-Modus zu implementieren. Bevor die erfolgreiche Implementierung jedoch an experimentellen Beispielen demonstriert wird, sollen in diesem Abschnitt zunächst das Prinzip bzw. die erforderlichen Randbedingungen und Parameter diskutiert werden.

Modulationsamplitude

Bei geeigneter Wahl des Cantilevers (s. u.) weisen die Amplitudenspektren ein Plateau auf, in dessen Verlauf sich die FMM-Amplitude als Funktion der Modulationsamplitude nur wenig ändert. Bei den Modellrechnungen wurde dieses Plateau mithilfe des Sattelpunktes charakterisiert und es wurde gezeigt, dass die FMM-Amplitude am Sattelpunkt proportional zur Reibungskraft ist. Auf der anderen Seite wurde auch die Ähnlichkeit der Amplitudenspektren für verschiedene Reibungskräfte gezeigt und dass die Modulationsamplitude des Sattelpunktes ebenfalls proportional zur Reibungskraft anwächst. Für eine quantitative Reibungsmessung ist es aus diesem Grund erforderlich, die Modulationsamplitude so zu wählen, dass diese im Bereich des Plateaus um den Sattelpunkt liegt.

In Abbildung 6.1 ist wiederum die aus dem Modell berechnete FMM-Amplitude und -Phase als Funktion der Modulationsamplitude für die bereits in Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17

verwendeten Detektionsempfindlichkeiten von $\tilde{\xi}_{\text{haft}} = -14,8$, $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$ dargestellt. Die Auftragung der Amplituden ist dabei eine relative und bezieht sich jeweils auf die Koordinaten des Sattelpunktes. In dieser Auftragung sind die Spektren wegen der oben genannten Ähnlichkeit der Kurven unabhängig von der Reibungskraft. Die absolute Modulationsamplitude ist im Verhältnis zu der bei der Auftragung verwendeten relativen Modulationsamplitude umgekehrt proportional zur Reibungskraft. In dieser Darstellung zeigt die Abweichung der FMM-Amplitude von der 1 jeweils den relativen Fehler der FMM-Amplitude von derjenigen des Sattelpunktes an. Dies entspricht in einer Darstellung der FMM-Amplitude als Funktion der Reibungskraft (vgl. Abbildung 5.17) also gerade der relativen Abweichung der FMM-Amplitude von einer Geraden mit der Steigung $U_{\text{FMM,sattel}}/A_{z,\text{sattel}}$.

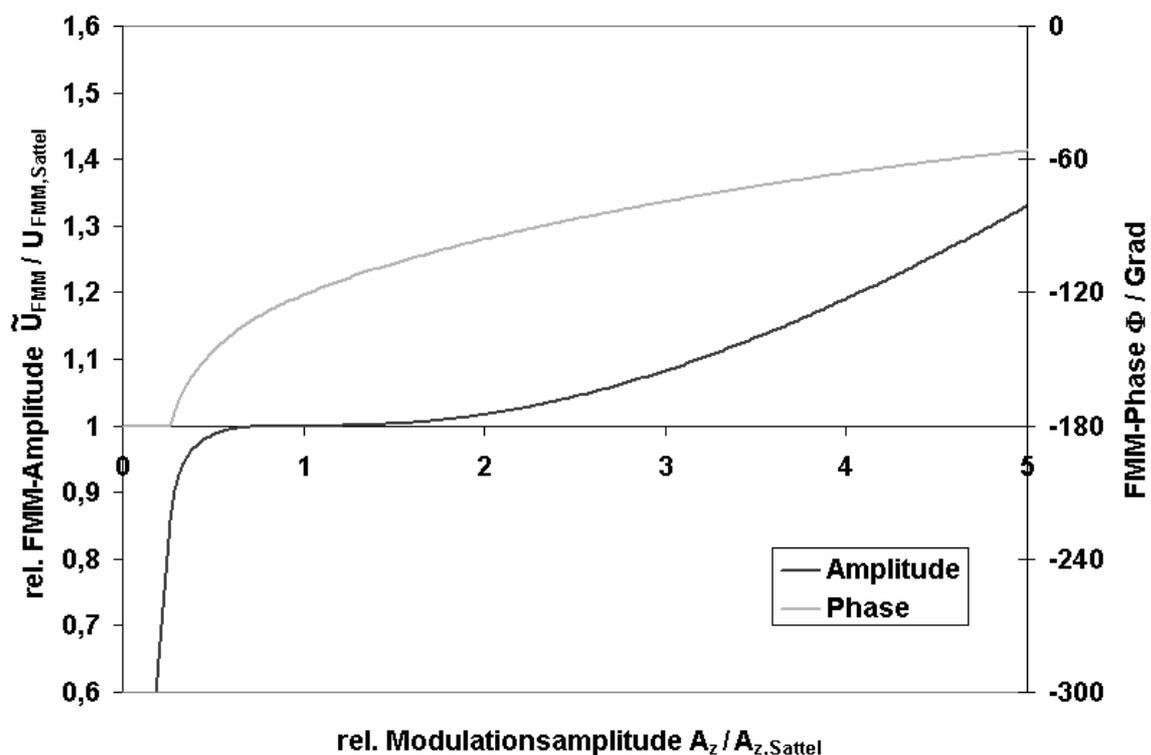


Abbildung 6.1: Theoretisch berechnetes FMM-Spektrum für die in Abbildung 5.16 verwendeten Detektionsempfindlichkeiten $\tilde{\xi}_{\text{haft}} = -14,8$, $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$. Die Amplituden wurden relativ zu den Amplituden des Sattelpunktes aufgetragen. Wegen der Ähnlichkeit der Amplitudenspektren sind die Kurven in dieser Darstellung für beliebige Reibungskräfte gültig.

Man könnte sich nun fragen, ob es eine Möglichkeit gibt, ohne Kenntnis der Reibungskraft eine geeignete Modulationsamplitude im Bereich des Plateaus auszuwählen. Diese Möglichkeit wird durch die FMM-Phase eröffnet. Diese ist in dieser relativen Darstellung (also auch am Sattelpunkt) unabhängig von der Reibungskraft (ebenfalls zurückzuführen auf die in

Kapitel 5.2.4.1 beschrieben Ähnlichkeiten der FMM-Spektren). Wie Abbildung 6.1 zeigt, liegt die FMM-Phase bei der Modulationsamplitude des Sattelpunkts $A_{z,\text{sattel}}$ für die dort verwendeten Detektionsempfindlichkeiten bei etwa -120° . Die Abhängigkeit dieser Phase von der Detektionsempfindlichkeit ist in Abbildung 6.2 bzw. Abbildung 5.19 aufgetragen. Für nicht zu kleine Detektionsempfindlichkeiten $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ ändert sich die FMM-Phase am Sattelpunkt nur wenig. Für den OFM ist die Modulationsamplitude daher so einzustellen, dass die FMM-Phase während der Messung etwa in einem Bereich von $-120^\circ \pm 20^\circ$ liegt. Dass dabei der Bereich der Modulationsamplituden unterhalb des Sattelpunktes weniger genutzt wird als oberhalb ist von daher sinnvoll, dass am Übergang zwischen Haftbereich und Übergangsbereich die beobachteten Abweichungen gemessener Spektren vom Modell am größten waren.

Weiterhin erlaubt die FMM-Phase Rückschlüsse auf die relative Abweichung der FMM-Amplitude vom linearen Verhalten als Funktion der Reibungskraft. An dieser Stelle sei angemerkt, dass ein Einsatz der FMM-Phase zur Korrektur dieser Abweichungen oder auch direkt als Grundlage für eine quantitative Reibungsmessung denkbar wäre. Aufgrund der weniger trivialen Auswertbarkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch auf eine weitere Analyse verzichtet.

Wahl des Cantilever

Wie in Abschnitt 5.2.4.2 beschrieben, ändern sich FMM-Amplitude und -Phase für Kontaktsteifigkeiten oberhalb der Bucklingfederkonstante k_y des Cantilevers nur wenig (vgl. Abbildung 5.19). Für kleinere Kontaktsteifigkeiten ändern sich diese Größen jedoch deutlicher als Funktion der Kontaktsteifigkeit. Um den Einfluss der Kontaktsteifigkeit auf die Reibungsmessung gering zu halten, ist es wichtig, einen hinreichend weichen Cantilever zu wählen ($k_y < k_{\text{lat}}$).

Für härtere Probensysteme (mit einem E-Modul in einer Größenordnung von 10 GPa oder darüber) eignet sich aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften der sharpened Microlever C mit einer unmodifizierten Spitze mit einem nominalen Spitzenradius von 20 nm bereits sehr gut. Die Kontaktsteifigkeiten liegen für solche Systeme bei einer für Untersuchungen an Luft typischen Auflagekraft von einigen 10 nN in einer Größenordnung von 100 N/m und darüber.

Für weichere Probensysteme kann es jedoch sinnvoll sein, einen Cantilever mit größerem Spitzenradius zu verwenden. Mit einem größeren Spitzenradius lässt sich unmittelbar die Kontaktsteifigkeit erhöhen. Ein größerer Spitzenradius bedingt zudem eine Erhöhung der

Kapillarkraft, die zu einer Erhöhung der Auflagekraft an Luft beitragen kann, so dass auch auf diese Weise die Kontaktsteifigkeit zusätzlich erhöht werden kann. Auf der anderen Seite senkt ein größerer Spitzenradius auch den mittleren Kontaktdruck. Dies kann insbesondere bei weichen Systemen ein Vorteil sein, um eine zu starke Deformation oder auch eine Modifikation der Probe zu vermeiden, die durch die bei der Modulation auftretenden Lateralkräfte begünstigt werden kann. Derartige Modifikationen konnten im Rahmen dieser Arbeit z.B. auf der in Abschnitt 5.2.5 vorgestellten PVC-Probe beobachtet werden. Ein größerer Spitzenradius führt zudem auch zu einer Erhöhung der Reibungskraft und damit unter Umständen auch einer Erhöhung der Messgenauigkeit der Reibungsmessung. Dies kann insbesondere bei Systemen hilfreich sein, die einen sehr geringen Reibungskoeffizient haben und infolge dessen nur einen sehr kleinen Haftbereich und ein Plateau bei kleinen FMM-Amplituden im Amplitudenspektrum aufweisen. Eine Erhöhung des Spitzenradius kann durch Aufdampfen von Metallen wie z.B. Chrom erfolgen [67] oder auch durch Abscheiden von amorphem Kohlenstoff in einem Rasterelektronenmikroskop [103]. Mit letzterem Verfahren lassen sich zudem Spitzen mit sehr definierter, sphärischer Geometrie erzeugen.

Eine solche Geometrie ist wünschenswert, um einerseits keine Änderung des Kontaktes bei der Buckling-Bewegung zu erhalten und um andererseits die Anwendbarkeit der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Kontaktmodelle zu gewährleisten. Erst unter Verwendung dieser Kontaktmodelle ist es möglich, von den messbaren Größen wie der Reibungskraft oder der Kontaktsteifigkeit auf tribologische und elastische Probeneigenschaften der Probe zurück zu schließen. Von daher wurde auf die Verwendung des Microlever in seiner ungeschärften Variante (ohne den Zusatz *sharpened*) im Rahmen dieser Arbeit weitestgehend verzichtet, da sich bei Untersuchungen mit einem speziellen Testgitter gezeigt hat, dass der Apex dieses Cantilevers die Form eines Pyramidenstumpfes zeigen kann und somit starke Abweichungen von der sphärischen Geometrie auftreten können [104].

Daneben kann es hilfreich sein, bei weichen Probensystemen auf Cantilever mit weicheren Federkonstanten zurückzugreifen.

Eine Voraussetzung für eine gute Sensitivität für das Buckling ist zudem eine betragsmäßig große relative Detektionsempfindlichkeit $|\tilde{\xi}_z| \gg 1$. Sie stellt die Obergrenze für die Detektionsempfindlichkeit $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ ($\tilde{\xi}_z = \tilde{\xi}_{\text{haft}}$ für $k_{\text{lat}} \gg k_y$ bzw. $\tilde{\lambda} = 0$) und ein Maß für den Einfluss von Reibung auf das Detektionsverhalten dar. $\tilde{\xi}_z$ begrenzt dabei die Höhe und Länge des Plateaus. Da $\tilde{\xi}_z$ aufgrund der wachsenden Kopplung von Buckling und Bending stark mit dem Winkel zwischen Cantileverachse und Probenebene zunimmt, sollte dieser

nicht zu klein ($7-15^\circ$) sein. $\tilde{\xi}_z$ wird aber auch von der Geometrie des Cantilevers beeinflusst. Zur Abschätzung des Einflusses der Cantileverlänge L und der Spitzenhöhe h für einen relativ zur Probenebene geneigten Cantilever gilt für eine gegebene Cantilevergeometrie: $\tilde{\xi}_z \propto L/h$. Daher sind im Interesse einer großen Detektionsempfindlichkeit $\tilde{\xi}_z$ bei der Wahl des Cantilevers lange Federbalken mit kurzer Messspitze zu bevorzugen. Der Microlever C ist ein relativ langer Cantilever mit einer kurzen Messspitze. Er zeichnet sich dementsprechend durch seine betragsmäßig große relative Detektionsempfindlichkeit $\tilde{\xi}_z$ aus und eignet sich gut für Bucklingexperimente. Ein relativ kurzer Cantilever, wie der Microlever F, eignet sich mit seinem geringen $\tilde{\xi}_z$ von $-3,5$ bei einem Winkel von 15° relativ zur Probenebene hingegen weniger gut.

Modulationsfrequenz

Der OFM wird wie das konventionelle FMM als eine quasistatische Methode unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers betrieben. Für eine quantitative Auswertung ist dabei zusätzlich die Kenntnis der Modulationsamplitude erforderlich. Von daher sollten die Modulationsfrequenzen so gewählt werden, dass schlecht charakterisierbare dynamische Effekte bei der Anregung nicht bedeutsam sind. Die zur Probenbewegung verwendeten Röhrenscanner weisen in der Regel bereits bei Frequenzen unter 1 kHz ein kompliziertes Resonanzverhalten auf. Dieses ist vor allem auch deshalb schlecht analysierbar, da die angeregten Schwingungsmoden im Allgemeinen sowohl normale als auch laterale Komponenten haben können. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Röhrenscanner mit einer Länge von $2,5\text{ cm}$ und einer z -Empfindlichkeit von $11,5\text{ nm/V}$ wurden bereits Resonanzeffekte bei 500 Hz beobachtet, so dass bei den hier gezeigten Experimenten stets Modulationsfrequenzen unterhalb dieser Frequenz verwendet wurden. Mit einem zusätzlichen Ultraschallaktor lassen sich jedoch erheblich höhere Modulationsfrequenzen erreichen.

Auswertung

Im Gegensatz zur FMM-Amplitude am Sattelpunkt ist die typischerweise um etwa 10% kleinere FMM-Amplitude am Ende des Haftbereichs $U_{\text{FMM}}(A_{z,R})$ (vgl. Abbildung 6.1) geschlossen darstellbar. Daher soll die FMM-Amplitude am Sattelpunkt in den analytisch darstellbaren Teil $U_{\text{FMM}}(A_{z,R})$ und einen numerischen Korrekturfaktor zerlegt werden, wobei der Korrekturfaktor aufgrund der Ähnlichkeit der Amplitudenspektren lediglich von den Detektionsempfindlichkeiten abhängt:

$$\tilde{U}_{\text{FMM,Sattel}} = \tilde{U}_{\text{FMM}}(A_{z,R}) \rho(\xi_{\text{haft}}, \xi_{\text{gleit}}) \quad (6.1)$$

Aus den Gleichungen (5.37) und (5.38) lässt sich durch Eliminieren von $\tilde{\lambda}$ mit Gleichung (5.33) unter Verwendung der Gleichungen (5.34) und (3.27) die Beziehung zwischen der FMM-Amplitude $U_{\text{FMM}}(A_{z,R})$ und der Reibungskraft F_R ableiten:

$$F_R = -\frac{k_y}{\xi_y} \left(1 - \frac{\kappa_{n,\text{haft}}}{\tilde{\xi}_{\text{haft}}} \right) U_{\text{FMM}}(A_{z,R}) \quad (6.2)$$

bzw. mit (6.1)

$$F_R = -k_y \frac{\xi_{\text{bend}}}{\xi_y} \left(1 - \frac{\kappa_{n,\text{haft}}}{\tilde{\xi}_{\text{haft}}} \right) \frac{\tilde{U}_{\text{FMM,Sattel}}}{\rho(\xi_{\text{haft}}, \xi_{\text{gleit}})} \quad (6.3)$$

Der zweite Summand in der Klammer stellt einen Korrekturterm dar, welcher von der Kontaktsteifigkeit beeinflusst wird. Bei geeignet gewähltem Cantilever ($\tilde{\xi}_{\text{haft}} 710$) bewegt sich dieser Term im einstelligen Prozentbereich und es gilt näherungsweise $\kappa_{n,\text{haft}} = 1$. Für eine genauere Auswertung kann $\kappa_{n,\text{haft}}$ gemäß Formel (6.6) eingesetzt werden.

