

Praktikum für Fortgeschrittene

Rasterkraftmikroskopie

Versuchsanleitung

Universität des Saarlandes

Fachrichtung Experimentalphysik

Arbeitsgruppe Prof. Dr. Karin Jacobs

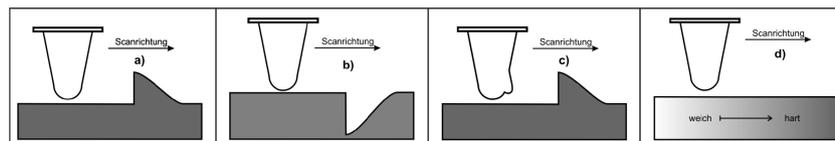
1 Vorbereitung

1.1 Vorbereitende Arbeiten

- Machen Sie sich mit der Theorie zur Rasterkraftmikroskopie vertraut. Ziehen sie auch weiterführende Literatur (siehe Literaturverzeichnis) hinzu.
- Beantworten Sie die im folgenden Abschnitt zu findenden Fragen schriftlich.
- Suchen Sie sich eine eigene interessante Probe, die sich für eine Betrachtung im Rasterkraftmikroskop eignet. Überlegen Sie sich Fragestellungen zu dieser Probe. Präparieren Sie die Probe in geeigneter Weise und bringen Sie sie am Versuchstag mit.

1.2 Fragen

- Was begrenzt die Auflösung (lateral und vertikal) des Rasterkraftmikroskops? In welcher Größenordnung liegt diese Grenze?
- Zeichnen Sie die zu erwartenden Scanlinien für die in folgender Abbildung dargestellten Situationen ein. Beschreiben Sie typische Scanartefakte. Wie kann man diese identifizieren und verhindern/minimieren?



- Worin liegen klassischerweise die Vorteile der Rasterkraftmikroskopie gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie?
- Erläutern Sie stichwortartig die verschiedenen Messmodi des Rasterkraftmikroskops und beschreiben Sie deren mögliche Vor- und Nachteile.
- Welche Möglichkeiten – neben dem Lichtzeigerprinzip – gibt es, die Verbiegung des Federbalkens zu detektieren? Nennen Sie deren Vor- und Nachteile.
- Welche externe Faktoren können eine Messung mit dem Rasterkraftmikroskop stören? Wie kann man ihren Einfluss minimieren?
- Skizzieren Sie eine zu erwartende Kraft-Distanz-Kurve für eine weiche und im Vergleich eine (unendlich) harte Probe. Welchen Einfluss hat die Federkonstante des Federbalkens auf die Kraft-Distanz-Kurve? Wie unterschieden sich prinzipiell Kraft-Distanz-Kurven an Luft und im Vakuum?
- Erläutern Sie die Funktionsweise einer Vierquadranten-Photodiode.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Rasterkraftmikroskopie

2.1.1 Allgemeines

Als Gerd Binnig und Heinrich Rohrer 1986 die Grundlagen für die moderne Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) legten[2], war die Mannigfaltigkeit der Anwendungsmöglichkeiten nur ansatzweise zu erahnen. Heutzutage ist sie eine Standardmethode und wird in vielen verschiedenen Forschungsgebieten genutzt, angefangen in der Oberflächenphysik, über die Werkstoffwissenschaften, bis hin zu den Biowissenschaften. Obwohl die Technik vergleichsweise jung ist, hat sie mittlerweile schon in der Industrie Einzug gehalten, z. B. in der Halbleiterproduktion, der Herstellung von Kunststoffen oder in der Pharmazie zur Qualitätskontrolle.

2.1.2 Prinzip

Vergleicht man die Funktionsweise optischer Mikroskope mit der des menschlichen Auges, so kann man für das Rasterkraftmikroskop als Pendant die menschliche Hand bzw. den Tastsinn nehmen. Das Messprinzip basiert auf dem Abtasten/Abrastern/Scannen der Probenoberfläche mit Hilfe einer mikroskopisch kleinen Spitze, die an einem Federbalken (engl. *cantilever*) angebracht ist. Der typische Bereich, der mit einem AFM charakterisiert werden kann, liegt zwischen wenigen Nanometern und einigen Hundert Mikrometern. Der große Vorteil des Rasterkraftmikroskops besteht in seinem Vermögen, die Topographie einer Probe wiederzugeben und gleichzeitig materialspezifische Eigenschaften zu bestimmen. Außerdem sind Aufnahmen an Luft, im Vakuum sowie in flüssigen Medien möglich, d. h. es kann sogar an lebenden Zellen experimentiert werden.

2.1.3 Aufbau

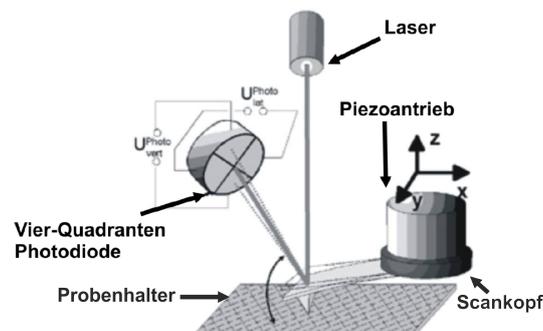


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

Ein Rasterkraftmikroskop besteht neben der Steuerelektronik im Wesentlichen aus drei Teilen (siehe Abb. 1), nämlich

- dem Probenhalter,

- dem Scankopf,
- und einem Laser mit entsprechender Detektionseinheit.

