

Aufbau eines Rasterkraftmikroskops für makroskopische Bereiche
und dessen Anwendung bei der
Untersuchung zur Beweglichkeit dünner adsorbierter Polymerschichten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Richard Hofmann

aus

München

Regensburg 2004

Promotionsgesuch eingereicht am: 28.10.2004

Tag der mündlichen Prüfung: 20.01.2005

Diese Doktorarbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. D. Göritz

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. V. Braun

Erstgutachter: Prof. Dr. D. Göritz

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Maier

Weiterer Prüfer: Prof. Dr. C. Back

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
------------------	---

Teil I: Aufbau des Rasterkraftmikroskops6

1. Arbeitsweise eines AFM	6
1.1. Prinzipielle Funktionsweise	6
1.2. Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche	7
1.3. Wichtige Scanmodi eines AFM	8
1.4. Motivation für die Entwicklung eines neuen AFM	12
2. Konzept des neuentwickelten Rasterkraftmikroskops	14
2.1 Anforderungen und grundlegende Idee	14
2.2. Konstruktives Konzept.....	15
2.3. Komponenten der Mikropositioniereinheit in X-Y-Richtung.....	16
2.4. Komponenten der Scaneinheit	16
3. Realisierung des Aufbaus.....	17
3.1. Aufbau der Brückenkonstruktion.....	17
3.2. Aufbau des Mikropositioniertisches in X-Y-Richtung	22
3.3. Eigenschaften des Nanopositioniertisches	28
3.4. Aufbau der Mikropositioniereinheit in Z-Richtung	30
3.5. Aufbau des Scankopfes.....	32
3.6. Elektronik und Regelung	37
3.7. Fertiger Aufbau.....	39
4. Software	41
4.1. Die Programmiersprache	41
4.2. Hauptbestandteile des Programms	41

5. Ergebnisse und Beispiel-Messungen	47
5.1. Messung auf bekannten Oberflächen.....	47
5.2. Zusammensetzen von Aufnahmen nebeneinander liegender Areale	49
5.3. Erreichte Genauigkeit bei der Wiederauffindbarkeit eines Ortes	50
5.4. Beispiel für eine Kraft-Abstands-Kurve	53
5.5 Beispiel für den Sollkraftmodulationsmodus.....	55

Teil II. Zur Kettenbeweglichkeit dünner adsorbierter Polymerschichten 58

6. Motivation	58
6.1. Der Glaszustand	58
6.2. Der Glaszustand dünner Schichten	60
6.3. Vorgegangene Arbeiten	62
6.4. Eigene experimentelle Herangehensweise.....	66
7. Die Physik der Kraft-Abstands-Kurve.....	67
7.1. Idealisierte Kraft-Abstands-Kurven.....	67
7.2. Einfluss von plastischer Deformation und Adsorbatschicht.....	68
7.3. Kraft-Abstandskurve eines Zweischichtensystems.....	70
8. Experimente	73
8.1. Präparation	74
8.2 Messungen auf leerem HOPG	74
8.3. Messungen an Polyisopren	77
8.4. Messungen an Polystyrol	83
8.5. Ergebnisse und Diskussion	86
9. Zusammenfassung.....	93
Literaturverzeichnis.....	95

Einleitung

Mit der Entwicklung des Scanning Tunneling Microscope (STM) durch G. Binnig, H. Rohrer et. al. im Jahr 1982 [1] stand der Wissenschaft eine neue Methode der Mikroskopie zur Verfügung. Mit ihr war es möglich Untersuchungen auf leitenden Oberflächen mit zuvor nicht erreichter Auflösung durchzuführen.

Im selben Jahr, in dem für diese Leistung der Nobelpreis verliehen wurde (1986), veröffentlichten G. Binnig et. al. bereits ein Mikroskop, welches nicht auf eine leitende Probe angewiesen war, das Atomic Force Microscope (AFM) [2].

In den nachfolgenden Jahren traten diese Methoden und Nachfolger mit verschiedenen Abwandlungen, die unter dem Begriff Rastersonden-Mikroskope zusammengefasst werden, einen Vormarsch in Labors der verschiedensten Arbeitsgebiete an. Sie finden heute nicht nur Anwendung in der Physik und Chemie, sondern werden beispielsweise auch zur Analyse biologischer Systeme, in der Materialforschung und neuerdings auch zur Datenspeicherung eingesetzt.

Eine Schwäche der kommerziellen AFMs stellt ihr beschränkter Scanbereich von typischerweise maximal $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}^3$ dar. Übersichtsaufnahmen größerer Objekte lassen sich daher nicht erstellen. Ebenso ist es schwierig eine bestimmte Probenstelle wieder zu finden, nachdem diese aus dem Scanbereich entfernt wurde.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird ein AFM entwickelt, das mit zusätzlichen Funktionen ausgestattet ist, welche die genannten Einschränkungen überwinden können.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Messungen an dünnen adsorbierten Polymerschichten vorgestellt. Ziel ist hier die Beurteilung des Bewegungszustandes polymerer Ketten in unmittelbarer Umgebung der Trägeroberfläche.

Teil I: Aufbau des Rasterkraftmikroskops

1. Arbeitsweise eines AFM

1.1. Prinzipielle Funktionsweise

Das Rasterkraftmikroskop oder auch AFM (Atomic Force Microscope) gehört zur Klasse der Rastersondenmikroskope. Bei allen Mikroskopen dieser Art wird das zu untersuchende Objekt mit einer möglichst kleinen Sonde zeilenweise abgescannt. Beim AFM besteht diese Sonde aus einer Nadelspitze. Die Interaktion zwischen Sonde und Oberfläche wird zunächst aufgezeichnet, so dass jedem gescannten Ort der Oberfläche ein Messwert zugeordnet werden kann. Zur Auswertung der Daten muss man diese mit Hilfe eines Computers geeignet darstellen. Handelt es sich beispielsweise um Höheninformationen bietet sich eine dreidimensionale topographische Darstellung an. Jedoch sind mit einem AFM nicht nur Höheninformationen, sondern z.B. auch Rauigkeit und Adhäsion messbar. Spezielle Sonden, die z.B. magnetisch mit der Oberfläche wechselwirken, erlauben eine Messung der lokalen Magnetisierung, mit anderen Sonden können Kapazitätsverteilungen sichtbar gemacht werden, etc.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Beobachtung mechanischer Größen von Oberflächen. Dementsprechend kommen AFM-Sonden, auch Cantilever genannt, zum Einsatz, die man sich schlicht als Nadelspitze an der Unterseite eines Metallplättchens vorstellen darf. Abb.1 zeigt REM-Aufnahmen eines Cantilevers. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Cantilevern hat das Metallplättchen als Träger der nur einige Mikrometer großen Spitze, eine Länge von 50 μm oder 100 μm und ist nur ca. 1 μm dick. Geometrie und Breite des Plättchens bestimmen seine Federhärte hinsichtlich Durchbiegung und Torsion. Weiterhin unterscheiden sich Cantilever noch hinsichtlich ihres Spitzenradius, der bei den verwendeten Modellen entweder 30 nm oder 10 nm beträgt.

Für eine Aufnahme der Daten mit dem Computer muss die Wechselwirkung Spitze-Probe zunächst noch in eine elektronisch erfassbare Größe umgewandelt werden. Dies geschieht üblicherweise mit Hilfe eines Laserstrahls, der an der Cantileveroberseite gespiegelt wird und anschließend auf eine segmentierte Photodiode fällt. Verbiegt sich der Cantilever durch Krafteinwirkung, wandert der reflektierte Lichtpunkt und ändert so die Photoströme. Besteht die Photodiode aus vier Segmenten, ist eine Unterscheidung von Verbiegung und Torsion der Nadel möglich.

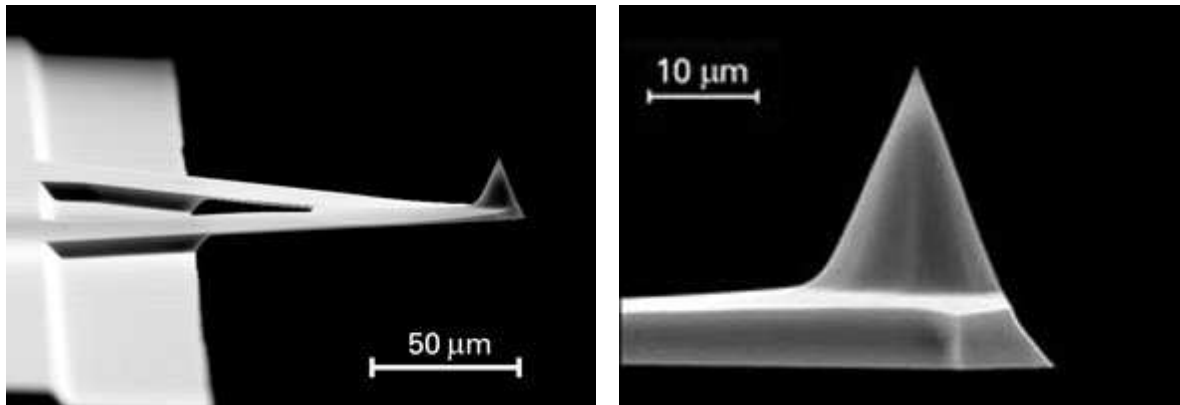


Abb.1: REM-Aufnahmen eines Cantilevers. Links ist ein dreieckig aufgebauter Cantilever zu sehen. Das rechte Bild zeigt eine Vergrößerung der Spitze [3].

1.2. Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche

Obgleich die Spitze einfach aufgebaut ist, gestalten sich die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Oberfläche sehr kompliziert. Gründe dafür sind [4] z.B.:

- Die Anzahl der Atome, die eine Messung beeinflussen, hängt von der Art der Wechselwirkung ab. Oft trägt nur ein kleiner Teil der Spitze zum Effekt bei.
- Manche Kräfte bilden ein Vielkörper-, kein Zweikörperproblem.
- Reibung, die bei einer dynamischen Messung auftritt, darf nicht prinzipiell vernachlässigt werden; statische Überlegungen sind daher eine Näherung.
- Die Umgebung wie Vakuum, Luft oder Flüssigkeit hat einen Einfluss.
- Die endliche Härte von Spitze und Oberfläche fordert eine Berücksichtigung plastischer und elastischer Deformationen bzw. von Relaxationsprozessen.

Eine umfassende Theorie für alle Einflussfaktoren liegt nicht vor und würde, genau wie eine erschöpfende Diskussion aller Phänomene, den Rahmen der Arbeit sprengen. Daher erfolgt hier nur ein Überblick über die verschiedenen Wechselwirkungskräfte.

Die Unterteilung erfolgt zunächst anhand ihres Wirkungsabstandes: Als langreichweitig werden bei der AFM Kräfte bezeichnet, die auf Entfernungen von 1 nm bis zu mehreren 100 nm wirken. Dazu zählen van der Waals-, elektrostatische und Kapillarkräfte [5].

Die van der Waals-Wechselwirkung ist eine dipolinduzierte Wechselwirkung und tritt zwischen allen Atomen und Molekülen auf, unabhängig davon, ob diese ein Dipolmoment besitzen oder nicht und ist immer attraktiv.

Elektromagnetische Wechselwirkungskräfte können entsprechend der Ladungsvorzeichen sowohl attraktiv, als auch repulsiv sein. Besonders bei nichtleitenden Proben wie Polymeren können statische Aufladungen zu einem Störfaktor werden, der eine Messung unmöglich macht.

Kapillarkräfte entstehen durch einen Wasserfilm, der sich bei Laboratmosphäre auf nahezu jeder Probe befindet [6]. Es kann sich so ein Flüssigkeitsmeniskus ausbilden, der für Adhäsionskräfte, also eine weitere attraktive Komponente sorgt.

Erst Kräfte mit einer Reichweite unterhalb eines Nanometers bezeichnet man bei der AFM als kurzreichweitig. Typischerweise setzen sie bei Abständen $< 0,4$ nm stark repulsiv ein. Beteiligt ist dabei, im Gegensatz zu langreichweitigen Kräften, nur noch eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Spitzenatomen [4].

Somit ist der oben angegebene Spitzenradius von 10 nm auch nicht der einzige Parameter der die höchste mögliche Auflösung eines AFM bestimmt, welche eine der größten Stärken dieses Mikroskops darstellt. Kleine Minispitzen, die aus der als Halbkugel angenommenen Hauptspitze herausragen, machen – bei guter Funktionsweise des Gesamtsystems – Auflösungen im Subnanometerbereich möglich. Unter optimalen Umständen, bei denen natürlich auch der Antrieb für die Scanbewegung, die Elektronik, externe Störungen, Probenoberfläche etc. eine Rolle spielt, können sogar atomare Strukturen, wie ein Kristallgitter, sichtbar gemacht werden.

1.3. Wichtige Scanmodi eines AFM

Jedes AFM stellt unterschiedliche Möglichkeiten zur Messdatenerfassung zur Verfügung, welche spezifische Vor- und Nachteile besitzen. Hier seien nur die wichtigsten Methoden, und jene, die für die weitere Arbeit von Bedeutung sind, kurz erläutert.

1.3.1 Constant height mode

Die anschaulich einfachste Möglichkeit, beim Abrastern der Oberfläche Informationen zu gewinnen, ist es, die Höhe konstant zu lassen und das Wandern des Laserreflexes bei der Verbiegung des Cantilevers aufzuzeichnen, wie in Abb.2a dargestellt:

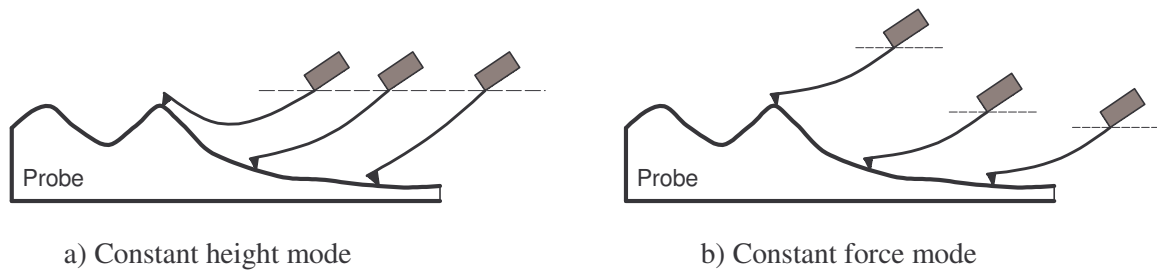


Abb.2: Man beachte die gleich bleibende Höhe des Cantileverträgers links (a) bzw. die gleich bleibende Durchbiegung des Cantilevers auf der rechten Seite. Durchbiegung und Proportionen sind in dieser Darstellung bewusst überzeichnet.

Diese Methode liefert zwar ein Signal, welches mit der Topographie eindeutig zusammenhängt, jedoch ist dieser Zusammenhang nur sehr begrenzt linear und schwer zu eichen. Weiterhin ist der erfassbare Höhenbereich durch die Nadelgeometrie stark beschränkt. Diese Methode ist daher nur für extrem ebene und glatte Oberfläche geeignet, insbesondere wenn keine exakten Höhenangaben nötig sind, sondern nur Strukturen wie ein Atomgitter, sichtbar gemacht werden sollen.

1.3.2 Constant force mode

Diese Betriebsart ist wesentlich gebräuchlicher, auch wenn sie einen höheren Apparativen Aufwand erfordert: Das Diodenausgangs-Signal, welches durch die Verbiegung des Cantilevers entsteht, wird an einen Proportional-Integral-Regler weitergegeben und dort mit einem Sollwert verglichen. Da jeder Nadelverbiegung eine Kraft zugeordnet werden kann, bezeichnet man diesen Wert als Sollkraft. Durch die Verbindung des Reglerausgangs mit dem Controller des Scantisches in Z-Richtung wird die Regelschleife nun geschlossen. Bei dieser Schaltung bleibt die Auflagekraft also konstant, Höhenbereich und Linearität hängen nun von den Eigenschaften des Scantisches ab. Die konstante Nadelverbiegung ist in der vergleichenden Abb.2b zu sehen. Die zugehörige Schaltung zeigt die Zeichnung in Abb.3.

1.3.3 Aufnahme der Lateralkraft

In beiden oben beschriebenen Modi ist eine Aufzeichnung der Lateralkraft möglich, also der Kraft, welche bei der Seitwärtsbewegung während des Scans die Nadel tordiert, wie in Abb.4 illustriert. Die Aufzeichnung der Lateralkraft im constant height mode ist jedoch problematisch, da die Auflagekraft ja ständig wechselt; ein erheblicher Einfluss des topographischen Signals ist daher nicht zu verhindern.

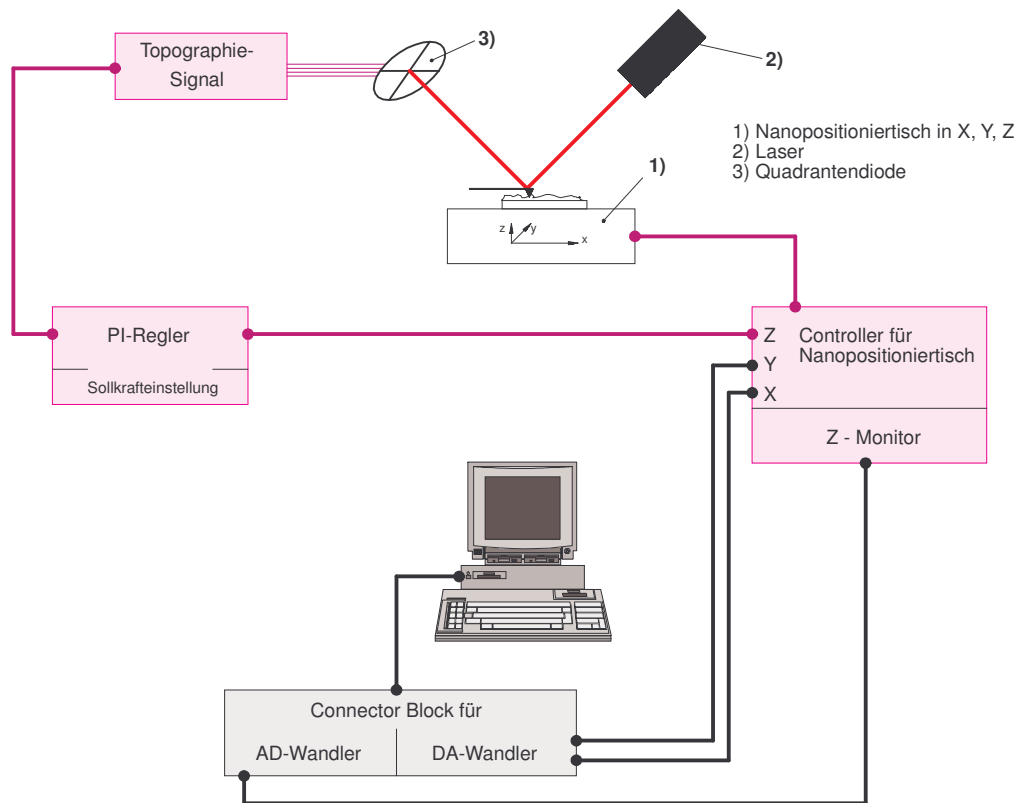


Abb.3: Aufbau mit Regelkreis im constant force mode. Der Regelkreis selbst ist rot gefärbt. In dieser Darstellung wird die Probe in allen drei Achsrichtungen bewegt, während die Nadel ruht.

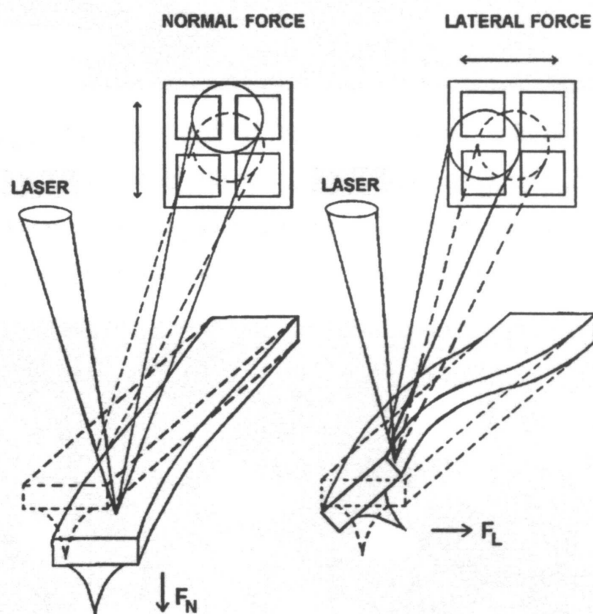


Abb.4: Durch Verbiegung und Torsion des Cantilevers lassen sich gleichzeitig Normalkraft und Lateralkraft bestimmen [7].

Im constant force mode hingegen gibt die Lateralkraft Aufschluss über die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Nadel beim Gleiten über die Probe. Sehr anschaulich gesprochen lassen sich so glatte von rauen, bzw. rutschige von klebrigen Oberflächen unterscheiden. Beispielsweise tendieren polymere Oberflächen oberhalb des Glaspunktes zu hohen Lateralkräften.

1.3.4 Sollkraftmodulation

Eine weitere wichtige Methode zur Oberflächencharakterisierung ist die Sollkraftmodulation. Hier werden an jedem Ort zwei Messwerte bei verschiedener Sollkraft aufgenommen. Hat die Nadel die Möglichkeit in die Oberfläche einzudringen, ergeben sich daraus zwei verschiedene topographische Signale. Aus der Differenz der Signale lässt sich die Eindringtiefe der Nadel berechnen. Sie ist ein Maß für die Elastizität der Oberfläche. Die Abb.5 illustriert nochmals die Entstehung des Signals [8].

Wie bei der Aufzeichnung der Lateralkraft handelt es sich auch hier um eine Möglichkeit, mehrere Daten gleichzeitig zu erfassen: Aus den Messwerten der geringeren Kraft ergibt sich nach wie vor ein topographisches Bild.