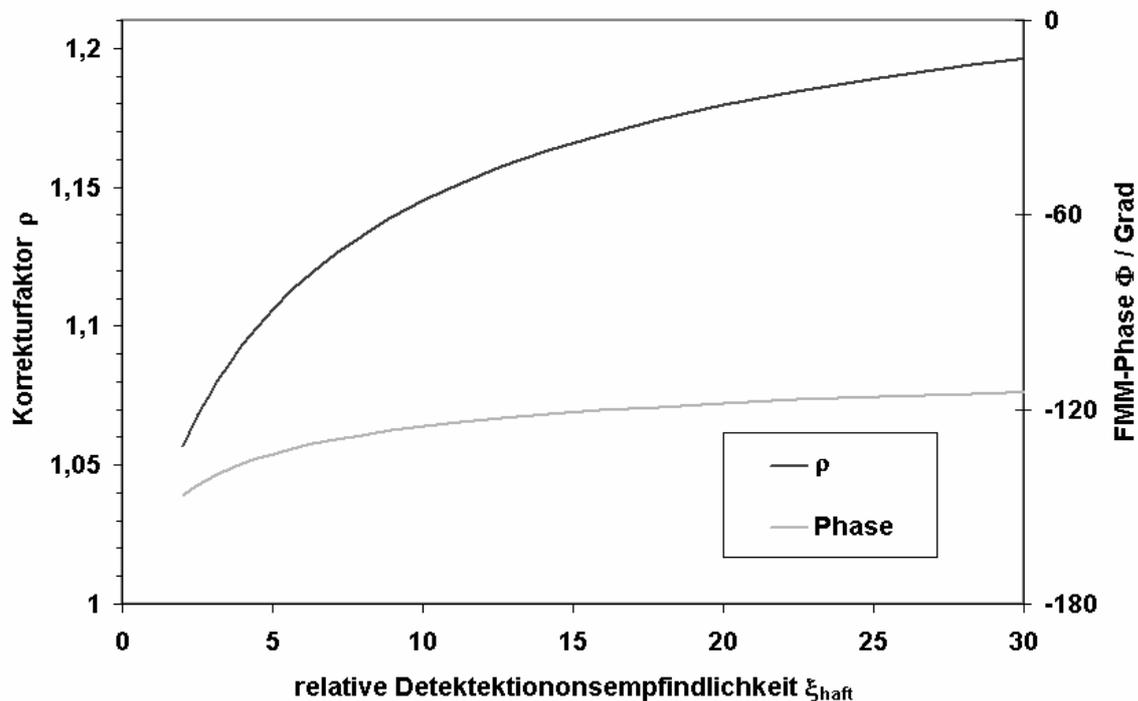


Abbildung 6.2: Korrekturterm ρ als Funktion von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ für $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$. Der Korrekturterm ρ stellt den Quotienten aus der FMM-Amplitude am Sattelpunkt der Amplitudenspektren und der FMM-Amplitude für Modulationsamplituden am oberen Ende des Haftbereichs dar. Zusätzlich dargestellt ist die FMM-Phase am Sattelpunkt.

Der Korrekturterm ρ ist in Abbildung 6.2 für $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$ als Funktion von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ in einem typischen Bereich der Detektionsempfindlichkeit dargestellt. Für $\tilde{\xi}_{\text{haft}} \rightarrow \infty$ konvergiert ρ langsam gegen $4/\pi$.

6.1.3 Gezielte Anwendung auf Probensysteme

In diesem Abschnitt werden Experimente gezeigt, bei denen das OFM erstmals gezielt zur quantitativen Reibungsmessung eingesetzt wurde. Die Experimente wurden mit einem sharpened Microlever C durchgeführt, dessen Längsachse (y -Achse) um 15° gegenüber der Probenoberfläche geneigt war. Die Modulation erfolgte wie bei den in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten Experimenten über den zur Bewegung der Probe verwendeten Röhrenscanner.

6.1.3.1 Spektroskopische Reibungsmessung auf Glimmer

Als Probensystem wurde zunächst die Spaltfläche von Glimmer verwendet. Glimmer ist ein Modellsystem, das atomar flache Oberflächen zeigt und mit dem AFM häufig tribologisch untersucht wurde. Dabei zeigen bereits veröffentlichte Experimente zur Messung der Reibungskraft als Funktion der Auflagekraft eine gute Übereinstimmung mit dem Modell eines punktförmigen Kontaktes [94]. Dies schafft auf der anderen Seite die Möglichkeit, die Reibungskraft durch Änderung der Auflagekraft in definierter Weise zu ändern und somit die Methode des OFM zu überprüfen.

Zur Reibungsmessung wurde eine Serie von FMM-Amplitudenspektren aufgenommen, ohne dass dabei eine Scanbewegung erfolgte. Die Auflagekraft wurde durch Annähern des Cantilevers an die Probe mit Hilfe eines Schrittmotors von Spektrum zu Spektrum durch eine Erhöhung der Federkraft schrittweise erhöht. Vor und nach dieser Serie wurde anhand von Kraft-Abstands-Messungen die Adhäsions- und Auflagekraft bestimmt. Dabei konnte weder eine nennenswerte Drift der Federkraft noch eine Änderung der Adhäsionskraft festgestellt werden. Die Adhäsionskraft betrug während der Messung etwa 13 nN.

Abbildung 6.3 zeigt eine Auswahl dieser Spektren. Da sich die Apparatekonstante γ durch eine nicht unerhebliche Verbiegung (Bending) des Cantilevers im Verlauf der Messung ändert, wurde zur Kalibrierung der Spektren die Steigung der Kurven im Gleitbereich wiederum auf 1 gesetzt.

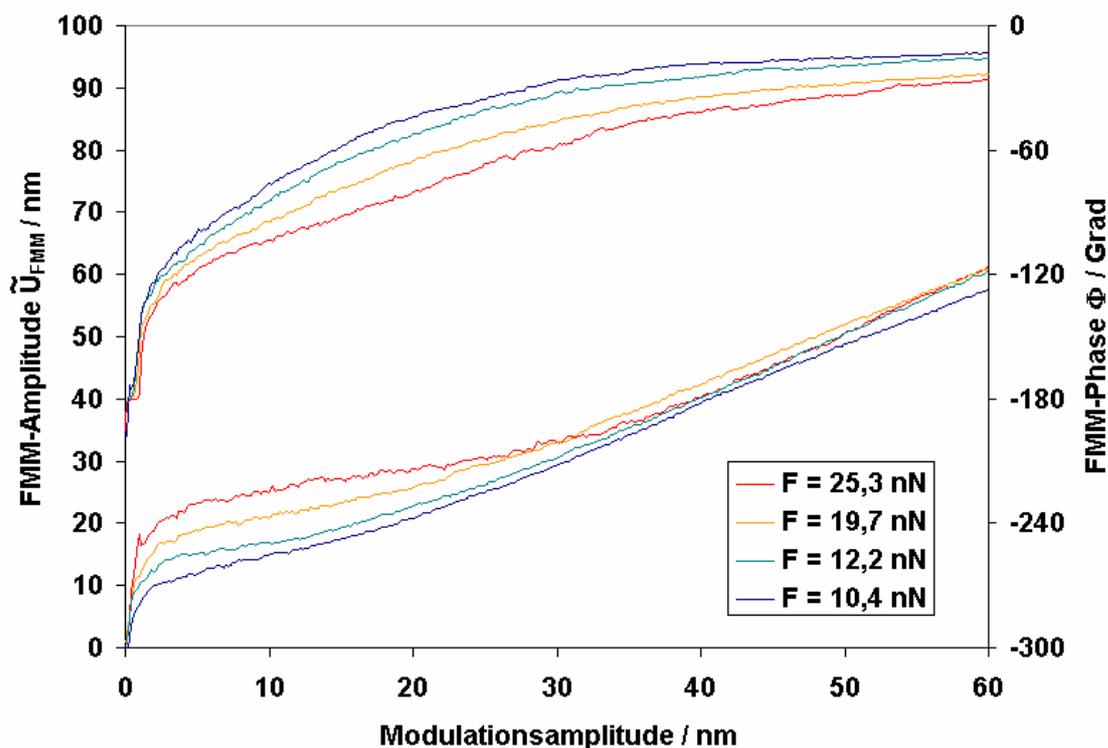


Abbildung 6.3: Bei verschiedenen Auflagekräften an einer Glimmerprobe aufgenommene FMM-Amplitudenspektren. Die Modulationsfrequenz betrug 300 Hz.

Die Spektren zeigen qualitativ das in Abschnitt 5.2.4.1 theoretisch beschriebene Verhalten (vgl. Abbildung 5.16). Die FMM-Amplitude im Übergangsbereich nimmt mit zunehmender Auflagekraft und mit auf diese Weise erhöhter Reibungskraft zu.

Allerdings zeigen sich auch die bereits in Abschnitt 5.2.5 diskutierten Abweichungen zum Modell. Im Vergleich zu nach dem Modell berechneten Spektren zeigen die gemessenen Spektren eine reduzierte FMM-Amplitude für Modulationsamplituden in einem Intervall, das vom Ende des Haftbereichs bis etwa zum Sattelpunkt reicht. Dadurch erscheint das Plateau weniger deutlich ausgeprägt als von den theoretischen Rechnungen erwartet und bei anderen Probensystemen beobachtet.

Zur Reibungsmessung wurde die FMM-Amplitude bei derjenigen Modulationsamplitude ausgewertet, bei der die FMM-Phase bei -120° lag (diese FMM-Amplitude entspricht der FMM-Amplitude am Sattelpunkt, vgl. Abbildung 6.2). Die sich ergebende Reibungskraft ist in Abbildung 6.4 als Funktion der Auflagekraft aufgetragen. Aus den Messpunkten lassen sich mit dem angegebenen Spitzenradius von 20 nm zum einen nach Gleichung (2.13) der Reibungskoeffizient \tilde{C} und zum anderen mit dem reduzierten Elastizitätsmodul von 100 GPa für einen Kontakt einer Si_3N_4 -Spitze mit Glimmer und Gleichung (2.14) die Scherspannung

berechnen. Die für die einzelnen Messpunkte berechnete Scherspannung ist ebenfalls in Abbildung 6.4 aufgetragen. Es zeigt sich, wie für einen Punktkontakt erwartet, keine Abhängigkeit von der Auflagekraft. Die mittlere Scherspannung beträgt 2,4 GPa und der mittlere Reibungskoeffizient $\tilde{C}=(0,29 \pm 0,02) \text{ nN}^{1/3} \text{ nm}^{-2/3}$, wobei sich die Fehlerangabe dabei auf den statistischen Fehler bezieht und systematische Fehlerquellen nicht berücksichtigt sind. Die für einen idealen Punktkontakt mit diesem mittleren Reibungskoeffizienten nach Gleichung (2.12) berechnete Reibungskraft ist ebenfalls in dem Diagramm dargestellt.

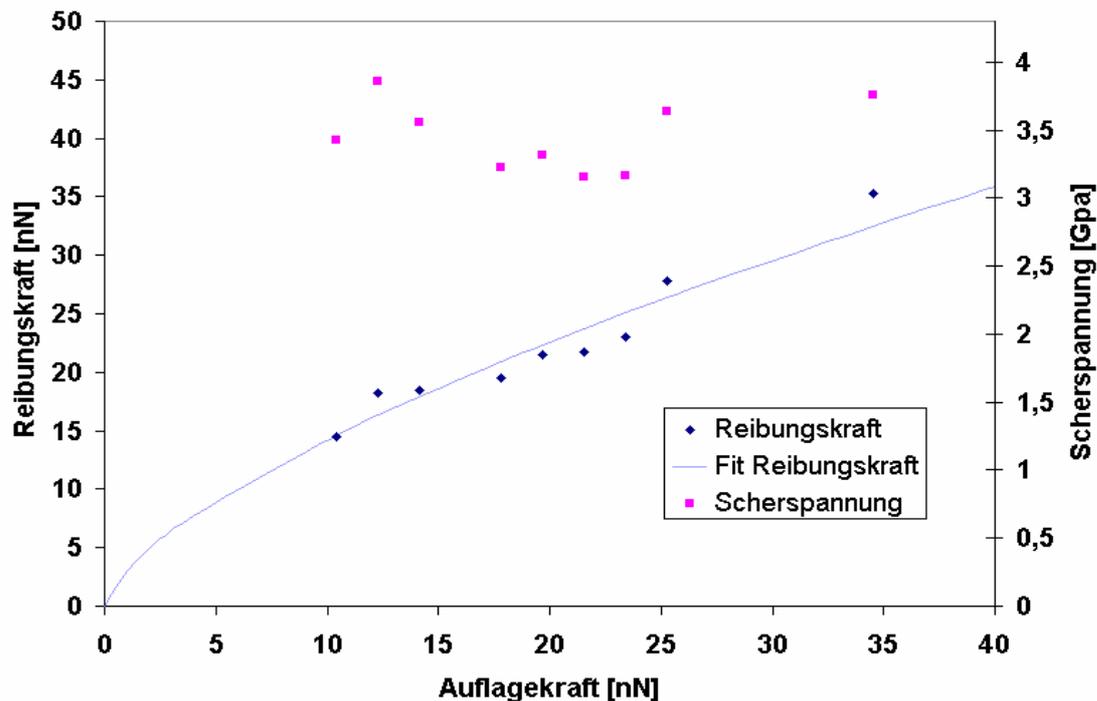


Abbildung 6.4: Anhand von FMM-Spektren ermittelte Reibungskraft als Funktion der Auflagekraft

Obwohl Glimmer ein Modellsystem darstellt, das schon häufiger untersucht wurde, ist ein Referenzwert für die Scherspannung oder den Reibungskoeffizienten nicht ohne weiteres zu finden. In der Literatur finden sich für Glimmer mittels lateraler Modulationstechniken bestimmte Scherspannungen [66,105]. Allerdings liegen die angegebenen Werte in einem breiten Band und scheinen weniger zuverlässig zu sein. Am zuverlässigsten erscheinen die von U. Schwarz mittels LFM und kohlenstoffbeschichteten Spitzen durchgeführten Reibungsexperimente zu sein [94]. Der dort angegebene Reibungskoeffizient ist mit $\tilde{C}=(0,14 \pm 0,06) \text{ nN}^{1/3} \text{ nm}^{-2/3}$ rund 50% kleiner als der hier ermittelte Wert.

6.1.3.2 OFM an Kohlenstoffinseln

Für den Einsatz des OFM zur zweidimensionalen Charakterisierung von heterogenen Systemen wurde eine zweikomponentige Probe ausgewählt, die bereits bei Voruntersuchungen innerhalb der Arbeitsgruppe einen klaren Reibungskontrast gezeigt hat [106].

Bei der Probe handelt es sich um einen mit einer natürlichen SiO_2 -Schicht bedeckten Si-Wafer, auf dessen Oberfläche mittels CVD in einem Heißwandreaktor bei 1100°C für 90 Minuten pyrolytischer Kohlenstoff abgeschieden wurde. Als Reaktionsgas diente dabei ein Gemisch aus Methan (10 Vol %) und Argon (90 Vol %) bei einem Gesamtdruck von 100 kPa, das nach einer Verweilzeit von etwa 0,06 s in dem Reaktor über die Probe strömte [106].

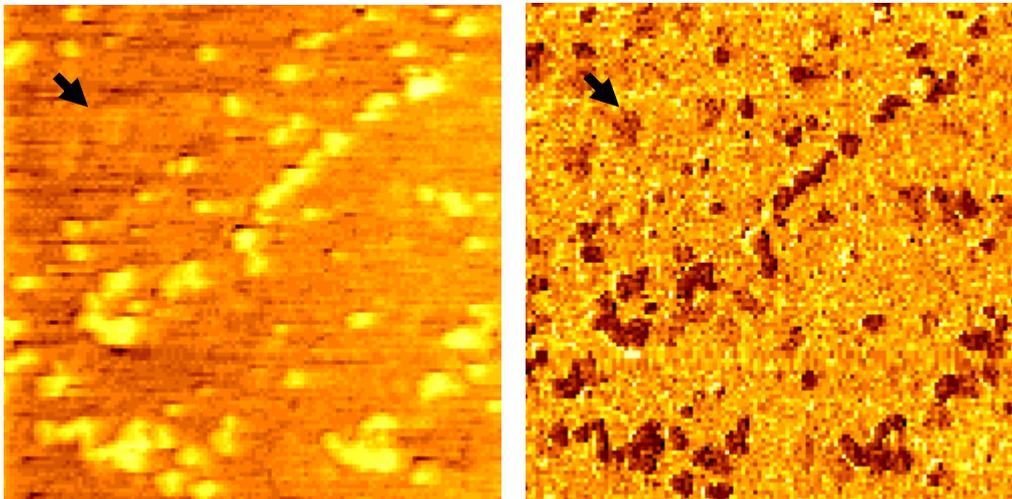


Abbildung 6.5: AFM-Aufnahmen eines $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ großen Ausschnitts eines Silizium-Substrats mit pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff. Die links dargestellte Topographie zeigt helle Inseln, die in dem simultan aufgenommenen LFM-Bild (rechts) als Stellen geringerer Reibung (dunkel) zu erkennen sind. Daneben findet man aber auch Bereiche reduzierter Reibung, die in der Topographie nicht erkennbar sind (Pfeil).

Abbildung 6.5 zeigt die Topographie und ein simultan mit dem AFM im geregelten Kontaktmodus aufgenommenes Lateralkraftbild dieser Probe. Im Topographiebild sind inselförmige Erhöhungen auf einem flachen Substrat zu erkennen, die im Lateralkraftbild als Bereiche reduzierter Reibung (dunkel) erkennbar sind. Dabei handelt es sich um Inseln, die aus abgeschiedenem Kohlenstoff bestehen. Daneben sind im Lateralkraftbild Bereiche reduzierter Reibung zu sehen, welche im Topographiebild nicht oder nur ansatzweise als topographische Erhöhungen erkennbar sind (Pfeil). Dabei könnte es sich um Regionen einer beginnenden Kohlenstoffabscheidung handeln.

Zunächst wurde jeweils auf einer Insel und auf einer Stelle des Substrats, das keine reduzierte Reibung zeigte, ein FMM-Spektrum aufgenommen (vgl. Abbildung 6.6). Die Auflagekraft betrug dabei auf der Insel 11 nN inklusive einer Adhäsionskraft von 5 nN. Auf dem Substrat betrug bei einer gemessenen Adhäsionskraft von 6,5 nN die Auflagekraft 13 nN. Der Anteil der Federkraft des Cantilevers an der Auflagekraft war also bei beiden Spektren annähernd gleich und betrug etwa 6 nN.