Die Hauptaufgabe des Probenhalters besteht in der stabilen Halterung der Probe; er kann zusätzlich mit funktionellen Einheiten, wie z. B. einer Heizung oder einer Kammer für Flüssigkeiten, ausgestattet sein. Der Scankopf dient dazu den Federbalken zu fixieren und ihn über die Probe zu bewegen. Typischerweise dienen Piezoantriebe als präzise Motoren, welche die Probe in x- und y-Richtung abrastern. Die Bewegung in z-Richtung geschieht meist ebenfalls mittels Piezomotoren.¹ Der wichtigste Teil des Scankopfs ist die Spitze, die am Ende des kleinen Federbalkens sitzt. Der Federbalken ist etwa so lang wie ein Haar breit ist (0.1 mm), und wird heute meist aus Silizium oder Siliziumnitrit (Si_3N_4) hergestellt. Die Spitze selbst besitzt typischerweise einen Radius von 4–30 nm (siehe Abb. 2 a). Als Detektionseinheit für einen von der Rückseite des Federbalkens reflektierten Laser dient eine Vierquadranten-Photodiode (siehe Abb. 2 b).

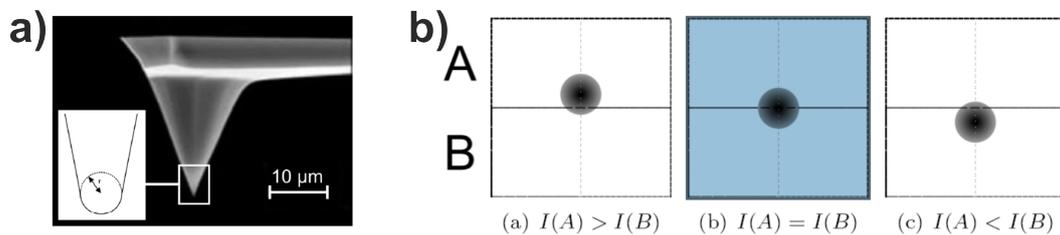


Abbildung 2: a) Typische Messspitze; b) Schema zur Positionserkennung des Lasers auf einer (hier zweigeteilten) Photodiode durch Änderung des Verhältnisses der in den Bereichen A und B gemessenen Intensitäten.

2.1.4 Funktionsweise

Wird die Spitze mit einer Probe in Kontakt gebracht und über diese bewegt, so folgt sie den Konturen der Oberfläche wie ein Finger, der einen Eierkarton abtastet. Um die Bewegung des Federbalkens zu verfolgen, bedient man sich des Lichtzeigerprinzips: Ein Laserstrahl wird auf die Rückseite des Federbalkens fokussiert und der reflektierte Strahl auf eine positionssensitive Photodiode (PSPD) zentriert. Die PSPD besteht aus vier unabhängigen Photodioden, die quadrantenförmig angeordnet sind (siehe Abb. 2 b). Eine Bewegung des Federbalkens führt nun zu einer Bewegung des von ihm reflektierten Laserstrahls, der auf die Photodiode trifft. Der Vorteil des Lichtzeigerprinzips ist, dass Bewegungen der Spitze bzw. des Federbalkens im Nanometerbereich umgesetzt werden in Bewegungen des Lichtpunktes im Millimeterbereich. Die Position des Lichtpunktes lässt sich über die Änderung des Verhältnisses der in den verschiedenen Bereichen der Photodiode detektierten Intensität bestimmen.²

¹Je nach Bauart kann statt dem Scankopf auch der Probehalter bewegt werden.

²Zur Detektion der vertikalen Bewegung werden jeweils zwei der vier Quadranten zusammengefasst. Die Einteilung in vier Quadranten ist notwendig, da somit auch die horizontale Bewegung des Laserspots gemessen werden kann.

2.1.5 Abbildungsmodi

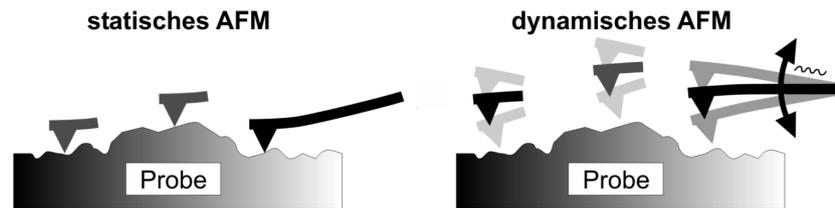


Abbildung 3: Skizze der Funktionsweise des statischen und dynamischen Modus.

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops (siehe Abb. 3), nämlich

- den statischen Modus
- und den dynamischen Modus.