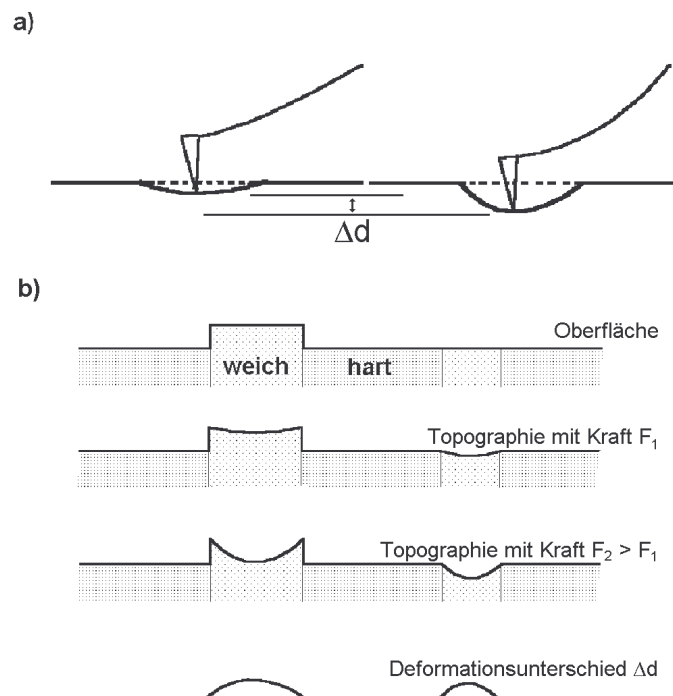


Abb.5: Prinzip der Sollkraftmodulation: a) Unterschiedliches topographisches Signal bei unterschiedlicher Auflagekraft. b) Durch die Subtraktion der topographischen Signale bei verschiedener Kraft ergibt sich die Oberflächenelastizität [8].

1.3.5 Kraft-Abstands-Kurven

Durch die Aufnahme einer Kraft-Abstands-Kurve lässt sich noch mehr Information über einen einzelnen Punkt der Oberfläche gewinnen. Es wird hierbei die Verbiegung der Nadel, also die Normalkraft, in Abhängigkeit des Abstandes zwischen Nadel und Probe gemessen. Eine vollständige Kurve umfasst Annähern und Entfernen von der Oberfläche und stellt daher eine Fülle von Information zur Verfügung, z.B. über Adsorptionskräfte und plastische Verformbarkeit. Da diese Methode im zweiten Teil dieser Arbeit eine wesentliche Rolle spielt, ist ihr dort ein gesondertes Kapitel gewidmet.

1.4. Motivation für die Entwicklung eines neuen AFM

Schwachpunkte der Rasterkraftmikroskopie und Zielsetzungen bei der Neuentwicklung

Um in sehr kleine Dimensionen vordringen zu können, werden für die Scanbewegung piezoelektrische Elemente zur Bewegung der Probe eingesetzt, mit denen eine kontrollierte Bewegung auch im Subnanometerbereich realisierbar ist. Der Vorteil der hohen Auflösung wird damit aber durch einige Nachteile erkaufte:

- a) Piezoelektrische Materialien zeigen in ihrer spannungsabhängigen Längenänderung Hystereseverhalten und Drift.
- b) Der geringe Hub eines Piezos begrenzt den Scanbereich eines kommerziellen AFMs typischerweise auf maximal $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}^3$

Das begrenzte Scanfeld legt ein oberes Limit für die Größe eines zu untersuchenden mikroskopischen Objektes fest. Ist das Objekt größer als das Scanfeld lassen sich also nur noch Ausschnitte darstellen. Ziel ist es, diese Einschränkung aufzuheben und eine Möglichkeit zu finden, Übersichtsaufnahmen herzustellen, die einen besseren Überblick über große Strukturen ermöglichen.

Die geringe Größe des Scanfeldes macht es weiterhin sehr schwierig, einen bestimmten Ort einer Probe wieder zu finden, nachdem diese bewegt wurde. Um beispielsweise einen Vergleich der Oberfläche vor und nach einer Modifikation vorzunehmen, kann eine Beobachtung desselben Ortes aber von großem Vorteil sein. Vergleicht man Aufnahmen zweier unterschiedlicher Stellen vor und nach einer Modifikation, so können lokale Unterschiede der Probe eine Quelle für Fehlinterpretationen sein. Ziel ist es eine Vorrichtung zu konstruieren, die einen Probenort mit möglichst hoher Genauigkeit wiederholt zur Messung anfahren kann, dergestalt, dass zwischen den Messungen die Probe gut für Modifikationen zugänglich ist.

Die meisten kommerziellen AFMs sind weiterhin für die Untersuchung kleiner Präparate, höchstens von der Größe einiger cm^2 , konzipiert worden. Dies ist eine Konsequenz der kompakten Bauweise, wie sie für extrem hohe Auflösungen vorteilhaft ist. Jedoch lassen bei-

spielsweise die großen Fortschritte in der Halbleitertechnologie das Interesse an der Untersuchung großer Objekte, wie Silicium-Wafern, steigen. Ziel ist eine Konstruktion, die auch die Untersuchung von Objekten dieser Größenordnung zulässt.

2. Konzept des neuentwickelten Rasterkraftmikroskops

2.1 Anforderungen und grundlegende Idee

Ziel der Konstruktion ist ein AFM, welches zum Einen die positiven Eigenschaften eines handelsüblichen Gerätes aufweist und zugleich die oben genannten Schwächen überwinden oder umgehen kann. Das AFM sollte also einen Scanbereich in der Größenordnung einiger $10\ \mu\text{m}$ in allen drei Raumrichtungen besitzen und eine möglichst hohe Auflösung der Aufnahmen erlauben. Gleichzeitig ist erwünscht, dass die Messergebnisse weder von Hysterese noch von Drift der Motivatoren negativ beeinflusst werden.

Das begrenzte Scanfeld bleibt zwar technisch gesehen bestehen, jedoch sollen seine Nachteile folgendermaßen umgangen werden: Durch den zusätzlichen Einbau eines Mikropositioniertisches, mit dem man die Probe in X- und Y- Richtung im Bereich einiger cm bewegen kann, werden mehrere Probleme gelöst:

- Bei ausreichender Genauigkeit des Mikropositioniertisches kann ein Übersichtsbild aus mehreren einzelnen Aufnahmen zusammengesetzt werden. Dadurch existiert keine wirkliche Beschränkung auf eine maximale Größe des untersuchten mikroskopischen Objekts mehr. Diese präzise Nadelpositionierung innerhalb der Probe ist auch bei kleinen Objekten von Nutzen, falls das Objekt am Rand des Scanbereichs liegt und nicht vollständig beobachtet werden kann.
- Eine weitere Stärke eines präzisen Mikropositioniertisches ist die Möglichkeit, einen Ort innerhalb seines Einzugsbereichs mit hoher Reproduzierbarkeit zweimal anfahren zu können. So kann eine Veränderung der Oberfläche durch eine Modifikation zwischen zwei Scanvorgängen beobachtet werden.

Die Konstruktion soll so dimensioniert werden, dass sich auch große Probenkörper untersuchen lassen. In der Praxis ist als Alternative zum Einlegen einer großen Probe auch das Einlegen einer Serie kleiner Proben von Vorteil, da man so ohne weitere Störung des Systems von einem Präparat zum anderen wechseln kann.

Weiterhin ist eine automatische Annäherung des Cantilevers wie bei kommerziellen AFMs sehr wünschenswert, da ein manuelles Annähern zeitraubend und schädlich für den Cantilever ist. Sehr vorteilhaft ist auch die Möglichkeit eines zügigen Wechsels von Nadel und Probe. Geeignete Halterungen müssen daher mitentwickelt werden.

2.2. Konstruktives Konzept

Die Grundidee des Aufbaus ist eine Aufteilung des Antriebs in zwei Einheiten. In Abb.6 ist dies schematisch dargestellt. Für Bewegungen in X-Y-Richtung mit einem Spielraum von ca. 10 cm in jeder Richtung und unter 1 μm Genauigkeit wird ein Mikropositioniertisch benötigt (in der Abbildung stark vereinfacht als grauer Quader auf der Grundplatte eingezeichnet). Dieser trägt einen Nanopositioniertisch als Scaneinheit (grün), auf welchem die Probe platziert wird (rot). Die Scaneinheit führt Bewegungen in allen drei Raumrichtungen aus. Der Cantilever, im Bild violett eingefärbt, steht beim Scanvorgang daher still. Er ist Teil des Scankopfes, der von oben, also in Z-Richtung, von einer weiteren Mikroverstelleinheit herangeführt wird. Auch diese Mikroverstelleinheit ist in der Abbildung wieder grau eingefärbt, gehalten wird sie von einer Brückenkonstruktion. Als Basis der Anordnung dient eine Grundplatte aus Hartgestein.

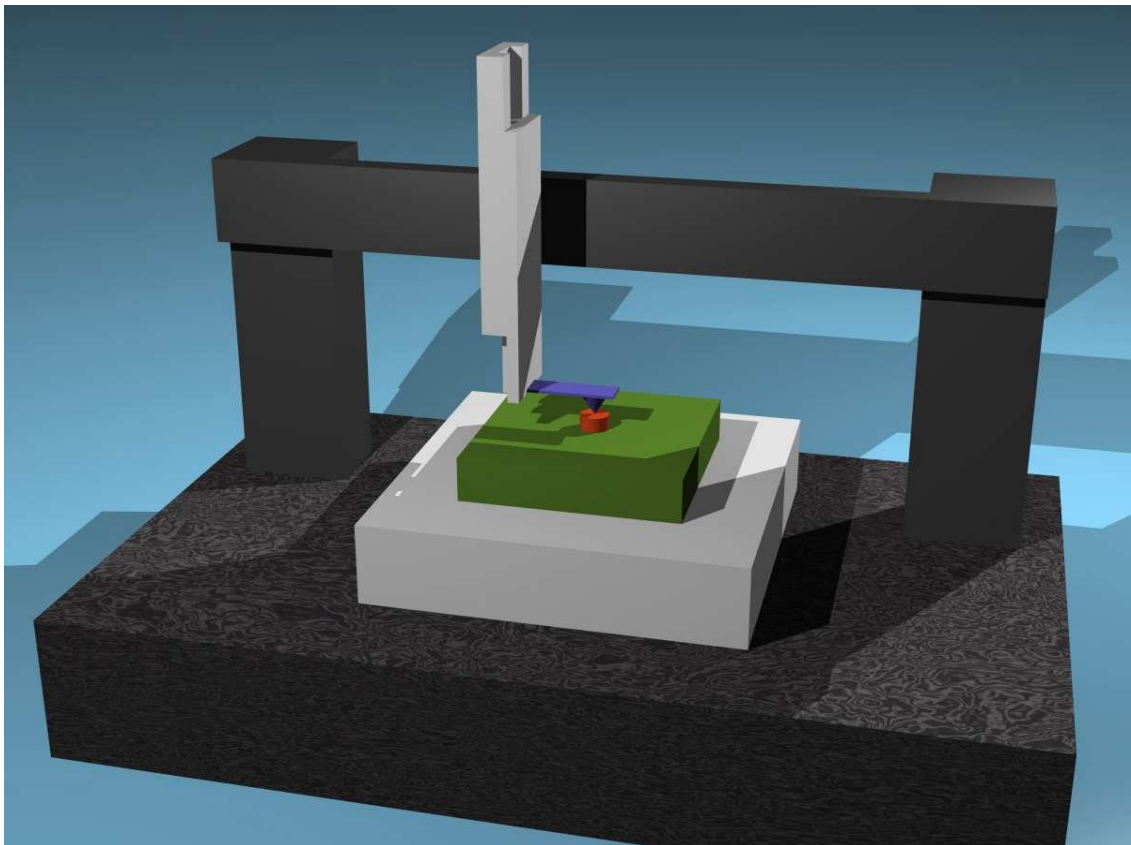


Abb.6: Schematische Darstellung des Aufbaus. Die einzelnen Bestandteile sind im Text beschrieben.

2.3. Komponenten der Mikropositioniereinheit in X-Y-Richtung

Um lineare Bewegungen im Bereich mehrerer Zentimeter durchführen zu können, wird ein mechanischer Rolltisch benötigt. Die Qualität dieses Tisches bestimmt maßgeblich die Eigenschaften der fertigen Einheit.

Der Antrieb ist ebenso sorgfältig zu wählen, da er nicht nur während seiner Bewegung Auswirkungen auf die Genauigkeit des Mikropositioniertisches hat, sondern vor allem auch im Stillstand den Scantisch ruhig genug halten muss, um eine Aufnahme im Nanometerbereich überhaupt zu ermöglichen. Es wurde ein linearer Piezoantrieb gewählt, der mit Hilfe hochfrequent schwingender Piezoelemente eine Keramikleiste antreibt, die am Rolltisch befestigt wird. Die genaue Funktionsweise ist in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Bei dieser Art des Antriebs wird ein unabhängiger Wegaufnehmer benötigt, um die Bewegung des Rolltisches messen zu können. Gewählt wurde ein zweidimensionaler Linearencoder bestehend aus einem skalierten Glasmaßsystem und einem Lesekopf (Abschnitt 3.2.3). Weiterhin wird als Verbindungsglied zwischen den Motoren und den Linearcodern ein Motion-Controller benötigt, der die Regelung der Bewegung übernimmt. Mit diesem Controller kommuniziert der Steuercomputer.

2.4. Komponenten der Scaneinheit

Der Scanvorgang wird von einem Nanopositioniersystem ausgeführt. Das gewählte System verfügt über einen maximalen Hub von 50 μm in X- und Y-Richtung bzw. 20 μm in Z-Richtung. Durch eine interne Messung der Position mit Hilfe kapazitiver Sensoren werden Nichtlinearitäten der Piezoelemente wie Hysterese und Drift ausgeglichen und treten nicht mehr in Erscheinung. Das Positionsrauschen des Nanopositioniersystems und damit die erreichbare Auflösung des Scantisches liegt unter einem Nanometer und ist zunächst nur durch die Qualität der kapazitiven Sensoren und deren Regelelektronik begrenzt. Der Nanopositioniertisch kann vom Computer über DA/AD -Wandler angesprochen werden.

Der Scankopf ist aufgebaut wie in Kapitel 1. bereits kurz beschrieben. Ein Dioden-Laser dient als Lichtquelle; das auf der Cantileverrückseite reflektierte Licht wird von einer Viersegment-Photodiode aufgefangen. Aus dem so entstehenden Signal kann auf Verbiegung und Torsion des Cantilevers geschlossen werden.

3. Realisierung des Aufbaus

3.1. Aufbau der Brückenkonstruktion

Wie bereits Abb.6 nahe legt, besteht die Hauptproblematik bei der Konstruktion der Brücke im langen Halteweg der Nadel über der Probe. Unter dem Halteweg ist der kürzeste Weg innerhalb der Apparatur zwischen Nadel und Probe zu verstehen, solange diese sich nicht berühren. Die große Abmessung dieser Strecke lässt sich nicht vermeiden, da sie eine unmittelbare Folge des Vorhabens ist, einen Mikropositioniertisch in das AFM zu integrieren. Stattdessen müssen die Nachteile, die sich durch diese große Konstruktion ergeben, nämlich in erster Linie Empfindlichkeit gegenüber Schwingungen und Temperaturschwankungen, so gering wie möglich gehalten werden.

3.1.1 Schwingungen

Eine der wichtigsten Anforderungen an die Konstruktion sind gute Schwingungseigenschaften, insbesondere eine geringe Empfindlichkeit gegen Anregungen von außen. Dies betrifft niederfrequente Bodenschwingungen ebenso wie Anregungen im hörbaren Frequenzbereich, etwa durch Sprechen. Auch die Möglichkeit einer Anregung durch den Scanvorgang selbst muss berücksichtigt werden, da mit dem Nanopositioniertisch, auf dem die Probe liegt, eine Masse von ca. 700 g bewegt wird.

Eine hochfrequente Anregung durch die eingebauten Piezomotoren ist wenig problematisch, zum Einen, da die Schwingungsfrequenz im Ultraschall liegt und sehr schnell abklingt, zum Anderen, da die Motoren während des Scanvorgangs ohnehin ausgeschaltet sein müssen und sich in völliger Ruhe befinden (siehe Kapitel 3.2).

Nicht zu vernachlässigen ist hingegen die Gewichtsverlagerung durch die Bewegung der Mikropositioniertische, obwohl diese Bewegung natürlich auch nicht während des Scanvorganges stattfindet. Die gesamte dadurch bewegte Masse beträgt über 2,5 kg. Eine Entkopplung von Gebäudeschwingungen durch das Aufhängen der gesamten Vorrichtung an einem Gummiband, wie sie oft bei gewöhnlichen AFMs vorgenommen wird, ist hier unmöglich, da die Gewichtsverlagerung bei einer Bewegung des Mikropositioniertisches die gesamte Apparatur in niederfrequente Schwingungen versetzen würde.

Zur Lösung der Schwingungsproblematik wurde auf äußerste Steifigkeit und große Gesamtmasse geachtet. Aus der Steifigkeit resultiert eine hohe Eigenfrequenz, so dass Anregungen der Gesamtapparatur im hörbaren Bereich vermindert werden. Die große Gesamtmasse von ca. 80 kg (incl. der Grundplatte aus Hartgestein) lässt zum Einen hochfrequente Anregungen

vernachlässigbar werden, zum Anderen fallen auch Bewegungen des 700 g schweren Scantisches kaum mehr ins Gewicht.

Um den Störfaktor Gebäudeschwingungen zu minimieren, wurde als Standort ein Kellerlabor gewählt. In diesem, direkt auf dem Fundament befindlichen Raum sind keine störenden niederfrequenten Schwingungen mehr feststellbar. Das AFM steht dort auf einem stabilen Tisch, die Gewichtsverlagerung durch die Bewegung des Mikropositioniertisches kann so kaum Schwingungen verursachen.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass ein Standort mit weniger günstigen Bedingungen hinsichtlich der Gebäudeschwingungen, anstatt eines schlichten Tisches mindestens eine passive, besser eine aktive Schwingungsdämpfung erfordern könnte.

Es ist auch anzumerken, dass sich die weitgehende Unempfindlichkeit gegen Anregung durch Schall zunächst nur auf die Brückenkonstruktion bezieht. Kleinere Bestandteile, insbesondere der Cantilverhalter und der filigrane Cantilever selbst sind weiterhin empfindlich. Aus diesem und anderen Gründen (siehe unten) wird über die gesamte Anordnung eine Plexiglashülle gestülpt, die eingehenden Schall dämpft. Die Effektivität dieser Methode lässt sich sehr einfach am Oszillographen prüfen, da Störungen durch Sprechen im topographischen Signal sehr gut sichtbar zu machen sind.

3.1.2 Temperaturschwankungen

Das zweite und wesentlich anspruchsvollere Problem ist die Ausdehnung der Apparatur oder Anteilen der Apparatur durch Temperaturschwankungen. Dies zeigt folgende allgemeine Betrachtung:

Wie leicht zu berechnen ist, dehnt sich ein Stab aus Aluminium ($\alpha = \Delta l/l = 23,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) von 10 cm Länge, bereits bei einer Temperaturschwankung von nur 0,1 K um

$$\Delta l = \Delta T \cdot l \cdot \alpha = 0,1 \text{ K} \cdot 10 \text{ cm} \cdot 23,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} = 234 \text{ nm}$$

aus. Auch wenn bei dieser Rechnung die Geometrie der Anordnung und dadurch bedingte Ausgleicheffekte nicht berücksichtigt sind zeigt bereits die Größenordnung der Ausdehnung die Bedeutung der Problematik. Schwankt der Ort des Cantilevers während einer Messung um mehrere 100 nm, so ist die Messung wertlos.

Es gibt mehrere Ansatzpunkte, um den störenden Effekt der Ausdehnung so klein wie möglich zu halten. Der naheliegendste ist natürlich eine Verkleinerung des Haltewegs. Dies kann aber nur in dem Rahmen geschehen wie es die Zielsetzung der Anlage erlaubt. Ebenso nahe liegend ist die Wahl eines Materials mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten. Zieht man jedoch gewöhnliche Metalle in betracht ist höchstens eine Reduktion um den Faktor 1/2 möglich (für Stahllegierungen gilt $\alpha = 10 - 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Auf eine Verwendung von Granit (außer für die Grundplatte) oder Spezialmaterialien wie Invar wurde verzichtet, da wegen der schwierigen Verarbeitung dieser Materialien nachträgliche Änderungen mit hohem Zeit- und Kostenaufwand verbunden sind.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Gerät vor einer Messung klimatisieren zu lassen, um Temperaturschwankungen von vornherein zu vermeiden. Da kein klimatisierter Raum zu diesem Zweck zu Verfügung steht, und der Experimentator als Wärmequelle in jedem Fall zugegen ist, wird während der Messungen eine Plexiglashaube über die gesamte Brücke gestülpt.

Die effektivste Methode negative Auswirkungen durch Temperaturschwankungen zu mildern, sind jedoch große Massen, wie sie auch schon gegen die Schwingung eingesetzt wurden. Eine Steigerung der Masse hat zwar keinen Einfluss auf den Ausdehnungskoeffizienten, jedoch muss mehr Energie ausgetauscht werden um sie zu erwärmen oder abzukühlen. Der Wärmeübertrag in einen Körper hängt jedoch nur von der Größe der Oberfläche und dem Wärmeübergangskoeffizienten ab. Kurzfristige Wärmeschwankungen der Umgebung, wie sie durch Konvektion auftreten, werden also bei ausreichender Masse des Systems durch seine thermische Trägheit abgefedert. Was eine langsame Erwärmung oder Abkühlung betrifft, muss sichergestellt sein, dass die Messdauer klein ist im Vergleich zur Dauer einer nicht mehr vernachlässigbaren Ausdehnung.