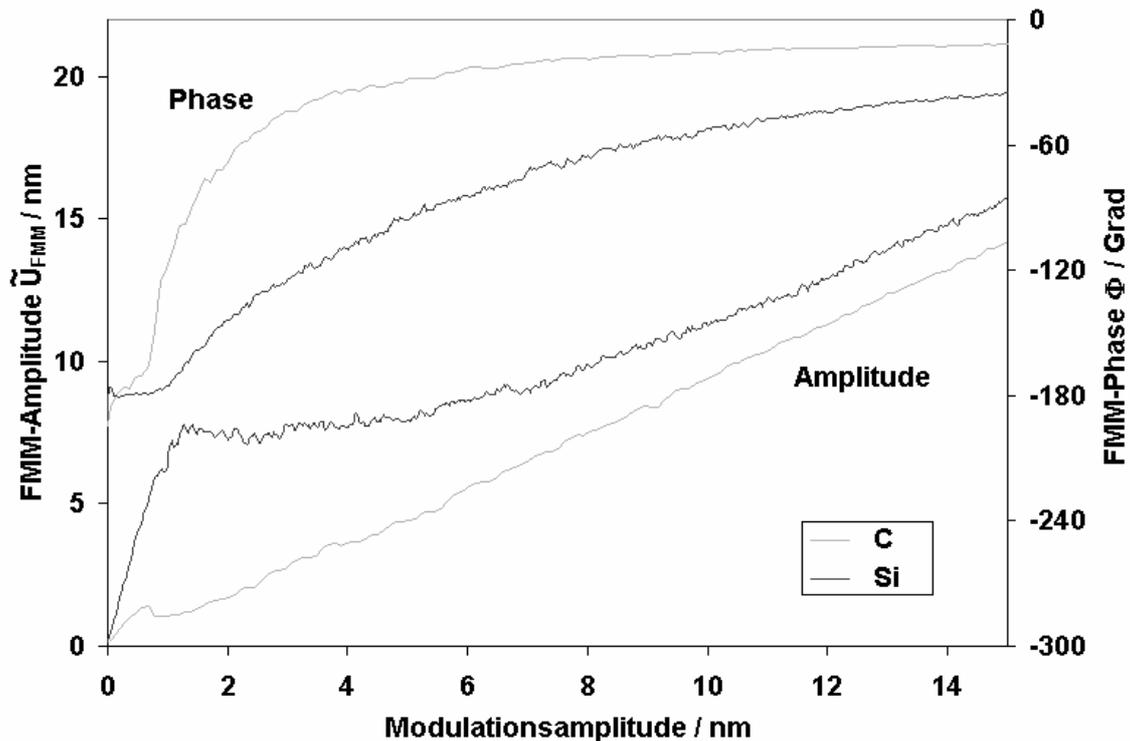


Abbildung 6.6: Auf der auf Siliziumprobe aufgenommenen FMM-Spektren, aufgenommen jeweils auf einer C-Insel bzw. auf dem Substrat.

Die FMM-Amplituden unterscheiden sich im Bereich kleiner Modulationsamplituden erheblich. Während die Kurve, die auf dem Siliziumsubstrat aufgenommen wurde, Haftbereich und Plateau deutlich ausgeprägt zeigt, ist ein Haftbereich in einem auf der Insel aufgenommenen Spektrum nur ansatzweise erkennbar. Bei einer Vielzahl von auf Inseln aufgenommenen FMM-Spektren ist sogar gar kein Haftbereich auszumachen. Das hier dargestellte Spektrum lässt auf eine Reibungskraft von 1 bis 1,5 nN schließen. Für das Siliziumsubstrat ergibt sich eine Reibungskraft von 10,3 nN.

Zeitnah nach Aufnahme der FMM-Spektren wurde die Probe in einem $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ großen Bereich im OFM-Modus abgerastert. Das rechte Bild von Abbildung 6.7 zeigt die FMM-Amplitude bei einer Modulationsamplitude von 12 nm und einer Modulationsfrequenz von 300 Hz. Das Bild wurde mit einer Zeilenfrequenz von 0,1 Hz abgetastet. Zum Vergleich ist links ein zuvor im unregelmäßigen Kontaktmodus aufgenommenes NFM-Bild, das die

Topographie der gleichen Probenstelle zeigt, dargestellt. Wie schon das oben gezeigte LFM-Bild (vgl. Abbildung 6.5), lässt auch das OFM-Bild aufgrund der reduzierten FMM-Amplitude im Bereich der Inseln eine reduzierte Reibung erkennen. Auch hier sind Bereiche reduzierter Reibung erkennbar, an denen im Topographiebild keine Strukturen erkennbar sind (vgl. Pfeile in Abbildung 6.7). FMM-Kontrast und LFM-Bild liefern somit qualitativ die gleiche Information.

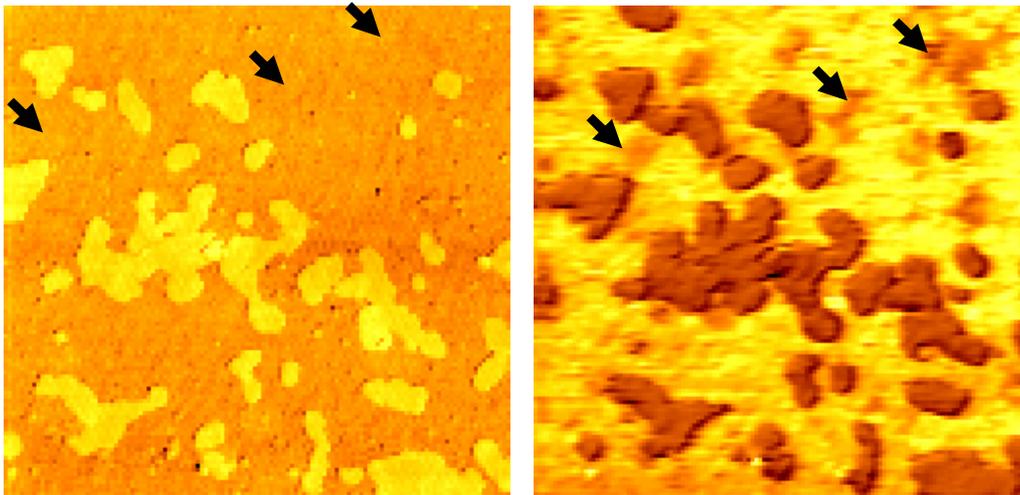


Abbildung 6.7: Links: Im unregelmäßigen Kontaktmodus des AFM aufgenommenes NFM-Bild der Si-Probe mit pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff (Scanfeld: $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Auf dem Substrat sind ausgedehnte Inseln zu erkennen. Rechts: Anschließend bei einer Modulationsamplitude von 12 nm und einer Modulationsfrequenz von 300 Hz aufgenommenes FMM-Amplitudenbild der gleichen Stelle. Die Inseln zeigen eine geringere FMM-Amplitude als das Substrat. Allerdings gibt es wie bei dem oben dargestellten LFM-Bild auch beim FMM dunklere (exemplarisch mit Pfeilen markierte) Bereiche, in denen im Topographiebild keine Strukturen zu erkennen sind.

Mit dem nun folgenden Experiment sollte überprüft werden, inwieweit sich die mit dem OFM gewonnenen Daten quantitativ auswerten lassen. Zu diesem Zweck wurde ein Bild mit dem OFM-Modus mit - abgesehen von der Modulationsamplitude - gleichen Parametern aufgenommen wie das in Abbildung 6.7 gezeigte. Allerdings wurde jeweils eine Hälfte des Bildes mit einer unterschiedlichen Modulationsamplitude aufgenommen (siehe Abbildung 6.8). Während die Modulationsamplitude in der unteren Hälfte des Bildes 4,3 nm betrug, war der z-Hub der Probe im oberen Teil des Bildes 12,9 nm. Beide Bildhälften zeigen qualitativ den gleichen Kontrast mit dunklen Inseln auf einem hellen Substrat, allerdings auf einem insgesamt höheren Grundniveau der gemessenen FMM-Amplituden.

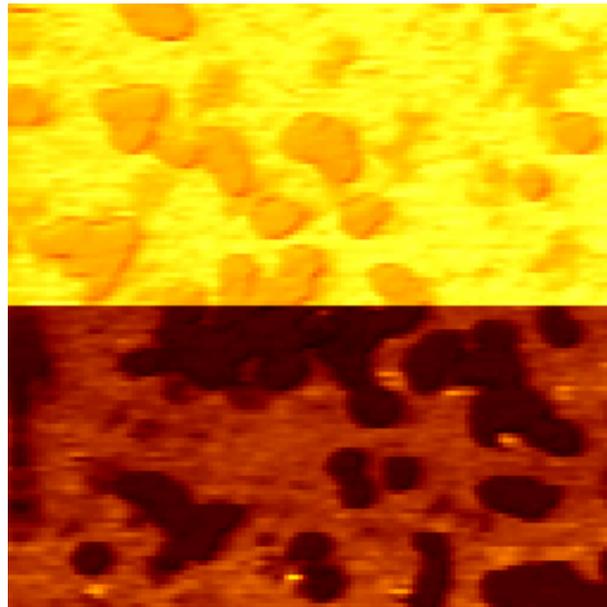


Abbildung 6.8: FMM-Amplitudenbild von der in Abbildung 6.7 gezeigten $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ grossen Probenstelle. Bei der Aufnahme der unteren Bildhälfte betrug die Modulationsamplitude der Probe $4,3\ \text{nm}$, bei der oberen $12,9\ \text{nm}$.

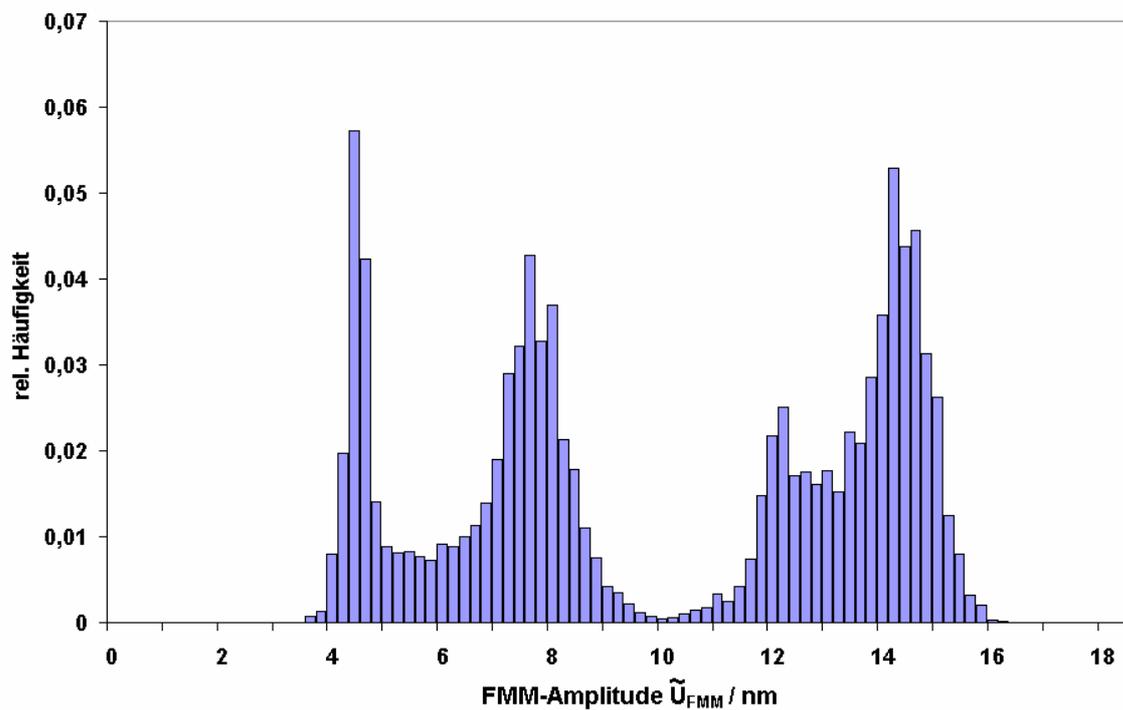


Abbildung 6.9: Verteilung der in Abbildung 6.8 dargestellten FMM-Amplituden, wobei die Messpunkte der FMM-Amplituden unterhalb von ca. $10\ \text{nm}$ aus der unteren Hälfte des FMM-Bildes stammen, diejenigen oberhalb von ca. $10\ \text{nm}$ aus der oberen Bildhälfte. Während die Maxima bei $7,8\ \text{nm}$ und $14,4\ \text{nm}$ den auf dem Siliziumsubstrat aufgenommenen Messpunkten zuzuordnen sind, repräsentieren die Maxima bei $4,4\ \text{nm}$ und $12,4\ \text{nm}$ FMM-Amplituden, die auf den Inseln gemessen wurden.

Zur quantitativen Auswertung wurde die Verteilung der in dem gesamten, aus 128 x 128 Bildpunkten bestehenden Bild gemessenen FMM-Amplituden in einem Histogramm aufgetragen. Zur Umrechnung der FMM-Amplituden von den eigentlich gemessenen Spannungen in die bei der Auftragung der Spektren verwendeten relativen Einheiten (also von der absoluten Signalskala in nm) wurde der gleiche Wert für die Apparatekonstante γ verwendet, der sich aus der Auftragung der FMM-Amplitudenspektren ergibt.

Das Histogramm zeigt vier Maxima der relativen Häufigkeit, wobei die beiden rechten Maxima (bei FMM-Amplituden oberhalb von etwa 10 nm) aus der oberen Bildhälfte und die beiden linken Maxima aus der unteren Bildhälfte von Abbildung 6.8 stammen. Während die Maxima bei 7,8 nm und 14,4 nm den auf dem Siliziumsubstrat aufgenommenen Messpunkten zuzuordnen sind, repräsentieren die Maxima bei 4,4 nm und 12,4 nm FMM-Amplituden, welche auf den Inseln gemessen wurden.

Die Positionen der Maxima können nun mit den ohne Scanbewegung gemessenen Spektren verglichen werden. Da das verwendete Rasterkraftmikroskop für die gemessenen Daten keinen Nullpunkt aufzeichnet, wurde zur Bestimmung des Nullniveaus die Position des schärfsten Maximums (in diesem Fall das Maximum bei einer FMM-Amplitude von 4,4 nm) an den sich aus dem auf der C-Insel aufgenommenen FMM-Amplitudenspektrum für eine Modulationsamplitude von 4,3 nm ergebenden Wert angepasst. Die Lage der drei verbleibenden Maxima ist in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten der FMM-Amplitudenspektren.

Abbildung 6.10 zeigt eine weitere OFM-Aufnahme von pyrolytisch abgeschiedenen Kohlenstoffinseln auf Silizium. Es handelt sich dabei um erste Messungen, bei denen der OFM-Modus zur Materialcharakterisierung eingesetzt wurde. Die Modulationsfrequenz betrug 500 Hz und die Modulationsamplitude nominal 10 nm. Im Gegensatz zu den oben gezeigten OFM-Bildern liegt die auf den Inseln gemessene FMM-Amplitude nicht in einem engen Bereich, sondern es sind zwei verschiedene Typen von Inselteilen erkennbar, die sich in ihrer FMM-Amplitude unterscheiden. Dies dokumentiert auch das abgebildete Querschnittsprofil, in dem zwei Stufen erkennbar sind: Am Übergang von der Inselart mit niedriger FMM-Amplitude zu der anderen Inselart wächst die mittlere FMM-Amplitude (hier in absoluten Spannungen) um etwa 1,5 V an, während die FMM-Amplitude innerhalb des Bereichs einer Inselart sich nur wenig ändert. Beim Übergang auf das Si-Substrat ist dann nochmals ein Anwachsen der FMM-Amplitude um 4,5 V zu beobachten. Die zwei Inselarten spiegeln sich auch in dem in Abbildung 6.10 dargestellten Histogramm wider, das die relative Häufigkeit der in dem gesamten Bild gemessenen FMM-Amplituden

wiedergibt. Die Verteilung zeigt zwischen einem scharfen Maximum bei 3 V, das der FMM-Amplitude der dunkleren Inselteilen zuzuordnen ist und dem Maximum bei 7,5 V, welches vom Si-Substrat herrührt, ein weiteres Maximum. Dieses hat seinen Ursprung bei den Inselteilen, welche eine höhere FMM-Amplitude zeigen. Die höhere FMM-Amplitude in diesen Bereichen signalisiert eine höhere Reibungskraft.

Das Auftreten von zwei Kohlenstoffspezies bei der pyrolytischen Abscheidung konnte mit Hilfe des OFM zum ersten Mal nachgewiesen werden.

