

Ultraschall-Kraftmikroskopie – Prinzip und Anwendungen

Ute Rabe

Fraunhofer-Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren, IZFP, 66123 Saarbrücken, Deutschland,
Email: ute.rabe@izfp.fraunhofer.de

Einleitung

Gezielte Nanostrukturierung macht es möglich, makroskopische Materialeigenschaften wie z.B. Härte, Elastizität oder Bruchfestigkeit an die technischen Erfordernisse anzupassen. Nanostrukturierte Werkstoffe wie nanokristalline Metalle und Keramiken oder Werkstoffe mit eingebetteten Nanodrähten oder Nanopartikeln beginnen daher allmählich, in die Anwendung vorzudringen.

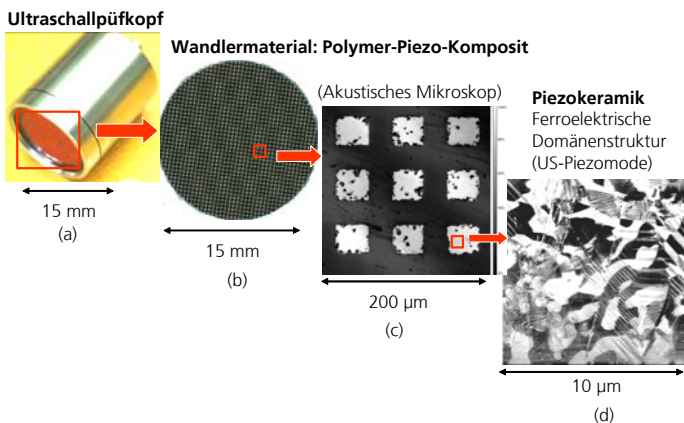


Abbildung 1: Ultraschallprüfkopf (a) als Beispiel für ein makroskopisches Objekt, dessen Funktion von der Nanostruktur des Wandlermaterials abhängt. Das aktive Element (b) ist ein Kompositmaterial aus piezoelektrischen Keramikstäbchen, die in eine passive Polymermatrix eingebettet sind. Im akustischen Mikroskop (c) erzielt man ähnliche räumliche Auflösung wie im optischen Mikroskop. Die Keramikstäbchen sind als helle Rechtecke in der Kunststoffmatrix zu erkennen. Im Rasterkraftmikroskop (d) kann mit dem Piezomode die Struktur der ferroelektrischen Domänen in der Piezokeramik sichtbar gemacht werden.

Andere technische Materialien wie zwei- oder mehrphasige Polymerkombinationen (Blends), piezoelektrische Keramiken (Abb. 1) oder farbige Gläser besaßen schon vor der Erfindung der Nanotechnologie eine natürliche vom Menschen indirekt beeinflusste Nanostruktur, die ihr makroskopisches Verhalten entscheidend bestimmt. Die Volumeneigenschaften von Objekten mit Nanometer-Dimensionen werden stark von ihren Rand- und Umgebungsbedingungen beeinflusst und können mit der Größe der Struktur variieren. Daher sind die makroskopischen Materialkonstanten nicht immer übertragbar, und es werden Verfahren benötigt, um zum Beispiel elastische oder piezoelektrische Materialeigenschaften mit nm-Ortsauflösung zu bestimmen.

Akustische Nahfeldmikroskopie

Elastische Konstanten können prinzipiell mit Ultraschallverfahren gemessen werden. Im klassischen akustischen Rastermikroskop, das in den 1970-er Jahren entwickelt wurde,

wird eine akustische Welle auf die zu untersuchende Oberfläche fokussiert [1]. Ein klassisches akustisches Mikroskop erreicht bei einer Arbeitsfrequenz von 1 GHz aufgrund von Beugungseffekten jedoch nur eine Ortsauflösung von etwa einem Mikrometer [1]. Um die Wellenlänge zu verkleinern und damit die Ortsauflösung zu verbessern, müsste die Ultraschallfrequenz in technisch schwer realisierbare Bereiche erhöht werden. Durch das Nahfeldprinzip (Abb. 2) kann jedoch die Begrenzung durch Beugung umgangen werden. Im Nahfeldmikroskop werden die Wellen durch eine Struktur in die Oberfläche geleitet, die kleiner ist als die Wellenlänge λ . Damit wird die räumliche Auflösung nicht mehr durch die Wellenlänge bestimmt, sondern durch die Reichweite der Wechselwirkung zwischen der Struktur und der Probe. Verschiedene auf diesem Prinzip basierende akustische Nahfeldmikroskope wurden vorgeschlagen [2, 3].

Die Erfindung des Rastertunnelmikroskops und des Rasterkraftmikroskops (engl.: Atomic Force Microscope, AFM) 1986 [4] bedeuteten einen Durchbruch für die Nahfeldmikroskopie. Die Kraftmikroskopie ist ein Rastersondenverfahren, bei dem eine scharfe Spitze mit einem Krümmungsradius von wenigen Nanometern in die Nähe der zu untersuchenden Oberfläche gebracht wird und diese abtastet. Die Sensorspitze sitzt auf dem Ende einer mikromechanischen Blattfeder, deren Verbiegung ein Maß für die physikalischen Kräfte zwischen Spitze und Probe ist.