Für eine exakte quantitative Analyse der thermischen Verformungen eines geometrisch komplizierten Gebildes, wie ein AFM es darstellt, wären aufwendige computergestützte Simulationen nötig. Um für die Konstruktion der Brücke hinsichtlich Materialwahl und -dicke eine Abschätzung zur Verfügung zu haben, wird eine eindimensionale Finite-Elemente-Rechnung angestellt. Simuliert wird ein Dreischichtensystem bestehend aus einer Luftschicht konstanter Temperatur, eine Metallschicht mit Temperaturverteilung und eine weiteren Luftschicht konstanter Temperatur. In diese Berechnung gehen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Luft und Metall, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und Dichte des Metalls ein. Ausgegangen wird von identischen Temperaturen (20°C) in allen drei Bereichen. Anschließend verursacht das Anlegen eines Wärmebades mit $20,5^{\circ}\text{C}$ auf einer Seite des Metallkörpers, beispielsweise verursacht durch einen warmen Luftstrom, eine zeitabhängige Temperaturverteilung im Metallkörper. Eine Temperaturverteilung im Wärmebad oder ein Abkühlen desselben ist nicht berücksichtigt.

Es werden zwei mögliche Konfigurationen simuliert: Eine 80 mm starke Al-Schicht oder eine 30 mm starke Schicht aus VA-Stahl. Beides sind für das jeweilige Material die maximalen Dimensionen, aus denen die hausinterne Werkstatt zum damaligen Zeitpunkt die Konstruktion anfertigen konnte.

Die Temperaturverteilungen sind zum Vergleich in Abb.7 und Abb.8 zu sehen. Im Aluminium ergibt sich eine nahezu gleichmäßige Temperaturerhöhung um nur 2 mK nach zwei Minuten, einer typischen Dauer für eine Messung. Nach zehn Minuten hat sich die (eindimensionale) Wand um ca. 11 mK erwärmt. Die Temperaturverteilung im Stahl ist aufgrund seiner schlechteren Leitfähigkeit ungleichmäßiger. Nach zwei Minuten hat sich ein Temperaturgradient gebildet: Der Stahl hat sich um 2.5 mK bis 6 mK erwärmt. Nach 10 Minuten liegt die Erwärmung bei 16 mK bis 19 mK. Berücksichtigt man den höheren Ausdehnungskoeffizienten von Aluminium, sieht man, dass sich die absoluten Längenänderungen nur noch um wenige Prozent unterscheiden und damit im Rahmen dieser groben Abschätzung gleich sind.

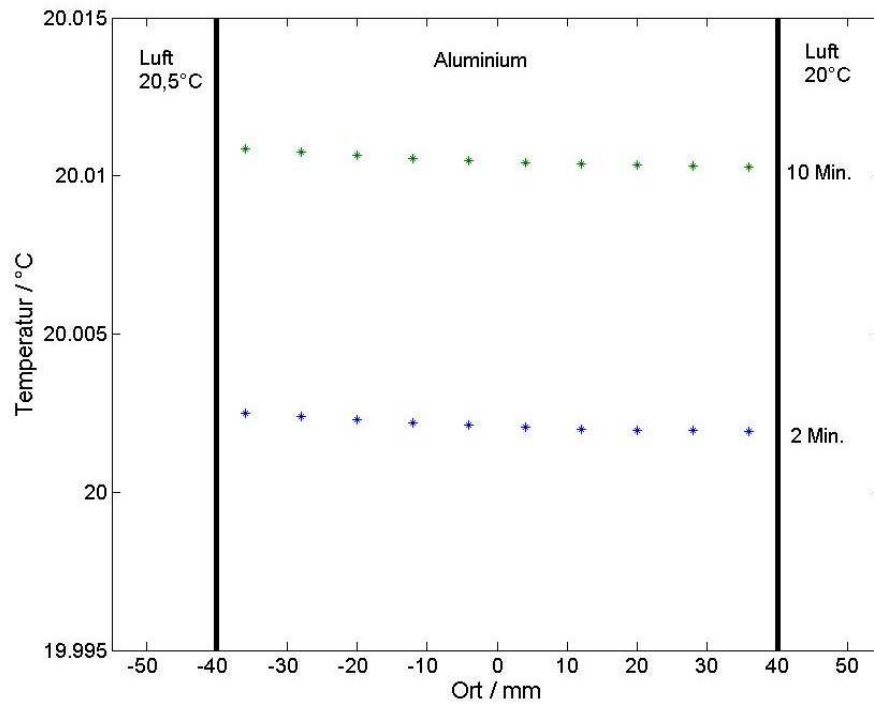


Abb.7: Ergebnis der Simulation mit 80 mm Aluminium: sehr gleichmäßige Temperaturerhöhung um ca. 2 mK nach zwei Minuten und ca. 11 mK nach zehn Minuten.

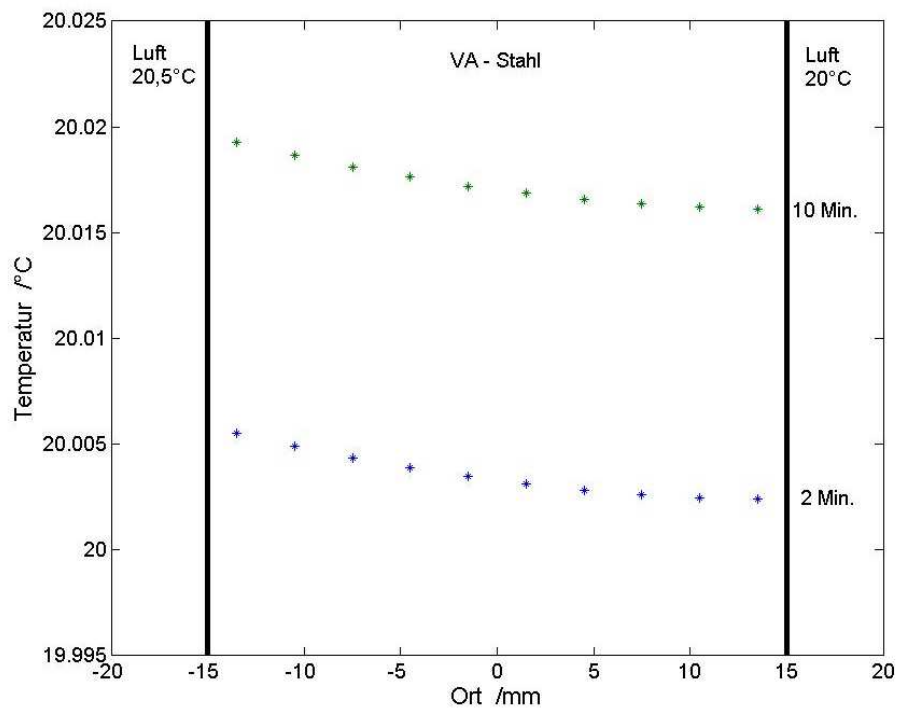


Abb.8: Ergebnis der Simulation mit 30 mm VA-Stahl: Temperaturerhöhung zwischen 2.5 mK und 6 mK nach zwei Minuten bzw. zwischen 16 mK und 19 mK nach zehn Minuten.

Entscheidend ist, dass sich bei beiden Materialien aufgrund der großen Wärmekapazität der Gesamtmasse nur sehr geringe Temperaturschwankungen einstellen

Für Aluminium spricht, dass sich durch den geringeren Temperaturunterschied innerhalb des Materials weniger Verspannungen bilden können. Weiterhin sind andere Bauteile, wie die Rolltische, ebenso aus Aluminium gefertigt, so dass sich durch eine gleichmäßige Temperaturänderung absolute Längenänderungen ausgleichen können.

Es bleibt festzuhalten, dass bei einem Aufbau dieser Größenordnung ein langsames Driften der Nadel im Bereich weniger Nanometer nicht ausgeschlossen werden kann. Bei extrem hochauflösenden Aufnahmen muss daher auf eine angemessene Klimatisierung oder einen zügigen Scanvorgang geachtet werden.

Abb.9 zeigt die Brückenkonstruktion auf der steinernen Grundplatte. Der Aufbau hat eine Gesamthöhe von 30,5 cm. Dieses maßstabsgetreue Abbild wurde am Computer mit einem Raytracing-Programm erstellt. Eine Darstellung dieser Art ermöglicht ein Ausblenden neben-sächlicher Details und eine Rekonstruktion des stückweisen Aufbaus der Apparatur.

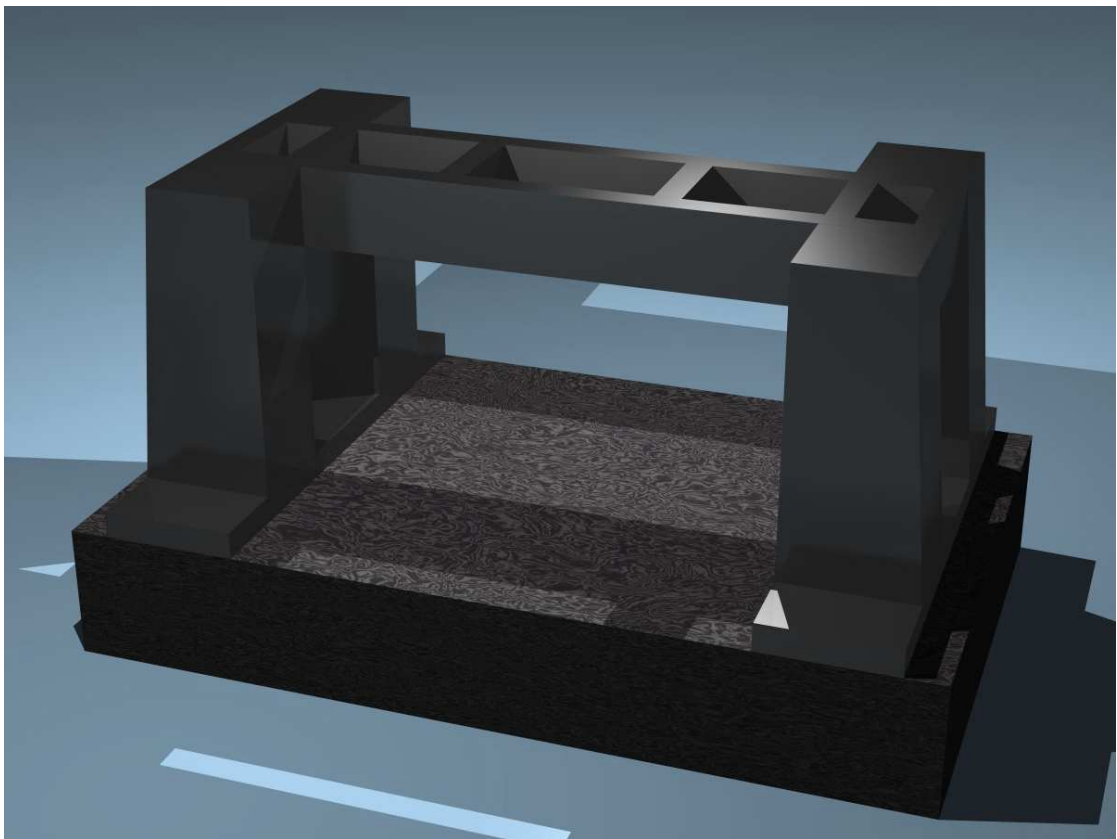


Abb.9: Maßstabsgetreue 3D-Darstellung der Brückenkonstruktion auf der Grundplatte aus Hartgestein.

3.2. Aufbau des Mikropositioniertisches in X-Y-Richtung

An den Mikropositioniertisch werden besonders hohe Anforderungen gestellt. Das Ziel ist eine präzise Cantileverpositionierung in seinem gesamten Einzugsbereich mit einer verbleibenden Ungenauigkeit von deutlich unter einem Mikrometer. Unabdingbar ist gleichermaßen ein völliger Stillstand des Tisches beim Scanvorgang.

3.2.1 Fehlerquellen bei der Bewegung

Die Fülle der möglichen Fehlerquellen lassen sich in zwei Gebiete einteilen:

- a) durch die Schlittenmechanik verursachte Fehler
- b) durch Justage verursachte Winkelfehler

Weiterhin ist bei allen Fehlerquellen zu unterscheiden, ob der entstehende Fehler auch Einfluss auf die Wiederauffindbarkeit eines Ortes hat. Liegt beispielsweise eine gleich bleibende Winkelabweichung zwischen gewünschter und tatsächlicher Bewegungsrichtung vor, sind zwar alle angefahrenen Orte absolut gesehen fehlerhaft, ein zweimal aufgesuchter Ort kann jedoch theoretisch exakt reproduziert werden.

Zu a): durch die Schlittenmechanik verursachte Fehler

Die bedeutendste Ursache für Fehler in der Bewegung eines linearen Positionierschlittens liegt gewöhnlich in den mechanischen Eigenschaften des verwendeten Rolltisches. Die verschiedenen Möglichkeiten des Rolltisches von der idealen Bewegung abzuweichen sind in Abb.10 dargestellt.

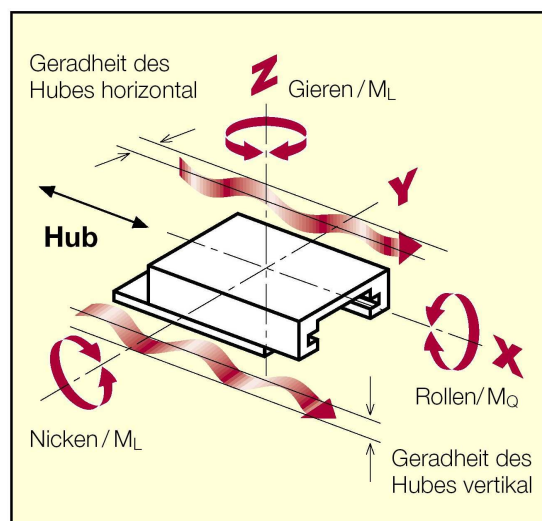


Abb.10: Anschauliche Darstellung der Fehlerrollen, Nicken, Gieren, Geradheit des Hubs eines linearen Rolltisches [9].

Die Geradheit des Hubes hängt unter Anderem von Größenunterschieden und Asphärizität der Kugeln des eingebauten Kugellagers ab. Der verbleibende Fehler der Bewegung, der durch diese Spezifikation angegeben wird, ist daher statistisch und nicht reproduzierbar, da die Kugeln nicht notwendig immer auf gleiche Weise rollen. Abweichungen von der Idealform der Laufflächen oder der umgebenden Hülle verursacht Nicken, Gieren und Rollen in systematischer Weise. Ist nur die Reproduktion eines Ortes von Bedeutung, so sind diese Fehler irrelevant.

Zu b): durch Justage verursachte Winkelfehler

Entlang der theoretischen X- und Y-Achse müssen nicht nur die Rolltische, sondern auch die Linearencoder exakt justiert werden. Die Längenmessung erfolgt dort mit Hilfe einer Skalenteilung, die vor einem Lesekopf hin und her bewegt wird.

Sind Rolltisch und Encoder nicht parallel, führt dies zu absoluten Fehlern in der Längenmessung, da dann nur die Projektion der Skalenabstände auf die Bewegungsrichtung als Maßstab dient. Alle Distanzen werden zu lang angezeigt. Dieser Fehler ist systematisch und hat keinen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit.

Stehen die Rolltische in Richtung der X- und Y-Achse nicht senkrecht zueinander, ist ebenso keine absolute Abstandsmessung zwischen zwei Punkten mehr möglich, sobald beide Tische bewegt werden müssen um diese Punkte zu erreichen. Auch dieser Fehler ist systematisch und hat keinen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit.

3.2.2 Herangehensweise

Um durch die Schlittenmechanik verursachte Fehler so gering wie möglich zu halten, werden spielfreie Linear-Rolltische der Firma Schneeberger eingesetzt. Die werkseitig garantierten Spezifikationen der verwendeten Schlitten erlauben zwar eine Geradheit des Hubes von bis zu $6\ \mu\text{m}$ in allen Richtungen, der tatsächliche Wert, ausgemessen mit Mikrometerschrauben, liegt aber unter einem Mikrometer und damit im Bereich des durch konventionelle Schlittenmechanik machbaren. Weiter werden, um eine Deformation des gesamten Mikropositioniertisches durch die Bewegung der Last zu minimieren, für jede Richtung zwei Rolltische zu einem Doppelkreuz verbunden, wie in der Darstellung in Abb.11 zu sehen.

Um sicherzustellen, dass die hohe Genauigkeit der unteren beiden mechanischen Schlitten nicht durch Deformationen beim Verschrauben auf der Grundplatte gemindert wird, kommt eine Hartgesteinsplatte mit sehr guter Oberflächenebenheit zum Einsatz: Die Oberfläche der Platte weicht auf $600\ \text{mm} \times 400\ \text{mm}$ um weniger als $3\ \mu\text{m}$ in der Höhe von einer idealen Ebene ab. Um auch eine Deformation der oberen beiden Schlitten zu vermeiden ist sicherzustellen, dass alle vier Verbindungsflächen gleiche Höhe haben. Die vier Adapter zwischen den Schlitten, die passende Durchgangs- und Gewindelöcher zur Verfügung stellen, sind daher gemeinsam auf gleiche Höhe geschliffen worden und weisen nur noch Höhenunterschiede unterhalb eines Mikrometers auf.

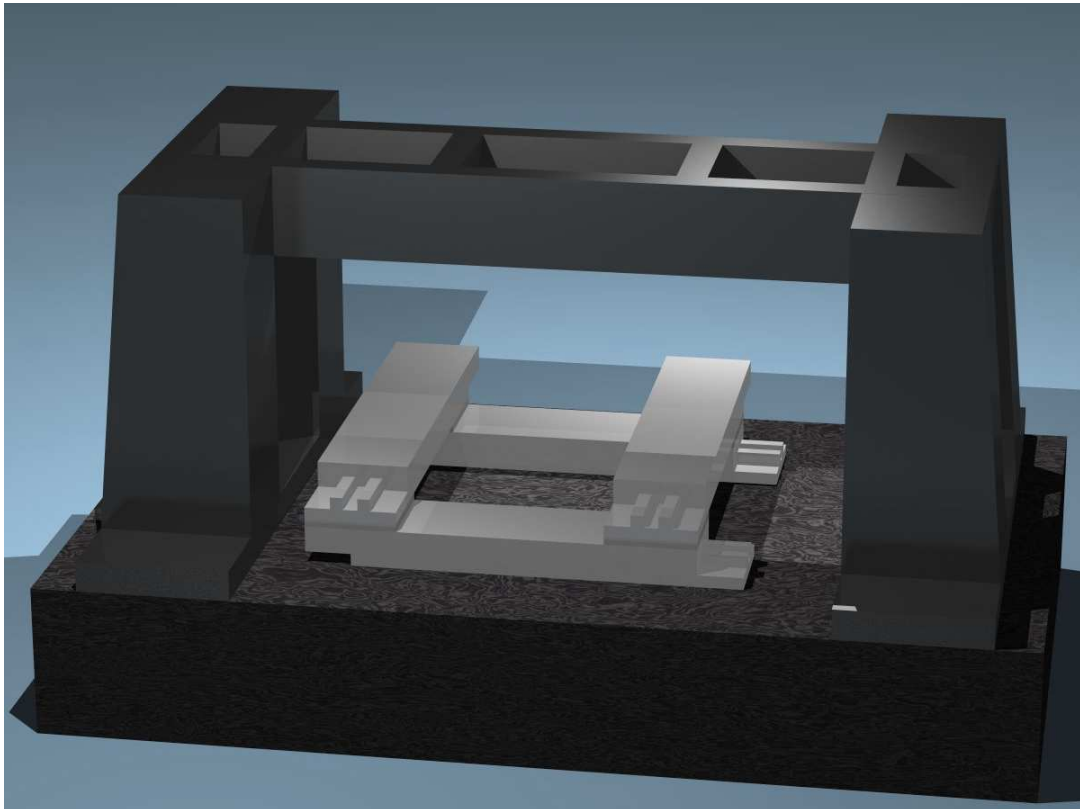


Abb.11: Unter der Brücke sind vier einzelne Rolltische zu einem Doppelkreuz zusammengesetzt und bilden so den Mikropositioniertisch. Er ist in der Darstellung nach links oben ausgelenkt.

Als Wegaufnehmer kommt ein zweidimensionaler Linearencoder der Firma Heidenhain zum Einsatz. Dieser besteht aus einer skalierten Glasplatte, die sich relativ zu einem Messkopf bewegt. Der Kopf beleuchtet den Maßstab und registriert das reflektierte Licht. Mit Hilfe einer elektronischen Interpolation der Helligkeitsverteilung wird eine Auflösung von 10 nm erreicht. Ein Photo dieses Systems ist in Abb.12 links zu sehen.

Das zweidimensionale Maßsystem benutzt als Besonderheit nicht zwei Glasmaßstäbe mit Skalierungslinien, sondern eine Glasplatte mit einem Skalengitter. Die Bewegungen in X- und Y-Richtung werden also nicht unabhängig voneinander gemessen, sondern ständig beide überwacht. Dadurch können einige der oben aufgeführten Fehlerquellen eliminiert werden:

Der Fehler, der durch eine endliche Geradheit des horizontalen Hubes bei der Bewegung in Richtung einer Achse entsteht, stellt eine Bewegung in Richtung der anderen Achse dar (Abb.10) und wird somit erfasst. Sind beide Rolltische aktiv, wird der Fehler vom Controller automatisch korrigiert.

Ein Abweichen von der Parallelität zwischen Maßsystem und Bewegungsrichtung, wie in Abschnitt 3.2.1 unter Punkt b) genannt, kann erfasst werden. Wird beispielsweise bei nicht

optimal justiertem System eine Bewegung entlang des Rolltisches in X-Richtung ausführt, ergibt sich auch ein Bewegungssignal in Y-Richtung, da die Projektion der Skalenabstände auf *beide* Bewegungsrichtungen erfasst wird. Im Falle einer optimalen Justierung einer Achse muss die Projektion auf die unerwünschte Achse Null ergeben.