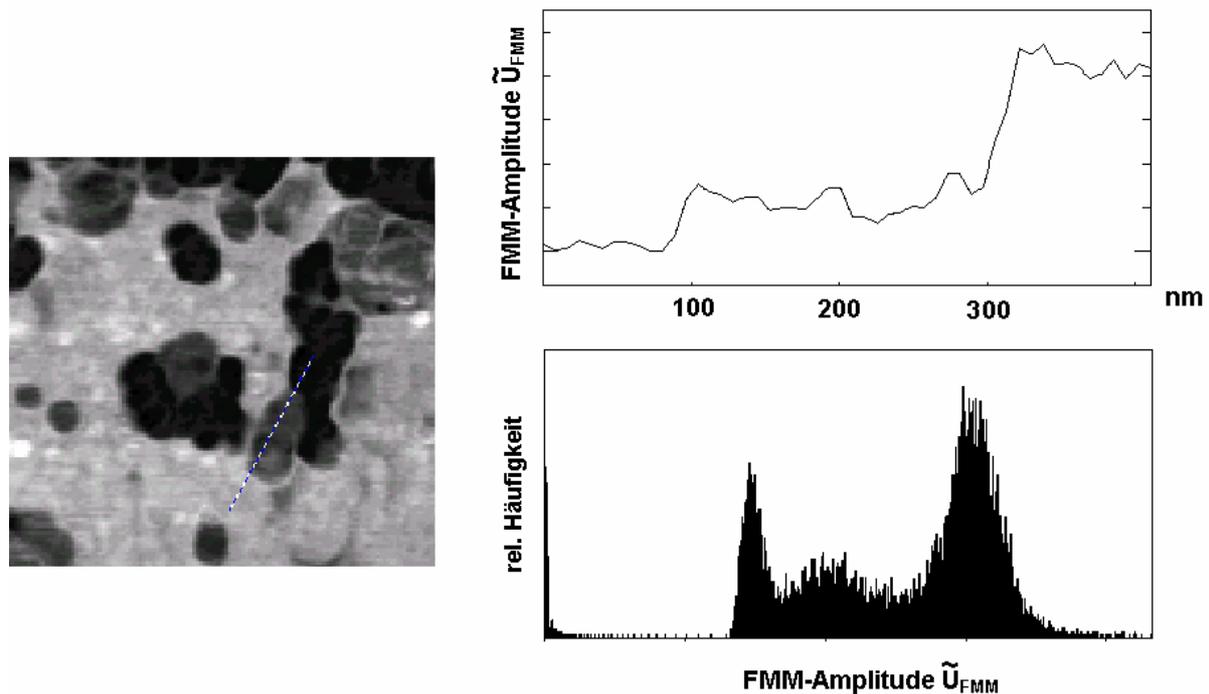


Abbildung 6.10: OFM an pyrolytisch abgeschiedenen Kohlenstoffinseln auf Silizium. Neben dem Si-Substrat sind Inseln mit zwei verschiedenen Spezies von Kohlenstoff erkennbar.

6.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel konnte mit dem OFM eine neue Methode zur dynamischen Bestimmung von Reibungskräften vorgestellt werden.

Anhand von theoretischen Überlegungen auf der Grundlage des in Kapitel 5 dargestellten Reibungs- und Bewegungsmodells wurde gezeigt, wie es mit einer z-Modulation der Probe möglich ist, quantitativ Reibungskräfte zu messen. Wichtige Voraussetzung ist dabei neben der Wahl eines geeigneten Cantilevers, dessen Bucklingfederkonstante kleiner als die

laterale Kontaktsteifigkeit sein sollte, auch die Wahl der richtigen Modulationsparameter. Bei einer Modulationsfrequenz, die unterhalb der Resonanzfrequenzen des Systems liegen sollte, ist es erforderlich, eine Modulationsamplitude im Bereich des Plateaus des FMM-Amplitudenspektrums zu wählen. Dabei kann die FMM-Phase als nützlicher Indikator verwendet werden.

Auf dieser Basis wurde zunächst auf Glimmer die Reibungskraft als Funktion der Auflagekraft bestimmt. Die ermittelten Werte lassen sich gut mit einem für einen einzelnen Punktkontakt erwarteten Potenzgesetz mit dem Exponenten $2/3$ anfitten. Der sich ergebende Reibungskoeffizient ist jedoch um etwa einen Faktor zwei höher als der von Schwarz et al. mittels LFM [102] bestimmte. Als Ursache für diese Abweichung ist der Einfluss der Luftfeuchtigkeit oder auch eine bereits gealterte Probe denkbar.

Auf der Siliziumprobe mit Inseln aus pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff wurde das OFM erstmals als bildgebendes Verfahren eingesetzt und der erzielte Kontrast mit zuvor aufgenommen Amplitudenspektren verglichen. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung des Kontrasts bei der OFM-Abtastung mit dem von den Amplitudenspektren erwarteten gezeigt werden.

Die Reibungskraft auf den Kohlenstoffinseln war sehr gering (und teilweise überhaupt nicht messbar). Der Reibungskoeffizient war dabei sehr viel geringer als bei wenig geordnetem Kohlenstoff typisch, wie er zum Beispiel auf der Matrix des infiltrierten Faserbündels bestimmt wurde. Da Graphit im Vergleich zu amorphen Kohlenstoff ebenfalls einen sehr geringen Reibungskoeffizienten aufweist [43, 107], kann der geringe Reibungskoeffizient als Hinweis darauf gewertet werden, dass der auf dem Siliziumsubstrat abgeschiedene Kohlenstoff einen hohen Ordnungsgrad aufweist und in einer graphitähnlichen Modifikation vorliegt, wobei die Graphenebenen vorzugsweise parallel zur Probenoberfläche angeordnet sind. Bei weiteren Experimenten, bei denen der OFM-Modus zur Materialcharakterisierung angewandt wurde, konnten Teile von Kohlenstoffinseln aufgrund einer erhöhten FMM-Amplitude von Inselteilen mit geringer FMM-Amplitude differenziert werden. Die erhöhte FMM-Amplitude als Indikator für eine erhöhte Reibungskraft liefert damit erstmals einen Hinweis auf zwei verschiedene Kohlenstoffmodifikationen innerhalb der pyrolytisch abgeschiedenen Inseln, wobei eine erhöhte Reibungskraft auf einen geringeren Ordnungsgrad an der Oberfläche dieser Spezies hinweisen könnte.

Die durchgeführten Experimente liefern damit eine Bestätigung für die Anwendbarkeit des OFM als eine neue dynamische Methode zur quantitativen Reibungsmessung.

Neben den Vorteilen anderer dynamischer Methoden (z.B. dem DSFFM) wie:

- einem geringeren Einfluss konservativer Kräfte und der Topographie
- einer höheren Signalstabilität durch die Verwendung der Lock-In-Technik

benötigt der OFM

- keine zusätzlichen apparativen Voraussetzungen aufgrund einer Modulation der Probenposition in z-Richtung und bei niedrigen Frequenzen und bietet zugleich
- eine gute Kalibrierbarkeit des detektierten Signals durch Verwendung des NFM-Kanals

6.2 Low Amplitude Buckling Mode (LABM)

6.2.1 Einleitung

Es gehört nicht nur zu den Vorzügen des Rasterkraftmikroskops, tribologische Eigenschaften von Oberflächen auf der Nanometerskala untersuchen zu können. Auch die Auswertung elastischer Eigenschaften des Kontaktes zwischen Messspitze und Probenoberfläche steht häufig im Interesse moderner Oberflächenanalytik.

Einen Zugang zur Messung der normalen Kontaktsteifigkeit liefern Indentationstechniken, die auf einer quasistatischen Variation des Abstandes zwischen Cantileverbefestigung und Probe durch eine Bewegung der Probe beruhen und bei denen dann aus der Verbiegung des Cantilevers auf die Deformation des Spitze-Probe-Kontaktes in normaler Richtung geschlossen wird. Hierzu zählen neben der konventionellen Kraftmodulationsmikroskopie als einer modulierten Technik auch die Auswertung von Kraft-Abstands-Kurven im Kontaktbereich bzw. der so genannte Pulsed-Force-Modus [54] als Kombination dieser Technik mit der Rasterbewegung. Ein Nachteil dieser Indentationstechniken ist, dass sie nur für weiche Probensysteme wie biologische Systeme oder Polymere geeignet sind, da die Biegefederkonstante des Cantilevers in der Größenordnung der normalen Kontaktsteifigkeit der Probe liegen sollte. Wird die Kontaktsteifigkeit jedoch groß gegenüber der Biegefederkonstante, nimmt die Sensitivität für die Kontaktsteifigkeit stark ab, da die Deformation des Kontaktes klein gegenüber der Verbiegung des Cantilevers wird.

Das konventionelle FMM hat aufgrund der Kombination von Modulationstechnik und Detektion mittels Lock-In-Verstärker von den oben diskutierten Indentationstechniken die größten Reserven hinsichtlich der Detektionsempfindlichkeit. Allerdings wird das konventionelle FMM auf härteren Proben zunehmend sensitiv für Reibungseinflüsse (vgl. Abschnitt 3.1.2). Es können Proben mit einem Elastizitätsmodul bis zu einer Größenordnung von einigen GPa (wie zum Beispiel Polymere) untersucht werden, wofür Cantilever mit Biegefederkonstanten bis zu einer Größenordnung von 100 N/m benötigt werden, was etwa der maximalen Biegefederkonstante von kommerziell verfügbaren Cantilevern entspricht [108] (die typische Biegefederkonstante für Kontaktmodus-Cantilever liegt zwischen 0,01 N/m und 1 N/m). Dabei wirkt sich zudem negativ aus, dass bei harten Cantilevern aufgrund ihrer geringen Detektionsempfindlichkeit für Normalkräfte hohe Auflagekräfte gewählt werden müssen [108], die dann ihrerseits zu einem zusätzlichen Anwachsen der normalen Kontaktsteifigkeit führen und die bei vor allem empfindlicheren Probensystemen zu Materialzerstörung und Oberflächenmodifikationen führen können. Weiterhin eignen sich harte Cantilever mit Federkonstanten in der Größenordnung der normalen Kontaktsteifigkeit nicht zur Abtastung der Oberflächentopographie.

Als eine Möglichkeit zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften auch von härteren Proben werden häufig Hochfrequenztechniken [109] wie die Atomic Force Acoustic Microscopy (AFAM) [110], die die Ultrasonic Force Microscopy [111] und die Scanning Local Acceleration Microscopy [112] eingesetzt, bei denen die Modulationsfrequenz bei der ersten Resonanzfrequenz des Cantilevers oder darüber liegt. Diese Techniken haben indes den Nachteil, dass sie zusätzliche Anforderungen an den experimentellen Aufbau stellen wie einen zusätzlichen piezoelektrischen Aktor mit Ansteuerung sowie hinreichend schnelle Detektoren und Elektroniken. Darüber hinaus ist die Theorie sehr viel komplizierter und schlechter handhabbar als bei niederfrequenten Methoden [108]. Zudem werden auch hier Cantilever mit harten Biegefederkonstanten und hohe Auflagekräfte bis in den μN -Bereich eingesetzt.

Eine Methode, die mit weicheren Cantilevern einen Zugang zu elastischen Probeneigenschaften schafft, stellt die Magnetic Force Modulated Microscopy (MFMM) [113] dar. Dabei handelt es sich um eine direkte Kraftmodulationstechnik, bei der mit einem modulierten Magnetfeld am freien Ende des Cantilevers eine magnetische Kraft erzeugt wird. Zu diesem Zweck wird auf diesem Ende des Cantilevers ein kleiner magnetischer Partikel aufgeklebt. Alternativ kann auch ein dünner magnetischer Film auf dem Cantilever aufgebracht werden [67]. Im Gegensatz zur konventionellen FMM muss bei dieser Technik die Biegefederkonstante des Cantilevers nicht in der Größenordnung der

Cantileverfederkonstante sein, um eine gute Sensitivität für elastische Eigenschaften der Probe zu erzielen. Allerdings ist der zusätzliche apparative Aufwand ein Nachteil dieser Methode. Außerdem limitiert die endliche magnetische Kraft die maximale Kontaktsteifigkeit, so dass nur weichere Probensysteme (mit einem Elastizitätsmodul von bis zu 10 GPa [67]) untersucht werden können. Weiterhin kommen - wie beim konventionellen FMM - Bucklingeffekte infolge von Reibung zum Tragen, wenn die Kontaktsteifigkeit in der Größenordnung der Bucklingfederkonstante oder darüber liegt [67].

Derartige Reibungseinflüsse sind hingegen bei der Erweiterung der DSFFM (Dynamic Scanning Friction Force Microscopy) zur Messung der lateralen Kontaktsteifigkeit mittels einer lateralen Modulationstechnik [114, 65] nicht zu erwarten. Im Unterschied zum DSFFM zur Reibungsmessung wird die Modulationsamplitude allerdings so gewählt, dass die Spitze nicht gleitet. Die Nachteile dieser Methode liegen wie beim DSLFM zur Reibungsmessung in zusätzlichen apparativen Anforderungen aufgrund der lateralen Modulation sowie in der Schwierigkeit der Kalibrierung der LFM-Signalempfindlichkeit und den Modulationsamplituden.

Im Folgenden soll nun das FMM als eine Methode zur Bestimmung der lateralen Kontaktsteifigkeit mittels normaler Modulation der Probenposition diskutiert werden. Zur besseren Abgrenzung vom konventionellen FMM soll dieser Modus im folgenden Low Amplitude Buckling Mode (LABM) genannt werden.

6.2.2 Methode und Anwendungsbereich

In Kapitel 5.2.1.2 wurde die Abhängigkeit der Steigung der FMM-Amplitudenspektren im Haftbereich bzw. die Abhängigkeit der Detektionsempfindlichkeit für den Haftfall von der Kontaktsteifigkeit diskutiert. Im Folgenden soll nun gezeigt werden, wie diese Abhängigkeit für eine neue Methode zur Bestimmung der Kontaktsteifigkeit, den LABM, genutzt werden kann. Die Idee dabei ist, dass aus dem Verhältnis von der FMM-Amplitude zur Anregungsamplitude im Haftbereich auf die Kontaktsteifigkeit geschlossen wird. Im Gegensatz zum konventionellen FMM wird dabei jedoch die *laterale* Deformation der Probe ausgewertet. Bevor dies näher erörtert wird, sollen jedoch zunächst die wichtigen Parameter kurz diskutiert werden.

Die Modulationsamplitude

Im Gegensatz zum OFM ist beim LABM eine kleinere Modulationsamplitude im Haftbereich des Amplitudenspektrums zu wählen. Da die Kontaktsteifigkeit aufgrund von partiellem

Gleiten (Microslip) an der Grenze zum Übergangsbereich abnehmen kann, sind Modulationsamplituden, die die Hälfte der Maximalamplitude des Haftbereichs nicht überschreiten, sinnvoll (vgl. dazu Abschnitt 5.2.5, [46]). Die FMM-Phase, die im Falle des vollständigen Haftens -180° beträgt, kann dabei als Indikator für eine zu große Modulationsamplitude verwendet werden.

Die Wahl des Cantilevers

Für eine gute Empfindlichkeit des LABM sollte die Bucklingfederkonstante in der Größenordnung der lateralen Kontaktsteifigkeit liegen (vgl. Abbildung 5.7).

Die Modulationsfrequenz

Die Modulationsfrequenz sollte wie beim OFM unterhalb der Resonanzfrequenzen von Cantilever und anregendem System liegen (vgl. Abschnitt 6.1.2).

Quantitative Auswertung

Für die Eliminierung der Apparatekonstante γ kann wiederum ausgenutzt werden, dass $\xi_{\text{gleit}} \approx \xi_{\text{bend}}$ bzw. $\tilde{\xi}_{\text{gleit}} \approx 1$ (vgl. Gleichung (5.35), wobei wegen $k_y \approx k_{\text{lat}}$, $k_{\text{bend}} \ll k_y$ und $k_n \approx k_{\text{lat}}$ folgt $k_{\text{bend}} \ll k_n$, vgl. Abschnitt 5.2.1.2). Somit kann wie in den vorangegangenen Abschnitten die FMM-Amplitude in relativen Einheiten mit der Steigung der gemessenen FMM-Amplitudenspektren im Gleitbereich kalibriert werden.

Um aus dem Verhältnis von der FMM-Amplitude zur Anregungsamplitude U_{FMM}/A_z im Haftbereich auf die Kontaktsteifigkeit schließen zu können, ist die Lösung von Gleichung (5.33) nach der Kontaktsteifigkeit erforderlich, wobei gilt:

$$\xi_{\text{haft}} = \xi_{\text{bend}} \tilde{\xi}_{\text{haft}} = \xi_{\text{bend}} \left. \frac{d\tilde{U}_{\text{FMM}}}{dA_z} \right|_{\text{haft}} \quad (6.4)$$

Gleichung (5.33) hängt sowohl von k_n als auch von $\tilde{\lambda}$ und somit entsprechend Gleichung (5.31) implizit von k_{lat} ab. Eliminiert man mit Gleichung (2.20) k_n , so ergibt sich eine Gleichung 3. Grades in $\tilde{\lambda}$ bzw. k_{lat} mit nicht trivialen Koeffizienten, die analytisch sehr schlecht handhabbar ist.

Wie Abbildung 5.6 zeigt, ändert sich $\kappa_{n,\text{haft}}$ (= der zweite Term von Gleichung (5.33)) als Funktion der Kontaktsteifigkeit um etwa 10% im Bereich $k_{\text{lat}} \approx k_y$ (die Abbildungen sind für den Microlever C gerechnet mit $k_y = 87$ N/m). Diese Änderung ist zwar für die Berechnung einer Kontaktsteifigkeit nicht vernachlässigbar, sie ist aber dennoch klein im Vergleich zur Änderung des gesamten Ausdrucks für ξ_{haft} in diesem Bereich der Kontaktsteifigkeit (vgl.

Abbildung 5.7). Zur Vereinfachung soll daher der Einfluss von $\kappa_{n,\text{haft}}$ als eine kleine Störung betrachtet werden und mit nachfolgender Entwicklung in 0. Ordnung approximiert werden:

Gleichung (5.33) wird somit zu:

$$\xi_{\text{haft}} = (\tilde{\lambda}\xi_y + \xi_z)\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0) \quad (6.5)$$

wobei mit Gleichung (5.31) und (2.20) durch Einsetzen in Gleichung (5.34) folgt:

$$\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0) = 1 - \frac{\tilde{\lambda}_0 k_{yz}}{\alpha \left(\frac{k_{yz}}{\tilde{\lambda}_0} + k_y \right)} \quad (6.6)$$

mit $\tilde{\lambda}_0$ aus der Lösung von Gleichung (6.5) mit $\kappa_{n,\text{haft}} = 1$:

$$\tilde{\lambda}_0 = \frac{\xi_{\text{haft}} - \xi_z}{\xi_y} \quad (6.7)$$

Die laterale Kontaktsteifigkeit ergibt sich durch Umformen von Gleichung (5.31) zu

$$k_{\text{lat}} = -\frac{k_{yz}}{\tilde{\lambda}} - k_{yy} \quad (6.8)$$

mit dem $\tilde{\lambda}$, das sich durch Auflösen von Gleichung (6.5) wie folgt angeben lässt:

$$\tilde{\lambda} = \frac{\frac{\xi_{\text{haft}}}{\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0)} - \xi_z}{\xi_y} \quad (6.9)$$

Mit Gleichung (6.8) folgt durch Umformung:

$$k_{\text{lat}} = k_{yy} \frac{\frac{\xi_{\text{haft}}}{\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0)} - \xi_{\text{bend}}}{\xi_z - \frac{\xi_{\text{haft}}}{\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0)}} \quad (6.10)$$

mit $\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0)$ aus Gleichung (6.6).