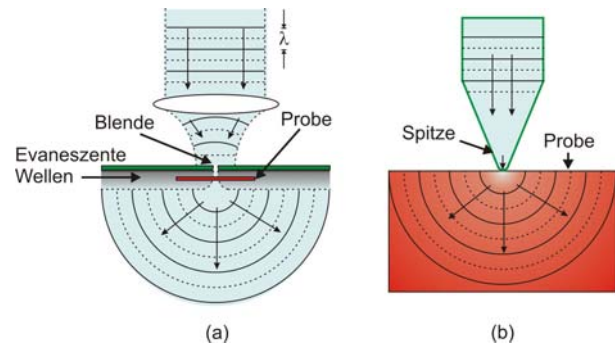


Abbildung 2: Prinzip eines Nahfeldmikroskops, das mit einer Blende arbeitet (a) [5] und mit einer Spitze (b) [2]. Das Blendenprinzip stammt aus der Optik. Die Probe wird durchstrahlt und im Nahfeld unter der Blende gerastert. Im anderen Fall (b) wird die Welle durch die Spitze auf die Probe übertragen oder von ihr empfangen. Durchmesser der Blende bzw. Radius der Spitze sind jeweils kleiner als die Wellenlänge λ .

Verfahren der Ultraschall-Kraftmikroskopie werden seit 1993 sowohl im Fraunhofer-Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren (IZFP) als auch in anderen Arbeitsgruppen entwickelt [6 - 9]. Mittels eines konventionellen Schallwandlers wird Ultraschall in der Sonde oder in der Probe angeregt (Abb. 3). Die Wechselwirkungskräfte zwischen Probe und Spitze übertragen Ultraschall von der schwingen-

den Probenoberfläche auf die Spitze des Kraftmikroskops oder umgekehrt. Die Ortsauflösung ist unabhängig von der Wellenlänge des Ultraschalls durch den Radius der Sensorspitze bestimmt, so dass Auflösungsvermögen bis in den Nanometer-Bereich hinein erreicht werden können.

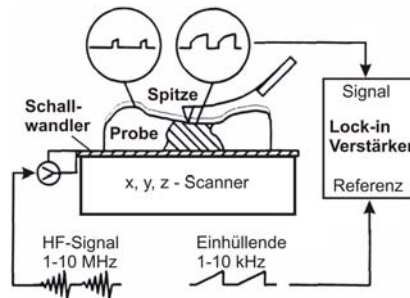


Abbildung 3: Die Gleichrichtereffekte der nichtlinearen Kräfte zwischen Sensorspitze und Probe wird im UFM genutzt [6]. Der piezoelektrische Schallwandler unter der Probe sendet amplitudenmodulierte Longitudinalwellen aus. Der Lock-in-Verstärker misst die Amplitude der Spitze bei der Modulationsfrequenz.

Zwischen der Spitze eines Rasterkraftmikroskops und der Probenoberfläche können sehr verschiedene physikalische Kräfte wirken, wie z.B. elektrostatische, magnetische, elastische Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte, Adhäsions- und Reibungskräfte. Die Summe aller Kräfte kann als Kraftkurve dargestellt werden, die eine nichtlineare Funktion des Abstands ist. Diese Nichtlinearität der Kräfte zwischen Sensorspitze und Probe wird für einige Methoden der Ultraschall-Kraftmikroskopie, z.B. zum Mischen von Frequenzen, genutzt [7]. Eines der ersten Ultraschall-Kraftmikroskope (engl.: Ultrasonic Force Microscopy, UFM) [6] beruht auf einem nichtlinearen Gleichrichtereffekt. Ein Ultraschallwandler unter der Probe erregt Longitudinalwellen, deren Amplitude sägezahnförmig, wie in Abb. 3 angedeutet, moduliert wird. Die Schallwelle erzeugt in der Oberfläche der Probe amplitudenmodulierte Normalschwingungen. Die Sensorspitze des Kraftmikroskops befindet sich in Kontakt mit der Probenoberfläche. Wenn die Ultraschallamplitude einen gewissen Schwellwert überschreitet, hebt sich die Sensorspitze zunehmend von der Oberfläche ab und folgt der Einhüllenden der Hochfrequenzschwingung. Techniken, die die nichtlinearen Kräfte nutzen, erfordern nur eine niedrige Bandbreite des Empfängers. Die Modulationsfrequenz kann im kHz-Bereich gewählt werden, das Messen von Signalen im MHz- oder GHz-Frequenzbereich ist nicht notwendig. Andererseits trägt ein großer Teil der nichtlinearen Kraftkurve, und damit auch die Adhäsion, zum Bildkontrast bei [10], was eine quantitative Auswertung z.B. bezüglich Oberflächenelastizität erschwert. Wie in der Folge dargelegt wird, ist es auch möglich, die höheren Eigenmoden der Federbalken zu nutzen und damit direkt Ultraschall im MHz-Frequenzbereich zur Abbildung zu verwenden [9, 11, 12].