Ebenso ist ein Abweichen von der Rechtwinkligkeit der Rolltisch-Richtungen, wie unter demselben Punkt b) angeführt, so leicht zu vermessen, da auch hier eine Bewegungskomponente in der unerwünschten Richtung auftritt. Ist beispielsweise der Winkel zwischen den Bewegungsachsen kleiner 90° und stimmt die X-Achse des Maßsystems mit der Bewegungsrichtung in X-Richtung exakt überein, so kann für die Y-Achse diese Übereinstimmung nicht gelten. Eine Rolltisch-Bewegung in Y-Richtung führt daher auch zu Bewegungssignalen in X-Richtung. Die leichte quantitative Erfassung dieses Fehlers vereinfacht die Justierung.

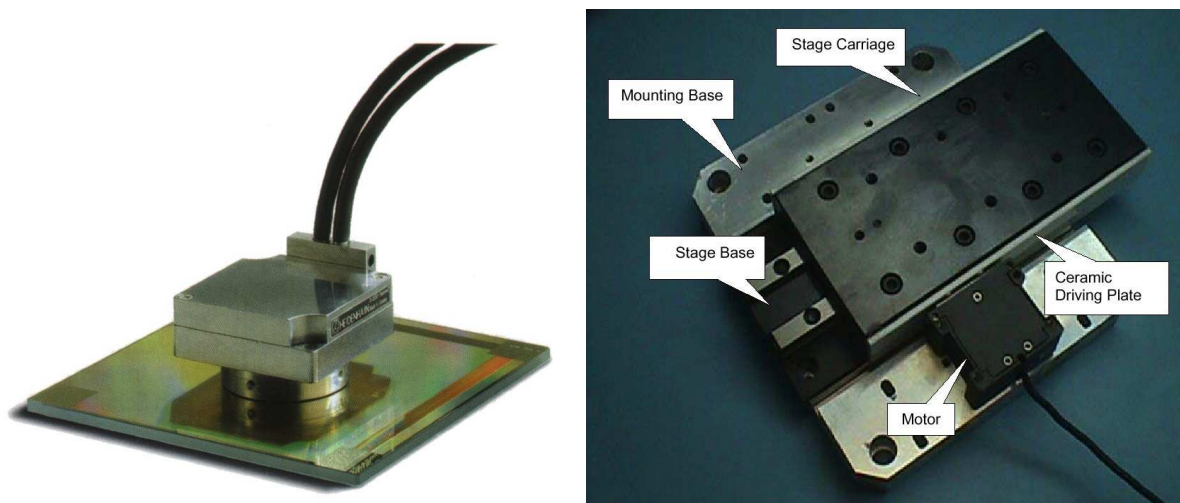


Abb.12: Wesentliche Bauteile von Maßsystem und Antrieb: links ein Photo des Messkopfs auf dem Skalgitter aus Glas [10], rechts ein Piezo-Linearmotor montiert zum Antrieb eines Rolltisches [11].

3.2.3 Auswahl des Antriebs

Die Zielsetzung bei der Bewegung des Mikropositioniertisches ist eine Präzision im Bereich eines Mikrometerbruchteils. Während des Scanvorgangs werden jedoch Bewegungen im Nanometerbereich durchgeführt. Der Rolltisch darf also, um den Scanvorgang nicht zu stören, keine Bewegungen mehr in dieser Größenordnung zulassen. Dies hat Auswirkungen auf die Wahl eines geeigneten Antriebs.

Bei rotierenden Motoren wie z.B. einem DC-Motor oder einem Schrittmotor ist die Positionsstabilität nicht in jedem Fall gesichert. Befindet sich der Motor im angeschalteten Zustand in einer Regelschleife mit einem Maßsystem, so schwankt die Position innerhalb der Regelgenauigkeit. Ist kein Maßsystem erforderlich, wie beim Schrittmotor oder ist der Motor ausge-

schaltet, verbleibt immer noch das Getriebeispiel und das Umkehrspiel der Einheit, welche die Rotation in eine lineare Bewegung wandelt.

Elektrische Linearmotoren besitzen zwar enorme Positioniergenauigkeit (unter 100 nm möglich), benötigen kein Getriebe und haben daher auch kein Getriebe- oder Umkehrspiel. Jedoch müssen sie geregelt werden, um ihre Position zu halten, was Schwankungen innerhalb der Regelgenauigkeit unvermeidbar macht. Im ausgeschalteten Zustand sind diese Motoren nicht in der Lage eine Kraft auszuüben und die Position zu halten.

Um dieses Problem zu lösen, kommt als Antrieb für den Mikropositioniertisch ein Piezo-Linearmotor zum Einsatz. Bei diesem Motor werden mehrere piezoelektrische Stäbe gegen eine am Rolltisch fixierte Keramikleiste gepresst. Nun werden die Stäbe in hochfrequente Schwingungen (40kHz) versetzt, dergestalt, dass ihre Spitzen elliptische Bewegungen vollführen. Auf diese Weise treiben sie die Keramikleiste durch Reibung in die gewünschte Richtung. Ein Photo einer typisches Anordnung ist in Abb.12 rechts zu sehen.

Ist der Zielort erreicht, kann der Motor abgeschaltet werden. Die Piezoelemente verbleiben dabei im gestreckten Zustand, sind gegen die Keramikleiste gepresst und verhindern so jede weitere Bewegung. Aus dem Anpressdruck der verwendeten Motoren von 72 N resultiert eine Haftkraft von 8 N. Kräfte dieser Größe treten durch die Bewegung des Nanopositioniertisches beim Scannen nicht auf. Ein Losreißen und damit eine Bewegung des Mikropositioniertisches aufgrund einer Scanbewegung kann somit ausgeschlossen werden.

Die hohe Haftkraft hat zur Folge, dass auch im Normalbetrieb keine beliebig kleinen Strecken gefahren werden können. Die untere Grenze liegt etwas unter 0,5 μm . Ebenso ist auch bei gut eingestellten Parametern des Motion Controllers, der diesen Antrieb mit dem Maßsystem verbindet, nicht ausgeschlossen, dass ein Zielort um einige 10 nm verfehlt wird. Beide Einschränkungen stellen aber kein Problem dar, da eine verbleibende Abweichung vom gewünschten Zielort vom Maßsystem erfasst und durch die Nanopositioniereinheit ausgeglichen werden kann.

In Abb.13 ist ein Computerbild der Rolltische mit Antrieb und Maßsystem zu sehen. Die skalierte Glasplatte ist symbolisch mit dem oberen Teil der Rolltische verbunden und wird später durch den Nanopositioniertisch verdeckt. Insgesamt erlaubt das System eine Bewegung von 94 mm in X-Richtung und 110 mm in Y-Richtung.

3.2.4 Notabschaltung

Es muss sichergestellt sein, dass die Bewegung des Mikropositioniertisches nur im vorgesehenen Aktionsradius erfolgt. Ein heftiger mechanischer Anschlag führt nicht nur zur Dejustage des Systems, sondern kann auch einen Defekt hervorrufen, wenn er beispielsweise den Mikro-Messkopf betrifft oder die gläserne Skalierungsplatte löst, die hängend montiert ist und nur an einem Punkt angeklebt sein darf.

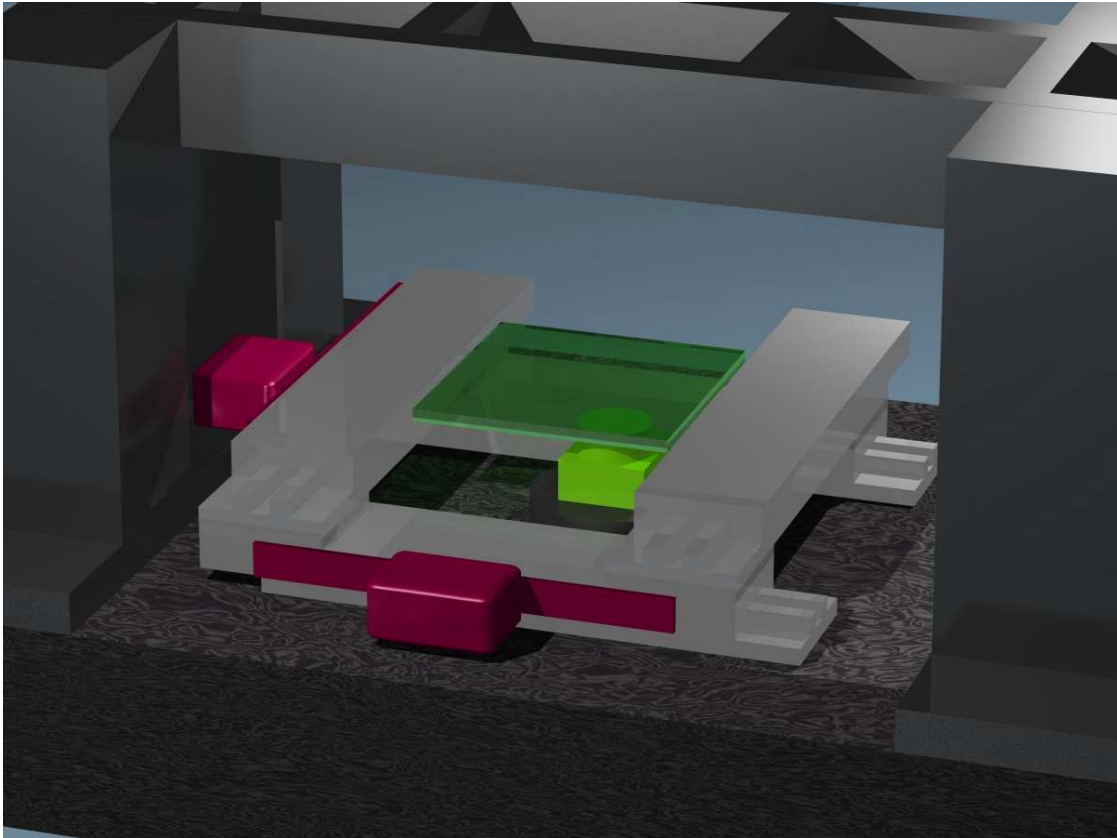


Abb.13: Bestandteile des Mikropositioniertisches. Das Skalengitter an der Unterseite der dunkelgrünen gläsernen Maßplatte wird bei der Bewegung mitgeführt und von dem hellgrünen Lesekopf abgetastet. Die zum Antrieb zugehörigen Teile, Motoren und Keramikleisten, sind rot eingezeichnet.

Natürlich sind auch softwareseitig Vorkehrungen getroffen, um zu verhindern, dass der Rolltisch über seine Grenzen fährt. Jedoch kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass die Software sich hinsichtlich der realen Position irrt und den Befehl gibt, an eine unerreichbare Position zu fahren, was ein mechanisches Anschlagen zur Folge hat. Weiterhin ist die Software natürlich auf einen laufenden, funktionierenden Computer angewiesen. Der Motion-Controller, der die Befehle des Computer erhält und die Bewegungen veranlasst, läuft aber bei einem Versagen des Computers autark weiter. Bei einem Computerausfall kann die Software den Tisch also unter Umständen nicht mehr kontrollieren.

Daher wurden für jede Bewegungsrichtung Mikroschalter montiert, die kurz vor einem mechanischen Kontakt ausgelöst werden. Die Schalter sind mit dem Motion-Controller selbst verbunden, der bei einem Schalt-Ereignis den betreffenden Motor deaktiviert. Dies geschieht richtungsabhängig, sodass der Mikropositioniertisch, falls er auf einer Seite einen Schaltkontakt auslöst, ohne manuelles Eingreifen in die entgegengesetzte Richtung verfahren kann.

3.2.5 Initialisierung

Der Mikropositioniertisch kann nach dem Einschalten des Systems seine Position nicht erkennen. Eine Initialisierung wird benötigt, um ein reproduzierbares Verhalten zu gewährleisten. Angestrebt ist hierbei nicht die hohe Wiederauffindbarkeit eines Ortes, wie sie beim Vergleich zweier Messungen erreicht werden muss. Es soll aber gewährleistet sein, dass die Probenhalter definiert angefahren werden können und eventuell große Strukturen auf einer Probe nach einer Initialisierung wieder auffindbar sind, sodass z.B. zu einem späteren Zeitpunkt die Messung fortgesetzt werden kann.

Zu diesem Zweck werden Lichtschranken eingesetzt. Gegenüber Mikroschaltern haben diese den Vorteil geringerer Toleranzen hinsichtlich des Schaltverhaltens. Im Falle einer Notabschaltung ist das simple mechanische Prinzip eines Mikroschalters dennoch vorzuziehen.

Bei der Initialisierung werden die Lichtschranken in jeder Richtung passiert. Durch einmaliges Feststellen der absoluten Position der Lichtschranken relativ zum Nullpunkt (Mittelstellung beider Rolltische), kann der Mikropositioniertisch so initialisiert werden.

Um die Genauigkeit zu erhöhen, wird das Programm vom angeschlossenen Computer nur gestartet und läuft von da an selbständig im Prozessor des Motion-Controllers ab. Durch die Verkleinerung der Positions-Messintervalle konnte so eine Genauigkeit von ein bis zwei interpolierten Skalenabständen, also 10 - 20 nm erreicht werden. Es sei darauf hingewiesen, dass sich diese enorm hohe Genauigkeit nur auf die Wiederauffindbarkeit der Skalenstriche bezieht. Die zahlreichen Fehlerquellen, die bei der wahren Reproduzierbarkeit einfließen, wie weiter oben beschrieben, sind hier noch nicht berücksichtigt.

3.3. Eigenschaften des Nanopositioniertisches

Der Nanopositioniertisch bewegt die Probe unter der ruhenden Cantilever-Spitze. Da die meisten Messungen dieser Arbeit im constant force mode durchgeführt werden, ist außer der Scanbewegung in X- und Y-Richtung auch eine Bewegung in Z-Richtung notwendig. Der Nanopositioniertisch übernimmt die Bewegung in allen drei Raumrichtungen. Der ursprüngliche Hub des erworbenen Systems wurde zu Gunsten der Genauigkeit eingeschränkt, sodass nun folgende Spezifikationen vorliegen:

- X,Y-Richtung: 50 μm Hub, Positionierungsrauschen kleiner 0,5 nm
- Z-Richtung: 20 μm Hub, Positionierungsrauschen kleiner 0,1 nm

Die immer noch sehr große Reichweite des Systems wird durch die Vergrößerung des eigentlichen Piezohubs mit Hilfe von Festkörpergelenken erreicht. Diese ermöglichen eine reibungsfreie Bewegung, produzieren also keinen Stick-Slip-Effekt, der bei gewöhnlichen Gelenken ruckartige Bewegungen hervorruft.

Die wichtigste Eigenschaft des Nanopositioniertisches ist seine Positionsregelung: Durch kapazitive Sensoren wird die Ist-Position ermittelt, von außen wird ein Sollwert für die Position vorgegeben. Bei geschlossener Regelschleife (closed-loop-Betrieb) wird die Stellung der Piezos laufend an die Soll-Position angeglichen. In diesem Betriebsmodus hängen die Eigenschaften von Bewegung und Positionierung nicht mehr nur von der vorhandenen Antriebsmechanik, sondern sehr dominant von der Regelelektronik ab. Beispielsweise wird der Zeitraum, in dem ein Ort erreicht wird, von den Regelparametern beeinflusst. Die Positionsstabilität, die ohne Regelung nur von der Stabilität der Spannung an den Piezoelementen abhängt, äußert sich nun in einem Positionierungsrauschen, welches maßgeblich von der Qualität der Sensoren beeinflusst wird.

Das System erlaubt ein Umschalten zwischen closed-loop- und open-loop-Betrieb. Generell ist das System im closed-loop-Betrieb träger. Demgegenüber steht aber der große Vorteil der exakten Ortsbestimmung und Positionsstabilität ohne den Einfluss von Fehlern, wie sie üblicherweise von piezoelektrischen Elementen produziert werden. Positionsfehler durch Hysterese oder Drift werden also von dem Regler ausgeglichen.

Die Trägheit des Systems stellt für die Bewegung in X- und Y-Richtung kein Problem dar, da hier keine nennenswerten Beschleunigungen gefordert sind. In Z-Richtung ist die Situation anders: hier ist eine möglichst hohe Dynamik gewünscht, um beim Scannen plötzlich auftretende Höhenunterschiede verfolgen zu können. Jedoch wird die Soll-Position bereits von der constant-force-Regelschleife des AFM vorgegeben. Ein Schließen der Regelschleife für die Z-Richtung innerhalb des Nanopositioniersystems ist daher weder nötig noch erwünscht, da so die Dynamik sinkt. Bei allen Raster-Messungen (nicht den Kraft-Abstands-Kurven), die in dieser Arbeit aufgeführt sind, wurde das System open-loop betrieben.

Das System stellt ein von den Sensoren abgeleitetes Monitorsignal zur Verfügung, welches die Ist-Position aller drei Achsen des Nanopositioniertisches in Form einer Spannung ausgibt. So ist es möglich, während des Scanvorgangs die tatsächlichen Positionen mit Hilfe eines AD-Wandlers aufzuzeichnen. Die Werte der X- und Y-Achse dienen dabei vor allem Kontrollzwecken. Der Z-Monitor wird direkt als topographisches Signal weiterverarbeitet und stellt somit eine Alternative zum sonst beim AFM aufgezeichneten Signal des Regler-Ausgangs der Regelschleife im constant force mode dar.

3.4. Aufbau der Mikropositioniereinheit in Z-Richtung

3.4.1 Anforderungen und Fehlerquellen

Aus denselben Gründen wie bei der Konstruktion der Brücke muss auch die Mikropositioniereinheit in Z-Richtung Stabilität gegenüber Schwingungen und leichten Schwankungen der Temperatur aufweisen und darf keine störenden Längenänderungen zeigen. Weiterhin sind folgende Eigenschaften des Mikropositioniertisches in X-Y-Richtung auch in Z-Richtung wünschenswert bzw. notwendig: Wird eine Probenoberfläche zwischen zwei Messungen modifiziert, so kann, bei einer guten Reproduzierbarkeit in Z-Richtung, der absolute Höhenunterschied gemessen werden. Die Dicke einer abgetragenen Schicht lässt sich so bestimmen. Weiterhin ist ein großer horizontaler und vertikaler Hub des Rolltisches zu vermeiden, da die Reproduzierbarkeit in X-Y-Richtung unter diesem Hub leiden würde (vgl. dazu Abb.6 und Abb.10). Unabdingbar ist auch in Z-Richtung ein völliger Stillstand beim Scansvorgang.

Sehr wichtig sind weiterhin Vorkehrungen, um eine unkontrollierte Bewegung zu unterbinden. Dies gilt insbesondere für die Abwärtsbewegung: Eine zu große Kraftereinwirkung auf den Nanopositioniertisch kann dessen Festkörpergelenke irreversibel beschädigen.

Ferner ist wieder an die Notabschaltung und eine Möglichkeit zur Initialisierung des Maßsystems zu denken, weiterhin daran, dass der Antrieb eine automatische Annäherung des Cantilevers an die Oberfläche erlauben sollte.

3.4.2 Herangehensweise

Das Antriebskonzept wird vollständig vom Mikropositioniertisch in X-Y-Richtung übernommen. In Z-Richtung ist nur ein Rolltisch notwendig, der senkrecht über dem Mikropositioniertisch in der Mitte der Bücke montiert wird. Die Motoren müssen in dieser Richtung mit bzw. gegen die Schwerkraft arbeiten. Der bewegte Teil des Rolltisches und der daran befestigte Scankopf haben ein Gesamtgewicht von über 1500 g. Für einen nur durch Reibung antreibenden Piezomotor ist das relativ viel. Um eine ruckfreie Bewegung zu garantieren, wird der Rolltisch daher von zwei starken Piezomotoren mit jeweils acht Piezostäbchen angetrieben. Die rechnerische Vortriebskraft beträgt damit 60 N – 72 N. Erst diese ruckfreie Bewegung ermöglicht eine automatische Annäherung, wie sie in Kapitel 3.6 beschrieben wird.

Die Motoren haben eine Anpresskraft von jeweils 144 N. Da die Amplitude der Piezostäbchen nur wenige Nanometer beträgt, muss die senkrecht stehende Montagebasis sehr steif sein, um einen ausreichenden Kontakt zu gewährleisten. Sie besteht daher aus einer 20 mm starken Aluminiumplatte. Mit dieser sehr starken Basis wird auch der Empfindlichkeit gegen-

über Temperaturschwankungen begegnet. In Abb.14 ist der Aufbau wieder in einer 3D-Computerdarstellung zu sehen.

Das ebenfalls eingezeichnete Maßsystem misst hier natürlich nur in einer Dimension, es arbeitet daher mit einem Glasmaßstab und nicht mit einer skalierten Glasplatte. Wie in der Abbildung ersichtlich ist der Maßstab am beweglichen Teil des Rolltisches befestigt. Der Messkopf ist an der Brücke fixiert, seine Halterung ist nicht dargestellt, um die Sicht nicht zu verdecken. Das System kann Strecken von nur 5 nm auflösen.

Die Notabschaltung in positiver Z-Richtung wurde wieder mit Hilfe eines Mikroschalters realisiert. Bei der Bewegung nach unten ist dies nicht ohne Weiteres möglich, da ein Kontakt zwischen Cantilever und Probe möglich sein muss, das schädliche Auftreffen des Scankopfes auf dem Nanopositioniertisch davon aber räumlich kaum zu trennen ist. Die Lösung dieses Problems mit Hilfe einer Kippvorrichtung im Scankopf wird im nächsten Kapitel erläutert.