6.2.3 Experimente

Mit den Gleichungen (6.10) und (6.6) ist der Zusammenhang zwischen der Detektionsempfindlichkeit im Haftfall ξ_{haft} und der lateralen Kontaktsteifigkeit k_{lat} gegeben, der es erlaubt, mittels LABM elastische Probeneigenschaften quantitativ abzuleiten.

Als erste experimentelle Anwendung wurden an der bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Silizium-Probe an einer nicht mit Kohlenstoff bedeckten Stelle des Siliziumsubstrates FMM-Amplitudenspektren mit verschiedenen Auflagekräften aufgenommen. Das Silizium des Wafers ist mit einer natürlichen Schicht aus amorphen SiO_2 bedeckt, deren Dicke in einer Größenordnung von 100 nm liegt. Amorphes SiO_2 besitzt einen Elastizitätsmodul von 69 – 73 GPa.

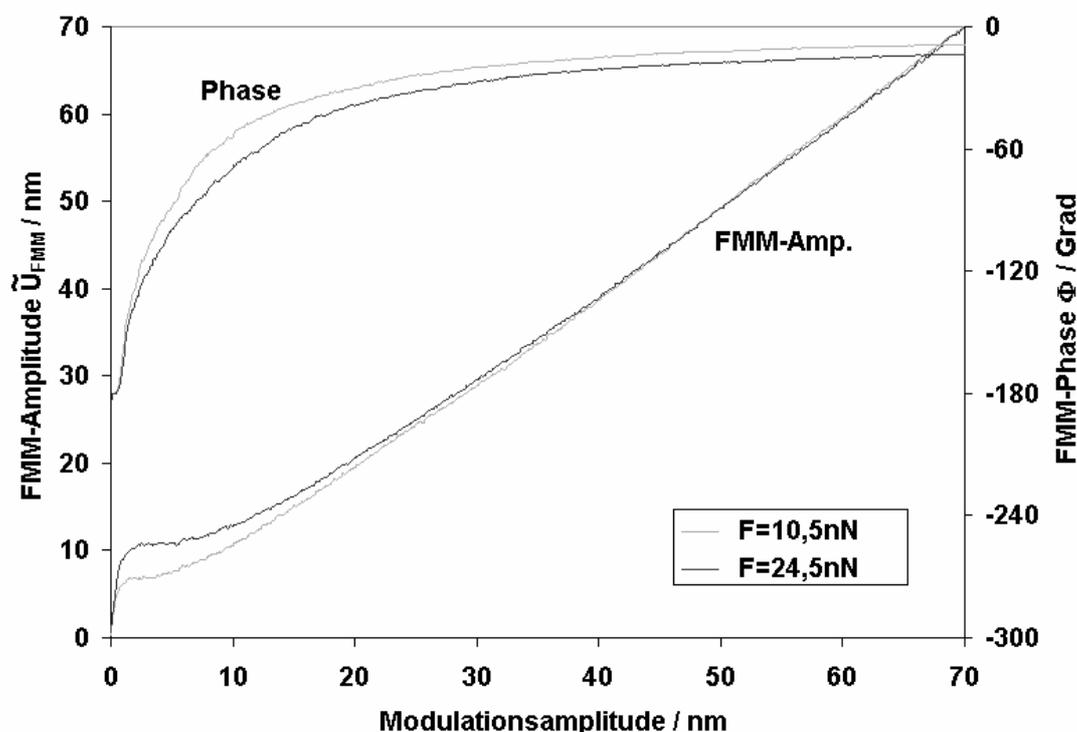


Abbildung 6.11: FMM-Amplitudenspektren auf einem Si-Substrat, aufgenommen bei verschiedenen Auflagekräften. Die Spektren zeigen den in Kapitel 5 diskutierten typischen Verlauf, wobei sich die Kurven zu Beginn des Übergangsbereichs als Folge einer unterschiedlichen Reibungskraft deutlich unterscheiden.

Die in Abbildung 6.11 dargestellten FMM-Spektren wurden mit dem sharpened Cantilever C bei einer Auflagekraft von 10,5 nN bzw. 24,5 nN aufgenommen. Die Adhäsionskraft zwischen Messspitze und Probenoberfläche betrug etwa 12 nN. Die Spektren folgen in beinahe idealer Weise dem von dem im vorangegangenen Kapitel dargestellten Modell vorhergesagten Verlauf (vgl. Abbildung 5.21), wobei die Kalibrierung der Spektren wiederum

über den Gleitbereich erfolgte ($\tilde{\xi}_{\text{gleit}} = 1$). Aus dem Plateau ergibt sich entsprechend der für den OFM beschriebenen Auswertung eine Reibungskraft von 4,8 nN bzw. 7,4 nN. Mit dem vom Hersteller angegeben Spitzenradius errechnet sich ein $\tilde{C} = 0,136 \text{ nN}^{1/3} \text{ nm}^{-2/3}$ bzw. $0,120 \text{ nN}^{1/3} \text{ nm}^{-2/3}$.

In Abbildung 6.12 ist der Bereich kleiner Modulationsamplituden der FMM-Spektren vergrößert dargestellt. Deutlich erkennbar ist die größere Steigung der Kurve für die FMM-Amplitude, die bei größerer Auflagekraft aufgenommen wurde. Der entsprechend größere Wert von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ lässt eine messbar größere Kontaktsteifigkeit erkennen.

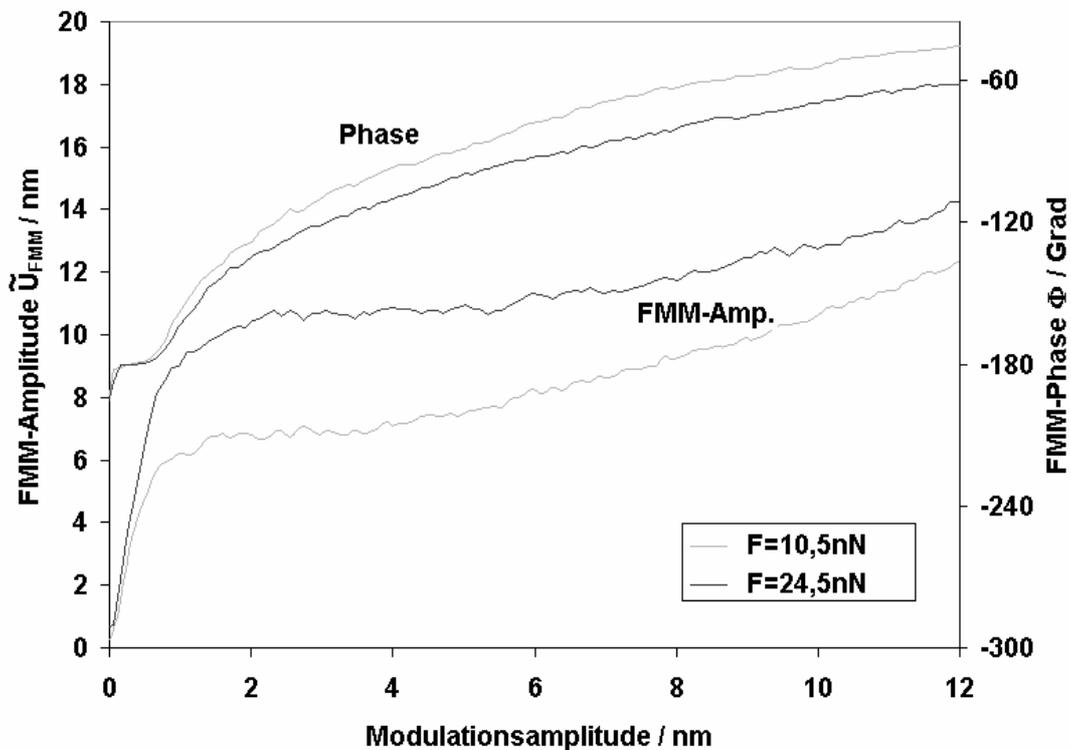


Abbildung 6.12: Zoom in die in Abbildung 6.11 dargestellten Spektren. Die Bereichsvergrößerung lässt im Haftbereich der Amplitudenspektren unterschiedliche Steigungen bzw. dementsprechend unterschiedliche Detektionsempfindlichkeiten $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ erkennen. Dabei lässt ein größerer Werte von $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ auf eine größere Kontaktsteifigkeit bei der Kurve mit der größeren Auflagekraft schließen.

Die Auswertung ergibt eine mittlere Steigung der FMM-Amplitude als Funktion der Modulationsamplitude im Haftbereich von 11,35 bzw. 13,03 für die kleinere bzw. die größere Auflagekraft. Mit einem Winkel zwischen Cantileverachse und Probenebene von $17,5^\circ$ ergibt sich entsprechend Formel (6.8) eine laterale Kontaktsteifigkeit von 144 N/m bzw. 196 N/m.

Die Berechnung von α erfolgte dabei mit einem angenommenen E-Modul von 72 GPa und einer Poisson-Zahl von 0,17 gemäß Formel (2.20) zu 0,886. Mit dem angegebenen Spitzenradius von 20 nm ergibt sich aus den aus den Spektren berechneten Kontaktsteifigkeiten gemäß Formel (2.6) ein E-Modul von 69,1 GPa bzw. 73,9 GPa. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem für amorphes SiO₂ erwarteten Wert.

Mit den aus der Messung bestimmten E-Moduln und den oben angegebenen, aus den Spektren berechneten Reibungskräften lässt sich mit Hilfe von Formel (2.14) eine Scherfestigkeit von 0,70 GPa bzw. 0,63 GPa berechnen. Diese Werte liegen geringfügig unterhalb der in [115] bestimmten Scherfestigkeiten von 0,97 GPa für den Kontakt zwischen Silizium und amorphen SiO₂ und 0,94 GPa für die Paarung von Silizium/Silizium.

6.2.4 Diskussion

Anhand von bei verschiedenen Auflagekräften aufgenommenen FMM-Spektren wurde erstmals die Auswertung von experimentell bestimmten Detektionsempfindlichkeiten $\tilde{\xi}_{\text{haft}}$ mit den Methoden des LABM zur Bestimmung elastischer Probeneigenschaften demonstriert. Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den errechneten Elastizitätsmoduln und den Literaturwerten erzielt werden. Die Experimente liefern damit eine gute Bestätigung für die Einsatzmöglichkeit des LABM an relativ harten Probensystemen unter Verwendung eines handelsüblichen Kontaktcantilevers mit weicher Biegefederkonstante.

Trotz der guten Übereinstimmung der berechneten E-Moduli mit den Literaturwerten sollen jedoch an dieser Stelle auch wichtige Fehlerquellen bei der Berechnung elastischer Größen mittels LABM diskutiert werden. Besondere Bedeutung für den Fehler der Kontaktsteifigkeit hat insbesondere die Genauigkeit von ξ_z . Da die Deformation des Kontaktes bzw. $\tilde{\lambda}$ aus der Differenz von Detektionsempfindlichkeit ξ_z und der (mit $\kappa_{n,\text{haft}}$ leicht modifizierten) Messgröße ξ_{haft} abgeleitet wird, geht der Fehler von ξ_z nichtlinear in den relativen Fehler von $\tilde{\lambda}$ bzw. der Kontaktsteifigkeit k_{lat} ein (vgl. Gleichung (6.9) bzw. (6.10)). Dabei werden die zuletzt genannten relativen Fehler umso größer, je geringer die Abweichung von ξ_{haft} von ξ_z bzw. je größer die Kontaktsteifigkeit relativ zur Bucklingfederkonstante k_y ist. Die Detektionsempfindlichkeit ξ_z , die als Grenzfall von ξ_{haft} für einen ideal harten Kontakt in der Praxis durch Messung in der Regel nicht bestimmbar ist, hängt allerdings stark vom Winkel zwischen Probenebene im Sinne von Kapitel 3 (also der x-y-Ebene im Koordinatensystem der Probe) und Cantileverachse ab. Von daher spielt bei der Bestimmung der lateralen Kontaktsteifigkeit mit LABM (im Gegensatz zu der Reibungsmessung mittels OFM) die

Genauigkeit dieser impliziten Größe eine nicht unerhebliche Rolle. Eine eventuelle Neigung der lokalen Probenoberfläche z.B. durch eine Korrugation der Probentopographie ist dabei von untergeordneter Bedeutung, da für ξ_z ausschließlich die Bewegungsrichtung der Modulation relativ zur Cantileverachse relevant ist. Für den Microlever C ergibt sich für ξ_z bei einer Abweichung von z.B. 1° relativ zu $\varphi=15^\circ$ ein relativer Fehler von 6,5%. Dieser schlägt sich in einem relativer Fehler in der Größenordnung von 10% für die laterale Kontaktsteifigkeit nieder, falls diese vergleichbar mit der Bucklingfederkonstante ist. Für härtere Systeme kann der relative Fehler jedoch sehr groß werden.

Eine ähnliche Problematik ergibt sich unabhängig von der Methode zur Messung der Kontaktsteifigkeit bei der Berechnung des E-Moduls der Probe. Auch hier führt die Summe in Gleichung (2.2) zu einem überproportionalen Anwachsen des relativen Fehlers des zu berechnenden reduzierten E-Moduls des Kontaktes im Vergleich zum relativen Fehler des der Kontaktsteifigkeit, wenn der E-Modul der Probe nicht klein gegenüber dem E-Modul der Messspitze ist. Dabei enthält der relative Fehler des reduzierten Elastizitätsmoduls zusätzlich zum Fehler der lateralen Kontaktsteifigkeit k_{lat} insbesondere auch noch den Fehler der Auflagekraft und den Fehler aufgrund von Abweichungen des Kontaktmodells bzw. des Spitzenradius.

Ein Vorteil des LABM liegt in der Tatsache begründet, dass zwar die laterale Kontaktsteifigkeit vergleichbar mit der normalen Kontaktsteifigkeit ist, dass aber die Bucklingfederkonstante um mehrere Größenordnungen größer als die Biegefederkonstante ist. Dadurch ist es möglich, große laterale Kräfte mit im Bezug auf ihre Biegefederkonstanten vergleichsweise weichen Cantilevern zu erzielen. Die dadurch erreichbaren niedrigen, den Kontakt schonenden und gut charakterisierbaren Auflagekräfte schaffen einen Zugang auch zu härteren Probensysteme, deren E-Modul wie im Beispiel des SiO_2 bereits halb so groß ist wie der E-Modul der Messspitze. Dabei sind Änderungen der Kontakteigenschaften durch Spitzenabnutzung, wie z.B. bei der Ultraschallmikroskopie (UAFM) berichtet, nicht in diesem Maße zu erwarten [109]. Die mögliche Verwendung gewöhnlicher Kontaktcantilever mit kleinen Biegefederkonstanten erlaubt zudem aufgrund der niedrigen realisierbaren Auflagekräfte eine materialschonende Abtastung der Probentopographie mit dem gleichen Cantilever wie bei der Elastizitätsmikroskopie verwendet. Weiterhin nimmt bei harten Cantilevern auch aus prinzipiellen physikalischen Gründen aufgrund der Deformation des Kontaktes die Sensitivität für die Probentopographie ab, wenn die normale Kontaktsteifigkeit klein gegenüber der Biegefederkonstante wird (vgl. dazu auch Kap. 5).

