

# 1 Einleitung

Die Nanotechnologie ist ein hochaktuelles Gebiet der Forschung, da durch nanoskalige Komponenten neue Funktionalitäten entstehen, die eine Vielzahl neuer Anwendungsgebiete eröffnen [1]. Will man sich bei Untersuchungen auf diesem Gebiet nicht nur auf in der Natur vorkommende Nanostrukturen beschränken, wie man sie z. B. aus der Biologie (Biologische Selbstorganisation, DNA, Lotus-Effekt [2]) kennt, so braucht man Methoden, um diese Strukturen auf der Nanometerskala gezielt herstellen zu können.

Ein Beispiel dafür ist die Herstellung von Nanostrukturen durch selbstorganisierte Kristallitanordnungen [3]. Mit Methoden der Selbstorganisation ist es durchaus möglich, sehr viele Strukturen mit Abmessungen im Bereich weniger Nanometer in einem Arbeitsgang zu erzeugen. Jedoch können auf diesem Wege keine individuellen, frei wählbaren Nanostrukturen hergestellt werden.

Einen flexibleren Ansatz bietet die Elektronenstrahlolithographie [4], die es ermöglicht, frei wählbare – in der Regel laterale – Strukturen auf Oberflächen zu erzeugen. Ein großer Vorteil liegt dabei in der Kompatibilität mit sehr gut verstandenen Prozessen der Halbleitertechnologie und der Möglichkeit, Strukturen flexibel mit Abmessungen über mehrere Größenordnungen hinweg zu erzeugen. Bei komplexen Strukturen ist man mittlerweile bei Größen, z. B. bei Metallbahnbreiten, von 20 nm angelangt, bei der Herstellung von Einzelstrukturen (einzelne Leiterbahn oder Metallinsel) bei weniger als 10 nm [5]. Die Elektronenstrahlolithographie ist allerdings ein sehr aufwendiges technisches Verfahren: So muss zunächst eine aus einem Kunststoff bestehende Maske erzeugt werden, die in mehreren Prozessen – Entwickeln der Maske, Übertragen der Strukturen durch Ätzen, Entfernen des Maskenmaterials – auf das eigentliche Material (z. B. Metalle oder Halbleiter) übertragen wird. Anschließend ist, insbesondere bei sehr kleinen Strukturen, noch eine Endkontrolle des Produktionsergebnisses mit dem Rasterelektronenmikroskop notwendig. Andere Verfahren, bei denen mit ein und derselben Apparatur abgebildet und frei wählbare Strukturen hergestellt werden können, wären somit vorteilhaft.

Einen Ansatz dazu liefern Methoden der Strukturierung mit Rastersondenmikroskopen [6-8]. Hierbei wird die Sonde (z. B. eine Tunnelspitze oder die Abtastspitze eines Rasterkraftmikroskops) sowohl als Mittel zur Abbildung als auch als Werkzeug zur Strukturierung benutzt. Im Falle des Rastertunnelmikroskops werden wegen der Empfindlichkeit der Tunnelspitze gegenüber mechanischem Kontakt in der Regel elektrische Felder zur Strukturierung verwendet [9-11]. Beim Rasterkraftmikroskop hingegen, bei dem eine Probenoberfläche mit einer feinen Spitze in mechanischem Kontakt abgetastet wird, können mit dieser Spitze auch gezielt mechanisch normale und laterale Kräfte zur Strukturierung eingesetzt werden. Ein bekanntes Verfahren ist das mechanische Schneiden oder auch „Pflügen“ von Metallfilmen [12-14]. Bei diesem Verfahren werden Oberflächen oder dünne Materialfilme durch den Einsatz von für das Rasterkraftmikroskop vergleichsweise großen Auflagekräften von mehreren zehn Mikrowatt plastisch deformiert oder zerschnitten. Der Einsatz solcher großen Kräfte hat den Nachteil, dass einerseits die Spitze sehr schnell beschädigt wird, andererseits sich Teile der Oberfläche oder der Materialfilme durch die Bearbeitung vom Substrat lösen und Aufwerfungen an den Rändern der gewünschten Strukturen erzeugen. Dies tritt besonders bei der Formgebung dünner Metallfilme auf, wenn die Kräfte, die zur plastischen Deformation nötig sind, größer sind als die Haftung zwischen Film und Substrat.

In Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb untersucht, inwieweit der Einsatz von Reibungskräften zwischen Spitze und Substrat – die im Falle der Strukturierung von Metallen mehrere Größenordnungen kleiner sind als die Kräfte, die man für eine plastische Deformation des Substrats benötigt – zur Strukturierung eingesetzt werden können. Bei Experimenten auf Glimmroberflächen zeigte sich, dass auf diese Weise gezielt reibungsinduziert chemische Bindungen gebrochen werden können. Durch Modulation der Auflagekraft mit Frequenzen im Bereich mehrerer 10 kHz ließ sich die Strukturierungsgeschwindigkeit dabei um bis zu vier Größenordnungen erhöhen. Wendet man diese Verfahren der reibungsinduzierten und kraftmodulierten Strukturierung auf Metalloberflächen an, so findet man einen anderen, neuartigen Strukturierungsmechanismus, bei dem gezielt Metallatome zur Diffusion angeregt werden.

Da durch den Einsatz von lediglich mechanischen Kräften zwischen Spitze und Probe die ausgelösten Prozesse auf einen kleinen und definierten Wechselwirkungsbereich begrenzt sind, können auf mechanischem Wege Strukturen mit sehr kleinen Abmessungen im Bereich weniger Nanometer hergestellt werden.

Ausgehend von dem Konzept dieser tribochemischen Strukturierung, also der Abtragung von Material durch das reibungsbedingte Brechen chemischer Bindungen, sollte untersucht werden, ob sich mittels reibungsbedingter Aktivierung von Substratoberflächen lokal elektrochemische Reaktionen, wie z. B. die gezielte Abscheidung von Metall, auslösen lassen. Diese Experimente wurden dabei mit einem Rasterkraftmikroskop mit elektrochemischer Zelle unter Kontrolle des elektrochemischen Potentials der Probe durchgeführt. Neben der Übertragbarkeit des Verfahrens auf verschiedene Metallsysteme sollten die Möglichkeiten des gezielten elektrochemischen Abscheidens und anschließenden gezielten Auflöserns untersucht werden.

Da diese Methoden der Strukturierung durch die Spitze eines Rasterkraftmikroskops induziert werden, die selbst einen Spitzen-Radius von etwa 20 nm aufweist, sind die so herzustellenden Strukturen auf minimale Größen von einigen Nanometern begrenzt. Für die Untersuchung von noch kleineren Strukturen, z. B. von Atomen und Molekülen, als Funktionselemente eines elektronischen Bauteils, werden Verfahren zur Herstellung solcher kleinerer Strukturen benötigt. Einen interessanten Ansatz bietet ein von Li *et al.* [15, 16] entwickeltes Verfahren zur gezielten elektrochemischen Abscheidung bzw. Auflösung von Metall zwischen zwei kontaktierenden Elektroden. Auf diese Weise gelang es, Kupferpunktkontakte auf atomarer Skala herzustellen. In solchen metallischen Punktkontakten erfolgt der Ladungstransport ballistisch und durch die Einschnürung des Leiters im Kontaktbereich auf die Größenordnung der Fermi-Wellenlänge der Elektronen in dem Metall sind Quanteneffekte wie z. B. eine Quantisierung des Leitwerts zu erwarten [17]. Es sollte gezeigt werden, wie sich das Verfahren der elektrochemischen Abscheidung auf die Konfiguration der atomaren Kontakte, insbesondere im Falle von Silber, auswirkt und inwiefern sich aktiv kontrollierbare Bauelemente auf atomarer Skala mit solchen Punktkontakten erzeugen lassen.