Statischer Modus In diesem Modus, auch Kontaktmodus (engl. *contact mode*) genannt, steht die Spitze während des Abrasterns in ständigem Kontakt mit der Oberfläche. Man unterscheidet dann zwischen einer Regelung auf „konstante Höhe“ (engl. *constant height*) und auf „konstante Kraft“ (engl. *constant force*).

Im Falle der Regelung auf konstante Höhe wird der Federbalken (nicht die Messspitze!) auf konstanter Höhe über die Probe gerastert. Wie bereits erwähnt folgt die Spitze dann der Topographie, die in diesem Fall direkt aus dem Signal der Photodiode bestimmt werden kann. Dabei kann es zu starken Verfälschungen der Höheninformationen kommen, da die auf die Oberfläche übertragene Kraft von der Höhe des jeweiligen Rasterpunktes abhängt. Dadurch kann die Probe verformt, z. B. eingedrückt, werden.

In den meisten Fällen wird daher auf konstante Kraft geregelt. Dies wird erreicht, indem über eine Rückkopplungsschleife der z-Achsen-Piezo gesteuert wird, dass das Signal an der Photodiode einen voreingestellten Wert beibehält. Dieser Wert entspricht einer bestimmten Verbiegung des Federbalkens. Wird diese konstant gehalten, rastert die Spitze mit gleichbleibender Auflagekraft (engl. *force setpoint*) über die Oberfläche. Die Topographie-Information erhält man über das an den z-Piezo gesandte Rückkopplungssignal. Beide Varianten des Kontaktmodus haben den Nachteil, dass abzubildende Strukturen durch die Spitze über die Oberfläche verschoben werden können. Dies ist insbesondere bei weichen Oberflächen problematisch.

Dynamischer Modus In diesem Modus wird der Federbalken zu Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt und berührungsfrei über die Oberfläche gerastert. Wie aus der Änderung des Schwingungszustandes Rückschlüsse über die Oberfläche gezogen werden können, wird im Folgenden erläutert.

Grundsätzlich kann man sich die Spitze als zwischen zwei Federn eingespannt vorstellen (siehe Abb. 4). Die obere Feder ist hierbei der Federbalken mit einer Federkonstante k_F . Die untere Feder repräsentiert die Wechselwirkung zwischen der Spitze und der

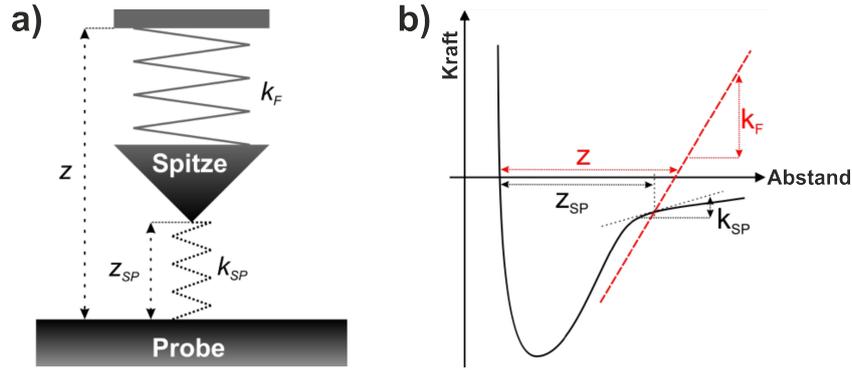


Abbildung 4: a) Modell einer Messspitze in einem Wechselwirkungspotential: Die Spitze befindet sich an einem Federbalken mit Federkonstante k_F und die Kraft der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe wird als eine weitere Feder mit abstandsabhängiger Federkonstante $k_{SP}(z_{SP})$ angenommen. b) Typische Kraft-Distanz-Kurve (schwarz) überlagert mit der Kraft-Verbiegung-Geraden des Federbalkens (rot) im Abstand z zur Oberfläche. (Für Details zu Kraft-Distanz-Kurven siehe Abschnitt 2.2).

Oberfläche. Diese „Federkonstante“ k_{SP} (für engl. *surface potential*) ist jedoch variabel und hängt vom Abstand zwischen der Spitze und der Probenoberfläche z_{SP} ab. Für die Federkonstante des Gesamtsystems k_{ges} ergibt sich:

$$k_{ges} = k_F + k_{SP} = k_F - \frac{\partial F_{SP}}{\partial z_{SP}} \quad (1)$$

Das System kann als ein extern angeregter gedämpfter harmonischer Oszillator beschrieben werden, für den gilt:

$$m^* \cdot \ddot{z}_{SP} + \frac{m^* \omega}{Q} \dot{z}_{SP} + k_{ges} \cdot z_{SP} = F_0 \cos(\omega_A \cdot t) \quad (2)$$

dabei sind m^* die effektive Masse des Federbalkens, ω die Resonanzfrequenz des Systems, Q der Gütefaktor, F_0 die externe Anregungskraft und ω_A die Anregungsfrequenz. Ohne Berücksichtigung der Dämpfung ist die Resonanzfrequenz des Gesamtsystems:

$$\omega = \sqrt{\frac{k_{ges}}{m^*}} = \sqrt{\frac{\left(k_F - \frac{\partial F_{SP}}{\partial z_{SP}}\right)}{m^*}} \quad (3)$$