Die Verwendung von relativ weichen Cantilevern und geringen Auflagekräften erlaubt aber nicht nur die Untersuchung von härteren Probensystemen. Sie kann sich gerade auch bei weicheren und empfindlichen Proben, wie zum Beispiel Polymerproben wie den in Kapitel 3 gezeigten Latexkolloiden, als nützlich erweisen. Ein solches Probensystem ist beispielsweise mit härteren Cantilevern im Kontaktmodus nicht abtastbar. Die FMM-Spektren, die bei ersten Experimenten auf PVC-Proben mit einem unmodifizierten Microlever C aufgenommen wurden, wiesen allerdings häufig unerwartet hohe Steigungen der FMM-Amplitude im Haftbereich auf. Außerdem wurde zu Beginn des Übergangsbereichs ein Rückgang der FMM-Amplitude beobachtet (vgl. Abschnitt 5.2.5). Dieses Verhalten deutet auf Probleme hinsichtlich der Stabilität des Kontakts hin. Für empfindliche Proben bzw. für weiche Proben im Allgemeinen, kann es daher hilfreich sein, Spitzen mit größerem Spitzenradius zu verwenden. Wie bereits in Abschnitt 6.1.2 diskutiert, ist die Beschichtung von Standardspitzen mit Kohlenstoff im REM eine Möglichkeit, den Spitzenradius verfügbarer Cantilever zu vergrößern und wohl definierte Spitzen zu erzeugen. Größeren Spitzenradien führen zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche bei gegebener Auflagekraft. Dies führt nicht nur zu einer Reduktion des Kontaktdruckes, sondern auch zu einer Erhöhung der Reibungskraft. Dies kann wiederum dazu genutzt werden, die Auflagekraft weiter zu reduzieren und die Probe auf diese Weise weiter zu entlasten. Weiterhin können größere Kontaktflächen zu definierten Kontakten führen [103]. Insgesamt dürfte der LABM insbesondere auch für weichere und empfindlichere Probensysteme gutes Potential als Methode zur Untersuchung von lokalen elastischen Probeneigenschaften mit dem AFM besitzen. Die auf der relativ empfindlichen Latexprobe gezeigten FMM-Kontraste sind dabei ein gutes Beispiel. Weitere Experimente, insbesondere zum Einsatz des LABM bei gleichzeitiger Scanbewegung erscheinen Erfolg versprechend und sollten das Thema weiterer Arbeiten sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dem LABM eine neue Methode zur Bestimmung lokaler elastischer Probeneigenschaften durch die Messung der lateralen Kontaktsteifigkeit vorgestellt wurde. Die Methode bietet dabei Vorteile, die keine der bisher bekannten Methoden miteinander verbindet:

- Verwendung weicher Kontakt-Cantilever mit geringer normaler Federkonstante (Vorteil durch geringe Auflagekraft sowohl bei harten Proben mit hohem E-Modul als auch bei weichen empfindlichen Probensystemen)
- keine Artefakte durch laterale Kräfte und Reibung aufgrund der lateralen Bewegung der Messspitze in y-Richtung

-
- keine zusätzlichen apparativen Voraussetzungen durch Modulation in z-Richtung und bei niedrigen Frequenzen
 - gute Kalibrierbarkeit des detektierten Signals durch Verwendung des NFM-Kanals

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten neue, wesentliche Erkenntnisse zum Kontrastmechanismus der Kraftmodulationsmikroskopie mit Modulation der Probenposition gewonnen werden. Während es in der Vergangenheit oftmals zu Problemen bei der Interpretation von FMM-Daten gekommen ist, weil der Einfluss des Bucklings auf das Detektionsverhalten des Rasterkraftmikroskops nicht berücksichtigt wurde, wurde in dieser Arbeit insbesondere der Einfluss lateraler Kräfte auf die Bewegung der Messspitze und deren Auswirkungen auf das Detektionsverhalten als Funktion der Modulationsamplitude untersucht.

Bei der Anwendung der Kraftmodulationsmikroskopie auf relativ harten Probensystemen wie Polymeren, Metallen etc. wurden häufig Kontraste erzielt, die mit dem verbreiteten zweidimensionalen Biege- und Detektionsmodell des Rasterkraftmikroskops nicht erklärbar sind und für die der Einfluss von Reibung verantwortlich gemacht werden kann. Bei dem zweidimensionalen Modell werden laterale Kräfte, die parallel zur Cantileverachse wirken und deren Auswirkungen auf das Biege und Detektionsverhalten vernachlässigt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein besseres Verständnis für den Kontrastmechanismus der FMM insbesondere auf harten Probensystemen unter besonderer Berücksichtigung von lateral wirkenden Reibungskräften zu erzielen, um auf diese Weise eine bessere Interpretation der gewonnenen Daten und der beobachteten Artefakte zu ermöglichen und gegebenenfalls neue Messmethoden zu entwickeln.

Zu diesem Zweck wurde zunächst mithilfe eines Finite-Elemente-Modells für weit verbreitete V-förmige Cantilever ein dreidimensionales Biege- und Detektionsmodell entwickelt. Dazu wurden im Koordinatensystem des Cantilevers die dreidimensionale Federkonstantenmatrix und die Detektionsempfindlichkeiten bestimmt, die dann mit den Methoden der linearen Algebra auf das für das Rasterkraftmikroskop relevante Koordinatensystem der Probe übertragen wurden. Wesentlich dabei ist, dass die zumeist vernachlässigte Kopplung von Auslenkungen in normaler Richtung und lateralen Auslenkungen parallel zur Cantileverachse aufgrund der speziellen Geometrie des Cantilevers erhebliche Auswirkungen auf das

Biegeverhalten des Cantilevers hat. Es wurden skalare Größen für wichtige Spezialfälle einer in normaler Richtung bewegten Messspitze abgeleitet bzw. eingeführt. Aufgrund der Kopplung von Auslenkungen parallel zu Cantileverachse (dem so genannten Buckling) und Auslenkungen in normaler Richtung kommt es zu dabei zu großen Unterschieden bei der normalen Federkonstanten und der Detektionsempfindlichkeit für normale Auslenkungen der Messspitze in Abhängigkeit von der Randbedingung wie die Messspitze sich lateral bewegt. Zudem wurde die Verschiebung der lateralen Gleichgewichtsposition infolge einer z-Auslenkung berechnet.

Auf einer atomar auflösbaren HOPG-Probe (HOPG = hoch orientierter pyrolytischer Graphit) wurden dann Experimente durchgeführt, bei denen ohne eine laterale Scanbewegung die z-Position der Probe moduliert wurde. Dabei konnte aufgrund des Auftretens von atomaren Stick-Slip-Prozessen die Position der Messspitze unabhängig von der Detektionsempfindlichkeit gemessen werden. Es wurde nicht nur experimentell gezeigt, dass es infolge der normalen Modulationsbewegung ab einer Mindestmodulationsamplitude zu einer lateralen Bewegung der Messspitze parallel zur Cantileverachse kommt, bei der Energie in Folge von Reibung dissipiert wird. Die quantitative Analyse kann zudem auch dazu genutzt werden, das Verhältnis aus der Änderung der lateralkraftfreien Spitzenposition und der Änderung der z-Position der Probe experimentell bestimmt werden. Weiterhin konnte die wichtige relative Detektionsempfindlichkeit $\tilde{\xi}_z$ (für eine lateral fixierte Spitze) experimentell zu bestimmen. Die aus dem Experiment bestimmten Werte stimmen mit den im Rahmen des Biege- und Detektionsmodells vorhergesagten Werten gut überein und liefern somit eine experimentelle Bestätigung für das Modell. Dabei ist die Kopplung von Biegebewegung und Buckling des in Kontakt mit der Probe stehenden Cantilevers nicht nur für die Kraftmodulationsmikroskopie von hoher Relevanz, sondern auch für andere Betriebsarten, wie z.B. dem PFM.

Ausgehend von dem entwickelten Biege- und Detektionsmodells wurde dann ein in einem elastischen Kontakt mit der Probenoberfläche befindlicher Cantilever für die beiden Grenzfälle einer ideal an der Probenoberfläche haftenden und einer reibungsfrei gleitenden Spitze betrachtet. Unter Berücksichtigung der normalen sowie der lateralen Kontaktsteifigkeit wurden dabei die Bewegungskomponenten der Messspitze und die Detektionsempfindlichkeiten für diese beiden Spezialfälle sowie die maximale Modulationsamplitude, bei der die Spitze bei einer gegebenen Haftreibungskraft nicht gleitet, hergeleitet. Auf der Basis dieser charakteristischen Größen konnte mit Hilfe eines einfachen Reibungs- und Bewegungsmodells die sich aus dem so berechneten zeitlichen Verlauf des Normalkraftsignals während der Probenmodulation ergebende FMM-Amplitude und Phase

als Funktion der Modulationsamplitude analytisch dargestellt werden. Auf diese Weise berechnete FMM-Spektren wurden mit experimentell aufgenommenen Spektren verglichen und es konnte eine gute Übereinstimmung erzielt werden. Auf der einen Seite bestätigen die experimentellen Daten damit die Anwendbarkeit des Modells, auf der anderen Seite zeigen die theoretisch berechneten Daten, inwieweit Reibung den FMM-Kontrast beeinflussen kann. Die anhand des Bewegungsmodells berechneten FMM-Spektren erlauben in ihrer analytischen Darstellung eine weitergehende theoretische Diskussion des Detektionsverhaltens beim FMM. Auf diese Weise ist z.B. eine Analyse des Einflusses von Reibung bzw. der lateralen Kontaktsteifigkeit unabhängig voneinander möglich. Das Modell liefert insbesondere eine Erklärung für wenig verstandene Kontrastmechanismen, wie z.B. der Inversion des FMM-Kontrasts zwischen Kontakten mit unterschiedlichen tribologischen bzw. elastischen Eigenschaften bei Änderung der Modulationsamplitude. Mit der Diskussion typischer Abweichungen von gemessenen FMM-Spektren zu den mit dem Modell beschreibbaren wurden zudem die Grenzen des Modells aufgezeigt und mit den gelieferten Erklärungsansätzen neue Fragestellungen für weitergehende Arbeiten eröffnet.

Das gewonnene Verständnis des Detektionsverhaltens des AFM beim FMM kann nicht nur bei der Interpretation von mittels FMM gewonnenen Daten und der Erklärung bisher wenig verstandener Abbildungsartefakte hilfreich sein, sondern war auch die Grundlage für die Entwicklung neuartiger Methoden der Oberflächencharakterisierung mit dem FMM. Hierzu zählt der gezielte Einsatz des FMM als dynamischer Methode zur Messung von Reibung sowie der Zugang zu den elastischen Eigenschaften des Spitze-Probe-Kontakts über die laterale Kontaktsteifigkeit. Dabei haben diese Methoden entscheidende Vorteile gegenüber den bisher bekannten und etablierten Methoden.

Mit dem *Oscillating Friction Mode* (OFM) wurde eine neue Methode zur dynamischen Bestimmung von Reibungskräften vorgestellt. Anhand von theoretischen Überlegungen auf der Grundlage des entwickelten Reibungs- und Bewegungsmodells wurde gezeigt, wie es mit einer z-Modulation der Probe möglich ist, quantitativ die Reibung zu messen. Wichtige Voraussetzung ist dabei neben der Wahl eines geeigneten Cantilevers, dessen Bucklingfederkonstante kleiner als die laterale Kontaktsteifigkeit sein sollte, auch die Wahl der richtigen Modulationsparameter. Bei einer Modulationsfrequenz, die unterhalb der Resonanzfrequenzen des Systems liegen sollte, ist es erforderlich, eine Modulationsamplitude im Bereich des Plateaus des FMM-Amplitudenspektrums zu wählen. Dabei kann die FMM-Phase als nützlicher Indikator verwendet werden. Auf dieser Basis wurde zunächst auf Glimmer die Reibungskraft als Funktion der Auflagekraft bestimmt. Auf einer heterogenen Siliziumprobe wurde das OFM erstmals als bildgebendes Verfahren

eingesetzt und der erzielte Kontrast mit zuvor aufgenommenen Amplitudenspektren verglichen. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung des Kontrasts bei der OFM-Abtastung mit dem von den FMM-Spektren erwarteten gezeigt werden. Die durchgeführten Experimente liefern damit eine Bestätigung für die Anwendbarkeit des OFM als eine neue dynamische Methode zur quantitativen Reibungsmessung. Neben den Vorteilen anderer dynamischer Methoden (z.B. dem DSFFM) wie einem geringeren Einfluss konservativer Kräfte und der Topographie und höherer Signalstabilität durch die Verwendung der Lock-In-Technik hat der OFM den weiteren Vorteil, keine zusätzlichen apparativen Voraussetzungen durch Modulation in z-Richtung und bei niedrigen Frequenzen zu benötigen und eine gute Kalibrierbarkeit des detektierten Signals durch Verwendung des NFM-Kanals zu besitzen.

Bei dem Einsatz des OFM-Modus zur Materialcharakterisierung wurden zudem bereits erste materialwissenschaftlich relevante Ergebnisse erzielt. Bei mittels CVD auf Silizium abgeschiedenen Kohlenstoffinseln wurde ein sehr geringer Reibungskoeffizient festgestellt, der auf eine graphitähnliche Modifikation des Kohlenstoffs an der Oberfläche dieser Inseln schließen lässt. Zudem konnten bei den Untersuchungen auch Teile von Kohlenstoffinseln aufgrund einer erhöhten FMM-Amplitude von Inselteilen mit geringer FMM-Amplitude differenziert werden und damit erstmals einen Hinweis auf zwei verschiedene Kohlenstoffmodifikationen innerhalb der pyrolytisch abgeschieden Inseln geliefert werden. Dabei könnte die erhöhte Reibungskraft dieser zweiten Spezies auf einen geringeren Ordnungsgrad an der Oberfläche hinweisen.

Mit dem *Low Amplitude Buckling Mode* (LABM) wurde eine neue Methode zur Bestimmung lokaler elastischer Probeneigenschaften durch die Messung der lateralen Kontaktsteifigkeit vorgestellt. Die Methode bietet dabei Vorteile, die keine der bisher bekannten Methoden miteinander verbindet: Ein Vorteil des LABM liegt in der Tatsache begründet, dass zwar die laterale Kontaktsteifigkeit vergleichbar mit der normalen Kontaktsteifigkeit ist, dass aber die laterale Bucklingfederkonstante um mehrere Größenordnungen größer als die normale Biegefederkonstante ist. Dadurch ist es möglich große laterale Kräfte mit im Bezug auf ihre Biegefederkonstanten vergleichsweise weichen Cantilevern zu erzielen. Die dadurch erreichbaren niedrigen, den Kontakt schonenden und gut charakterisierbaren Auflagekräfte schaffen einen Zugang auch zu härteren Probensystemen (ohne dass dabei sind Änderungen der Kontakteigenschaften durch z.B. Spitzenabnutzung zu erwarten sind), aber auch zu empfindlichen Probensystemen. Zudem erlaubt die Verwendung weicher Cantilever aufgrund der niedrigen realisierbaren Auflagekräfte eine materialschonende Abtastung der Probentopographie mit dem gleichen Cantilever wie bei der Elastizitätsmikroskopie verwendet. Daneben sind bei dieser Methode keine Artefakte aufgrund lateraler Kräfte und

Reibung zu erwarten. Weitere Vorteile dieser Methoden bestehen darin, dass keine zusätzlichen apparativen Voraussetzungen durch Modulation in z-Richtung und bei niedrigen Frequenzen erforderlich sind und dass eine gute Kalibrierbarkeit des detektierten Signals durch Verwendung des Normalkraftkanals möglich ist. Anhand von FMM-Spektren, die bei verschiedenen Auflagekräften aufgenommen wurden, wurde erstmals die Auswertung von experimentell bestimmten Detektionsempfindlichkeiten $\tilde{\zeta}_{\text{haft}}$ mit den Methoden des LABM zur Bestimmung elastischer Probeneigenschaften demonstriert. Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den errechneten Elastizitätsmoduln und den Literaturwerten erzielt werden. Die Experimente liefern damit eine gute Bestätigung für die Einsatzmöglichkeit des LABM auch an relativ harten Probensystemen unter Verwendung eines handelsüblichen Kontaktcantilevers mit weicher Biegefederkonstante.

Insgesamt wurde mit dieser methodischen Arbeit ein theoretisches Modell entwickelt, mit dem unter Berücksichtigung der Dreidimensionalität des Biegeverhaltens des Cantilevers der Kontrastmechanismus des FMM beschrieben werden kann. Die Anwendbarkeit des Modells wurde anhand von experimentellen Untersuchungen überprüft. Die theoretische Diskussion des Abbildungsverhaltens anhand dieses Modells war die Grundlage, um neue Messmodi vorzuschlagen. Erste Experimente zur zeigen, dass mit diesen Messmethoden neue Möglichkeiten zur Materialcharakterisierung auf der Nanometerscala erschlossen werden können.

8 Anhang

8.1 Formelsammlung

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{9F^2}{16RE^*}} \quad (2.1)$$

$$E^* = \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2.2)$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{3RF}{4E^*}} \quad (2.3)$$

$$\rho(r) = \frac{3}{2\pi a^2} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} \quad (2.4)$$

$$k_n(F) = \left| \frac{\partial F(\delta)}{\partial \delta} \right|_{\delta=\delta(F)} \quad (2.5)$$

$$k_n(F) = \sqrt[3]{6E^*{}^2RF} \quad (2.6)$$

$$k_n = 2E^*a \quad (2.7)$$

$$\mu = \sqrt[3]{\frac{Rw^2}{E^*{}^2z_0^3}} \quad (2.8)$$

$$F_R = \mu F_N \quad (2.9)$$

$$F_R = \tau A \quad (2.10)$$

$$F_R = \tau \pi a^2 \quad (2.11)$$

$$F_R = \tau \pi \left(\frac{3R}{4E^*} F_N \right)^{2/3} \quad (2.12)$$

$$F_R = \tilde{C} R^{2/3} F_N^{2/3} \quad (2.13)$$

$$\tilde{C} = \tau \pi \left(\frac{3}{4E^*} \right)^{2/3} \quad (2.14)$$

$$\tau = \tau_0 + \alpha p \quad (2.15)$$

$$\delta_y = \frac{F_{\text{lat}}}{8G^* a} \quad (2.16)$$

$$k_{\text{lat}} = 8G^* a \quad (2.17)$$

$$G^* = \left(\frac{2 - \nu_1}{G_1} + \frac{2 - \nu_2}{G_2} \right)^{-1} \quad (2.18)$$