## 2 Mechanische Nanostrukturierung

### 2.1 Einführung und Motivation

Die scharfen Spitzen von Rastersondenmikroskopen (vgl. Kap. 2.2.1) eignen sich nicht nur zur Abbildung von Oberflächen mit hohen lateralen Ortsauflösungen bis in den atomaren Bereich, sondern sind auch wirkungsvolle Werkzeuge zur Herstellung von Strukturen auf der Nanometer- und Subnanometerskala [6-8]. So können mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops einzelne Atome oder auf Oberflächen adsorbierte Moleküle gezielt verschoben und angeordnet werden [18-22]. Diese Experimente wurden vornehmlich bei tiefen Temperaturen oder im Ultrahochvakuum durchgeführt. Durch Verwendung einer Spannungspuls-Technik konnte das stabile Schalten zwischen Gitterplätzen auf Wolframdiselenid-Oberflächen [23, 24], auch bei Raumtemperatur und unter Umgebungsbedingungen, demonstriert werden.

Während bei Strukturierungsverfahren mit dem Rastertunnelmikroskop die Strukturierung in der Regel durch elektrostatische Kräfte zwischen Tunnelspitze und Oberfläche bzw. Adsorbaten auf der Oberfläche [18-22], oder durch feldinduzierte Diffusion [9, 10] bewirkt wird, so erfolgt bei Verfahren mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM für *atomic force microscope*) die in diesem Falle mechanische Strukturierung durch normale und laterale Kräfte zwischen der Spitze und der Probenoberfläche. Auf diese Weise wurden Spitzen von Rasterkraftmikroskopen zum „Kratzen“ (*scratching*) und „Pflügen“ (*ploughing*) von Oberflächen verschiedener Materialien wie Halbleiter [25-27], Metallfilme [12-14, 28-31] sowie Polymere und Schutzlackschichten (*resist layers*) [12, 13, 32-34] verwendet, wobei sowohl statische Methoden mit konstanter Auflagekraft als auch dynamische Methoden mit modulierter Auflagekraft benutzt wurden. Ebenso wurde die spitzeninduzierte Strukturierung von Schutzlackschichten mit einem anschließenden nasschemischen Ätzprozess demonstriert [13, 33, 34], wodurch sich höhere Aspektverhältnisse als beim rein spitzendinduzierten Strukturieren, bei vergleichbar hoher lateraler Auflösung der Strukturen, herstellen ließen. Insbesondere zur Strukturierung von Metallinseln waren dazu in der Regel hohe Auflagekräfte der AFM-Spitze im Bereich mehrerer Mikronewton notwendig. Die Verwendung so großer Auflagekräfte führte dabei regelmäßig zu einer Abnutzung [13, 30] der Spitze des Rasterkraftmikroskops, die dadurch sowohl für die weitere Strukturierung als auch für die Abbildung der erzeugten Strukturen unbrauchbar wurde.

Bei den soeben vorgestellten Verfahren zur mechanischen Strukturierung mit der Spitze des Rasterkraftmikroskops basiert der Strukturierungsmechanismus in den meisten Fällen auf physikalischen Prozessen wie Verformungen auf mikroskopischer Skala, Zerreißen von Material, Ablösen von Schichten und direktes Verschieben von Teilen der Oberfläche (z. B. von Metallinseln). Mit der AFM-Spitze können aber auch gezielt tribochemische Prozesse ausgelöst werden, d. h. es ist möglich, direkt chemische Prozesse durch lokale Reibungskräfte zwischen Spitze und Oberfläche zu bewirken [35-43]. Solche Prozesse wurden mit dem Rasterkraftmikroskop auf verschiedenen Materialien wie Glimmer [35-37], Kalzit [38], Dichalkogeniden [39-41] und Kaliumbromidkristallen [42, 43] untersucht. Da die Wechselwirkungszone direkt auf den mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche und damit sehr scharf begrenzt ist, kann die Strukturierung viel präziser erfolgen, als dies z. B. durch elektrische Felder möglich ist.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden deshalb Verfahren zur mechanischen Strukturierung von Festkörper- bzw. Metalloberflächen mit dem Rasterkraftmikroskop, unter Verwendung konstanter bzw. modulierter Auflagekräfte, untersucht: Bei Glimmeroberflächen steht dabei der Mechanismus des Abriebs auf atomarer Skala zwischen der sich bewegenden Spitze des Rasterkraftmikroskops und der Oberfläche im Vordergrund. Die entsprechenden auf Metalloberflächen übertragenen Verfahren, deuten auf einen anderen, neuartigen Strukturierungsmechanismus hin, bei dem durch mechanische Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche, gezielt Metallatome zur Diffusion angeregt werden, die sich an den Rändern der erzeugten Strukturen anlagern.