Sie ist bezüglich der freien Resonanzfrequenz ω_0 verschoben um

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \approx \frac{1}{k_F} \frac{\partial F_{SP}}{\partial z_{SP}} \quad (4)$$

Aus Gleichung 4 folgt: Wenn sich der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche ändert, weil die Höhe der Oberfläche variiert, so ändert sich die Resonanzfrequenz des Systems, denn die Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probe sind abstandsabhängig: sie sind stärker, je geringer der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche ist. Da die Spitze normalerweise hauptsächlich im attraktiven Bereich schwingt ist $\frac{\partial F_{SP}}{\partial z_{SP}} > 0$,

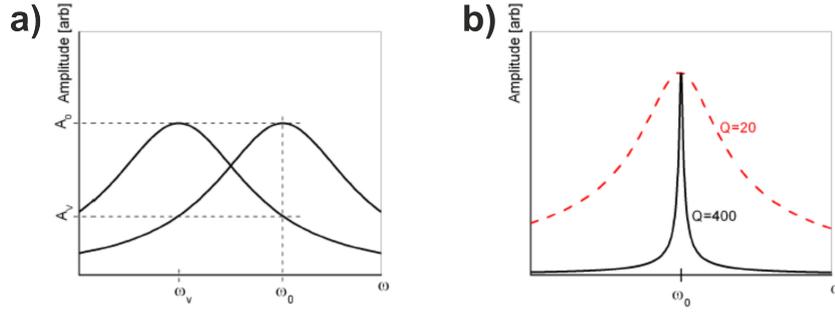


Abbildung 5: Schwingungsamplitude in Abhängigkeit der Frequenz ω : a) Veränderung der Schwingungsamplitude (von A_0 zu A_v) durch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz ((von ω_0 zu ω_v). b) Auswirkungen unterschiedlicher Gütefaktoren Q auf die Breite des Resonanzpeaks.

d. h. die Resonanzfrequenz wird desto geringer je näher sich Spitze und Probenoberfläche kommen. Wie in Abbildung 5 a zu sehen ist, verringert sich infolgedessen auch die Schwingungsamplitude, da die Anregungsfrequenz gleich bleibt. Zum Abbilden wird typischerweise die Amplitude konstant gehalten, indem der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche mittels des Rückkopplungsmechanismus nachgeregelt wird. Ist die Schwingungsamplitude zu gering, wird also der Abstand vergrößert. Somit kann die Oberfläche berührungsfrei charakterisiert werden.

Aufgrund der Dämpfung kommt es zusätzlich zu folgender Verschiebung der Resonanzfrequenz:

$$\omega_0^* = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \quad (5)$$

Diese Verschiebung ist allerdings für typische Gütefaktoren in Luft und im Vakuum ($Q > 100$) vernachlässigbar. Beim Arbeiten in Flüssigkeiten kann es allerdings zu signifikanten Verschiebungen kommen. Außerdem ist die Stärke der Dämpfung relevant für die Sensitivität des Rasterkraftmikroskops. Wie in Abbildung 5 b zu sehen ist, hängt die Breite des Resonanzpeaks vom Gütefaktor Q ab. Qualitativ heißt dies, hohe Gütefaktoren, d. h. geringe Dämpfung, führen zu schmalen Resonanzpeaks und somit schon bei geringen Resonanzfrequenzverschiebungen zu einer starken Änderung der Schwingungsamplitude. Qualitativ kann man den minimalen detektierbaren Kraftgradient folgendermaßen annähern:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial z} \right|_{\text{Min}} \propto \frac{1}{\sqrt{Q}} \quad (6)$$

Eine weitere Stärke des dynamischen Modus ist, dass man nicht nur Informationen über die Topographie gewinnt, sondern zusätzlich im sogenannten Phasenbild die Energiedissipation während einer Schwingung sehen kann. Die durchschnittliche Leistung die aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe dissipiert wird \bar{P}_{SP} lässt

sich berechnen zu:

$$\bar{P}_{\text{SP}} = \bar{P}_{\text{in}} - \bar{P}_0 = \frac{1}{2} \frac{k \cdot \omega_0}{Q} (A_0 A \sin \phi - A^2) \quad (7)$$

Dabei ist P_{in} die durchschnittliche Leistung des externen Anregungsmechanismus, P_0 die durchschnittlich dissipierte Leistung der Federbalkenbewegung, ϕ die Phase der Schwingung, A deren Amplitude und A_0 die Amplitude der freien Schwingung. Da normalerweise die Schwingungsamplitude konstant gehalten wird, lassen sich Änderungen in der Energiedissipation qualitativ im Phasenbild nachverfolgen. Eine quantitative Analyse ist allerdings nur sehr schwer möglich, da nicht differenziert werden kann zwischen Dissipation aufgrund der Adhäsionseigenschaften der Probe, ihrer Elastizität oder anderer Eigenschaften.