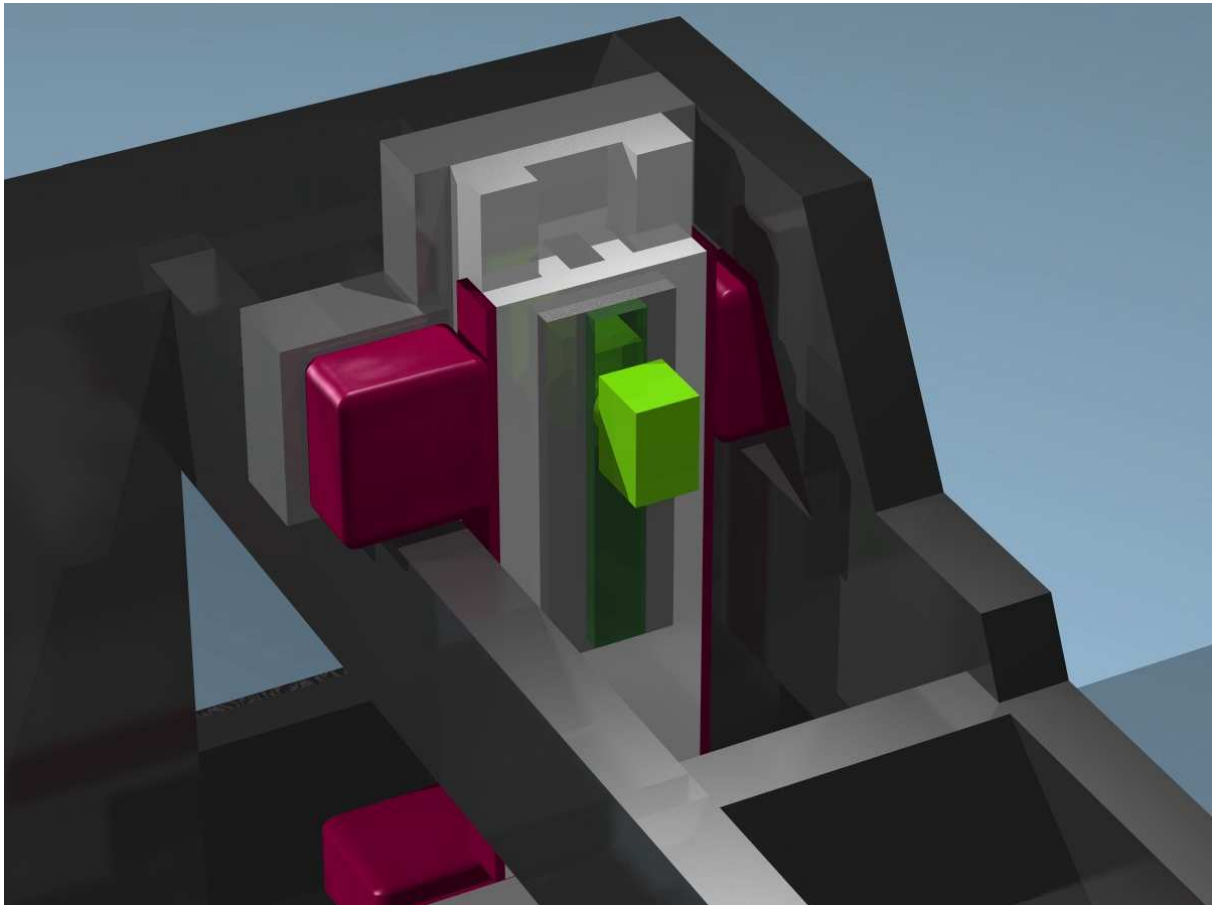


Abb.14: Alle wesentlichen Bestandteile der Mikropositioniereinheit in Z-Richtung. Die Piezomotoren sind wieder rot eingefärbt, das Maßsystem grün. Der dunkelgrüne Maßstab wird mitbewegt wohingegen der hellgrüne Messkopf ruht. Um die Anordnung besser einsehbar zu machen, ist die Halterung für den Messkopf nicht eingezeichnet.

Die Initialisierung gestaltet sich in Z-Richtung einfach, da das Maßsystem einen Referenzpunkt besitzt, der vom Motion-Controller erfasst werden kann. Der Einbau einer Lichtschranke ist hier also überflüssig. Zum Initialisieren wird der Rolltisch zunächst bis zum Mikroschalter nach oben gefahren. Die anschließende Suche des Referenzpunktes übernimmt beim Herunterfahren der Motion-Controller.

3.5. Aufbau des Scankopfes

3.5.1 Anforderungen

Die Funktion des Scankopfes ist das Tragen des Lasers, des Cantilevers und der Quadrantendiode. Da verschiedene Cantilever geometrisch nicht völlig baugleich sind, müssen sowohl der Laser als auch die Diode justierbar sein.

Wie bei den zuvor genannten Bestandteilen des AFM muss auch beim Scankopf der Einfluss von Temperaturschwankungen und Schwingungen klein gehalten werden. Jedoch ist hier auch auf das Gesamtgewicht zu achten, um den Antrieb in Z-Richtung nicht zu überlasten. Weiterhin ist, wie oben erwähnt, eine Schutzvorrichtung gegen ein Aufschlagen des Rolltisches auf dem Nanopositioniertisch zu konstruieren. Schließlich soll die Cantileverhalterung einen einfachen Nadelwechsel ermöglichen.

3.5.2 Herangehensweise

Als Material für den Scankopf wird V2A-Stahl gewählt. Er ist zwar schwerer als Aluminium, jedoch können bei gleicher thermischer Ausdehnung die Bestandteile kleiner gebaut werden. Für die Justage von Laser und Diode kommen jeweils zwei Mikroverstellische mit einem Hub von 5 mm zum Einsatz. Der Aufbau des Scankopfes ist in Abb.15 links als Computerdarstellung zu sehen. In dieser Darstellung ist in grau auch der Nanopositioniertisch unterhalb des Cantilevers eingezeichnet. Im Photo auf der rechten Seite ist der Nanopositioniertisch mit einer Reihe silberner Probenhalter bestückt.

Schutzvorrichtung und Cantileverhalterung sind in der Übersichtszeichnung Abb.18 am Ende des Abschnitts detaillierter zu erkennen. Dort ist auch eine Feinjustierung für den Laser in Strahlrichtung zu sehen, die, zusätzlich zur Laseroptik, die Fokussierung des Lichtstrahls auf die Cantileverspitze ermöglicht.

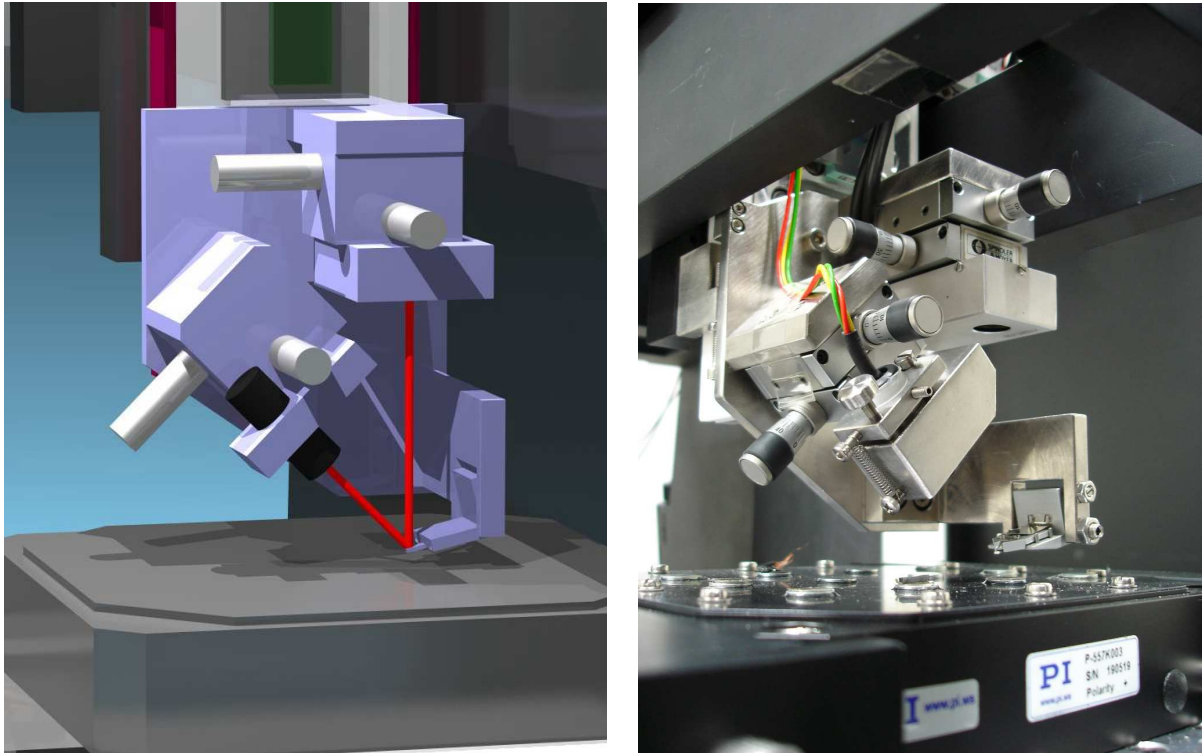


Abb.15: Computerdarstellung und Photo des Scankopfes, der am unteren Ende des abgesenkten Rolltisches in Z-Richtung montiert ist. Im Computerbild ist der rote Laserstrahl symbolisch mit eingezeichnet. Die kleinen X-Y-Stelltische, zu erkennen an den in Silber gehaltenen Stellschrauben, dienen der Justierung von Laser und Diode. Der Laser selbst ist schwarz eingefärbt.

3.5.3 Aufbau der Schutzvorrichtung

Gegen das Aufschlagen des Rolltisches in Z-Richtung auf den Nanopositioniertisch wurde ein manueller Anschlag aus V2A-Stahl konstruiert. Dieser ist so beschaffen, dass er einen Kontakt zwischen Nadel und Oberfläche nicht verhindert. Da für die Einstellung des Anschlags so nur der Spielraum von maximal einigen $10\ \mu\text{m}$ durch eine Cantilever-Verbiegung zur Verfügung stünde, wäre eine Justage sehr schwierig und für jede Probe anderer Dicke neu durchzuführen.

Stattdessen wurde eine Kippvorrichtung entwickelt, die ein Hochklappen des Cantilevers mitsamt Halterung ermöglicht, sobald eine Grenzkraft überschritten wird. Im hochgeklappten Zustand entstehen so in Z-Richtung weitere 3 mm Spielraum vor dem Auftreffen auf den Nanopositioniertisch. Der Anschlag muss nun so eingestellt werden, dass ein Anhalten des Rolltisches innerhalb dieser 3 mm erfolgt. Dieser große Spielraum erlaubt eine einfache Justage, die nur bei dickeren Proben korrigiert werden muss.

Hauptschwierigkeit bei der Konstruktion der Kippvorrichtung ist die Verbindung einer geringen Grenzkraft mit einer hohen Positionsstabilität im Normalbetrieb, sodass die Qualität der

Messungen auf keinen Fall unter dieser Sicherheitseinrichtung leidet. Die Lösung dieses Problems ist in der folgenden Abbildung (Abb.16) zu sehen.

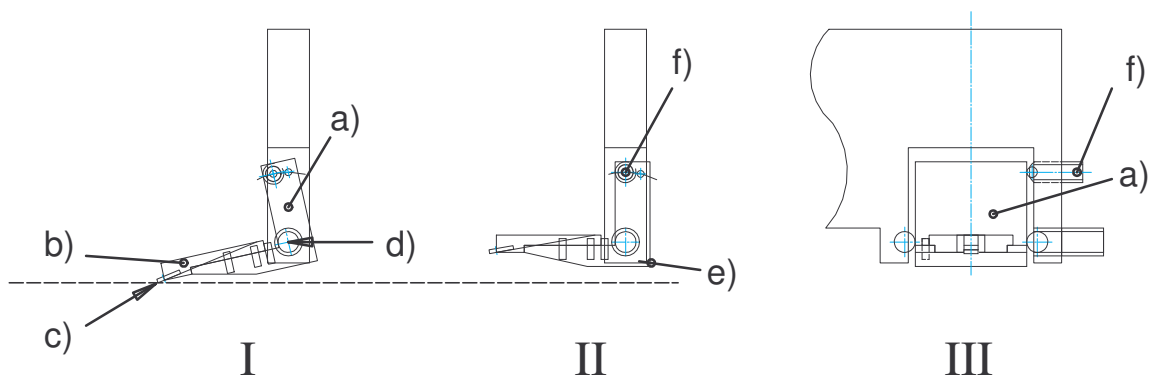


Abb.16: Kippvorrichtung von der Seite (I, II) und von vorn (III).

a) Winkel, b) Haltevorrichtung für den Cantilever, c) Cantilever, d) Kippachse, e) Untere Kante im hochgeklappten Zustand, f) Spezialmadenschraube, die den Winkel fixiert

Im Bild (I) ist die Kippvorrichtung in der Normalstellung, also in der Stellung während des Scans gezeichnet. Auf dem Winkel (a) liegt eine Haltevorrichtung (b) für den Cantilever (c). Die Kippachse ist mit (d) markiert. Bild (II) zeigt die Vorrichtung im hochgeklappten Zustand. Gefahr für den Nanopositioniertisch droht erst beim Auftreffen der Kante (e), es ist sichtbar, dass durch die Kippvorrichtung einige Millimeter Sicherheitsabstand gewonnen werden. Zur Stabilisierung der Normalstellung (I) dient eine spezielle Made mit federndem Druckstück (f). Eine in die Madenschraube integrierte Feder presst hier eine in die Madenspitze eingebaute Kugel in Richtung Schraubenspitze. Diese Kugel drückt, wie in Bild (III) angedeutet in Vertiefungen auf der Seite des Winkels (a), dergestalt, dass der Winkel in beiden Stellungen einrasten kann. Vertiefung und Anpresskraft sind so bemessen, dass der Winkel sicher einrastet, aber im Notfall bereits bei einem Kraftaufwand hochklappt, der den Nanopositioniertisch nicht beschädigen kann

3.5.4 Aufbau der Cantileverhalterung

Um ein möglichst einfaches Wechseln des Cantilevers zu ermöglichen, wurde eine herausnehmbare Halterung entwickelt, die den Cantilever trägt und auf den Winkel ((a) in Abb.16) aufgesteckt werden kann. Winkel und Halterung sind in Abb.17 nochmals von oben vergrößert zu sehen. Der Cantilever selbst (a) wird auf diese Halterung mit Hilfe einer kleinen Stahlfeder (b) geklemmt. Die Steckvorrichtung, die den Cantilever-Halter am Winkel befestigt, besteht aus zwei Federn: Feder (c) drückt den Halter nach unten auf drei in den Winkel eingearbeitete Stahlkugeln (e). Die zweite Feder (d) presst den Halter gegen die Anschläge links. Der einzig noch verbleibende Freiheitsgrad, die Bewegung vor und zurück, wird ebenfalls von dieser Feder genommen: Eine Abschrägung des Cantilever-Halters lässt diesen von allei-

ne nach hinten gleiten. Daher muss der Halter nur auf den Winkel gesteckt werden und rastet dann selbständig ein.

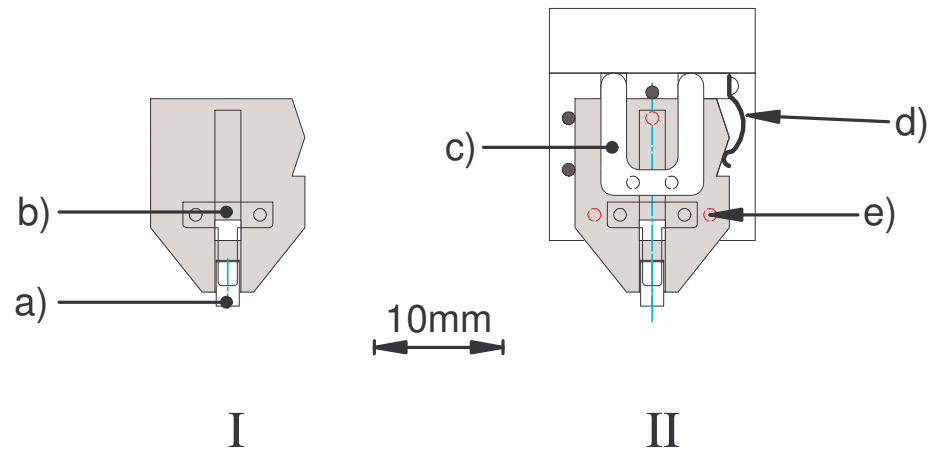


Abb.17: Vergrößerte Darstellung der Cantileverhalterung mit Cantilever (I) und der Klemmvorrichtung für diese Halterung am Winkel (II).

a) Cantilever, b) Stahlfeder zum Klemmen des Cantilevers, c) Feder drückt die Halterung nach unten, d) Feder drückt die Halterung zur Seite und nach hinten e) Drei Stahlkugeln unterhalb des Halters (rot).

Diese Befestigung des Cantilevers bzw. des Cantilever-Halters mit Federn ist gegen Kraft-einwirkung von völlig ausreichender Stabilität. Man bedenke, dass im normalen Messbetrieb die einzigen auftretenden Kräfte von der Nadelspitze des Cantilevers übertragen werden. Diese Kräfte haben eine Größenordnung von höchstens 100 nN - 200 nN.

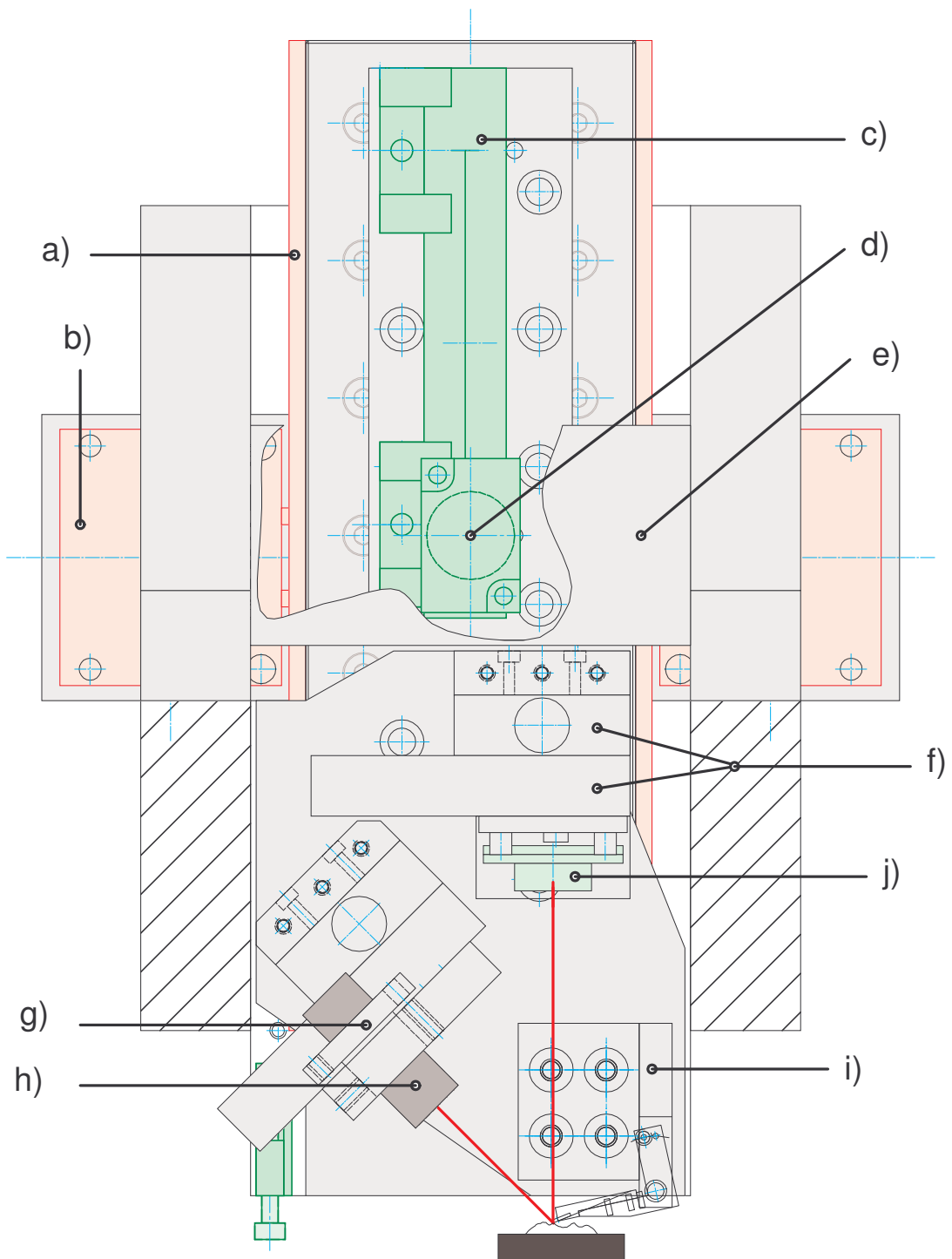


Abb.18: Detailgetreue Zeichnung des Scankopfes und der Konstruktion zur Bewegung in Z-Richtung.

- | | |
|---|--------------------------------------|
| a) Keramikleiste für den Piezomotor | f) X-Y-Justier-Stelltische |
| b) Piezomotor | g) Feinjustierung für den Laserfokus |
| c) Glasmaßstab | h) Laser |
| d) zugehöriger Messkopf | i) Kippvorrichtung |
| e) Halterung für den Messkopf (Zeichnung aufgerissen) | j) Diode |

3.6. Elektronik und Regelung

Das entwickelte AFM besteht aus vielen verschiedenen Komponenten unterschiedlicher Hersteller, die zusammenarbeiten müssen. Hierzu ist eine aufwändige Elektronik und Verkabelung notwendig. Um die Darstellung der Schaltung übersichtlicher zu gestalten, wird sie auf zwei Abbildungen verteilt. Die erste, Abb.19, zeigt die vollständige Schaltung der Mikropositioniereinheit inklusive Endabschaltung und Initialisierung für alle Bewegungsachsen. In Abb.20 ist die Regelschleife des AFM zusammen mit der Ansteuerung des Nanopositioniertisches aufgezeichnet, also die Konfiguration während des Messbetriebs. Daher ist in dieser Schaltung der Laser symbolisch aktiviert. Um Zusammenhänge besser darzustellen, ist in beiden Schaltungen alle Komponenten eingezeichnet. Nur die Kabelverbindungen unterscheiden sich. Die in der jeweiligen Darstellung inaktiven Komponenten sind weiß.