## **2.2 Apparativer Aufbau**

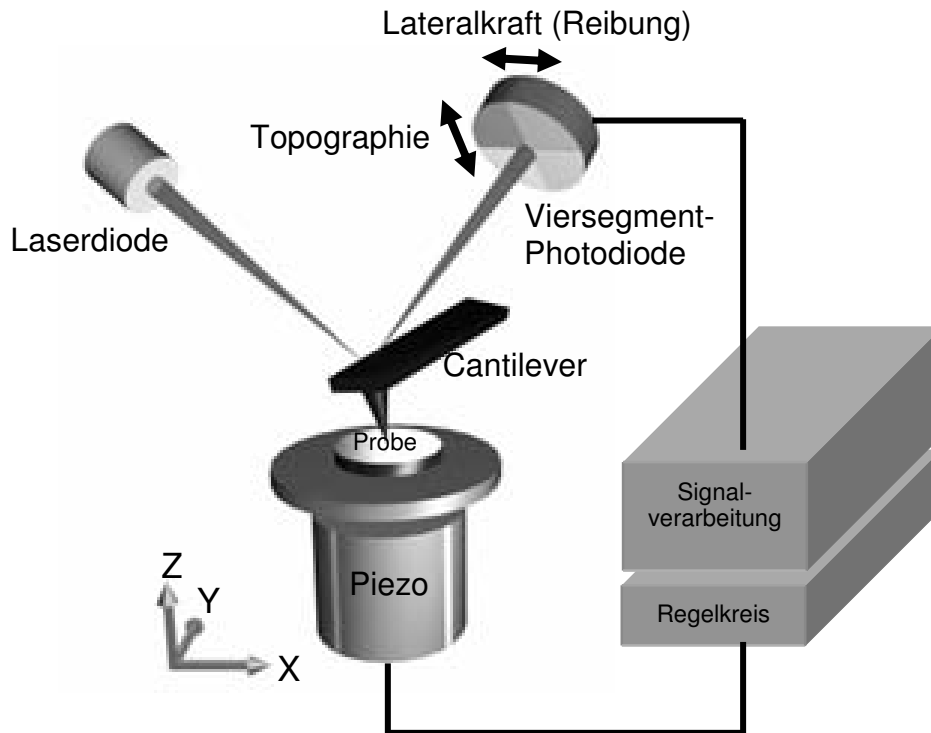
### **2.2.1 Das Rasterkraftmikroskop**

#### **2.2.1.1 Funktionsweise**

Mit der Erfindung der Rastersondenmikroskopie (*SPM, scanning probe microscopy*) zu Beginn der 80er Jahre fand eine neue Untersuchungsmethode Einzug in die Oberflächenphysik, die es erlaubt, Oberflächen mit lateralen Ortsauflösungen bis in den atomaren Bereich zu untersuchen. Allen Rastersondenmikroskopen ist dabei gemeinsam, dass eine sehr feine Messsonde zeilenweise über die zu untersuchende Oberfläche (Probe) geführt und Punkt für Punkt die Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche aufgezeichnet wird. Der Vorgang des zeilenweisen Abtastens wird üblicherweise *Scan* genannt.

Das erste Mikroskop dieser Art war das Rastertunnelmikroskop (*STM, scanning tunneling microscope*), welches 1982 von Binnig *et al.* [44] entwickelt wurde. Dabei dient eine, im Idealfall atomar feine, leitfähige Spitze als Messsonde, die in einem Abstand von wenigen Ångström über eine leitfähige Oberfläche geführt wird. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Spitze und Probe fließt ein von deren gegenseitigen Abstand exponentiell abhängiger Tunnelstrom. Dieser wird aufgezeichnet und erlaubt neben der Bestimmung der Oberflächentopographie auch Rückschlüsse auf die lokale Zustandsdichte der Elektronen an der Oberfläche der Probe, bei hoher lateraler Auflösung von der Mikrometerskala bis hin zum atomaren Bereich. Die Scan-Bewegung erfolgt dabei durch ein piezokeramisches Stellelement.