Der dynamische Modus hat den Vorteil, dass die lateral auf die Probe wirkende Kraft minimiert wird und Verschiebungen somit verhindert werden. Gegenüber Messungen im Kontaktmodus hat er jedoch den Nachteil, dass die Rastergeschwindigkeit typischerweise eine Größenordnung kleiner ist, eine Abbildung also länger dauert. Zudem ist auch bei diesem Modus das Höhsignal kein Absolutsignal: Angenommen, eine perfekt glatte Oberfläche besteht aus zwei Materialien, die streifenförmig nebeneinander liegen. Da im Normalfall unterschiedliche Materialien auch unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit der Spitze haben, würde das Abtasten einer solchen Probe im dynamischen Abbildungsmodus also einen Höhenunterschied zwischen den beiden Materialien ergeben. Um solche Höhenartefakte auszuschließen empfiehlt es sich, Oberflächen mit unterschiedlichen Schwingungsamplituden abzurastern und zu kontrollieren ob die registrierten Höhendifferenzen konstant sind. Falls dies nicht der Fall ist, liefert das Höhsignal keine nm-genauen Informationen.

Neben dem im Vorherigen beschriebenen dynamischen Modus ohne Kontakt zwischen Spitze und Probe (engl. *non-contact mode*), existieren weitere dynamische Modi, bei denen der Federbalken auch nahe seiner Resonanzfrequenz schwingt, die Probe aber während einer Schwingung kurz berührt (engl. *intermittent contact mode*). Einer dieser Modi, den Sie auch im Versuch verwenden, ist der sogenannte „Tapping-Mode“, der vom Hersteller des im Versuch verwendeten Rasterkraftmikroskops entwickelt wurde.

Weitere Informationen zur Rasterkraftmikroskopie sind z. B. im Buch von B. Bushan [1] zu finden.

2.2 Kraft-Distanz-Messungen

Eine Stärke des Rasterkraftmikroskops liegt darin, dass nicht nur Topographien abgebildet werden können, sondern auch andere Oberflächeneigenschaften bestimmt werden können. Neben den rasternden Betriebsmodi ist dies auch mit sogenannten Kraft-Distanz-Messungen (engl. *force spectroscopy*) möglich (siehe Abb. 6). Der große Vorteil dieses Operationsmodus ist, dass quantitative Ergebnisse erzielt werden können. Dabei wird an einer fest Position auf der Oberfläche der Abstand zwischen Spitze und Material bei gleichzeitiger Messung der Verbiegung des Federbalkens zunächst verringert und

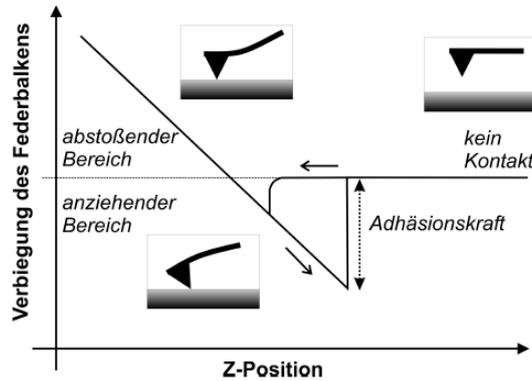


Abbildung 6: „Rohdaten“ einer Kraft-Distanz-Kurve: Aus der Verbiegung des Federbalkens kann (unter Kenntnis seiner Federkonstanten) die Kraft und aus der vertikalen z -Position des Federbalkens seine zurückgelegte Distanz berechnet werden.

danach wieder vergrößert. Mithilfe der Federkonstante k des Federbalkens kann man aus der Messung der Auslenkung x des Federbalkens mittels

$$F = k \cdot x \quad (\text{Hookesches Gesetz}) \quad (8)$$

auf die wirkende Kraft F schließen. Dadurch können die wechselwirkenden Kräfte zwischen der Spitze und dem zu untersuchenden Material in Abhängigkeit des Abstandes charakterisiert werden und somit eine Abbildung des vertikalen Kraftfeldes erstellt werden. Dieses Kraftfeld setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen, die in Kapitel 2.3 näher erläutert werden. Neben dem Kraftfeld werden auch Informationen über die Materialeigenschaften (Elastizität, Adhäsion) der Probe gewonnen. Ein häufiger Anwendungsbereich für Kraft-Distanz-Messungen ist die Bestimmung von Haftkräften. Besitzt eine Probe adhäsive Eigenschaften, so weisen die jeweiligen Kraft-Distanz-Kurven (Abbildung 9) einen Bereich auf, in dem sich Annäherungs- und Rückzugskurve stark unterscheiden. In der Rückzugskurve ist der sogenannte „Adhäsionspeak“ zu sehen. Aus der Höhe dieses Peaks lässt sich direkt die wirkende Adhäsionskraft bestimmen. Um nicht nur die Adhäsion zwischen dem Spitzenmaterial (typischerweise SiO_2 oder Si_3N_4) und einer Probe zu bestimmen, besteht zusätzlich noch die Möglichkeit, Spitzen zu funktionalisieren. Dazu werden sie mit einem beliebigen Material beschichtet und so die Wechselwirkungen zwischen diesem Material und der Probe untersucht. Die Möglichkeiten der Wahl dieses Materials sind recht vielfältig und reichen von einfachen Beschichtungen bis zu biologischen Makromolekülen (Proteine, DNA, Bakterien). Für weitere Details zu Kraft-Distanz-Messungen wird eine Lektüre der Veröffentlichung von Y. Seo und W. Jhe [6] empfohlen.