Kontaktresonanzspektroskopie

Sensorspitzen für Rasterkraftmikroskope (Abb. 4) werden heute fotolithografisch als Massenprodukt hergestellt. Typische Dimensionen kommerzieller Blattfedern sind 100 µm

bis 400 µm Länge, 10 bis 50 µm Breite und 0,1 bis 10 µm Dicke. Aus Sicht der Akustik sind die Sensoren des Kraftmikroskops kleine mechanische Kontinua (Platten, Stäbe) mit verschiedenen Eigenmoden wie Biege- und Torsionsmoden. Wegen der geringen Abmessungen der Blattfedern liegen ihre niedrigsten Eigenresonanzfrequenzen häufig bereits im Ultraschall-Frequenzbereich. Die Eigenmoden der Blattfedern werden für die Ultraschall-Kraftmikroskopie [9, 11-13], die Ultraschall-Reibungsmikroskopie [14] und dem Ultraschall-Piezomode [15] genutzt, mit denen die Elastizität, Reibung und die piezoelektrischen Eigenschaften von Oberflächen mit hoher Ortsauflösung abgebildet oder quantitativ gemessen werden können.



Abbildung 4: Optisches (links) und elektronenmikroskopisches Bild (rechts) eines AFM-Federbalkens aus einkristallinem Silizium.

In der am IZFP entwickelten Ultraschall-Kraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Acoustic Microscopy, AFAM) werden Biegemoden des Federbalkens verwendet [11]. Die Differentialgleichung für gedämpfte Biegeschwingungen in einem unendlich langen dünnen Stab lautet:

$$EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \eta_{\text{Air}} \rho A \frac{\partial y}{\partial t} + \rho A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

E ist der Elastizitätsmodul in Längsrichtung des Balkens, ρ die Dichte des Balkenmaterials und I ist das Flächenträgheitsmoment der Querschnittsfläche. Mit y wird die Auslenkung der einzelnen Flächenelemente aus der Ruhelage bezeichnet, x ist die Koordinate längs des Balkens. η_{Air} ist eine Dämpfungskonstante. Der Sensor des Kraftmikroskops kann als einseitig fest eingespannter und an der anderen Seite freier Balken aufgefasst werden. Die Einspannung des Federbalkens wird mathematisch in Form von Randbedingungen ausgedrückt. Durch Lösen der Differentialgleichung mit Randbedingungen ergibt sich ein unendlicher Satz von Eigenresonanzen mit steigender Frequenz. Berührt die Sensorspitze des Kraftmikroskops die Oberfläche einer Probe, so wirken mechanische Kräfte auf das zuvor freie Ende des Federbalkens (Abb. 5). Dies kann als eine Änderung der mechanischen Einspannung des Balkens aufgefasst werden. Folglich führen die Kräfte auf die Sensorspitze zu einer Verschiebung aller Resonanzfrequenzen des Balkens.

Zur Messung elastischer Konstanten werden zunächst die Resonanzfrequenzen des freien Federbalkens bestimmt. Anschließend wird die Sensorspitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht, so dass abstoßende Kräfte herrschen. Um zu gewährleisten, dass elastische Kräfte überwiegen, werden steife Federbalken mit einer Federkonstante k_C von mehreren 10 N/m und hohe Auflagekräfte F_C von einigen 100 nN eingestellt. Die abstoßenden elastischen Kräfte führen zu einer Erhöhung der Resonanzfrequenzen des Federbalkens. Sie können bei kleinen Schwingungsamplituden als lineare Federn und Dämpfungstöpfe dargestellt werden

(Abb. 5). Bei linearer Näherung der Kräfte kann aus der Bewegungsgleichung (1) eine analytische Beziehung zwischen den Kontaktresonanzfrequenzen und der Kontaktsteifigkeit k^* hergeleitet werden [11, 13].

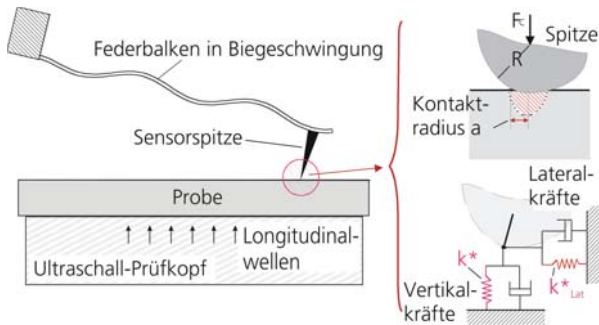


Abbildung 5: Federbalken, der in Kontakt mit einer Probenoberfläche schwingt. Bei kleinen Amplituden und hohen Auflagekräften F_C herrschen elastische Kräfte im Kontakt vor. Diese Kräfte können näherungsweise als lineare Federn (vertikale und laterale Kontaktsteifigkeit k^* und k^*_{Lat}) und Dämpfungstöpfe dargestellt werden.