Im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop können bei dem 1986 durch Binnig *et al.* [45] vorgestellten Rasterkraftmikroskop (*SFM* für *scanning force microscope* oder auch *AFM* für *atomic force microscope*) auch nicht leitende Oberflächen untersucht werden. Beim Rasterkraftmikroskop dient eine wiederum idealerweise atomar feine Spitze (kurz: *AFM-Spitze* oder *AFM-Tip*), die sich am Ende einer Blattfeder, dem so genannten Cantilever, befindet, als Sonde. Aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche wirkt eine Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche, die zu einer Verbiegung der Blattfeder führt. Diese wird detektiert und enthält unter anderem Informationen über die Oberflächentopographie der Probe.



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops mit Lichtzeigerdetektion nach [48].

Ein weit verbreiteter Detektionsmechanismus der Cantileverauslenkung erfolgt über das Lichtzeigerprinzip [46, 47] (vgl. Abb. 2.1). Dabei wird der Strahl eines Lasers auf die der AFM-Spitze abgewandten Seite des Cantilevers justiert und von dort reflektiert. Eine vertikale Verbiegung des Cantilevers, hervorgerufen durch eine Kraft senkrecht zur Oberfläche (Normalkraft), führt zu einer nunmehr verstärkten Auslenkung des Laserstrahls, welche über einen Detektor (Zwei-Segment-Photodiode) in ein Spannungssignal umgewandelt wird. In einer weiterentwickelten Form des Prinzips [49, 50] lässt sich, mittels einer Vier-Segment-Photodiode, neben der Vertikalbewegung des Cantilevers auch dessen Torsion detektieren und somit die auftretenden lateralen Kräfte zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche bestimmen. Abb. 2.1 zeigt schematisch ein solches kombiniertes Normal-/Lateralkraftmikroskop. Da die Lateralkräfte beim Scannen insbesondere aufgrund von Reibung zwischen Spitze und Probenoberfläche auftreten, wird die Lateralkraftmikroskopie (*LFM*, *lateral force microscopy*) auch oft als Reibungsmikroskopie bezeichnet.

### 2.2.1.2 Spitze-Probe-Wechselwirkungen

Da beim Rasterkraftmikroskop die auf die Spitze und somit auf den Cantilever einwirkende Kraft detektiert wird, soll im Folgenden auf die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche eingegangen werden. Erst ein Verständnis dieser Wechselwirkungen ermöglicht die Interpretation der bei den AFM-Aufnahmen gewonnenen Daten.

### ***Van-der-Waals-Kräfte***

Die langreichweitigen van-der-Waals-Kräfte treten zwischen allen Arten von Atomen und Molekülen sowie zwischen makroskopischen Körpern auf. Man kann sie in drei verschiedene Gruppen einteilen: der Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgrund des Orientierungseffekts, der Wechselwirkung zwischen Dipolen und induzierten Dipolen und der Dispersions-Wechselwirkung.

Bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung kommt es zu einer Ausrichtung permanenter Dipolmomente, was zu einer Energieabsenkung und somit zu einer attraktiven Wechselwirkung führt. Im Feld permanenter Dipole können Dipolmomente auch in unpolaren Molekülen induziert werden. Dies führt zu einer Wechselwirkung zwischen den permanenten Dipolen und den induzierten Dipolen. Aufgrund von Fluktuationen der Ladungsverteilung in Atomen findet ein Versatz der positiven Kernladung gegenüber den negativen Ladungen der Elektronenhülle statt, was seinerseits zu einem Dipolmoment führt, welches wiederum Dipolmomente in anderen Atomen induzieren kann. Diese so genannte Dispersionswechselwirkung ist quantenmechanischen Ursprungs und führt zu einer attraktiven Wechselwirkung, auch zwischen unpolaren Atomen oder Molekülen.