2.3 Relevante Wechselwirkungen

Die Rasterkraftmikroskopie beruht auf intermolekularen Kräften, die zwischen Spitze und Oberfläche wirken. Diese kann man in langreichweitige und kurzreichweitige Kräfte unterteilen. Zu den langreichweitigen Kräften zählen

- van der Waals-Wechselwirkungen,
- elektrostatische Kraft,
- magnetische Kraft.

Dabei sind van der Waals-Wechselwirkungen immer vorhanden und grundsätzlich anziehend. Die Stärke bzw. Existenz der anderen beiden Kräfte hängt vom jeweiligen System ab. Die kurzreichweitigen Kräfte setzen sich zusammen aus

- der sterischen Wechselwirkung,
- den chemischen bzw. entropischen Kräften,
- der Born-Abstoßung.

Bei Messungen an Luft treten in der Regel zusätzlich Kapillarkräfte auf: Da bei Normalbedingungen prinzipiell jede Oberfläche mit einer dünnen Wasserschicht überzogen ist, bilden sich zwischen zwei sich berührenden Oberflächen Wassermenisken aus. Diese können je nach Wasserkontaktwinkel der beiden Oberflächen eine attraktive oder repulsive Wirkung haben und unter Umständen einen starken Einfluss auf die Messungen haben.

Wichtig: Da eine Kenntnis des Themas „Intermolekulare Kräfte“ am Versuchstag vorausgesetzt wird, sollte nötigenfalls zur Auffrischung weiterführende Literatur – z. B. „Intermolecular and Surface Forces“ von J. Israelachvili [5] – hinzugezogen werden.)

2.4 Abzubildende Proben

2.4.1 CD

Eine CD (engl. *compact disc*) besteht typischerweise aus drei bis vier Schichten. Zuerst befindet sich eine etwa 1,2 mm dicke stabile Polycarbonatschicht. Darüber liegt eine reflektierende Metallschicht, typischerweise Aluminium. Diese ist zum Schutz vor korrodierenden äußeren Einflüssen von einer dünnen Schutzschicht überzogen, auf der – häufig aus optischen Gründen – noch eine weitere Schicht bestehend aus Druckfarbe aufgebracht ist. In der Polycarbonatschicht sind Vertiefungen sogenannte „Pits“ eingepresst. Die Bereiche zwischen den Pits werden als „Lands“ bezeichnet. Pits und Lands sind abwechselnd spiralförmig auf dem Datenbereich der CD angeordnet.

Das Auslesen einer CD beruht auf Interferenz. Dazu wird ein Infrarotlaser ($\lambda = 780 \text{ nm}$) auf die Spur der CD fokussiert. Während der Laser die CD „abtastet“, detektiert eine Photodiode die Intensität des reflektierten Lichts. Durch eine geeignete Wahl der Pithöhe, kommt es beim Überstreichen der Land/Pit-Grenze zu destruktiver Interferenz zwischen Licht, das vom Pit bzw. Land reflektiert wird. Die Photodiode detektiert dann einen Intensitätsabfall. Die Codierung einer CD basiert auf dem „Non-Return-to-Zero-Invert“-Verfahren, bei dem ein Übergang von Land zu Pit (oder umgekehrt von Pit zu Land) als „1“ und keine Veränderung als „0“ interpretiert wird.

2.4.2 Blockcopolymer

Unter Polymeren versteht man Makromoleküle aus vielen einzelnen Untereinheiten, den Monomeren. Besteht ein Polymer lediglich aus einer Sorte von Monomeren, so spricht man von einem Homopolymer. Sind mehrere unterschiedliche Monomere verschmolzen, erhält man Heteropolymere bzw. Copolymere (siehe Abb. 7).