Die Kontaktsteifigkeit k^* ist die Ableitung der Kraftkurve im Arbeitspunkt. Mit Hilfe eines Modells für die Kräfte zwischen Spitze und Probe, wie zum Beispiel des Hertz'schen Kontaktmodells [16], können die Kontaktsteifigkeit k^* und der Kontaktradius a z.B. für eine isotrope flache Probe und eine isotrope Spitze mit Radius R berechnet werden:

$$k^* = \sqrt[3]{6E^* R F_C} \quad (2)$$

$$a = \sqrt[3]{3F_C R / 4E^*} \quad (3)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (4)$$

Hierbei ist E^* der reduzierte Elastizitätsmodul des Kontaktes, E_t , E_s , ν_t , ν_s sind die E-Modulen und die Poissonzahlen der Spitze und der Probe. Die statische Auflagekraft F_C ist durch die statische Blattfederauslenkung d gegeben ($F_C = k_c d$). Die laterale Kontaktsteifigkeit k^*_{lat} in einem Hertz'schen Kontakt ist ungefähr 0,8 k^* [16, 17]. Aus Gl. (2) und (4) kann eine elastische Konstante der Oberfläche berechnet werden, wenn k^* gemessen wurde. Voraussetzung ist, dass man die elastischen Konstanten der Sensorspitze und ihre Form bzw. ihren Radius kennt. Sind diese Größen nicht bekannt, können sie mit Referenzmessungen an Kalibrationsproben mit bekannten elastischen Konstanten bestimmt werden.

Bei Wärmebehandlung bilden sich bei vielen eisen-, nickel- und chromhaltigen Legierungen Ausscheidungen an Korngrenzen. Der Unterschied zwischen den elastischen Eigenschaften von Ausscheidung und Matrix führt zu mechanischen Spannungen an der Korngrenze. Ausscheidungen beeinflussen daher die Bruchfestigkeit von technischen Werkstoffen wie ferritischen und austenitischen Stählen und Nickel-Basis-Legierungen erheblich. Abbildung 6a zeigt die erste Biege-Kontaktresonanzfrequenz, die mit einem Ultraschall-Kraftmikroskop (Solver, NT-MDT, Zelenograd, Russland) an einer Nickel-Basis-Legierung (Inconel 625)

aufgenommen wurde. Die Proben wurden nach betrieblichem Einsatz aus einem Schwerwasser-Reaktor in Indien entnommen und anschließend bei 1123 K wärmebehandelt, um intermetallische Ausscheidungen aufzulösen. Voruntersuchungen in Indien zeigten, dass die verbleibenden Ausscheidungen an den Korngrenzen reich an Chrom sind. Für die AFM-Untersuchung wurden die Proben geschliffen und poliert, um eine mittlere Oberflächenrauigkeit von < 2 nm zu erzielen. Abbildung 6 zeigt einen Oberflächenbereich, der eine Korngrenze mit Ausscheidungen aufweist. Die Ausscheidungen sind auf beiden Bildern als helle Bereiche sichtbar. Aus den Kontaktresonanzfrequenzen zweier Moden wurde die Kontaktsteifigkeit berechnet (Abb. 6 b).

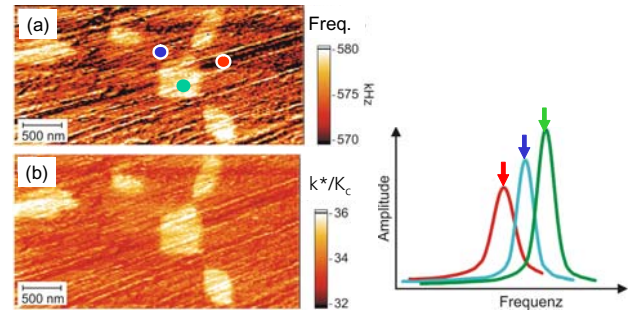


Abbildung 6: Kontaktresonanzfrequenz (a) und normierte Kontaktsteifigkeit k^*/k_c (b) auf der Oberfläche einer Nickel-Basis-Legierung. Die hellen Bereiche mit höherer Kontaktresonanzfrequenz bzw. Kontaktsteifigkeit sind Ausscheidungen an einer Korngrenze. An jedem Punkt des Bildes wurde ein Spektrum aufgenommen, aus dem die Resonanzfrequenz bestimmt wurde, wie schematisch in der rechten Bildhälfte gezeigt. Aus den Kontaktresonanzfrequenzen wurde mit der Theorie der Biegeschwingungen die Kontaktsteifigkeit k^* berechnet.