Alle drei Wechselwirkungen führen zu einer attraktiven van-der-Waals-Kraft zwischen Atomen, die proportional zu  $1/r^7$  ist [51], wobei  $r$  den Abstand zwischen den Atomen angibt. Diese van-der-Waals-Kräfte treten effektiv in einem Abstandsbereich zwischen einigen Ångström und einigen hundert Ångström auf. Für größere Abstände werden Retardierungseffekte bedeutsam und die Kraft-Abstands-Abhängigkeit verläuft etwa  $\sim 1/r^8$  [52].

Bei der Rasterkraftmikroskopie treten die van-der-Waals-Kräfte in der Regel nicht zwischen zwei Atomen, sondern zwischen der Messspitze und der Probe auf, wobei berücksichtigt werden muss, dass die van-der-Waals-Kräfte im Allgemeinen nicht additiv sind. Nähert man die Sonden-Proben-Anordnung des Rasterkraftmikroskops durch eine Kugel und einen Halbraum an, so ergibt sich (im nichtretardierte Fall) für Abstände kleiner dem Kugelradius eine Abhängigkeit der Kraft vom Abstand  $d$  zwischen Kugeloberfläche und Halbraumoberfläche proportional zu  $1/d^2$  [53]. Beim Rasterkraftmikroskop liegen die van-der-Waals-Kräfte typischerweise im Bereich von 1-20 nN [54].

### ***Kapillarkräfte***

Da jede Probenoberfläche unter Umgebungsbedingungen von einem mehrere Nanometer dicken Adsorbatfilm (in Luft besteht dieser hauptsächlich aus Wasser) bedeckt ist [55], bildet sich beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche ein Flüssigkeitsmeniskus aus, der die Oberflächenspannung und damit die Oberflächenenergie minimiert. Dies führt zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, der so genannten Kapillarkraft. Sie hängt neben dem Abstand von der Spitze zur Probe auch vom Spitzenradius und von der Dicke der Wasserschicht, die durch die Luftfeuchtigkeit bestimmt wird, ab. Die Kapillarkraft unter Umgebungsbedingungen beträgt typischerweise einige 10 nN und kann somit einen erheblichen Teil der Adhäsionskraft zwischen Spitze und Probe ausmachen [56]. Bei den Untersuchungen in Flüssigkeiten, wie sie in Kap. 3 durchgeführt werden, oder im Ultrahochvakuum treten solche Kapillarkräfte nicht auf.

### ***Kurzreichweitige Abstoßungskräfte***

Neben den langreichweitigen und attraktiven van-der-Waals- und Kapillarkräften treten beim Rasterkraftmikroskop sehr starke kurzreichweitige repulsive Kräfte auf. Diese beruhen im Wesentlichen auf zwei Effekten: Zum einen verbietet das Pauli-Prinzip, dass sich zwei Elektronen im selben quantenmechanischen Zustand befinden, was beim Annähern zweier Atome oder Moleküle zu starker Abstoßung führt. Außerdem führt ein Überlappen der Elektronenhüllen der Atome dazu, dass die Kernladungen nicht mehr vollständig abgeschirmt werden. Die Coulomb-Abstoßung der Kernladung führt wieder zu einer repulsiven Wechselwirkung.

Die repulsiven Kräfte sind kurzreichweitig und können für Abstände etwa größer  $3 \text{ \AA}$  vernachlässigt werden. Sie lassen sich durch ein Potenzgesetz der Form  $1/r^n$ , mit etwa  $9 \leq n \leq 16$ , oder durch eine Exponentialfunktion beschreiben ( $r$  gibt dabei den Abstand zwischen beiden Atomen an) [56].

### ***Reibungskräfte***

Bringt man zwei mechanische Körper miteinander in Kontakt und werden sie gegeneinander bewegt, so treten aufgrund von Reibung Kräfte parallel zu den Oberflächen auf. Dies geschieht auch beim Scan der Spitze über die Probenoberfläche, was zu lateralen Kräften führt, die mit dem Lateralkraftmikroskop (vgl. Kap. 2.2.1.1) untersucht werden können.