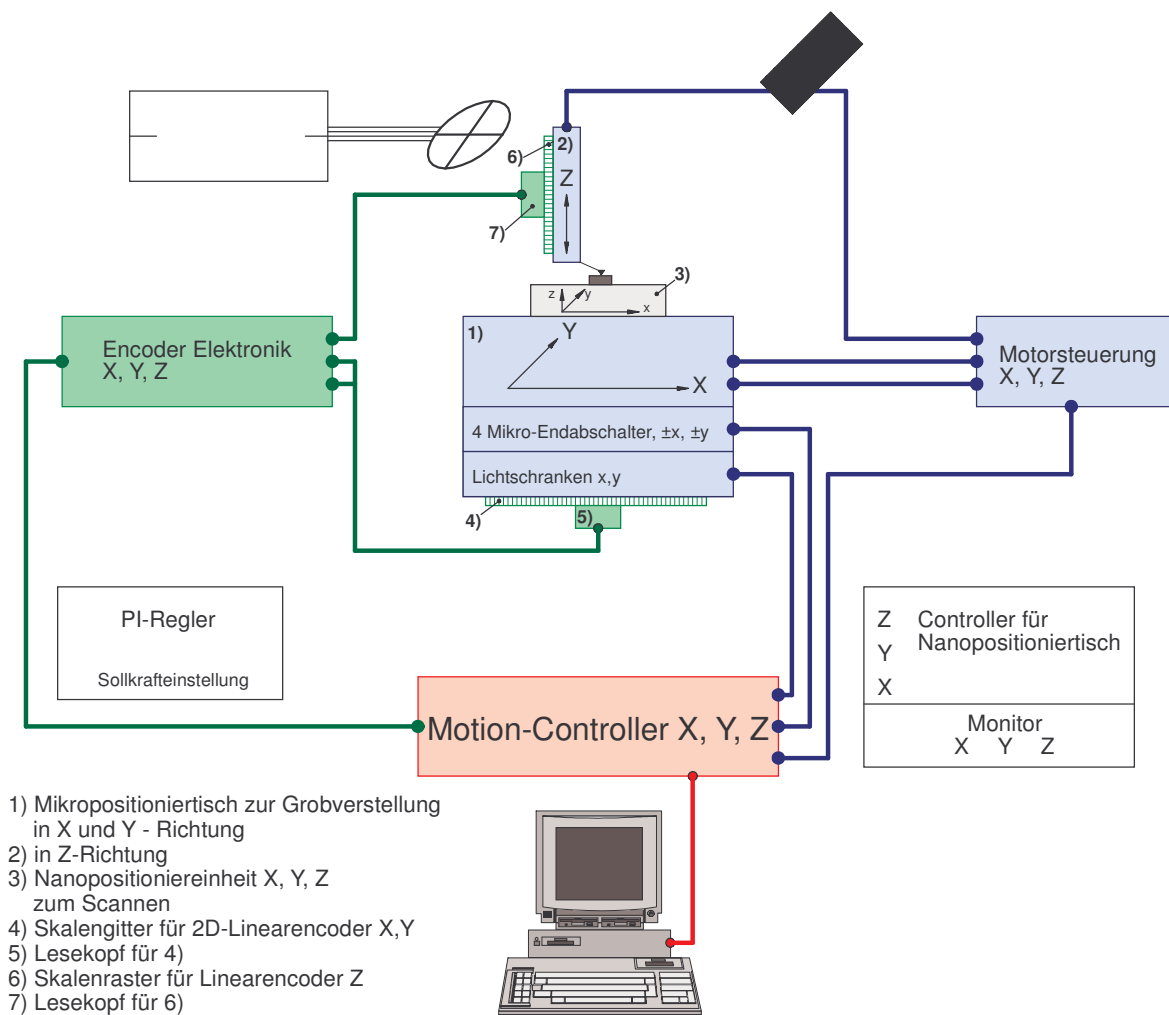


Abb.19: Die notwendige Verkabelung für den Betrieb der Mikropositioniereinheit in allen Achsrichtungen. Nicht benötigte Einheiten sind weiß.

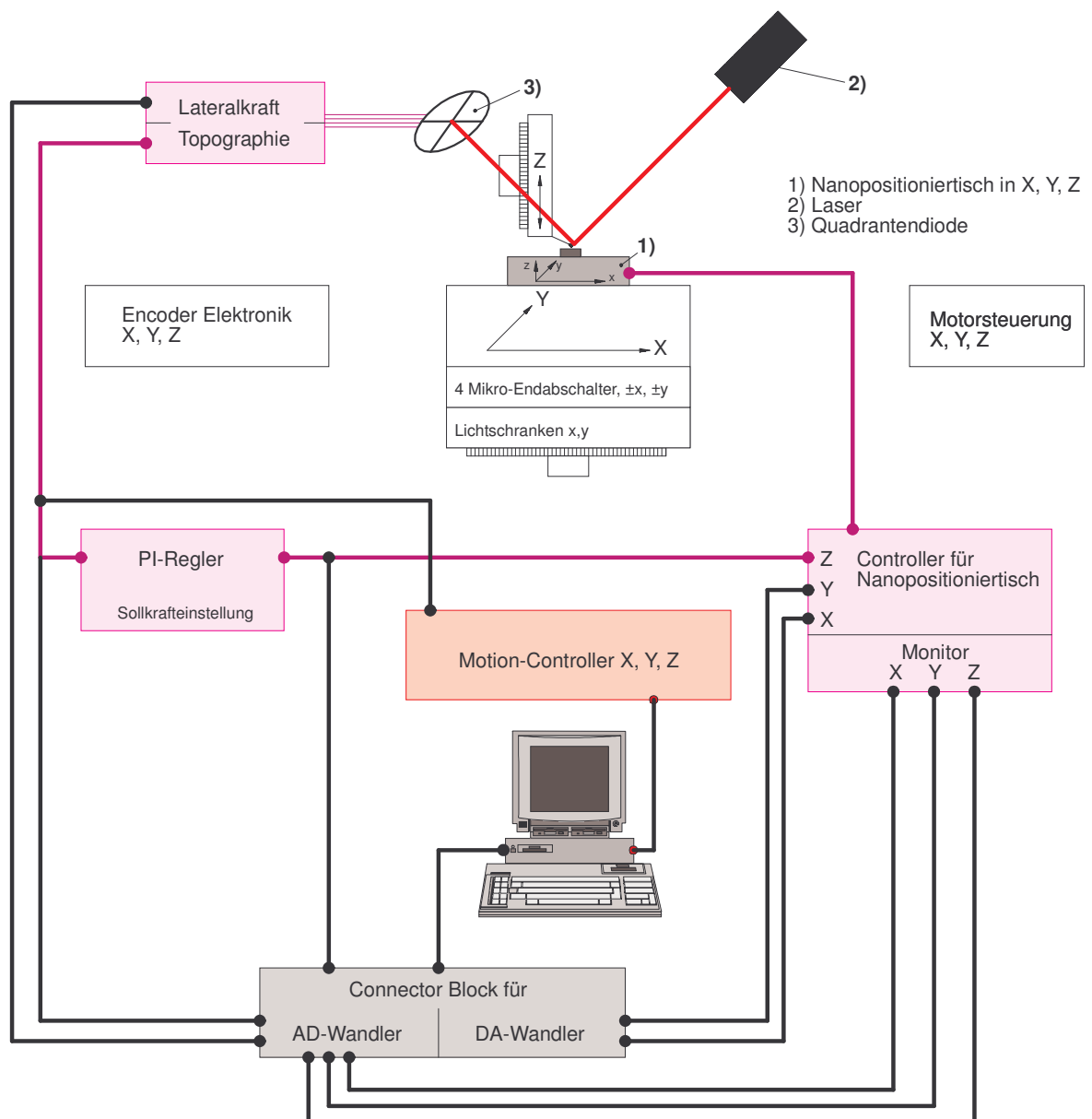


Abb.20: Vollständige Schaltung im constant force mode. Die Regelschleife ist rot gefärbt.

Abb.20 zeigt die Regelschleife, wie sie beim constant force mode zum Einsatz kommt (vgl. Kapitel 1.3.) Als DA-Wandlerskarte kommt eine achtkanalige 16-Bit Karte mit 333 kHz Samplingrate zum Einsatz. Auch die Digital-Analog-Wandlung erfolgt mit 16 Bit. Die AD- und DA- Wandlerskarten sind im PC eingebaut; die Verbindung zu ihnen erfolgt über die eingezeichneten Connector-Blöcke.

Die analogen Ausgänge dienen, wie in der Darstellung zu erkennen, zur Ansteuerung des Nanopositioniertisches in X- und Y-Richtung. Während des Scanvorgangs wird so die Probe Punkt für Punkt abgerastert.

3.6.1 Automatische Annäherung des Cantilevers

Die Verbindung des Motion Controllers mit der Quadrantendiode wird für die automatische Annäherung des Cantilevers an die Oberfläche benötigt: Aufgrund der kleinen Abmessungen kann die Annäherung optisch nicht bis zum Kontakt erfolgen. Daher wird die beim Kontakt auftretende Signaländerung selbst zur Annäherung verwendet. Beim langsamen Herunterfahren der Nadel wartet man auf ein Abweichen des Diodensignals vom Ausgangswert und stoppt die Abwärtsbewegung dann sofort.

Es muss berücksichtigt werden, dass ein Signal erst durch kurzreichweitige Kräfte zwischen Nadel und Oberfläche ausgelöst wird. Es bleibt also bei fixierter Nanopositionierung beinahe kein Spielraum für den Bremsprozess. Daher wird bei eingeschaltetem constant-force-Regelkreis angenähert, sodass diese Regelung für ein Ausweichen der Oberfläche sorgen kann und ein größerer Spielraum entsteht.

Wird die Datenaufnahme vom Computer übernommen und der Bremsprozess von diesem ausgelöst, kann durch die üblichen Schwankungen in der Reaktionszeit des Betriebssystems der Bremsprozess dennoch über das erlaubte Maß vergrößert werden und die Nadel Schaden nehmen. Dies wird verhindert, indem der gesamte Annäherungsprozess an ein Programm übertragen wird, welches ausschließlich im Motion-Controller abläuft. Der Controller stellt für diese Zwecke eine eigene Programmiersprache ACSPL zur Verfügung. Das Programm wird vom Computer nur noch hochgeladen und gestartet. Die Messung des Signals der Quadrantendiode wird von einem 12-Bit AD-Wandler innerhalb des Controllers vorgenommen.

3.7. Fertiger Aufbau

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen nochmals das gesamte AFM. In der Computerdarstellung (Abb.21) sind alle wesentlichen Bestandteile des Aufbaus zu sehen, so wie sie in den vorigen Kapiteln besprochen wurden. Hier sind einige Anteile der Brücke entfernt worden, da sonst die Sicht verdeckt würde. Ein Photo des betriebsbereiten AFM im Labor zeigt schließlich Abb.22.

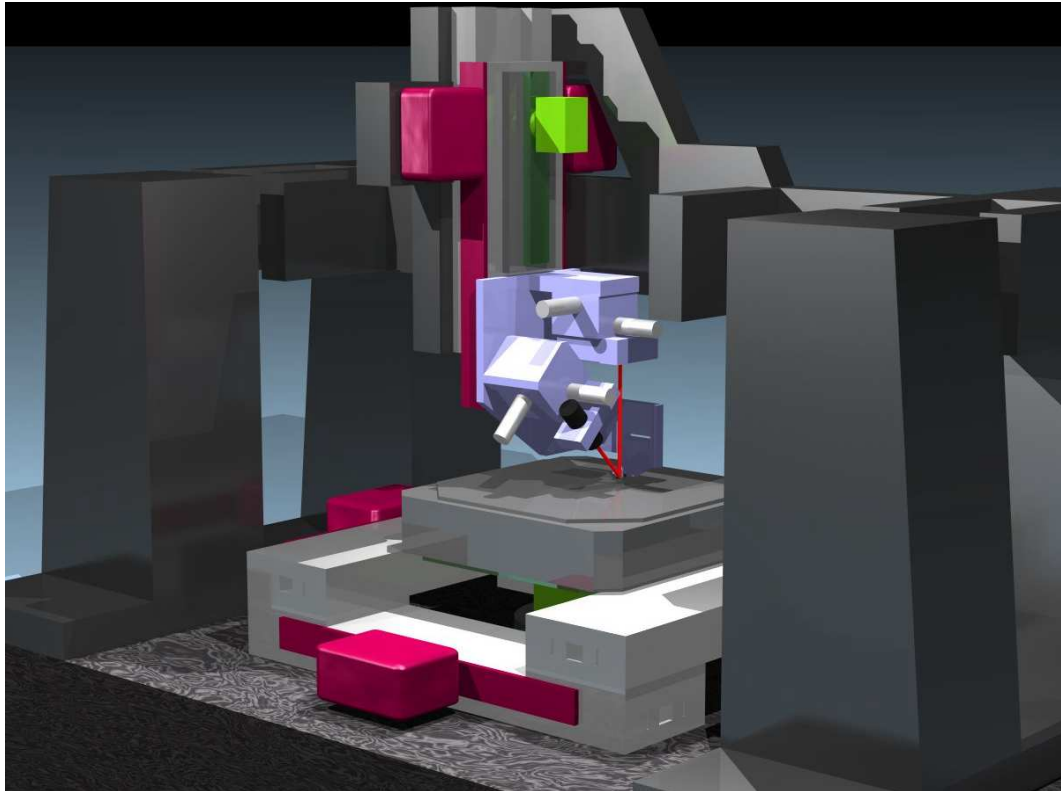


Abb.21: Diese Darstellung enthält alle wesentlichen Bestandteile, die in den vorigen Kapiteln besprochen wurden.

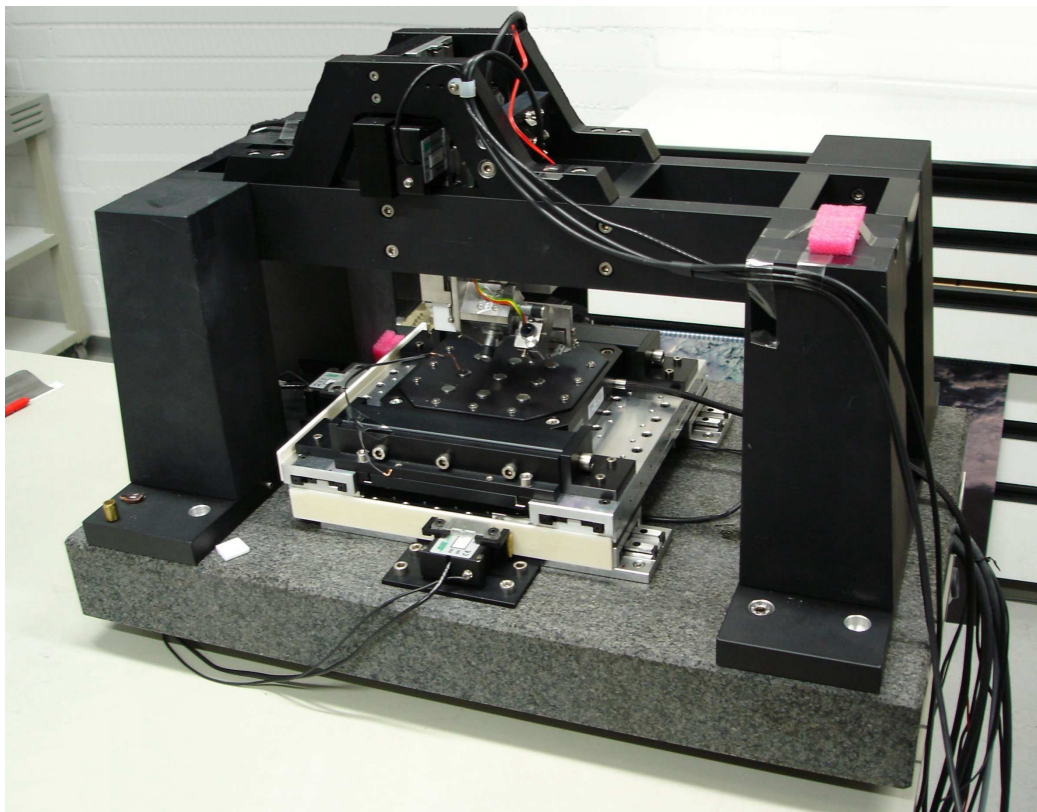


Abb.22: Auf diesem Photo ist das fertig gestellte AFM im Labor zu sehen.

4. Software

4.1. Die Programmiersprache

Die Software muss in der Lage sein, alle Funktionen des AFMs durch leichte Bedienbarkeit zugänglich zu machen. Dies gilt insbesondere für die speziellen Eigenschaften, welche die Kombination von Mikro- und Nano-Positionierung bereitstellen.

Eine Herausforderung stellt die Ansteuerung der verschiedenen Hardwarekomponenten unterschiedlicher Firmen dar. Ein effektives Programmieren ist nur möglich, wenn für jede Komponente Funktions- oder Klassenbibliotheken zur Verfügung stehen. Für die gewählte Programmiersprache Visual C++ standen diese Bibliotheken zur Verfügung. Im Detail wurde Visual C++ zur Programmierung der Bedienoberfläche und der Auswertungsalgorithmen eingesetzt, zusammen mit folgenden Komponenten:

- NIDAQ-library (National-Instruments-Data-Aquisition-library): zur Ansteuerung der DA/AD-Wandlerkarten, also zur Datenerfassung und zur Ansteuerung des Nanopositionierendes, auch nötig für den Sollkraftmodulationsmodus.
- ACS-lib: C-Funktionsbibliothek zur Ansteuerung des Motion-Controllers, und damit zur Ansteuerung der Mikropositionierung in allen drei Achsrichtungen (sowohl Maß- als auch Antriebssystem).
- NI-Measurement-Studio: Klassenbibliothek zur Unterstützung bei der graphischen Darstellung der Daten.
- ACSPL: Programmiersprache des Motion-Controllers.

Der letzte Punkt hat eine gewisse Sonderstellung, da Programme in ACSPL kein Bestandteil des im Computer laufenden Hauptprogramms sind, sondern nur von diesem gestartet werden. Anschließend laufen sie im Microcontroller des Motion-Controllers selbständig ab. Nötig ist dies für die Initialisierung der Mikropositioniereinheiten (siehe Kapitel 3.2) und die automatische Annäherung wie in Kapitel 3.6 beschrieben.

4.2. Hauptbestandteile des Programms

Die Leistungen der Software lassen sich grob in drei Bereiche aufteilen: Erstens die Ansteuerung der Mikropositioniereinheit in allen Achsrichtungen, zweitens die Programmierung des

Scanvorgangs und der Aufnahme von Kraft-Abstandskurven und drittens die Auswertung der Daten.

4.2.1 Die Ansteuerung der Mikropositioniereinheit

Die Aufgaben dieser Einheit wurden in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich besprochen. Hier muss in erster Linie mit Hilfe der Funktionsbibliothek ACS-lib der Motion-Controller angesteuert werden. Sind mehrere Proben innerhalb des Aktionsradius abgelegt, so dient dieser Programmabschnitt zunächst der Auswahl einer Probe. Anschließend muss eine zu untersuchende Stelle auf der Probe angefahren werden.

Die bei der Reproduktion eines Ortes erforderliche exakte Position wird auch im Scanprogramm benötigt, da verbleibende Abweichungen vom Ursprungsort durch Ungenauigkeiten der Mikropositionierung von der Nanopositionierung ausgeglichen werden können.

4.2.2 Programmierung des Scanvorgangs

Dieser weitaus umfangreichere Teil des Programms umfasst hauptsächlich die Ansteuerung der AD-Wandlerkarten zur Datenerfassung und der DA-Wandler zum Ausführen der Scanbewegung.

Eine hierbei auftretende Schwierigkeit ist das Timing. Das eingesetzte Betriebssystem Windows 98 ist kein Echtzeitbetriebssystem, d.h. es kann nicht mit Sicherheit von einer gleich bleibenden Geschwindigkeit bei der Abarbeitung des Programms ausgegangen werden, da andere gleichzeitig ablaufende Programme intervenieren können. Wenn dies beispielsweise während des Scans einer Zeile geschieht, also nachdem der Befehl zum Durchlaufen der X-Werte einer Zeile bereits an den DA-Wandler weitergegeben wurde, so kann eine stockende oder verzögerte Aufzeichnung der Messdaten zu verzerrten und fehlerhaften Bilddaten führen.

Dieses Problem wird gelöst, indem die Scanbewegung und die Messdatenaufnahme sich gegenseitig triggern. Vom Computer wird nach der entsprechenden Parameterübergabe an die Wandlerkarten nur noch ein Startsignal gegeben. Das Durchlaufen einer Scanzeile und die Aufnahme der Messdaten läuft dann im Hintergrund ohne weitere Einflussnahme des Computers. Die Messdaten werden in einem Zwischenspeicher auf der Wandlerkarte gepuffert und von dort ebenso im Hintergrund an den Computer weitergegeben. Erst nach Abschluss der Scanzeile werden die Daten im Computer weiterverarbeitet. Diese Selbständigkeit der Datenaufnahme verhindert nicht nur Bildfehler, sondern macht es auch möglich, den Computer während des Messvorgangs praktisch beliebig zu belasten. Daher kann ohne Bedenken das schon vorhandene Datenmaterial bereits übertragener Scanzeilen während des Scans ausgewertet werden. So ist unter Umständen leichter zu entscheiden, ob sich eine Vervollständigung der Messung lohnt, was besonders bei zeitaufwändigen Messungen im Sollkraftmodulationsmodus von Vorteil ist.

Folgende Daten werden aufgezeichnet:

- Z-Monitor des Nanopositioniertisches (Topographie)
- Lateralkraftsignal der Diode
- Reglereingang
- Reglerausgang
- X,Y-Monitor des Nanopositioniertisches (zu Kontrollzwecken)

Während des Scanvorgangs kann zwischen den zeilenweise aktualisierten Darstellungen dieser Datensätze umgeschaltet werden. Es ist in diesem Modus auch bereits eine dreidimensionale Darstellung möglich.