Der Kontaktradius a beträgt je nach Radius der Sensorspitze einige nm bis ca. 100 nm. Damit ist die Ortsauflösung wesentlich höher als der Durchmesser der Ausscheidungen. Ausscheidungen und Körner sind daher als mechanisch anisotrope Einkristalle im polykristallinen Ensemble zu betrachten. Dies bedeutet, dass die Modelle der Kontaktmechanik auf anisotrope Körper erweitert werden müssen. Anstatt des reduzierten E-Moduls kann bei bestimmten Symmetrien für anisotropes Material ein Indentationsmodul berechnet werden [18, 19]. Es gilt dann anstatt von Gl. 4:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{M_t} + \frac{1}{M_s} \quad (5)$$

wobei M_t und M_s die Indentationsmodulen von Probe und Spitze sind. Im Falle isotroper Körper ist der Indentationsmodul identisch mit dem reduzierten E-Modul. Im Allgemeinen ist für anisotrope Einkristalle die Richtungsabhängigkeit des Indentationsmoduls bzw. des reduzierten E-Moduls geringer als die des E-Moduls selbst. In der Kontaktfläche treten neben den Normalkräften auch Querkontraktionskräfte auf. Daher fließen auch elastische Konstanten senkrecht zur Eindringrichtung in den Indentationsmodul ein. Für die meisten kubischen Einkristalle unterscheiden sich die Indentationsmodulen unabhängig von der Richtung daher nur wenig vom reduzierten E-Modul des isotropen Polykristalls. Aus diesem Grund konnten die makroskopisch messbaren elastischen Konstanten des Matrixmaterials ($E =$

201 GPa, $\nu = 0,308$, $M = E/(1-\nu^2) = 222$ GPa) als Referenz verwendet werden, um eine elastische Konstante der Ausscheidungen ($M = 275$ GPa) zu bestimmen (Abb. 7) [20].

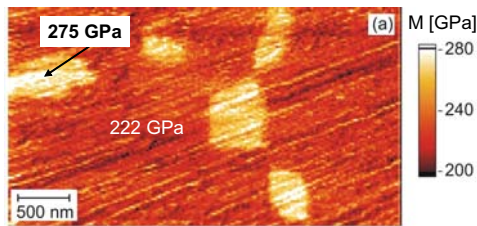


Abbildung 7: Lokaler, aus den Daten in Abb. 6 berechneter Indentationsmodul auf der Inconel-Probe. Die makroskopischen elastischen Konstanten wurden verwendet, um den mittleren Indentationsmodul der Matrix zu kalibrieren [20].

Die AFAM-Methode und verwandte Verfahren der Kontaktresonanzspektroskopie werden inzwischen von Arbeitsgruppen weltweit eingesetzt, z.B. um dünne Filme zu untersuchen [21-23] oder um Strukturen unter der Oberfläche zu beobachten [6, 24]. Aus der Halbwertsbreite der Kontaktresonanzkurven kann die Kontaktdämpfung berechnet werden und ein Verlustmodul der Probe bestimmt werden [25]. Verschiedene Arbeiten entstanden ferner zur Empfindlichkeit und Detektierbarkeit der höheren Moden des Federbalkens [26, 27].

Ultraschall-Piezomode

Piezoelektrische Materialien sind als Aktuatoren oder Sensoren in der Industrie weit verbreitet. Dünne ferroelektrische Filme werden ferner als Datenspeicher für Computer entwickelt. Die Nachfrage nach verbesserten und neuen, auf das jeweilige Einsatzgebiet zugeschnittenen piezoelektrischen Materialien ist sehr groß. Insbesondere wird die Suche nach bleifreien Piezoelektrika durch gesetzliche Vorgaben vorangetrieben.

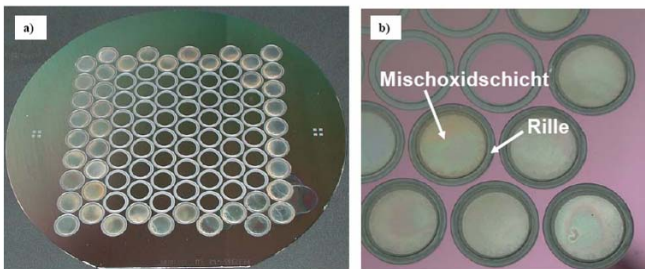


Abbildung 8: Kombinatorische Materialbibliothek: Mit Rillen von 10 mm Durchmesser vorstrukturierter Silizium-Wafer, auf dem mit Hilfe eines Pipettierroboters mit Sol-Gel-Verfahren piezoelektrische Dünnschichten verschiedener Zusammensetzung deponiert wurden [29].

Die Entwicklung neuer Piezokeramiken über den herkömmlichen chemischen Weg mit einer Vielzahl von Einzelexperimenten ist zeitaufwändig, da die Eigenschaften komplexer Materialien von einer Vielzahl von Parametern abhängen, und daher sehr schwer vorauszusagen ist, welche chemische Zusammensetzung die gewünschte Aktivität zeigt. In kombinatorischen Hochdurchsatzverfahren werden umfangreiche Materialbibliotheken in kurzer Zeit hergestellt und mit einer geeigneten Messmethode nach den gewünschten Eigen-

schaften durchsucht. Im zweiten Schritt wird der Proben-durchsatz zugunsten der Messgenauigkeit und realistischer Bedingungen reduziert, um die zuvor als geeignet befundenen Leitstrukturen zu optimieren. Im Rahmen eines Gemeinschaftsprojektes zwischen dem IZFP und der Universität des Saarlandes wurden piezoelektrische Dünnschichten verschiedener Zusammensetzung mittels des Sol-Gel-Verfahrens automatisch hergestellt. Dazu wurden flüssige Komponenten mit einem Syntheseroboter gemischt, mit einem Pipettierroboter auf einem strukturierten, mit Pt/Ir beschichteten Silizium-Wafer (Abb. 8) abgeschieden und anschließend kalziniert [29-31].