### ***Sonstige Wechselwirkungen***

Bei bestimmten Proben-Spitzen-Kombinationen können zusätzliche Wechselwirkungen auftreten, die das Abbildungsverhalten des Rasterkraftmikroskops beeinflussen, bzw. die beabsichtigt herbeigeführt werden, um bestimmte Materialeigenschaften zu untersuchen:

Nähert man z. B. eine metallische Spitze einer metallischen Oberfläche, so tritt eine kurzreichweitige Wechselwirkung aufgrund metallischer Adhäsion auf. Ebenso können attraktive kurzreichweitige Kräfte durch Chemi- oder Physisorption zwischen Spitze und Probe auftreten.

Verwendet man magnetische Spitzen in Kombination mit magnetischen Proben, so lassen sich langreichweitige Wechselwirkungen der magnetischen Dipolmomente von Spitze und Oberfläche bestimmen. Dies wird bei der Magnetkraftmikroskopie [57] gezielt ausgenutzt.

Bei der Elektrostatischen Kraftmikroskopie [58] treten ebenfalls langreichweitige Kräfte zwischen einer elektrisch geladenen Spitze und Ladungen in der Probenoberfläche durch die Coulomb-Wechselwirkung auf.

### ***Lennard-Jones-Potential***

Oftmals werden die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen durch ein vereinfachtes Gesamtpotential beschrieben. Dieses empirische Potential wird Lennard-Jones-Potential genannt und hat die Form:

$$W(r) = 4 \varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (2.1)$$

wobei  $\varepsilon$  und  $\sigma$  experimentell zu bestimmende Konstanten sind [56].

### 2.2.1.3 Betriebsmodi

Je nach Abstand der Messsonde zur Probenoberfläche – und damit je nach effektiver Wechselwirkung – kann ein Rasterkraftmikroskop in unterschiedlichen Betriebsarten verwendet werden.

#### *Contact-Mode*

Befindet sich die Spitze des Cantilevers in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche, so bestimmen die kurzreichweitigen repulsiven Kräfte das Abbildungsverhalten des Rasterkraftmikroskops.

Bei der Aufzeichnung der Daten muss dabei grundsätzlich zwischen geregelter und ungeregelter Messung unterschieden werden: Beim geregelten Verfahren (auch *constant force mode* genannt) tastet die AFM-Spitze die Probenoberfläche mit konstanter Auflagekraft ab. Dabei wird mit Hilfe eines Regelkreises die Verbiegung des Cantilevers konstant gehalten. Der Regelkreis gibt eine Spannung an den Scanner-Piezo aus, der die Position der Probe in z-Richtung (vgl. Abb. 2.1) nachregelt und den Abstand zwischen Probe und Cantilever konstant hält. Als bildgebendes Signal wird gerade diese Regelspannung verwendet, die über die z-Empfindlichkeit des Piezos einer Höheninformation der Proben-topographie entspricht.

Beim unregulierten Verfahren (auch *constant height mode*) wird die Probe auf konstanter Höhe (durch Anlegen einer konstanten Spannung an den z-Piezo) gehalten. Die Verbiegung des Cantilevers aufgrund der Oberflächentopographie wird im Detektor als Spannungsdifferenzsignal gemessen und zur Bilderzeugung verwendet. Dies ist allerdings nur einfach möglich, solange die Verbiegung in linearem Zusammenhang zum Spannungsdifferenzsignal am Detektor steht, was für kleine Topographieunterschiede gilt. Im Vergleich zum geregelten Modus lassen sich Messungen mit höherer Scanfrequenz durchführen, da kein Regelkreis notwendig ist. Dieser Modus wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendet.