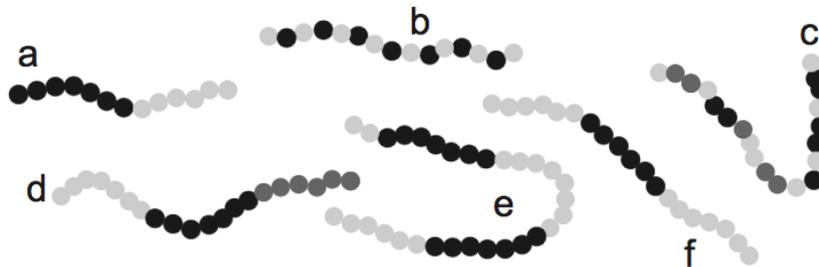


Abbildung 7: Beispiele für Kettenarchitekturen bei Copolymeren: a) Diblock, b) alternierend, c) zufällig, d) (ABC-)Triblock, e) Multiblock, f) (ABA-)Triblock. (entnommen aus Referenz [4])

In Copolymeren können die unterschiedlichen Monomere entweder unregelmäßig angeordnet sein, wie dies beispielsweise bei Biopolymeren (DNS, Proteine) üblich ist, oder aber blockweise angeordnet sein. Im letzteren Fall spricht man von Blockcopolymeren. Abhängig von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Blöcken ver- oder entmischen sich diese. Die meisten Blockcopolymeren sind bei Raumtemperatur entmischt. Da die unterschiedlichen Blöcke meist verschiedene Eigenschaften (Oberflächenenergien, Elastizitäten) besitzen, kann man durch Beschichtung mit Blockcopolymeren Oberflächen strukturieren. In diesem Versuch wird das lineare Diblockcopolymer Kraton G1701 der Firma KratonTM verwendet. Es besteht zu 37 % aus Polystyrol (PS) und zu 63 % aus Polyethylenpropylen (PEP) und wird im Alltag hauptsächlich in Schuhsohlen verwendet. Die zu verwendende Kratonprobe wurde durch sogenanntes Lackschleudern (engl. *spin coating*³) hergestellt. Dazu wurde das Polymer in einem geeigneten Lösemittel gelöst und eine kleine Menge der Lösung auf ein schnell rotierendes Stück Silizium getropft. Durch die Zentrifugalkraft und das rasche Verdampfen des Lösemittels entsteht ein gleichmäßiger Polymerfilm.

2.4.3 Hydroxylapatit und echter Zahnschmelz

Zahnschmelz besteht im Wesentlichen aus Hydroxylapatit (HAP), einem Mineral mit der chemischen Summenformel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Der hohe Anteil an HAP von etwa 95 % im Zahnschmelz [3] ist einer der Gründe dafür, dass dieser das härteste Material im menschlichen Körper ist. In diesem Versuch untersuchen Sie sowohl eine Probe aus echtem Zahnschmelz als auch eine Probe aus reinem HAP. Letztere wurde aus kommerziellem HAP-Pulver unter hohem Druck ($\approx 100 \text{ MPa}$) gepresst und anschließend gesintert. Danach wurde die Probe mit unterschiedlichen Schleifpapieren (maximale Körnung

³Mehr Informationen zum Thema „Spincoaten“ finden Sie in der Anleitung zum FoPra-Versuch Ellipsometrie.

4000) und Diamantlösung (30 nm maximale Partikelgröße) auf Hochglanz poliert. In einem letzten Schritt wurden Polierrückstände entfernt, indem die Probe für kurze Zeit (ein paar Sekunden) bei niedrigem pH-Wert geätzt wurde. Bei der Probe aus echtem Zahnschmelz handelt es sich um einen Teil eines Rinderzahnes. Diese Probe wurde auf die gleiche Art und Weise wie die HAP-Probe vorbereitet.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Arbeitsplatz und Auswertesoftware

Der Messplatz besteht aus zwei Bereichen, nämlich dem Rasterkraftmikroskop des Typ FastScan Icon (Bruker, Santa Barbara, USA), das auf einem aktiven Schwingungsdämpfungstisch gelagert und durch eine Haube geschützt ist. Daneben befindet sich ein Arbeitsplatz mit der Steuerungseinheit und einem PC.

Achtung: Handhaben Sie das Gerät mit Umsicht. Es besteht aus sehr empfindlichen und teuren Teilen. Achten Sie darauf, sich vor der Berührung des Mikroskops zu erden und keine Spiegel- bzw. Fensteroberflächen am Scankopf anzufassen.

Zur Auswertung der Bilder und zur geeigneten Darstellung wird die freie Software *Gwyddion* empfohlen. Sie ist recht intuitiv zu bedienen und wird Ihnen vom Betreuer oder der Betreuerin erklärt.

3.2 Vorbereitung und Vorgehensweise

Um mit dem Rasterkraftmikroskop Messungen durchführen zu können, müssen die folgenden Schritte ausgeführt werden. Die meisten Schritte erfordern Übung und der Betreuer oder die Betreuerin hilft Ihnen dabei.

1. Falls noch nicht der Fall: Starten Sie den PC und die Software *Nanoscope 9*.
2. Bauen Sie einen Federbalken mit Spitze in den dafür vorgesehenen Halter ein. Dazu greifen Sie den sogenannten „Chip“, an dem sich der Federbalken befindet, vorsichtig mit einer Pinzette und schieben in unter die Klemme am Halter.
3. Befestigen Sie den Halter am Scankopf. **Achtung:** Vermeiden Sie es, die Fenster am Scankopf zu berühren.
4. Befestigen Sie den Scankopf im Rasterkraftmikroskop.
5. Fokussieren Sie den Laserspot auf die Federbalkenrückseite und justieren Sie die Photodiode so, dass der reflektierte Strahl diese mittig trifft und maximale Intensität gemessen wird.
6. Kontrollieren Sie den letzten Schritt, indem sie eine Resonanzkurve der Federbalkenschwingung aufnehmen („Auto Tune“-Schaltfläche im „Setup“-Modus).
7. Wählen Sie die Art des Experiments, d. h. hauptsächlich den Abbildungsmodus, aus („Select Experiment“-Schaltfläche).
8. Platzieren Sie die zu untersuchende Probe auf dem Probenstisch.