Neben einer flexiblen Methode zur Herstellung miniaturisierter Proben unterschiedlicher Zusammensetzung wird als weitere Voraussetzung für das Hochdurchsatzverfahren eine Messmethode benötigt, mit der automatisch und möglichst schnell die Bibliothek auf die gewünschte Eigenschaft hin untersucht werden kann. Um die Proben auf Piezoelektrizität zu testen, kann jede Probe einer Bibliothek mit Elektroden versehen und auf Resonanzen in ihrer Impedanz geprüft werden [32]. Dieses Verfahren versagt jedoch häufig durch elektrischen Kurzschluss, wenn die Filme nicht völlig geschlossen sind oder Risse aufweisen.

Die Piezomode-Kraftmikroskopie (engl.: Piezo Force Microscopy, PFM) ist ein bekanntes Verfahren zur Untersuchung der Piezoelektrizität von Oberflächen mit hoher Ortsauflösung. Die leitfähig beschichtete Sensorspitze eines Rasterkraftmikroskops wird in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht. Zwischen eine Gegenelektrode unter der Probe und die Spitze wird eine Wechselspannung mit Frequenzen im Bereich von 10 bis 20 kHz unterhalb der Kraftmikroskop-Blattfeder-Resonanzen angelegt [33, 34]. Ist die Probe piezoelektrisch, reagiert sie mit lokaler periodischer Auslenkung bei der Anregungsfrequenz. Diese Schwingung wird auf die Blattfeder des Kraftmikroskops übertragen und so gemessen. Der Ultraschall-Piezomode (Abb. 9) ist eine Erweiterung der herkömmlichen Piezomode-Kraftmikroskopie auf den Ultraschallfrequenzbereich, wobei die Kontaktresonanzen der Blattfeder zur Kontrastverstärkung ausgenutzt werden [15].



Abbildung 9: Eine piezoelektrische Keramik kann im AFAM-Modus durchschallt werden. Im Piezomode wird ein elektrisch leitfähiger Federbalken mit leitfähiger Sensorspitze verwendet. Das elektrische Wechselfeld der Spitze regt Auslenkungen im Piezoelektrikum an. Ein Schallwandler unter der Probe ist nicht mehr notwendig. Ist die Kontaktfläche der Sensorspitze mit einer piezoelektrischen Keramik kleiner als die Domänengröße, dann wirken die Domänen im Kontakt wie kleine polarisierte Einkristalle.

Vorteil dynamischer Kraftmikroskopie-Verfahren wie des Ultraschall-Piezomodes ist, dass piezoelektrische Eigenschaften von Materialien detektiert und abgebildet werden können, ohne dass eine Beschichtung der Proben mit Elektroden notwendig ist. Die Spitze des Kraftmikroskops dient als Elektrode. Es genügt daher, die Filme der Bibliothek auf einer leitfähigen Schicht, die als Gegenelektrode dient, zu synthetisieren.

Zur Hochdurchsatzanalyse wurden die Wafer mit den Materialbibliotheken in ein Rasterkraftmikroskop (Dimension 3000, Veeco, Santa Barbara, CA, USA) eingebaut. Die einzelnen Proben wurden automatisch angefahren und es wurden ein Topografie- und ein Ultraschall-Piezomode-Bild eines Oberflächenbereiches aufgenommen (Abb. 10). Bei Materialien ähnlicher Zusammensetzung konnten die Ultraschall-Kraftmikroskopie-Bilder bei derselben voreingestellten Frequenz nahe einer Kontaktresonanz aufgenommen werden. Um vollautomatische Untersuchung auch stark diverser Bibliotheken zu ermöglichen, deren Proben große Unterschiede in den Kontaktresonanzfrequenzen aufweisen, sind noch weitere Arbeiten notwendig. Der Kontrast der Ultraschall-Piezomode-Bilder wurde mit einer Histogrammfunktion ausgewertet. Durch Referenzmessung mit anderen Verfahren zeigte sich, dass Kontrast im Piezomode-Bild mit Piezoaktivität der Proben korreliert. Auf diese Weise wurden aus 433 hoch diversen Mischoxidfilmen eine Reihe bekannter Materialien wiederentdeckt. Zusätzlich wurden zwei neue piezoelektrische Materialien gefunden [29-30].