#### *Non-Contact-Mode*

In diesem Betriebsmodus befindet sich die AFM-Spitze nicht in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche, sondern in einem Abstand von etwa zehn bis hundert Ångström davon. In diesem Bereich bestimmen langreichweitige Wechselwirkungen, insbesondere die van-der-Waals-Wechselwirkung, das Abbildungsverhalten. Beim Non-Contact-Mode wird ein vergleichsweise steifer Cantilever (mit Biegefederkonstanten von etwa 1-10 N/m) nahe seiner Grundeigenfrequenz (etwa 100-400 kHz) mit einer Amplitude von wenigen Nanometern in vertikale Schwingungen versetzt und über die Probenoberfläche geführt. Das harmonische Potential der freien Cantileverschwingung wird dabei durch die langreichweitigen Wechselwirkungen überlagert, was zu einer Verschiebung der ursprünglichen Eigenfrequenz führt. Die sich dadurch verändernde



Schwingungsamplitude kann z. B. mittels Lock-In-Technik detektiert werden und dient als Regelgröße des Regelkreises für den z-Piezo [59].

### ***Intermittent-Contact-Mode***

Der Intermittent-Contact-Mode ähnelt dem Non-Contact-Mode insofern, dass ebenfalls ein steifer Cantilever zu vertikalen Schwingungen bei seiner Resonanzfrequenz angeregt wird. Dabei wird der Cantilever so weit an die Probe angenähert, bis er periodisch die Probenoberfläche berührt bzw. unter Umgebungsbedingungen kurzzeitig in den Adsorbatfilm eintaucht [60]. Durch den kurzen Kontakt zwischen AFM-Spitze und Oberfläche lässt sich eine hohe laterale Auflösung erzielen. Gleichzeitig werden aber laterale Kräfte vermieden, sodass der Intermittent-Contact-Mode besonders zur Untersuchung empfindlicher Probenoberflächen geeignet ist. Geregelt wird meist auf eine konstante Schwingungsamplitude, die typischerweise 10-100 nm beträgt. Das Regelsignal, das den z-Piezo steuert, dient zur Ermittlung der Topographie.

### ***Kraftmodulationsmikroskopie***

Bei der Kraftmodulationsmikroskopie (auch FMM, *force modulation microscopy*) [61] befindet sich der Cantilever ähnlich dem Contact-Mode in Kontakt mit der Probenoberfläche. Gleichzeitig wird üblicherweise die z-Position der Probe sinusförmig mit Frequenzen unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers (typischerweise einige Kilohertz) moduliert. Die Schwingungsamplitude liegt typischerweise im Bereich einiger Nanometer. Als Regelsignal dient die kleine Amplitude des Normalkraft-Signals, die mit Lock-In-Technik detektiert wird. Sie ist ein Maß für die Kopplung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche [59, 62] und gibt Hinweise auf lokale elastische [63, 64] und tribologische [65] Probeneigenschaften.

## **2.2.2 Das Strukturierungs-AFM**

### **2.2.2.1 Experimenteller Aufbau und Steuerung**

Das in dieser Arbeit zur Durchführung der Experimente zur Nanostrukturierung verwendete Rasterkraftmikroskop, wurde in der Arbeitsgruppe im Rahmen mehrerer Diplomarbeiten [66, 67] entwickelt und aufgebaut. Neben der Messsoftware zur Kontrolle der Scan-Bewegung und Erstellung von AFM-Aufnahmen, programmierte Th. Fiedler eine Steuerungssoftware [67], mit der es möglich ist, die Konturen der gewünschten Strukturen gezielt mit der Spitze des Rasterkraftmikroskopes abzufahren.

Zur Anregung des Cantilevers bei der AC-Strukturierung (vgl. Kap. 2.3.3 und Kap. 2.4.4) wurde der Cantilever auf einem Multilayer-Stapelpiezo der Firma PI Ceramic [68] mit einer Dehnung von 21,9 nm/V montiert. Durch Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung kann der Abstand zwischen Cantilever-Chip und Probe, und damit die Auflagekraft der AFM-Spitze moduliert werden. Die Wechselspannung wird durch einen Frequenzgenerator (HP-33210A, Hewlett Packard) erzeugt, wobei die Ausgabe des Frequenzgenerators über die oben beschriebene Strukturierungssoftware ein- bzw. ausgeschaltet werden kann.