Folgende Parameter lassen sich für einen Scanvorgang einstellen:

- der Bildausschnitt innerhalb des Spielraums von $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, also Bildbreite und Offset für beide Achsen
- die Bildauflösung, also die Anzahl der Bildpunkte pro Scanzeile und gleichzeitig die Anzahl der Scanzeilen pro Bild (maximal 1000×1000 Punkte)
- die Anzahl der Messpunkte pro Bildpunkt
- die Geschwindigkeit, mit der sich die Nadel über die Oberfläche bewegt
- die Kraftdifferenz im Sollkraftmodulationsmodus

Die letzten beiden Parameter können auch während des Messvorganges noch verändert werden.

Die Anzahl der Messpunkte pro Bildpunkt bezeichnet die Anzahl der Messungen pro Kanal, welche der AD-Wandler an einem Ort aufnimmt. Durch die hohe Samplerate des Wandlers von bis zu 333 kHz können pro Ort auch bei zügigem Scannen durchaus 20-40 Messpunkte und mehr aufgezeichnet werden. Durch eine Mittelung dieser Werte wird das Rauschen der Bildpunkte deutlich verringert. Tatsächlich war bei keinem der in dieser Arbeit dargestellten Bilder eine digitale Filterung notwendig. Stattdessen wurde Wert auf eine möglichst unverfälschte Darstellung der Rohdaten gelegt.

Der Bereich für die Geschwindigkeit der Nadel ist nicht durch das Programm, sondern physikalisch begrenzt: Bei zu schneller Bewegung kann der Nanopositioniertisch den Höhenunterschieden der Probe unter Umständen nicht mehr folgen, sodass Nadel oder Probe Schaden nehmen kann.

Im Sollkraftmodulationsmodus kann nur langsam gescannt werden, da an jedem Punkt nach einem Orts- oder Kraftwechsel eine Wartezeit erforderlich ist, um keine Fehler durch den Einschwingvorgang des Nanopositioniertisches zu erhalten. Das Regelverhalten des Systems wurde zu diesem Zweck experimentell vermessen. Aus diesen Daten errechnet das Programm passende Wartezeiten und schlägt diese vor.

4.2.3 Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven

Dieser Programmabschnitt ermöglicht die Messung von Kraft-Abstandskurven an einem bestimmten Ort, der zuvor auf dem Scanbild ausgewählt werden kann.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten eine Kraft-Abstands-Kurve aufzuzeichnen. Eine ist es die Ansteuerung in Z-Richtung dem Computer zu überlassen, der dann die Nadel auf die Probe zu und wieder weg bewegt. Da jedoch der Controllereingang für die Z-Achse während des Scanvorgangs mit dem Reglerausgang verbunden ist (vgl. Abb.20), muss bei dieser Methode der Regelkreis unterbrochen werden.

Alternativ kann eine Kraft-Abstands-Kurve auch durch eine Ansteuerung der Sollkraft durchlaufen werden. Bei dieser Methode bleibt der Regelkreis geschlossen. Die vorgegebene Sollkraft bestimmt dann die Bewegung in Z-Richtung: Wird beispielsweise zu Beginn als Sollkraft ein unerreichbar niedriger Wert angegeben (Entlastung der Nadel), fährt der Nanopositioniertisch auf den Punkt maximaler Entfernung zurück. Sukzessives Erhöhen der Sollkraft bis zu einem gewünschten Höchstwert veranlasst den Regler, den Abstand wieder zu verringern, bis Nadel und Probe sich berühren und die Nadel mit der vorgegebenen Kraft auf die Oberfläche drückt. Diese Methode hat den Nachteil, dass die Geschwindigkeit in Z-Richtung nur vom Regler beeinflusst wird, also nicht direkt kontrolliert werden kann, andererseits ist keine Öffnung des Regelkreises erforderlich.

Das Programm stellt beide Möglichkeiten zur Verfügung. In beiden Fällen ist eine maximale Kraft einstellbar. Bei der ersten Methode kann zusätzlich eine Annäherungsgeschwindigkeit gewählt werden.

4.2.4 Auswertung und Darstellung der Messdaten

Da bei den Messdaten eines AFM-Scans die Betrachtung der Rohdaten als Zahlenmatrix sinnlos ist, kommt der Darstellung ein hoher Stellenwert zu. Dementsprechend muss das Programm in der Lage sein, möglichst alle in den Daten enthaltene Information durch eine geeignete Darstellung schnell und einfach zugänglich zu machen. Alle folgenden Auswertungsmöglichkeiten stellt das Programm bereits während des Messvorgangs zur Verfügung.

Zu den Darstellungsmöglichkeiten zählt:

- Verkippung der Datenmatrix, um Planparallelität zur Koordinatenbasis herstellen zu können
- freie Skalierung der Z-Achse, z.B. um flache Strukturen sehr ebener Proben zu überhöhen
- verschiedene wählbare Farbkombinationen oder freie Farbwahl
- Skalierung der Farben frei von Z-Achsenkalierung um Kontraste besser einstellen zu können
- dreidimensionale Darstellung

Weiterhin erleichtert die gleichzeitige Darstellung von bis zu vier Datensätzen einer Messung einen Vergleich. Ein Cursor, der sich synchron über alle geöffneten Datensätze bewegt, verbessert diese Eigenschaft. Um von diesem Teil der Software einen Eindruck zu vermitteln, zeigt Abb.23 eine Ansicht des Bildschirms, wie er sich dem Experimentator während der Auswertung darstellt. In dem Beispiel sind in den vier Fenstern 3D-Ansicht und Aufsicht auf die topographischen Daten bzw. Lateralkraft (grün) und Reglereingang (unten rechts) zu sehen. Die Einheit der X- und Y-Achse, sowie der Z-Achse in der 3D-Ansicht, ist Mikrometer. Der Cursor in Form eines grauen Kreuzes steht in allen Fenstern auf demselben Messpunkt. Die Messung zeigt eine netzförmige Verteilung von Polyisopren auf einer Graphit-Oberfläche. Die Präparation erfolgte wie bei den im zweiten Teil der Arbeit untersuchten Proben aus der Lösung (vgl. Kapitel 8.1), verwendet wurde der Polyisopren-Standard 5000 mit einer Konzentration im Lösungsmittel von 1:2700. Durch den Vergleich der Bilder wird deutlich, dass sich am Ort des Cursors bereits Material befinden dürfte, obgleich dies in der topographischen Darstellung nicht sichtbar ist. Erst die Lateralkraftdarstellung weist durch den Kontrast auf eine bereits beginnende Torsion der Nadel hin (die Scanrichtung verläuft von links nach rechts).

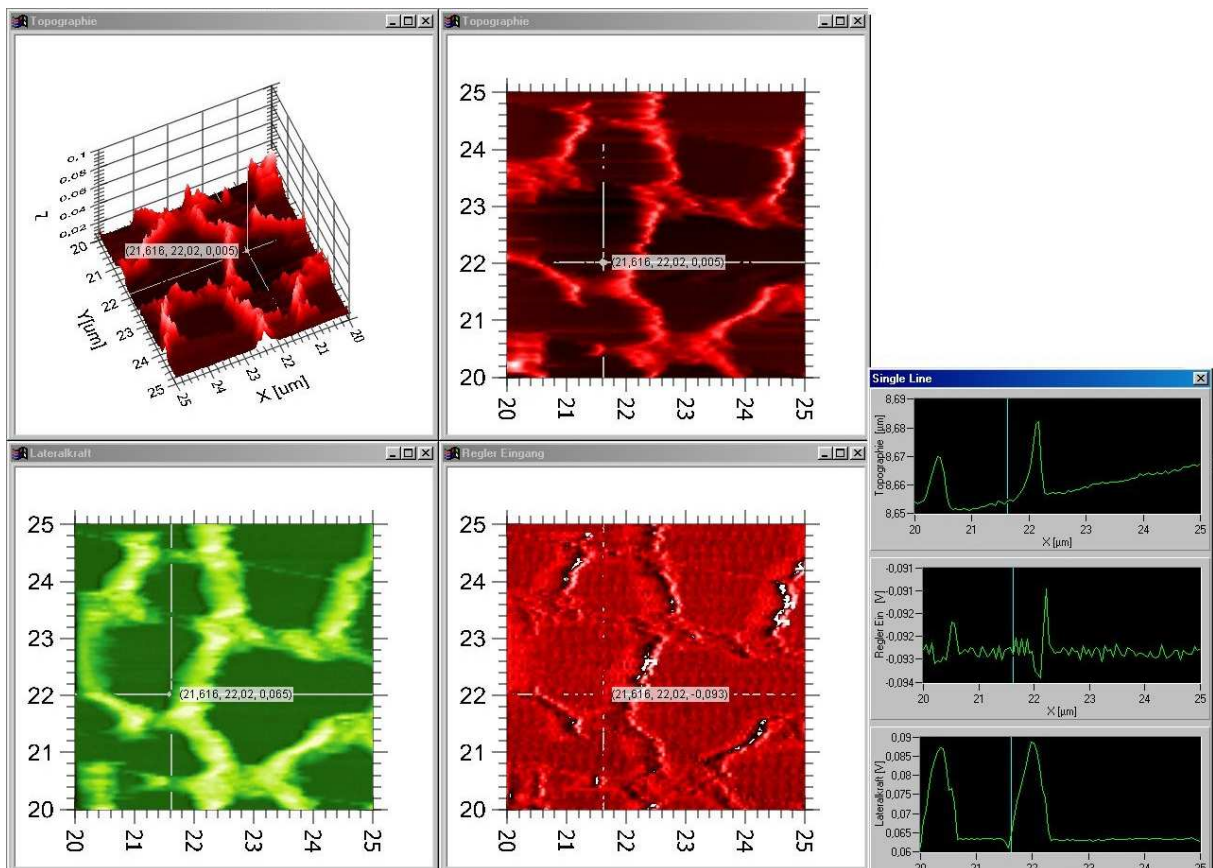


Abb.23: Diese Ansicht bietet sich dem Benutzer bei der Auswertung. Man beachte das Koordinatenkreuz in allen Fenstern und die damit übereinstimmende Senkrechte in den Plots der Einzellinien rechts.

Die Abbildung zeigt auch noch eine weitere Möglichkeit detaillierter Auswertung: Im rechten Fenster ist die Scanzeile an der Cursorposition einzeln zu sehen. Aufgetragen werden die wichtigsten Datensätze. Der Verlauf der Topographie bestätigt die vorige Vermutung durch seine Form: Die Scanzeile steigt langsam an und fällt steiler ab. Vermutlich wird das auf der Oberfläche mit maximal 20 nm extrem dünn aufgebrauchte Material durch den Scanvorgang leicht mitgezogen und verursacht beim Kontakt mit der Nadel (an der Cursorposition) zunächst nur eine Torsion, hingegen kaum ein topographisches Signal. Dieses wird erst einige Nanometer weiter sichtbar, wenn genug Material verschoben wurde und die Nadel nach oben drückt. Wieder etwas weiter in Scanrichtung reißt der Kontakt dann plötzlich ab.

5. Ergebnisse und Beispiel-Messungen

5.1. Messung auf bekannten Oberflächen

Um ein einwandfreies Funktionieren der gesamten Anlage zu prüfen ist es sinnvoll zunächst bekannte Strukturen abzubilden. Die erste Aufnahme in Abb.24 (links) zeigt die Oberfläche einer CD, genauer die Oberfläche einer von der CD abgetrennten Lackschicht. Die so genannten Pits sind daher nicht als Vertiefungen zu sehen, sondern als kleine Erhöhungen. Zum Vergleich ist diese eigene Messung einer Messung aus der Literatur [12] in Abb.24 (rechts) gegenübergestellt. Breite und Höhe der Pits wurden ausgemessen und entsprechen mit ca. 500 nm bzw. 150 nm dem Industriestandard.

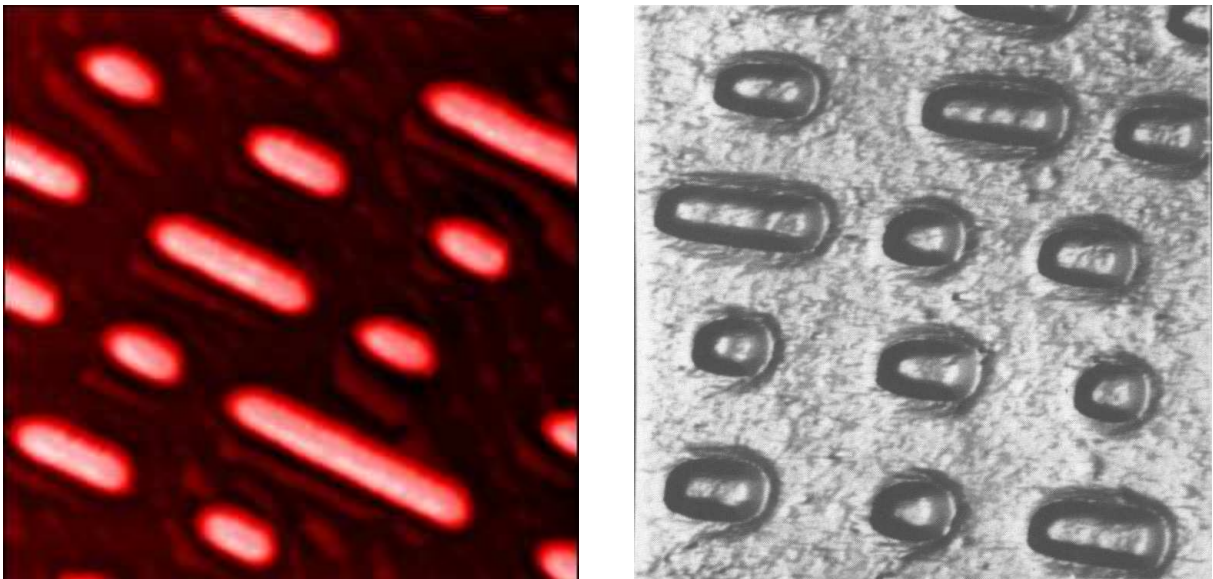


Abb.24: links: Topographische Aufnahme einer CD-Oberfläche, rechts: Eine Messung aus der Literatur [12]. Beide Aufnahmen haben eine Seitenbreite von 8 μm .

Die nächste Abbildung (Abb.25) zeigt die Oberfläche eines Eichstandards aus Silizium. Die extrem regelmäßige Struktur macht es möglich, auch kleine Abweichungen von der Linearität der Scanbewegung leicht sichtbar zu machen. Diese würden sich im Bild als Verzerrung äußern. Wie man sieht sind keine solchen Nichtlinearitäten beobachtbar.

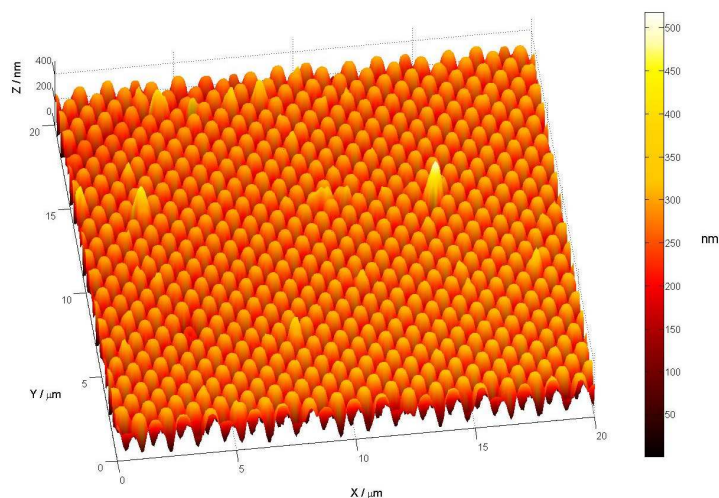


Abb.25: Topographische Aufnahme eines Eichstandards in 3D-Darstellung. Die gleichmäßige Struktur zeigt keinerlei Verzerrungen durch Hysterese oder Drift.

Auch für eine polymere Probe wurde ein Vergleich angefertigt: Die Aufnahmen in Abb.26 zeigen dünne Polymerfilme. Links ist Polyisopren auf einer Graphitoberfläche (HOPG) zu sehen. Es handelt sich um eine Übersicht der Probe, die im Kapitel 4. bereits als Beispiel für die Auswertungsmöglichkeiten gedient hat. Für die Höhe der netzartigen Struktur werden auch hier selten mehr als 20 nm gemessen. Zum Vergleich befindet sich auf der rechten Seite derselben Abbildung eine Messung mit 3 μm Seitenlänge aus der Literatur [12]. Hier wurde Polystyrol auf Silizium aufgebracht.

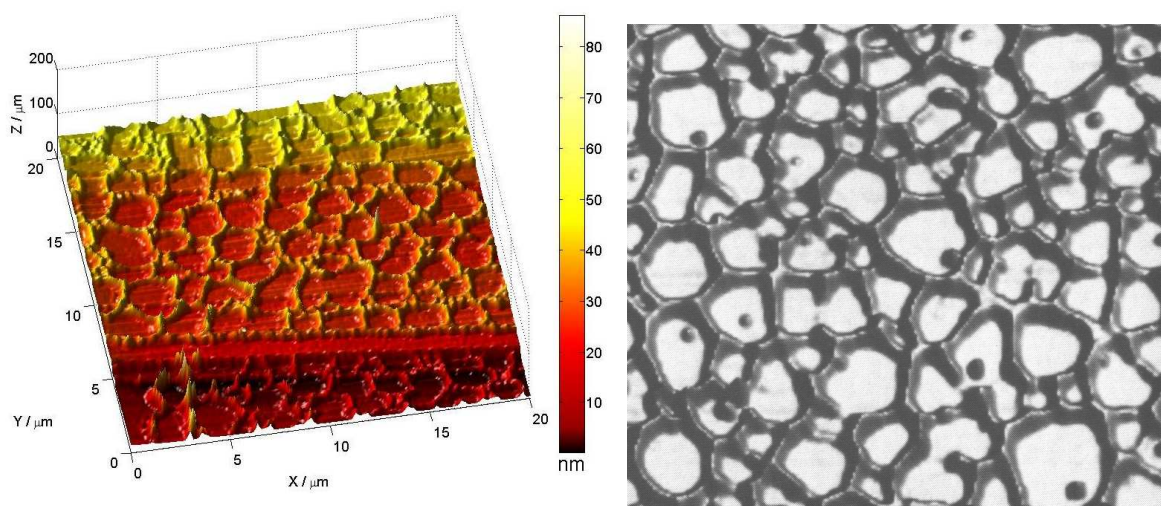


Abb.26: Links ist eine topographische Aufnahme als 3D-Darstellung von Polyisopren auf HOPG zu sehen. Die Seitenbreite der Aufnahme beträgt 20 μm. Rechts befindet sich eine Aufnahme von Polystyrol auf Silizium mit 3 μm Seitenbreite.

5.2. Zusammensetzen von Aufnahmen nebeneinander liegender Areale

Ein gesetztes Ziel war die Erstellung von Übersichtsbildern aus einzelnen Aufnahmen, um die Beschränkung auf eine Größe des untersuchten mikroskopischen Objekts zu lockern. Die hohe Genauigkeit des Mikropositioniertisches erlaubt ein einfaches Zusammensetzen von Aufnahmen nebeneinander liegender Areale, auch wenn zwischen deren Aufnahme der Mikropositioniertisch bewegt wurde.

Zwei verbleibende Fehlerquellen sind zu beachten: Zum Einen die endliche Reproduzierbarkeit, zum Anderen ein Abweichen zwischen der X-Y-Richtung des Mikropositioniertisches von der des Scantisches. Die endliche Reproduzierbarkeit kommt in erster Linie bei starken Vergrößerungen zum Tragen, diese werden jedoch bei Übersichtsaufnahmen nicht benötigt. Liegt der Abstand der Bildpunkte oberhalb der Reproduzierbarkeit, kann dieser Fehler vernachlässigt werden. Da der zweite Fehler einen Winkelfehler darstellt, tritt er unabhängig von der Seitenlänge der Einzelaufnahmen in Erscheinung. Ist der Fehler sichtbar, kann eine optische Fehlerkorrektur vonnöten sein. Die Messungen können mit einem Überlapp aufgenommen werden, sodass anschließend der Computer die beiden Bilder relativ zueinander solange verschieben kann, bis die Abweichung im Überlappungsgebiet minimal ist.

Abb.27 zeigt die Aufnahme von $150\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, die aus drei quadratischen Scans mit $50\ \mu\text{m}$ Kantenlänge zusammengesetzt wurde. Als Oberfläche wurde wieder die Lackschicht einer CD gewählt. Bei der Nachkorrektur wurde nur das dritte Bild um $250\ \text{nm}$ (einfacher Messpunkt Abstand) nach oben verschoben. Die sonst durchgeführte Verkippung der Datenmatrix um Planparallelität zum gedachten Untergrund zu erreichen wurde hier bewusst nicht durchgeführt, um die Daten unverfälscht zu lassen. Ebenso kamen auch in dieser Darstellung keine Glättungsfilter oder sonstige digitale Nachbearbeitung zum Einsatz, die Bildfehler korrigieren könnten. Dennoch ist an den Übergängen zwischen den Einzelbildern kaum ein Bruch wahrzunehmen.

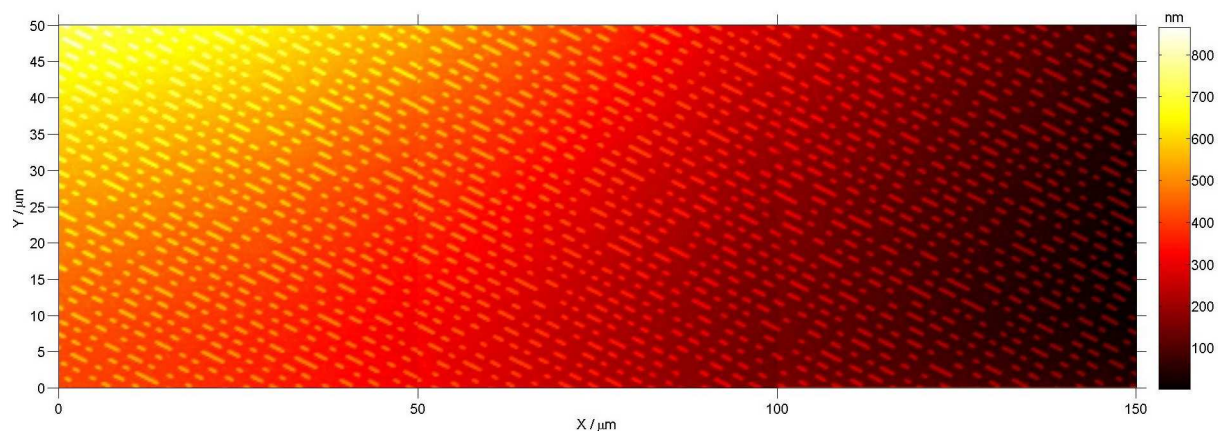


Abb.27: Topographische Aufnahme einer CD-Lackschicht. Diese Übersicht wurde aus drei Einzelaufnahmen mit $50\ \mu\text{m}$ Seitenlänge zusammengesetzt.