9. Nähern Sie die Spitze mit Hilfe der Schrittmotoren an die Probenoberfläche an, bis diese im Bild der Kamera zu erkennen ist („Navigate“-Modus).
10. Suchen sie eine „geeignete“ Stelle auf der Probe. Diese Stelle sollte frei von deutlich erkennbaren Verunreinigungen oder Kratzern sein.
11. Geben sie die gewünschten Parameter (Bildgröße, Rastergeschwindigkeit, Sensitivität der Rückkopplungsschleife, ...) für die Bildaufnahme ein („Scan“-Modus).
12. Erstellen Sie einen Ordner mit Ihren Namen im Pfad „D:Capture/FoPra/“. Um Ihre einzelnen Messungen aufzuzeichnen müssen Sie jedes mal im Menüeintrag „Filename/“ Ihre Messung benennen und den Speicherort (Ihren Ordner) auswählen.
13. Starten Sie den automatischen Annäherungsvorgang mit Hilfe der Schritt- und Piezomotoren und die automatisch folgende Bildaufzeichnung („Engage“-Schaltfläche).
14. Im Folgenden kann durch einen Klick auf die „Capture“-Schaltfläche das nächste, ohne zwischenzeitliche Veränderung der Parameter fertiggestellte Bild aufgenommen werden.

Bei diesem Versuch können Sie nach der Einarbeitung grundsätzlich selbstständig messen. Allerdings empfiehlt es, sich nach der Messung jeder Probe kurz mit dem Betreuer oder der Betreuerin Rücksprache zu halten, um zu klären, ob die aufgenommenen Daten aussagekräftig sind.

3.3 Abbilden der CD

- Arbeiten Sie im Kontaktmodus.
- Nehmen Sie ausreichend große Bilder an verschiedenen Stellen der CD auf. Messen Sie Breite und Länge der Pits und tragen sie diese in geeigneter Art und Weise als Histogramm auf.
- Bilden Sie ein und dieselbe Stelle mit unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten ab. Wie wirkt sich die Scangeschwindigkeit auf die Bildqualität und die gemessene Pitztiefe aus?

3.4 Abbilden der Kratonprobe

- Bauen Sie eine neue Spitze ein.
- Arbeiten Sie im „Tapping-Mode“.
- Bilden Sie unterschiedliche Positionen der Probe ab. Welche Unterschiede, Vor- und Nachteile haben das Höhen- und Phasenbild?
- Bestimmen Sie den Anteil der beiden Polymere in Kraton. Wie sind Abweichungen von der Herstellerangabe zu erklären.

3.5 Abbilden der Hydroxylapatitprobe und der echten Zahnprobe

- Arbeiten Sie im „Tapping-Mode“.
- Bilden Sie unterschiedliche Positionen beider Proben ab.
- Bestimmen Sie die durchschnittliche Korngröße der Hydroxylapatit-Probe.
- Bestimmen Sie die Rauheit (*root mean square roughness*) verschiedener Körner und tragen Sie diese in Abhängigkeit der Tiefe der jeweiligen Körner auf.
- Bestimmen Sie die Rauheit der echten Zahnprobe.

3.6 Kraft-Distanz-Messungen

Nehmen Sie mehrere Kraft-Distanz-Kurven mit verschiedenen maximalen Auflagekräften auf Saphir und Parafilm (50:50-Mischung aus Paraffin-Wachs und Polyethylen) auf („Ramp“-Schaltfläche des Experiments „FOPRA_FS.wks“). Beschreiben Sie die Unterschiede der Kurven auf beiden Oberflächen qualitativ. Können Sie aus den Kurven die Federkonstante des verwendeten Federbalkens bestimmen?

3.7 Eigene Probe

Überlegen Sie sich, welcher Modus mit welchen Parametern geeignet ist, um Ihre Fragestellung zu beantworten und führen Sie entsprechende Messungen durch.

Literatur

- [1] Bharat Bhushan. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer, 2017.
- [2] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie*, **99**(7):622–631, 1987.
- [3] Finn Brudevold, Luville T Steadman, and Frank A Smith. Inorganic and organic components of tooth structure. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **85**(1):110–132, 1960.
- [4] Hendrik Hähl. Fließverhalten komplexer Flüssigkeiten auf der Nanometer-Skala – Rasterkraftmikroskopische Studien an Blockcopolymeren. *Diplomarbeit, Saarland University*, 2006.
- [5] Jacob N Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2011.
- [6] Yongho Seo and Wonho Jhe. Atomic force microscopy and spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, **71**(1):016101, 2007.