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (2.19)$$

$$\alpha = \frac{k_{\text{lat}}}{k_n} = \frac{4G^*}{E^*} \quad (2.20)$$

$$d\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{K}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

$$\begin{pmatrix} U_{\text{NFM}} \\ U_{\text{LFM}} \end{pmatrix} = \gamma \begin{pmatrix} \beta(\vec{r}) \\ \alpha(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

$$d\beta(\vec{r}) = \vec{\xi}_\beta(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.3)$$

$$d\alpha(\vec{r}) = \vec{\xi}_\alpha(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.4)$$

$$K_{ij}(r_j) = -\frac{\partial F_i(r_j)}{\partial r_j} \quad (3.5)$$

$$\xi_{\beta_j}(r_j) = \frac{\partial \beta(r_j)}{\partial r_j} \quad (3.6)$$

$$\xi_{\alpha_j}(r_j) = \frac{\partial \alpha(r_j)}{\partial r_j} \quad (3.7)$$

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{K} \vec{r} \quad (3.8)$$

$$\beta(\vec{r}) = \vec{\xi}_\beta \vec{r} \quad (3.9)$$

$$\alpha(\vec{r}) = \vec{\xi}_\alpha \vec{r} \quad (3.10)$$

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & k_{yz} \\ 0 & k_{zy} & k_{zz} \end{pmatrix}, \quad \vec{\xi}_\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}, \quad \vec{\xi}_\alpha = \begin{pmatrix} l_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

$$\vec{K}' = \vec{D} \vec{K} \vec{D}^{-1} \quad (3.13)$$

$$\vec{\xi}'_i = \vec{D} \vec{\xi}_i \quad (3.14)$$

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Theta & -\sin \Theta \\ 0 & \sin \Theta & \cos \Theta \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

$$k_c = -\frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.16)$$

$$k'_z = -\left. \frac{\partial F'_z}{\partial z'} \right|_{dy'=0} \quad (3.17)$$

$$k'_{\text{bend}} = \left. \frac{\partial F'_z}{\partial z'} \right|_{dF'_y=0} \quad (3.19)$$

$$dF'_y = 0 \Leftrightarrow dy' = -\frac{k'_{yz}}{k'_{yy}} dz' \quad (3.20)$$

$$dF'_z = \frac{k'_{yy} k'_{zz} - k'_{yz} k'_{zy}}{k'_{yy}} dz' \quad (3.21)$$

$$k'_{\text{bend}} = \frac{k'_{yy} k'_{zz} - k'^2_{yz}}{k'_{yy}} \quad (3.22)$$

$$\xi'_{\beta_n} = \frac{\partial \beta}{\partial z'} \quad (3.25)$$

$$\xi'_z = \left. \frac{\partial \beta}{\partial z'} \right|_{dy'=0} = n'_z \quad (3.26)$$

$$\xi'_{\text{bend}} = \left. \frac{\partial \beta}{\partial z'} \right|_{F'_y=0} = n'_z - \lambda n'_y \quad (3.27)$$

$$U_{\text{NFM}}(z) = \gamma \xi_z z_p \quad (5.1)$$

$$z_p(t) = A_z \sin(\omega t) \quad (5.2)$$

$$U_{\text{NFM}}(t) = A_{\text{NFM}} \sin(t) = \gamma \xi_z A_z \sin(\omega t) \quad (5.3)$$

$$U_A = \frac{1}{\sqrt{2}} G |A_{\text{NFM}}| \quad (5.4)$$

$$U_{\text{FMM}} = \frac{\sqrt{2}}{G} U_A \quad (5.5)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}}(z) = U_{\text{NFM}}(z) / \gamma \xi_{\text{bend}} \quad (5.6)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}}(t) = \tilde{A}_{\text{NFM}} \sin(t) = \frac{\xi_z}{\xi_{\text{bend}}} A_z \sin(\omega t) \quad (5.7)$$

$$\tilde{U}_{\text{FMM}} = |\tilde{A}_{\text{NFM}}| = \left| \frac{\xi_z}{\xi_{\text{bend}}} \right| A_z \quad (5.8)$$

$$\Phi = \begin{cases} 0 & \text{falls } \xi_z / \xi_{\text{bend}} > 0 \\ -\pi & \text{falls } \xi_z / \xi_{\text{bend}} < 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

$$A_{z,\text{max}} = -\frac{F_R}{k_{yz}} = \frac{F_R}{\lambda k_y} \quad (5.10)$$

$$\tilde{U}_{\text{FMM,max}} = \tilde{U}_{\text{FMM}}(A_{z,\text{max}}) = \left| \frac{\xi_z}{\xi_{\text{bend}}} \right| A_{z,\text{max}} = -\left| \frac{\xi_z}{\xi_{\text{bend}}} \right| \frac{F_R}{k_{yz}} \quad (5.11)$$

$$U_{\text{NFM}}(z) = \gamma \xi_{\text{bend}} z_p \quad (5.12)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}}(t) = A_z \sin(t) \quad (5.13)$$

$$\tilde{U}_{\text{FMM}} = A_z \quad (5.14)$$

$$\Phi = 0 \quad (5.15)$$

$$dz = dz_p - d\delta_z \quad (5.17)$$

$$k_c dz = k_n d\delta_z \quad (5.18)$$

$$dz = \left(1 + \frac{k_c}{k_n} \right) dz_p = \frac{k_n + k_c}{k_n} dz_p \quad (5.19)$$

$$\kappa_n = \frac{dz}{dz_p} = \frac{k_n + k_c}{k_n} \quad (5.20)$$

$$dy = dy_p - d\delta_y \quad (5.21)$$

$$dy_p = \lambda dz \quad (5.22)$$

$$k_y d\delta_y = k_{\text{lat}} dy \quad (5.23)$$

$$dy = \left(1 - \frac{k_{\text{lat}}}{k_y + k_{\text{lat}}} \right) \lambda dz = \frac{k_y}{k_y + k_{\text{lat}}} \lambda dz \quad (5.24)$$

$$\kappa_{\text{lat}} = \frac{dy}{dy_p} = \frac{k_y}{k_y + k_{\text{lat}}} \quad (5.25)$$

$$\tilde{\lambda} = \kappa_{\text{lat}} \lambda \quad (5.26)$$

$$dy = \tilde{\lambda} dz \quad (5.27)$$

$$k_c = \tilde{\lambda} k_{yz} + k_z \quad (5.28)$$

$$dz = \frac{\tilde{\lambda}k_{yz} + k_z + k_n}{k_n} dz_p \quad (5.29)$$

$$dy = \tilde{\lambda} \frac{\tilde{\lambda}k_{yz} + k_z + k_n}{k_n} dz_p \quad (5.30)$$

$$\tilde{\lambda} = \frac{k_{yz}}{k_y + k_{lat}} \quad (5.31)$$

$$\xi_{\text{haft}} = \left. \frac{d\beta}{dz_p} \right|_{\text{haft}} = \frac{d}{dz_p} (\xi_y dy + \xi_z dz) = \xi_y \frac{dy}{dz_p} + \xi_z \frac{dz}{dz_p} \quad (5.32)$$

$$\xi_{\text{haft}} = (\tilde{\lambda}\xi_y + \xi_z) \frac{\tilde{\lambda}k_{yz} + k_z + k_n}{k_n} \quad (5.33)$$

$$\kappa_{n,\text{haft}} = \left. \frac{dz}{dz_p} \right|_{\text{Haftfall}} = \frac{\tilde{\lambda}k_{yz} + k_z + k_n}{k_n} \quad (5.34)$$

$$\xi_{\text{gleit}} = \xi_{\text{bend}} \frac{k_{\text{bend}} + k_n}{k_n} \quad (5.35)$$

$$\Delta\delta_{y,R} = \frac{F_R}{k_y} \quad (5.36)$$

$$A_{z,R} = \frac{\Delta\delta_{y,R}}{(\lambda - \tilde{\lambda})\kappa_{n,\text{haft}}} = \frac{F_R}{k_y(\lambda - \tilde{\lambda})\kappa_{n,\text{haft}}} \quad (5.37)$$

$$\tilde{U}_{\text{FMM}}(A_{z,R}) = \tilde{\xi}_{\text{haft}} A_{z,R} \quad (5.38)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = -(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})(A_z - \Delta z_{p,R}) + \tilde{\xi}_{\text{haft}} z_p \quad z_p \in [A_z, A_z - 2\Delta z_{p,R}] \quad (5.39)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = -(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})\Delta z_{p,R} + \tilde{\xi}_{\text{gleit}} z_p \quad z_p \in [A_z - 2\Delta z_{p,R}, -A_z] \quad (5.40)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})(A_z - \Delta z_{p,R}) + \tilde{\xi}_{\text{haft}} z_p \quad z_p \in [-A_z, -A_z + 2\Delta z_{p,R}] \quad (5.41)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})\Delta z_{p,R} + \tilde{\xi}_{\text{gleit}} z_p \quad z_p \in [-A_z + 2\Delta z_{p,R}, A_z] \quad (5.42)$$

$$z_p = A_z \cos \varphi \quad (5.43)$$

$$\varphi_R = \arccos\left(1 - \frac{2\Delta z_{p,R}}{A_z}\right) \quad (5.44)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = -(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})(A_z - \Delta z_{p,R}) + \tilde{\xi}_{\text{haft}} A_z \cos \varphi \quad \varphi \in [0, \varphi_R] \quad (5.45)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = -(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})\Delta z_{p,R} + \tilde{\xi}_{\text{gleit}} A_z \cos \varphi \quad \varphi \in [\varphi_R, \pi] \quad (5.46)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})(A_z - \Delta z_{p,R}) + \tilde{\xi}_{\text{haft}} A_z \cos \varphi \quad \varphi \in [-\pi, -\pi + \varphi_R] \quad (5.47)$$

$$\tilde{U}_{\text{NFM}} = (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \Delta z_{p,R} + \tilde{\xi}_{\text{gleit}} A_z \cos \varphi \quad \varphi \in [-\pi + \varphi_R, 0] \quad (5.48)$$

$$\Delta = 2(\tilde{\xi}_{\text{gleit}} - \tilde{\xi}_{\text{haft}}) \Delta z_{p,R} \quad (5.49)$$

$$x = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} U_{\text{NFM}}(\varphi) \cos(\varphi) d\varphi \quad (5.50)$$

$$y = -\frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} U_{\text{NFM}}(\varphi) \sin(\varphi) d\varphi \quad (5.51)$$

$$U_{\text{FMM}} = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (5.52)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \quad (5.53)$$

$$x = A_z [\tilde{\xi}_{\text{haft}} \varphi_R + \tilde{\xi}_{\text{gleit}} (\pi - \varphi_R) - (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \sin(\varphi_R) \cos(\varphi_R)] \quad (5.54)$$

$$y = A_z (\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \sin^2(\varphi_R) = 4(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \left(\Delta z_{p,R} - \frac{\Delta z_{p,R}^2}{A_z} \right) \quad (5.55)$$

$$\Delta z_{p,R} = \text{Min}(A_z, A_{z,R}) \quad (5.56)$$

$$\sin(\varphi_R) - \varphi_R = \frac{\tilde{\xi}_{\text{gleit}}}{(\tilde{\xi}_{\text{haft}} - \tilde{\xi}_{\text{gleit}})} \pi \quad (5.57)$$

$$\tilde{U}_{\text{FMM}}(\tau A_z, \tau A_{z,R}, \tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) = \tau \tilde{U}_{\text{FMM}}(A_z, A_{z,R}, \tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \quad (5.58)$$

$$\phi(A_z, A_{z,R}, \tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) = \phi(\tau A_z, \tau A_{z,R}, \tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \quad (5.59)$$

$$\tilde{U}_{\text{FMM,Sattel}} = \tilde{U}_{\text{FMM}}(A_{z,R}) \rho(\tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}}) \quad (6.1)$$

$$F_R = -\frac{k_y}{\xi_y} \left(1 - \frac{\kappa_{n,\text{haft}}}{\tilde{\xi}_{\text{haft}}} \right) U_{\text{FMM}}(A_{z,R}) \quad (6.2)$$

$$F_R = -k_y \frac{\xi_{\text{bend}}}{\xi_y} \left(1 - \frac{\kappa_{n,\text{haft}}}{\tilde{\xi}_{\text{haft}}} \right) \frac{\tilde{U}_{\text{FMM,Sattel}}}{\rho(\tilde{\xi}_{\text{haft}}, \tilde{\xi}_{\text{gleit}})} \quad (6.3)$$

$$\xi_{\text{haft}} = \xi_{\text{bend}} \tilde{\xi}_{\text{haft}} = \xi_{\text{bend}} \left. \frac{d\tilde{U}_{\text{FMM}}}{dA_z} \right|_{\text{haft}} \quad (6.4)$$

$$\xi_{\text{haft}} = (\tilde{\lambda} \xi_y + \xi_z) \kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0) \quad (6.5)$$

$$\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0) = 1 - \frac{\tilde{\lambda}_0 k_{yz}}{\alpha \left(\frac{k_{yz}}{\tilde{\lambda}_0} + k_y \right)} \quad (6.6)$$

$$\tilde{\lambda}_0 = \frac{\xi_{\text{haft}} - \xi_z}{\xi_y} \quad (6.7)$$

$$k_{\text{lat}} = -\frac{k_{yz}}{\tilde{\lambda}} - k_{yy} \quad (6.8)$$

$$\tilde{\lambda} = \frac{\frac{\xi_{\text{haft}}}{\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0)} - \xi_z}{\xi_y} \quad (6.9)$$

$$k_{\text{lat}} = k_{yy} \frac{\frac{\xi_{\text{haft}}}{\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0)} - \xi_{\text{bend}}}{\xi_z - \frac{\xi_{\text{haft}}}{\kappa_{n,\text{haft}}(\tilde{\lambda}_0)}} \quad (6.10)$$

8.2 Literaturverzeichnis

- [1] G. BINNIG, H. ROHRER, CH. GERBER, E. WEIBEL: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **49 (1)** 1982, S. 57-61.
- [2] A. LEWIS, M. ISAACSON, A. HAROOTUNIAN, A. MURRAY: *Development of a 500 Å spatial resolution light microscope*. Ultramicroscopy **13 (3)** 1984, S. 227-232.
- [3] D. W. POHL, W. DENK, M. LANZ: *Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$* . Appl. Phys. Lett. **44** (1984), S.651-653.
- [4] G. BINNIG, C. F. QUATE, CH. GERBER: *Atomic Force Microscope*. Phys. Rev. Lett. **56 (9)** 1986, S. 930-933.
- [5] Y. MARTIN, D. W. ABRAHAM, H. K. WICKRAMASINGHE: *High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **52 (13)** 1988, S. 1103-1105.
- [6] Y. MARTIN, H. K. WICKRAMASINGHE: *Magnetic imaging by „force microscopy“ with 1000 Å resolution*. Appl. Phys. Lett. **50 (20)** 1987, S. 1455-1457.
- [7] M. MÜLLER, TH. FIEDLER, TH. SCHIMMEL: *Nanostructuring of calcite surfaces by tribomechanical etching with the tip of an atomic force microscope*. In: B. Bhushan (ed.), *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between the Macro- and Micro / Nanoscales* (2001) S. 487-494.
- [8] O. MARTI, J. COLCHERO, J. MLYNEK: *Combined scanning force and friction microscopy of mica*. Nanotechnology **1** (1990), S. 141-144.
- [9] P. MAIVALD, H. J. BUTT, S. A. C. GOULD, C. B. PRATER, B. DRAKE, J. A. GURLEY, V. B. ELINGS, P. K. HANSMA: *Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope*. Nanotechnology **2** (1991), S. 103-106.
- [10] G. NEUBAUER, S. R. COHEN, G. M. MCCLELLAND, D. HORNE, C. M. MATE: Rev. Sci. Instrum. **61** (1990) S. 2296.
- [11] G. M. MCCLELLAND, R. ERLANDSON, S. CHIANG: *Review of Progress in Quantitative Non-Destructive Evaluation*. **6** (1987) S. 307.

- [12] Z. ITOH, T. SUGA: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) S. 334.
- [13] G. MEYER, N. M. AMER: *Novel optical approach to atomic force microscopy.* *Appl. Phys. Lett.* **53 (12)** 1988, S. 1045-1047
- [14] G. MEYER, N. M. AMER: *Erratum: Novel optical approach to atomic force microscopy.* *Appl. Phys. Lett.* **53 (24)** 1988, S. 2400-2402.
- [15] S. ALEXANDER, L. HELLEMANS, O. MARTI, J. SCHNEIR, V. ELINGS, P. K. HANSMA, M. LONGMIRE, J. GURLEY: *An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever.* *J. Appl. Phys.* **65 (1)** 1989, S. 164-167.
- [16] P. SCHUNK: *Untersuchung von Oberflächen und Oberflächenprozessen mit dem Rasterkraftmikroskop.* Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH) (1998).
- [17] G. MEYER, N. M. AMER: *Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope.* *Appl. Phys. Lett.* **57(20)**, 1990 S. 2089
- [18] D. MERZ: *Untersuchung zum Abbildungsverhalten beim Rasterkraftmikroskop auf atomarer Skala.* Diplomarbeit 1998, Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe (TH).
- [19] TH. FIEDLER: *Nanostrukturierung mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops.* Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH) (1998).
- [20] TH. HIMMEL: *Kontrastmechanismen in der Kraftmodulationsmikroskopie.* Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH) (2001).
- [21] PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS: *User's Manual and Reference Guide for STM-SA1 Scanning Tunneling Microscope and SFM-BD2 Scanning Force Microscope.* September 1992.
- [22] G. BINNIG, D. P. E. SMITH: *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscope.* *Rev. Sci. Instr.* **57 (8)** 1986, S. 1688-1689.
- [23] O. WOLTER, TH. BAYER, J. GRESCHNER: *Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy.* *J. Vac. Sci. Technol. B* **9 (2)** 1991, S. 1353-1357.
- [24] T. R. ALBRECHT, S. AKAMINE, T. E. CARVER, C. F. QUATE: *Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope.* *J. Vac. Sci. Technol. A* **8 (4)** 1990, S. 3386-3396.