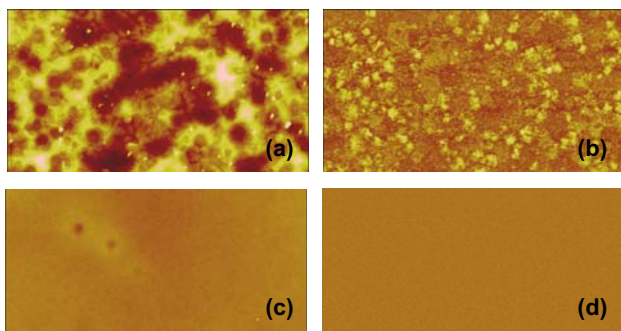


Abbildung 10: Beispiele für Topografie-Bilder (a) und (c) und Ultraschall-Piezomode-Bilder (b) und (d) an zwei verschieden dotierten Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)-Schichten. Die Bildgröße ist $10 \times 5 \mu\text{m}^2$. Die Höhenskala der Topografie-Bilder beträgt 50 nm. Die Strontium-dotierte PZT-Schicht in (a) und (b) ist rau und weist einen Kontrast im Ultraschall-Piezomode auf, der auf Piezoaktivität schließen lässt. Die mit Erbium dotierte Schicht in (c) und (d) ist erheblich glatter, zeigt keinen Kontrast im Piezomode und ist daher mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht piezoelektrisch.

Schlussbemerkung

Die ersten Experimente zur Ultraschall-Kraftmikroskopie wurden zu einer Zeit durchgeführt, als kommerzielle Kraftmikroskope quasistatisch bei Frequenzen bis zu einigen 100 kHz arbeiteten. Im Laufe der Jahre wurden immer mehr dynamische Betriebsarten kommerziell verfügbar, und die Frequenzbandbreite kommerzieller Kraftmikroskope wuchs, nicht zuletzt auf Anregung durch die Kontaktresonanzspektroskopie, so dass sich inzwischen die von der Ultraschall-

Kraftmikroskopie genutzten Frequenzbereiche mit denen anderer Methoden überlappen [35, 36].

Dynamische Kraftmikroskopie-Techniken sind inzwischen als Oberflächen-Analyseverfahren unverzichtbar geworden. Die lineare Kontaktresonanzspektroskopie bietet den Vorteil, dass Frequenzen gemessen werden und keine Amplituden, die in der Kraftmikroskopie häufig schwer zu kalibrieren sind. Durch die Verwendung von Kontaktresonanzen in Kombination mit Lock-in-Techniken kann der Signal-Rausch-Abstand in der Kraftmikroskopie verbessert werden. Ein Beispiel ist der Ultraschall-Piezo-Mode, aber die Anwendung der Kontaktresonanzen auf andere Betriebsarten, bei denen sich die Sensorspitze im Kontakt mit der Oberfläche befindet, ist denkbar.

Danksagung

Der Aufenthalt von A. Kumar am IZFP wurde durch ein Humboldt-Stipendium finanziert. Die Arbeiten zur Kombinatorik wurden von der DFG im Rahmen des SFB 277, Teilprojekt BN15 gefördert.

Literatur

- [1] Briggs, A.: Acoustic Microscopy. Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [2] Zieniuk, J.K. and Latuszek, A.: Non-conventional pin scanning ultrasonic microscopy, in Proc. 17th Symp. Acoust. Imag., Eds. H. Shimizu, N. Chubachi, and J. Kushibiki, Plenum Press, New York, 1989, pp. 219-224.
- [3] Quate, C.F., Khuri-Yakub, B.T., Akamine, S., Hadimioglu, B.B.: Near field acoustic ultrasonic microscope system and method, US Patent 5,319,977 (1994)
- [4] Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, Ch.: Atomic Force Microscope. Appl. Phys. Lett. 65 (1996) 930-933.
- [5] Wickramasinghe, H.K.: Scanning probe microscopy: Current state and future trends. J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 363-368.
- [6] Yamanaka, K., Ogisio, H., Kolosov, O.: Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging. Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 178-180.
- [7] Rohrbeck, W. and Chilla, E.: Detection of Surface Acoustic Waves. Phys. stat. sol. (a) 131 (1992) 69-71.
- [8] Cretin, B. and Sthal, F.: Scanning Microdeformation Microscopy. Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 829-831.
- [9] Rabe, U. and Arnold, W.: Acoustic Microscopy by Atomic Force Microscopy. Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1493-1495.
- [10] Dinelli, F., Castell, M.R., Ritchie, D.A., Mason, N.J., Briggs, G.A.D., Kolosov, O.V.: Mapping surface elastic properties of stiff and compliant materials on the nanoscale using ultrasonic force microscopy. Phil. Mag. A 80 (2000) 2299-2323.
- [11] Rabe, U., Janser, K., Arnold, W.: Vibrations of Free and Surface-Coupled Atomic-Force Microscope Cantilevers:

- Theory and Experiment. Rev. Sci. Instr. 67 (1996) 3281-3293.
- [12] Yamanaka, K. and Nakano, S.: Ultrasonic Atomic Force Microscope with Overtone Excitation of Cantilever. Jap. J. Appl. Phys. 35 (1996) 3787-3792.
- [13] Rabe, U.: Atomic Force Acoustic Microscopy. in: Applied Scanning Probe Methods, Vol. II, Eds. Bhushan, B. and Fuchs, H.: Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 37-90.
- [14] Scherer, V., Reinstädler, M., Arnold, W.: Atomic Force Microscopy with Lateral Modulation. In: Applied Scanning Probe Methods. Eds.: Bhushan, B., Fuchs, H., Hosaka, S., Springer, Berlin, 2004, pp. 75-115.
- [15] Rabe U., Kopycinska, M., Hirsekorn, S., Muñoz-Saldaña, J., Schneider, G., Arnold, W.: High-resolution characterisation of piezoelectric ceramics by ultrasonic scanning force microscopy techniques. J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) 2621-2635.
- [16] Johnson, K.L.: Contact mechanics. Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [17] Mazeran, P.-E. and Loubet, J.-L.: Force modulation with a scanning force microscope: an analysis. Tribol. Lett. 3 (1997) 125-132.
- [18] Vlassak, J.J. and Nix, W.D.: Indentation modulus of elastically anisotropic half spaces. Phil. Mag. A67 (1993) 1045-1056.
- [19] Rabe, U., Amelio, S., Kopycinska, M., Hirsekorn, S., Kempf, M., Göken, M., Arnold, W.: Imaging and measurement of local mechanical material properties by atomic force acoustic microscopy. Surf. Interface. Anal. 33 (2002) 65-70.
- [20] Kumar, A., Rabe, U., Hirsekorn, S., Arnold, W.: Elasticity mapping of precipitates in polycrystalline materials using atomic force acoustic microscopy. Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 183106.
- [21] Crozier, K.B., Yaralioglu, G.G., Degertekin, F.L. Adams, F.D., Minne, S.C., Quate, C.F.: Thin film characterization by atomic force microscopy at ultrasonic frequencies. Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 1950-1952.
- [22] Kopycinska-Müller, M., Geiss, R.H., Müller, J., Hurley, D.C.: Elastic-property measurements of ultrathin films using atomic force acoustic microscopy, Nanotechnology 16 (2005) 703-709.
- [23] Passeri, D., Bettucci, A., Germano, M., Rossi, M., Alippi, A., Sessa, V., Fiori, A., Tamburri, E., Terranova, M. L.: Local indentation modulus characterization of diamondlike carbon films by atomic force acoustic microscopy two contact resonance frequencies imaging technique. Appl. Phys. Lett. 88 (2005) 121910.
- [24] Tsuji, T. and Yamanaka, K.: Observation by ultrasonic atomic force microscopy of reversible displacement of subsurface dislocations in highly oriented pyrolytic graphite. Nanotechnology 12 (2001) 301-307.
- [25] Yamanaka, K., Maruyama, Y., Tsuji, T., Nakamoto, K.: Resonance frequency and Q factor mapping by ultrasonic atomic force microscopy. Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1691.
- [26] Turner, J.A. and Wiehn, J.S.: Sensitivity of flexural and torsional vibration modes of atomic force microscope cantilevers to surface stiffness variations. Nanotechnology 21 (2001) 322-330.
- [27] Schäffer, T.E. and Fuchs, H.: Optimized detection of normal vibration modes of atomic force microscope cantilevers with the optical beam deflection method. J. Appl. Phys. 97 (2005) 083524.
- [29] Rende, D: Hochdurchsatzverfahren für Piezomaterialien mittels der Ultraschall-Kraftmikroskopie. Dissertation, Universität des Saarlandes, 2008.
- [30] Rende, D., Schwarz, K., Rabe, U., Maier, W.F., Arnold, W.: Combinatorial synthesis of thin mixed oxide films and automated study of their piezoelectric properties. Progress in Solid State Chemistry 35 (2007) 361-366.
- [31] Rende, D., Schwarz, K., Rabe, U., Maier, W.F., Arnold, W.: Combinatorial Fabrication of Thin Film-Libraries and Evaluation of their Piezoelectricity by Ultrasonic Piezo-Mode Imaging. Z. Phys. Chem. 222 (2008) 587-600.
- [32] Schroeter, C., Wessler, B., Schoenecker, A., Keitel, U., Eng, L.M.: High throughput screening of ferroelectric thin film libraries. J. Appl. Phys. 100 (2006) 114114.
- [33] GÜthner, P. and Dransfeld, K.: Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. Appl. Phys. Lett., 61 (1992) 1137-1139.
- [34] Muñoz-Saldaña, J., Schneider, G.A., Eng, L.M.: Stress induced movement of ferroelastic domain walls in BaTiO₃ single crystals evaluated by scanning force microscopy. Surf. Sci. Lett. 480 (2001) L402-L410.
- [35] Stark, R.W.: Spectroscopy of higher harmonics in dynamic atomic force microscopy. Nanotechnology 15 (2004) 347-351.
- [36] Sahin, O., Magonov, S., Chanmin Su, Quate, C.F., Solgaard, O.: An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces. Nature Nanotechnology 2 (2007) 507-514.