-
- [25] S. AKAMINE, C. F. QUATE: *Low temperature thermal oxidation sharpening of microcast tips*. J. Vac. Sci. Technol. B **10** (5) 1992, S. 2307-2310.
- [26] PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS: *Datenblatt Microlever™* (1994).
- [27] E. MEYER, H. HEINZELMANN: *Scanning Force Microscopy (SFM)*. In: R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Eds.): *Scanning Tunneling Microscopy II. Further Applications and Related Scanning Techniques*. Springer Series in Surface Sciences 28, Second Edition, Springer-Verlag, Berlin 1995.
- [28] J. ISRAELACHVILI: *Intermolecular & Surface Forces*. Second Edition, London: Academic Press Limited, 1992.
- [29] L. D. LANDAU, J. M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 9, Statistische Physik*. 4. Auflage. Frankfurt a. M.: H. Deutsch, 1992.
- [30] P. JOHANSSON, P. APELL: *Geometry effects on the van der Waals force in atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **56** (7) 1997, S. 4159-4165.
- [31] I. Y. SOKOLOV, G. S. HENDERSON, F. J. WICKS: *The contrast mechanism for true atomic resolution by AFM in non-contact mode: quasi-non-contact mode?*. Surf. Sci. **381** (1997) S. L558-L562.
- [32] H. HERTZ: *Über die Berührung fester elastischer Körper*. Journal für die reine und angewandte Mathematik **92** (1882) S. 156-171.
- [33] K. L. JOHNSON: *Contact Mechanics*. Cambridge: Cambridge University Press (1985).
- [34] L. D. LANDAU, J. M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 7, Elastizitätstheorie*. 4. Auflage Frankfurt am Main, H. Deutsch (1992).
- [35] K. L. JOHNSON, J.A. GREENWOOD: *An adhesion map for the contact of elastic spheres*. J. Colloid Interface Sci. **192** (1997) 326-333.
- [36] B.V. DERJAGUIN, V.M. MULLER, Y.P. TOPOROV: *Effect of contact deformation on the adhesion of particles*. J. Colloid Interface Sci. **53** [2] (1975) S. 314-326.
- [37] K.L. JOHNSON, K. KANDALL, A.D. ROBERTS, Proc. Roy Soc. London A **324** (1971) S.301.
- [38] D. MAUGIS: *Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a Dugdale model*. J. Colloid Interface Sci. **150** [1] (1992) S. 243-269.

- [39] A. FROGDEN, L.R. WHITE: *Contact elasticity in the presence of capillary condensation*. J. Colloid Interface Sci. **138** (1990) S.414-430.
- [40] F.P. BOWDEN, D. TABOR: *Friction and Lubrication of Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1964.
- [41] J.A. GREENWOOD, J.B.P. WILLIAMSON: *Contact of nominally flat surfaces*. Proc. R. Soc. Lond. **A295** (1966) S. 300-319..
- [42] J.A. GREENWOOD. In: *Fundamentals of Friction: Microscopic and Macroscopic Progresses*. I. L. Singer, H.M. Pollock (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [43] U.D. SCHWARZ; O. ZWÖRNER; P. KÖSTER R. WIESENDANGER: *Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. I. Carbon compounds*. Phys. Rev. B 56 (1997) **11**, S. 6987-6996.
- [44] E. MEYER, R. LÜTHI, L. HOWALD, M. BAMMERLIN, M. GUGGISBERG, H.-J. GÜNTHERODT, L. SCANDELLA, J. GOBRECHT, A. SCHUMACHER, R. PRINS: *Friction force spectroscopy*. In: B.N.J. Persson, E. Tosatti (Eds.): *Physics of Sliding Friction*, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [45] C.A.J. PUTMANN, M. IGARSHI, R. KANEKO: *Single-asperity friction in friction force microscopy: The composite-tip model*. Appl- Phys. Lett. **66** (1995) S. 3221-3223.
- [46] M.A. LANTZ, S.J. O'SHEA, M.E. WELLAND: *Atomic-force-microscope study of contact area and friction on NbSe₂*. Phys. Rev. B **55**(16), 1997, S. 10776-10785.
- [47] Y. MARTIN, C. C. WILLIAMS, H. K. WICKRAMASINGHE: *Atomic force microscope - force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*. J. Appl. Phys. **61** (**10**) 1987, S. 4723-4729.
- [48] A. KIKUKAWA, S. HOSAKA, Y. HONDA, R. IMURA: *Phase-locked noncontact scanning force microscope*. Rev. Sci. Instrum. **66** (**1**) 1995, S. 101-105.
- [49] T. R. ALBRECHT, P. GRÜTTER, D. HORNE, D. RUGAR: *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. J. Appl. Phys. **69** (**2**) 1991, S. 668-673.
- [50] Q. ZHONG, D. INNIS, K. KJOLLER, V. B. ELINGS: *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*. Surf. Sci. **290** (1993) L668-L692.

- [51] H. HO, P. WEST: *Optimizing AC-Mode Atomic-Force Microscope Imaging*. Scanning **18** (1996), S. 339-343.
- [52] J. P. CLEVELAND, B. ANCZYKOWSKI, A. E. SCHMID, V. B. ELINGS: *Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **72 (20)** 1998, S. 2613-2615.
- [53] U. RABE, W. ARNOLD: *Accoustic microscopy by atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **64(12)** 1994, S. 1493-1495.
- [54] A. ROSA-ZEISER, E. WEILANDT, S. HILD, O. MARTI: *The simultaneous measurement of elastic and adhesive properties by scanning force microscopy: pulsed-force mode operation*. Meas. Sci. Technol. **8** (1997), S. 1333-1338.
- [55] S. GRAFSTRÖM, J. ACKERMANN, T. HAGEN, R. NEUMANN, O. PROBST: *Analysis of lateral force effects on the topography in scanning force microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B **12(3)** 1993, S. 1559-1564.
- [56] H. O. PIERSON, M. L. LIEBERMAN: Carbon **13** (1975) S. 941.
- [57] W. BENZINGER, K. J. HÜTTINGER: Carbon **37** (1999) S. 1311.
- [58] M. MÜLLER: *Über den Einfluß von Oberflächenstruktur und -chemie von Hochfest-Kohlenstofffasern auf die Eigenschaften von kohlenstofffaserverstärktem Kohlenstoff mit Phenolharz als Matrixausgangsstoff*. Dissertation, Institut für chemische Technik, Fakultät für Chemie, Universität Karlsruhe (TH) (1986).
- [59] *Produktprogramm, Eigenschaften und Sicherheitsdatenblatt Tenax*. Tenax Fibers, Wuppertal (2002).
- [60] E. FITZER, L. M. MANOCHA: *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*. Springer Verlag, Berlin (1988).
- [61] H. BEYER: *Charakterisierung und Strukturierung von Oberflächen mittels Raster-sondenmikroskopie*. Diplomarbeit 1997, Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe (TH).
- [62] Y. LI, M. LINSAY, Rev. Sci. Instrum. **62(11)** 1991, S. 2630.
- [63] J.S. JOURDAN, S.J. CRUCHON-DUPEYRAT, Y. HUAN, P.K. KUO, G.Y. LIU: *Imaging nanoscopic elasticity of thin film materials by atomic force microscopy: Effects of force modulation frequency and amplitude*. Langmuir **15** (1999), S. 6495-6504.

- [64] M. TROYON, Z. WANG, D. PASTRE: *Force modulation microscopy for the study of stiff materials*. *Nanotechnology* **8** (1997), S. 163-171.
- [65] P.-E. MAZERAN, J.-L. LOUBET: *Normal and lateral modulation with a scanning force microscope, an analysis: implication in quantitative elastic and friction imaging*. *Tribology Letters* **7** (1999), S.199-212
- [66] O. PIÉTREMENT, J.L. BEAUDOIN, M. TROYON: *A new calibration method of the lateral contact stiffness and lateral force using modulated lateral force microscopy*. *Tribology Letters* **7** (1999), S. 213-220
- [67] O. PIÉTREMENT, M. TROYON: *Quantitative elastic modulus measurement by magnetic force modulation microscopy*. *Tribology Letters* **9** (2000), S. 77-87
- [68] H.-N. LIN, T.-T. HUNG, E.-C. CHANG, S.-H. CHEN: *Force modulation microscopy study of phase separation on blend polymer films*. *Appl. Phys. Lett* **74** (1999) 19, S. 2785-2787
- [69] U.D. SCHWARZ, H. HÖLSCHER, W. ALLERS, A. SCHWARZ, R. WIESENDANGER: *Investigation of the mechanics of nanocontacts using a vibrating cantilever technique*. In: B. Bhushan (ed.), *Fundamentals of Triobology and Bridging the Gap between the Macro- and Micro / Nanoscales* (2001) S. 151-169.
- [70] J.E. SADER, L.R. WHITE, *J. Appl. Phys* **74** (1993), S. 1.
- [71] H.-J. BUTT, P. SIEDLE, K. SEIFERT, K. FENDLER, T. SEEGER. E. BAMBERG, A. L. WEISENHORN, K. GOLDIE, A. ENGEL, *J. Microsc.* **169** (1993), S. 7
- [72] J.E. SADER, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995), 4583
- [73] A. NOY, C.D. FRISBIE, L. F. ROZSNYAI, M.S. WRIGHTON, C.M. LIEBER, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), S. 7943
- [74] J.L. HAZEL, V.V. TSUKRUK, *Thin Solid Films*, **339** (1999), S. 250.
- [75] J.M. NEUMEISTER, W.A. DUCKER, *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994), S. 2527.
- [76] R.J. WARMACK, X.-Y. ZHENG, T. THUNDAT, D. P. ALLISON, *Rev. Sci. Instrum.* **65** (1994), S. 394.
- [77] P. HÄUßLER: *FEM-Analysen zur Dynamik und Laserdetektion eines AFM-Cantilevers und FEM-basierende Formoptimierung elastischer dynamischer Mehrkörpersysteme*

- mit* CAOSS. Diplomarbeit. Institut für Maschinenbau und Konstruktionslehre, Universität Karlsruhe (TH) (2000).
- [78] Persönliche Mitteilung: Dr. Bernd Müller-Zülow, ATOS GmbH, D-64319 Pfungstadt, Germany.
- [79] M. Tortonese, M. Kirk, Proceedings of SPIE Volume: 3009: Micromachining and Imaging (T. A. Michalske, M.A. Wendman,eds.), (SPIE, 1997), S.53.
- [80] J.E. Sader, J.W. Chron, P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999), S. 3967.
- [81] J.P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, P.K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993), S.403.
- [82] G.A.TOMLINSON: *Philos. Mag.* **7** (1929) S.905.
- [83] D. TOMANEK, W. ZHONG, H. THOMAS: *Europhys. Lett.* **15** (1991) S.887.
- [84] T, GYALOG, M. BAMMERLIN, R. LÜTHI, E. MEYER, H. THOMAS: *Europhys. Lett.* **31** (1995) S.269.
- [85] N. SASAKI, K. KOBAYASHI, M. TSUKADA: *Phys. Rev. B* **54** (1996) S.2138.
- [86] H. HÖLSCHER, U.D. SCHWARZ, R. WIESENDANGER: *Simulation of a scanned tip on a NaF (001) surface in friction force microscopy.* *Europhys. Lett.* **36 (1)** 1996 S.19-24
- [87] H. HÖLSCHER, U.D. SCHWARZ, R. WIESENDANGER: *Modelling of the scan process in lateral force microscopy.* *Surf. Sci.* **375** (1997) S.395
- [88] S. MORITA, Y. SUGAWARA, K. YOKOYAMA, S. FUJISAWA: *Frictional-force imaging and friction mechanisms with lattice periodicity.* In: B. Bhushan (ed.), *Fundamentals of Tribology and Bridging the Gap between the Macro- and Micro / Nanoscales* (2001) S. 83-101.
- [89] E. GNECCO, R. BENNEWITZ, T. GYALOG, E. MEYER: *Friction experiments on the nanometre scale* *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) S.619–642
- [90] H. HÖLSCHER, U.D. SCHWARZ, O.ZWÖRNER, R. WIESENDANGER: *Consequences on the stick-slip-movement for scanning force microscopy imaging of graphite.* *Phys. Rev. B* **57(4)** 1998 S.2477
- [91] M. MÜLLER: *Rasterkraftmikroskopie und Lateralkraftmikroskopie unter Flüssigkeit.* Diplomarbeit, Fakultät für Mathematik und Physik, Universität Bayreuth (1996).

- [92] M. HILLER: *Nanotribologische Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop*. Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH) (2002).
- [93] TH. SCHIMMEL, K. FRIEMELT, J. KÜPPERS, M. LUX-STEINER: *Atomic resolution imaging of ReS₂ by AFM/LFM*. In: H.-J. Güntherodt et al. (Eds.): *Forces in Scanning Probe Methods*. Kluwer Academic Publishers, 1995, S.525-530.
- [94] U.D. SCHWARZ, O. ZWÖRNER, P. KÖSTER R. WIESENDANGER: *Quantitative analysis of the frictional properties of solid materials at low loads. II. Mica and germanium sulfide*. Phys. Rev. B 56 (1997) **11**, S. 6997-7000.
- [95] H.-U. KROTIL, E. WEILANDT, TH. STIFTER, O. MARTI, S. HILD: *Dynamic Friction Force Measurements with the Atomic Force Microscope*. Surf. Interface Anal. **27** (1999), S. 341-347.
- [96] D.F. OGLETTREE, R.W. CARPICK, M. SALMERON: *Calibration of frictional forces in atomic force microscopy*. Rev. Sci. Instrum. **67 (9)** 1996 S. 3298-3306.
- [97] B. BHUSHAN: *Handbook of Micro/Nanotribology, 2nd Edn.* CRC Press, Boca Raton, USA, 1999
- [98] H.-U. KROTIL, TH. STIFTER, O. MARTI: *Lock-in technique for concurrent measurement of adhesion and friction with the scanning force microscope*. Rev. Sci. Instrum. **72 (1)** 2000, S.150-156.
- [99] J. COLCHERO, M. LUNA, A.M. BARO, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) S. 2896..
- [100] K. YAMANAKA, H. OGISIO, O. KOLOSOV, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) S. 178.
- [101] V. SCHERER, W. ARNOLD, B. BHUSHAN: *Lateral force microscopy using acoustic friction force microscopy*. Surf. Interface Anal. **27** (1999) S. 578-587.
- [102] U.D: SCHWARZ, P. KÖSTER, R. WIESENDANGER: *Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments*. Rev. Sci. Instrum. **67(7)** 1996, S. 2560-2567.
- [103] U.D: SCHWARZ, O. ZWÖRNER, P. KÖSTER, R. WIESENDANGER: *Preperation of probe Tipps with well defined spherical apices for quantitative scanning force microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B 15(4), 1997, S. 1527-1530.
- [104] V. BYKOV, A. GOLOGANOV, V. SHEVYAKOV: *Test structure for SPM tip shape deconvolution*. Appl. Phys. A **66** (1998) S. 499-502.

-
- [105] R.W. CARPICK, D.F. OGLETREE, M. SALMERON: *Lateral stiffness: A new nanomechanical measurement for the determination of shear strengths with friction force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 12, S. 1548-1550.
- [106] PFRANG: *Von den Frühstadien der Pyrokohlenstoffabscheidung bis zum Kompositwerkstoff – Untersuchungen mit Rastersondenverfahren* Dissertation, Institut für Angewandte Physik, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe (TH) (2004).
- [107] R. Buzio, E. Gnecco, C. Boragno U. Valbusa: *Friction force microscopy investigation of nanostructured carbon films*. Carbon 40 (2002), S. 883-890.
- [108] D. DEVECCHIO, B. BHUSHAN: *Localized surface elasticity measurements using an atomic force microscope*. Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 12, S. 4498-4505.
- [109] S. AMELIO, A.V. GOLDADE, U. RABE, V. SCHERER, B. BHUSHAN, W. ARNOLD: *Measurement of elastic properties of ultra-thin diamond-like carbon coatings using atomic force acoustic microscopy*. Thin Solid Films **392** (2001) S. 75-84.
- [110] K. YAMANAKA, S. NAKANO, Appl. Phys. A **66** (1998) S. S313.
- [111] F. DINELLI, M.R. CASTELL, D.A. RITCHIE, N.J. MASON, G.A.D. BRIGGS, O.V. KOLOSOV, Phil. Mag. A **80** (2000), S.2299.
- [112] N.A. BURNHAM, A.J. KULIK, P.J. GALLO, G. GREMAUD, F. OULEVEY: J. Vac. Sci. Technol. B. **14** (1996) S. 794.
- [113] E.L. FLORIN, M. RADMACHER, B. FLECK, H. GAUB, Rev. Sci. Instrum. **65** (1994) S. 639.
- [114] S.V. STEPNOWSKI, K.J. WAHL, W.N. UNERTL, Tribol. Lett. **5** (1998) S.103.
- [115] K. PÖHLMANN: *Charakterisierung von Oberflächen und mikrotribologischen Wechselwirkungen an Si- und SiC-Einkristallen mit dem Rasterkraftmikroskop*. Dissertation, Institut für Materialforschung, Forschungszentrum Karlsruhe (2000).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

- bei Prof. Dr. Th. Schimmel für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, seine stete Unterstützung und den nötigen Freiraum.
- bei Prof. Dr. H. Kalt für die freundliche Übernahme des Korreferats und das große Interesse an der vorliegenden Arbeit.
- bei A. Pfrang M.A. für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit, die laufende Unterstützung und nicht zuletzt für die interessanten Kohlenstoffproben.
- bei allen Diplomanden, die mich bei der Durchführung der Experimente unterstützt haben, insbesondere bei M. Hiller, O. Fischer und J. Horbach.
- bei den Diplomanden H. Beyer, Th. Fiedler, D. Merz, P. Schunk, S. Paulus und Th. Himmel für die gute Zusammenarbeit insbesondere beim Aufbau der Eigenbaumikroskope bzw. der (Weiter-)Entwicklung der Eigenbausoftware.
- bei den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt des Instituts für Angewandte Physik, insbesondere Herrn W. Gilde für die Unterstützung bei der Entwicklung der Eigenbaumesselektronik.
- bei den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt des Instituts für Angewandte Physik, insbesondere Herrn A. Deck für die engagierte und gewissenhafte Durchführung aller anfallenden Arbeiten.
- bei H. Fettig, P. Häußler, und O. Müller vom Institut für Maschinenbau und Konstruktionslehre für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Finite-Elemente-Rechnungen.
- bei I. Mack für ihren guten Zuspruch und ihre „Betreuung“ während der Zusammenschreibphase
- bei allen Mitgliedern des Instituts für Angewandte Physik und der Arbeitsgruppe Schimmel für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima
- und nicht zuletzt bei meinen Eltern für alles.