5.3. Erreichte Genauigkeit bei der Wiederauffindbarkeit eines Ortes

Wie die vorangegangenen Kapitel deutlich gemacht haben ist das Gesamtsystem zu komplex, um eine verlässliche quantitative Vorhersage über die Reproduzierbarkeit zu machen. Letztlich muss diese also experimentell bestimmt werden.

5.3.1 Experimentelle Vorgehensweise

Es wird eine Messreihe mit über 30 Aufnahmen von derselben Oberfläche angefertigt. Zwischen den Messungen wird der Cantilever um einige Millimeter nach oben gefahren. Anschließend sucht der Mikropositioniertisch nacheinander die vier Positionen, bei denen die Nadel über den Eckpunkten des erreichbaren Areals von 94 mm x 110 mm steht auf. Dann wird die Nadel am ursprünglichen Ort wieder abgesetzt und der Scan wiederholt. Ein Vergleich der ausgewerteten Scanbilder ermöglicht nun ein Ausmessen der Reproduzierbarkeit in X- und Y-Richtung.

Da die Probe etwa im Zentrum der umfahrenen Fläche angebracht ist, wird zwischen den Aufnahmen insgesamt eine Strecke von ca. 45 cm abgefahren. (siehe Abb.28). Durch das Anfahren der vier äußersten Punkte wird sichergestellt, dass die gemessene Reproduzierbarkeit nicht nur beim Verfahren innerhalb eines kleinen Areals der erreichbaren Fläche gültig ist.

Alle Messungen dieser Messreihe wurden unter der Plexiglashaube durchgeführt, ebenso wurde vor den Messungen die Apparatur einige Stunden temperiert, um Störungen durch Konvektion und Wärmebewegung zu vermeiden.

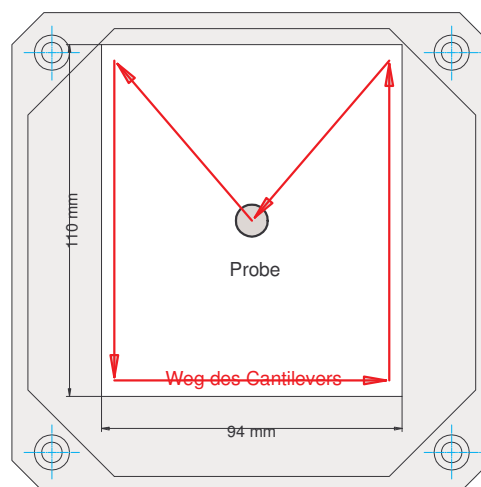


Abb.28: Weg der Nadel über der Probenablagefläche auf dem Nanopositioniertisch. Durch das Anfahren aller Ecken des erreichbaren Areals ergibt sich ein Gesamtweg von etwa 45 cm.

Als Messprobe dient wieder eine CD. Ein Eichstandard ist wenig geeignet, da die hohe Gleichförmigkeit der Strukturen zu Verwechslungen führen kann. Bei den durchgeführten Messungen ist durch einen Vergleich einer charakteristischen Stelle eine Abweichung mit einer Genauigkeit von 10 nm wahrnehmbar. Als Beispiel dienen die folgenden typischen Aufnahmen (Abb.29). Die kontrastreiche Falschfarbendarstellung der topographischen Daten macht hier auch kleine Unterschiede schnell sichtbar und eignet sich daher besonders für den Vergleich dieser Datensätze. Bei ihnen beträgt die Abweichung $\Delta x = 30$ nm und $\Delta y = 70$ nm.

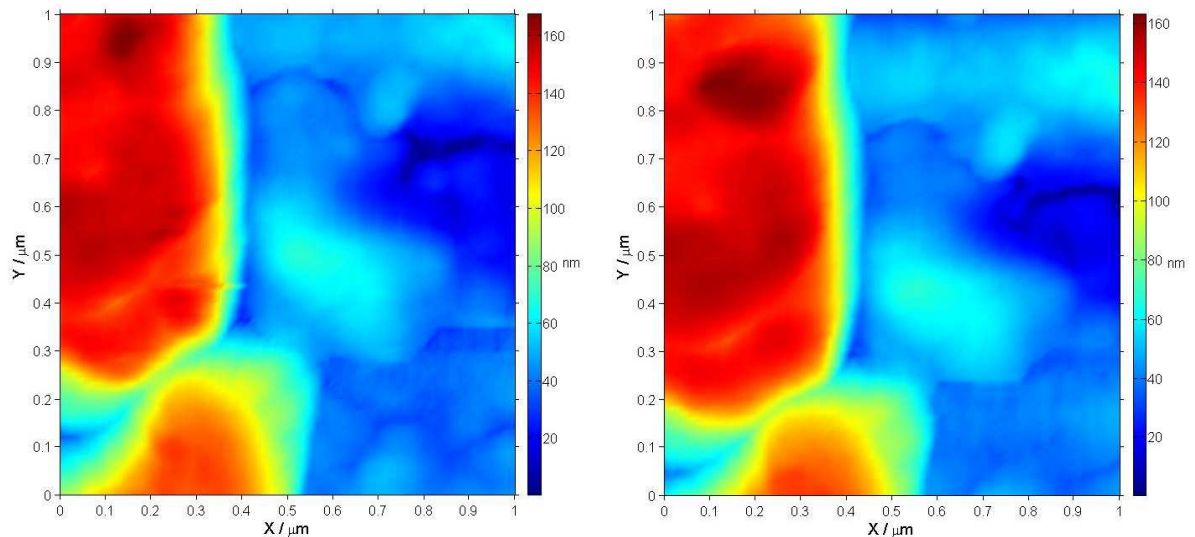


Abb.29: Zwischen diesen beiden Aufnahmen eines CD-Pits wurde die Probe relativ zum Cantilever um insgesamt 45 cm verfahren. Durch diesen Vorgang tritt eine Verschiebung von $\Delta x = 30$ nm und $\Delta y = 70$ nm auf.

5.3.2 Ergebnisse

Trägt man die Abweichungen vom Mittelwert der X- und Y-Werte in Form eines Balkendiagramms auf, ergibt sich folgendes Bild (siehe Abb.30): Über beide Abweichungen hinweg zeigt die Verteilung eine recht schöne Gaußform. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der verbleibende Fehler statistisch schwankt und kaum systematischen Anteil besitzt. Physikalisch lässt sich vermuten: Eine kontinuierliche Drift, wie sie durch eine langsame Ausdehnung von Teilen der Apparatur verursacht werden könnte, ist nicht zu sehen. Stattdessen sind zufällige Schwankungen, wie sie von mechanischen Restfehlern der Rolltische herrühren könnten, wahrnehmbar.

Die Breite der Verteilung nach dem 90%-Kriterium beträgt nur 150 nm und ist damit extrem klein. Damit ist gezeigt, dass sogar nach einer Bewegung in verschiedene Richtungen von insgesamt 45 cm ein Ort wiederholt mit höchster Genauigkeit wieder aufgefunden werden kann.

Es sei an dieser Stelle nochmals die Besonderheit hervorgehoben, dass es sich hierbei nicht um eine rechnerische Addition der Abweichungen zweier unabhängiger, aufeinander liegender Mikropositioniereinheiten handelt. Dieses Messverfahren ermittelt vielmehr die tatsächliche Abweichung vom Ursprungsort in beiden Dimensionen gleichzeitig.

Um sich das Wandern der Nadel innerhalb der Messreihe zweidimensional zu verdeutlichen, betrachte man die Darstellung in Abb.31. Hier wurde der jeweilige Ort, an dem die charakteristische Probenstelle beobachtet wurde, für jede Messung eingezeichnet. Wieder ist keine Systematik zu erkennen und ein rein statistisches Streuen der Punkte zu sehen. Diese Darstellung zeigt besonders anschaulich ein zufälliges Wandern der Messpunkte um den Schwerpunkt. Zusätzlich eingezeichnet sind zwei Kreise um diesen Schwerpunkt. Der Größere mit einem Radius von 75 nm umschließt 94% der Punkte (genau 29 von 31 Punkten). Um ein Zweidrittel-Kriterium zu erfüllen, benötigt der kleinere Kreis einen Radius von nur 55 nm (genau 19 von 31 Punkten).

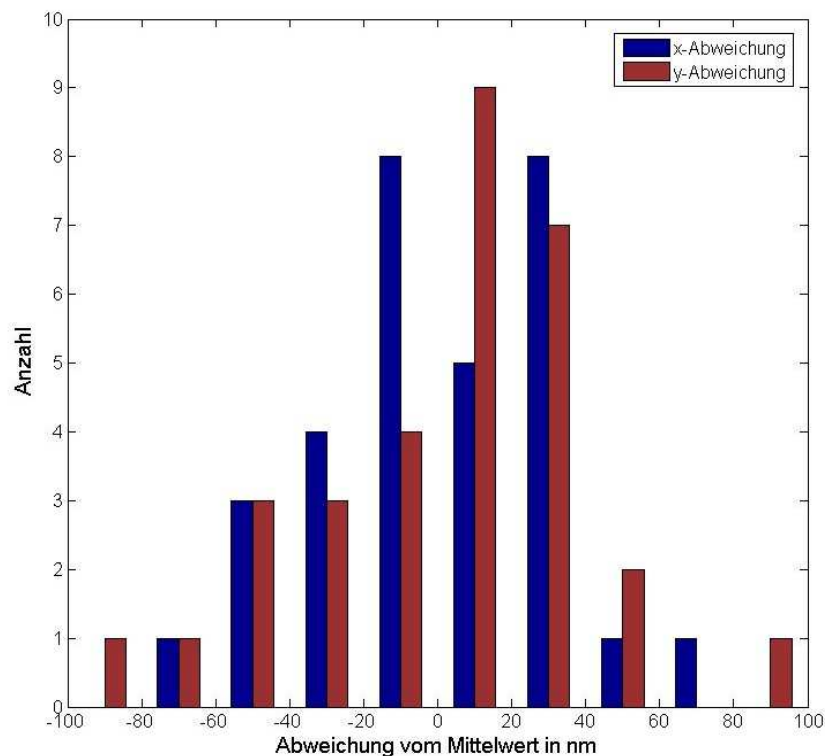


Abb.30: Ortsabweichung vom Mittelwert für X- und Y-Werte getrennt als Balkendiagramm aufgetragen.

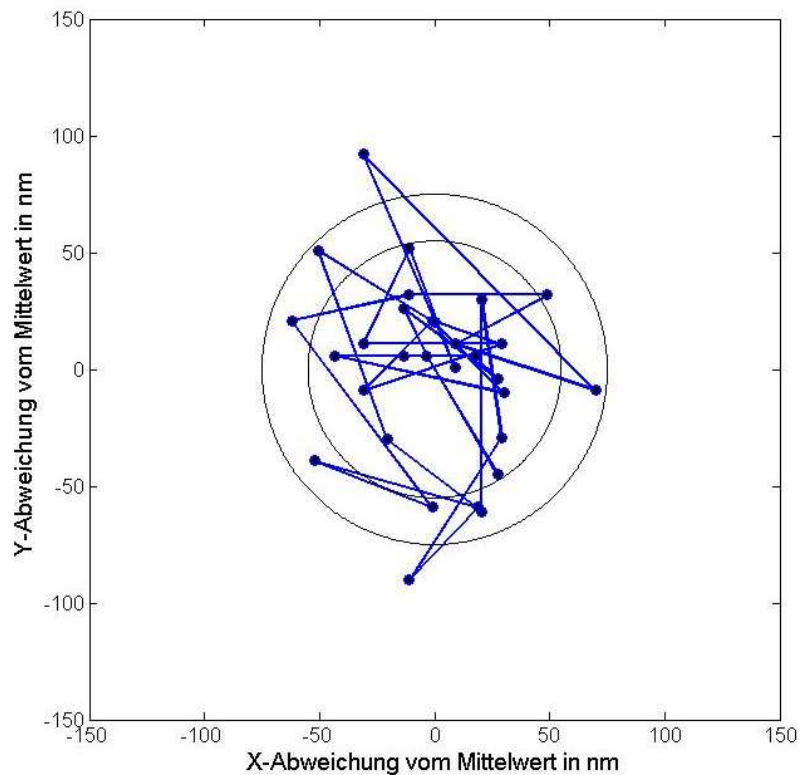
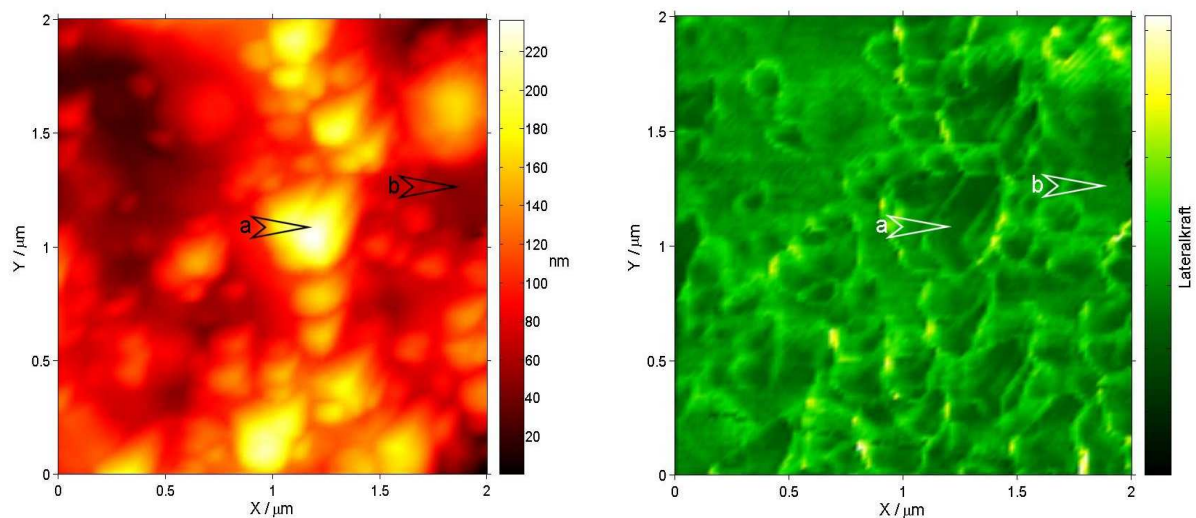


Abb.31: Wanderung des Referenzpunktes im Laufe der Messungen. Die Kreise um den Schwerpunkt umschließen einmal über 90% der Punkte ($r=75$ nm) bzw. über 66% der Punkte ($r=55$ nm).

5.4. Beispiel für eine Kraft-Abstands-Kurve

Ein interessantes Objekt für eine Kraft-Abstands-Kurve ist ein Zweiphasensystem aus Komponenten mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften. Hier wurde ein mit Carbon Black gefüllter vernetzter Naturkautschuk gewählt. Das Carbon Black ist vom Typ N550 und hat daher große Aggregate von bis zu 500 nm Durchmesser und darüber. Der Füllgrad beträgt 70 phr (per hundred rubber), also 70 g Carbon Black auf 100 g Naturkautschuk. Die Oberfläche entstand durch einen Schnitt durch das Material mit einem Skalpell.

Folgende Abbildung (Abb.32) zeigt Topographie und Lateralkraft der Messung. Auf diesen Bildern ist der erhebliche Unterschied dieser beiden Methoden gut zu erkennen: Manche der topographischen Unterschiede werden im Lateralkraftbild erst deutlich, andere verschwinden fast gänzlich. Zu sehen ist eindeutig eine Anhäufung rundlicher Objekte von bis zu 600 nm Durchmesser, also der Aggregate des N550.



I) Topographie

II) Lateralkraft

Abb.32: Messung auf mit Carbon Black gefülltem Naturkautschuk. Die gelben Objekte im linken Bild sind Füllstoffpartikel. An den Positionen (a) und (b) wurden Kraft-Abstands-Kurven gemessen.

Beim Betrachten der Messung fällt auf, dass neben den hervorstehenden Aggregaten auch Bereiche gleichbleibender Höhe vorhanden sind. Um diese Stellen genauer zu untersuchen, wurden an den markierten Orten (a) und (b) Kraft-Abstands-Messungen durchgeführt.

Abb.33 zeigt die Ergebnisse. Der Interpretation von Kraft-Abstands-Kurven ist im zweiten Teil der Arbeit ein eigenes Kapitel gewidmet (Kapitel 7.) und wird daher hier nur angedeutet. Eine vollständige Kurve besteht aus Annäherung und Entfernung der Nadel von der Probe. Den Pfeilen ist zu entnehmen, in welcher Reihenfolge die Daten aufgenommen werden.

Die Messungen eins und zwei dienen nur dem Nachweis der Reproduzierbarkeit einer Kraft-Abstands-Kurve und wurden daher beide am Ort (a) durchgeführt. Bei einer plastisch verformbaren Oberfläche wären hier unterschiedliche Kurven zu erwarten gewesen. Das Ergebnis zeigt jedoch praktisch deckungsgleiche Kurvenverläufe. Die horizontale Verschiebung wurde bei der Auswertung erzeugt und dient der besseren Übersicht.

Die dritte Messung, durchgeführt am Ort (b), weicht deutlich von den beiden anderen Messungen ab: Die Steigung im Bereich der positiven Kraft ist geringer, wie die eingezeichneten Parallelen in Abb.33 verdeutlichen. Dies weist eindeutig auf einen Untergrund geringerer Härte hin, die Nadel befindet sich hier auf dem Kautschuk. Weiterhin werden beim Ablösen der Nadel auch höhere Adsorptionskräfte gemessen. Auch dies lässt sich durch den leicht verformbaren Kautschuk und verbliebene Polymerketten erklären.

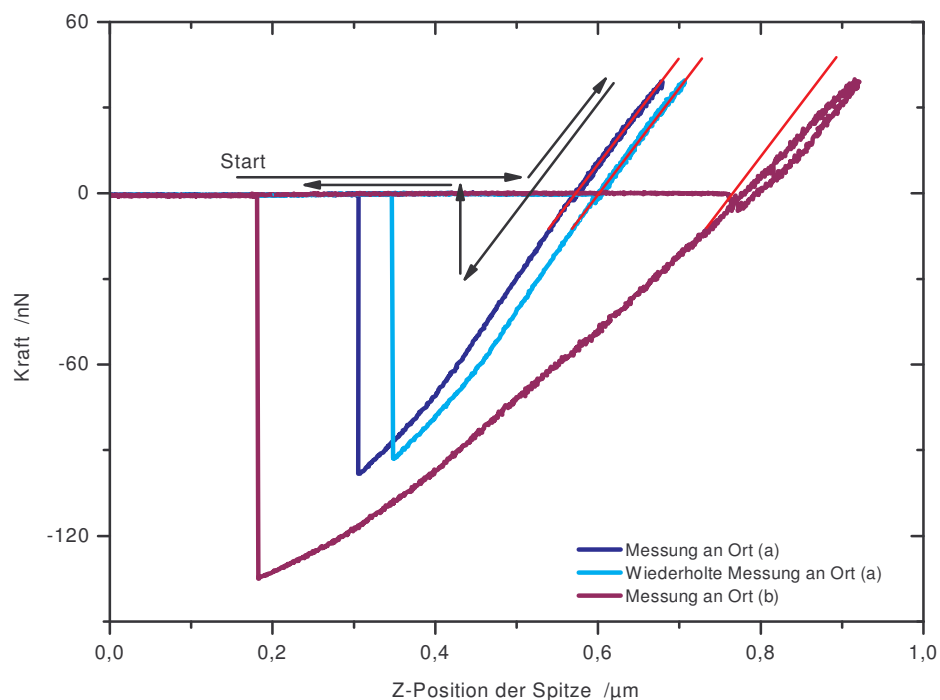


Abb.33: Kraft-Abstands-Kurven an den in Abb.32 markierten Stellen der Probe. Die Kurven zeigen an den beiden Orten ein deutlich unterschiedliches Verhalten

5.5 Beispiel für den Sollkraftmodulationsmodus

Auch um ein Beispiel für den Einsatz der Sollkraftmodulation zu zeigen, eignet sich ein gefüllter Kautschuk, da dort, wie oben zu sehen war, Bereiche unterschiedlicher Elastizität vorhanden sind. Für dieses Beispiel wurde dasselbe Probenmaterial wie im vorigen Abschnitt verwendet, also ein mit 70 phr Carbon Black des Typs N550 gefüllter Naturkautschuk. Auch die Präparation wurde gleich durchgeführt. Die Daten für die folgende Bildserie (Abb.34) wurden während einer Messung aufgenommen, entstanden also gleichzeitig.

Zunächst fällt auf, dass sich bereits topographisch im Vergleich zu den Messungen in Abb.32 aus dem vorigen Abschnitt ein völlig anderes Bild ergibt: Die zumeist kugelrunden Objekte an der Oberfläche haben fast alle einen Durchmesser von gut 500 nm, zum Teil auch bis über 1000 nm. Es handelt sich eindeutig um Aggregate des Carbon Black. Der Vergleich mit Abb.32 zeigt deutlich die Inhomogenität gefüllter Systeme, und weist damit drastisch auf die Gefahren von Fehlinterpretationen hin, falls nur wenige oder zu kleine Ausschnitte einer Oberfläche untersucht werden.

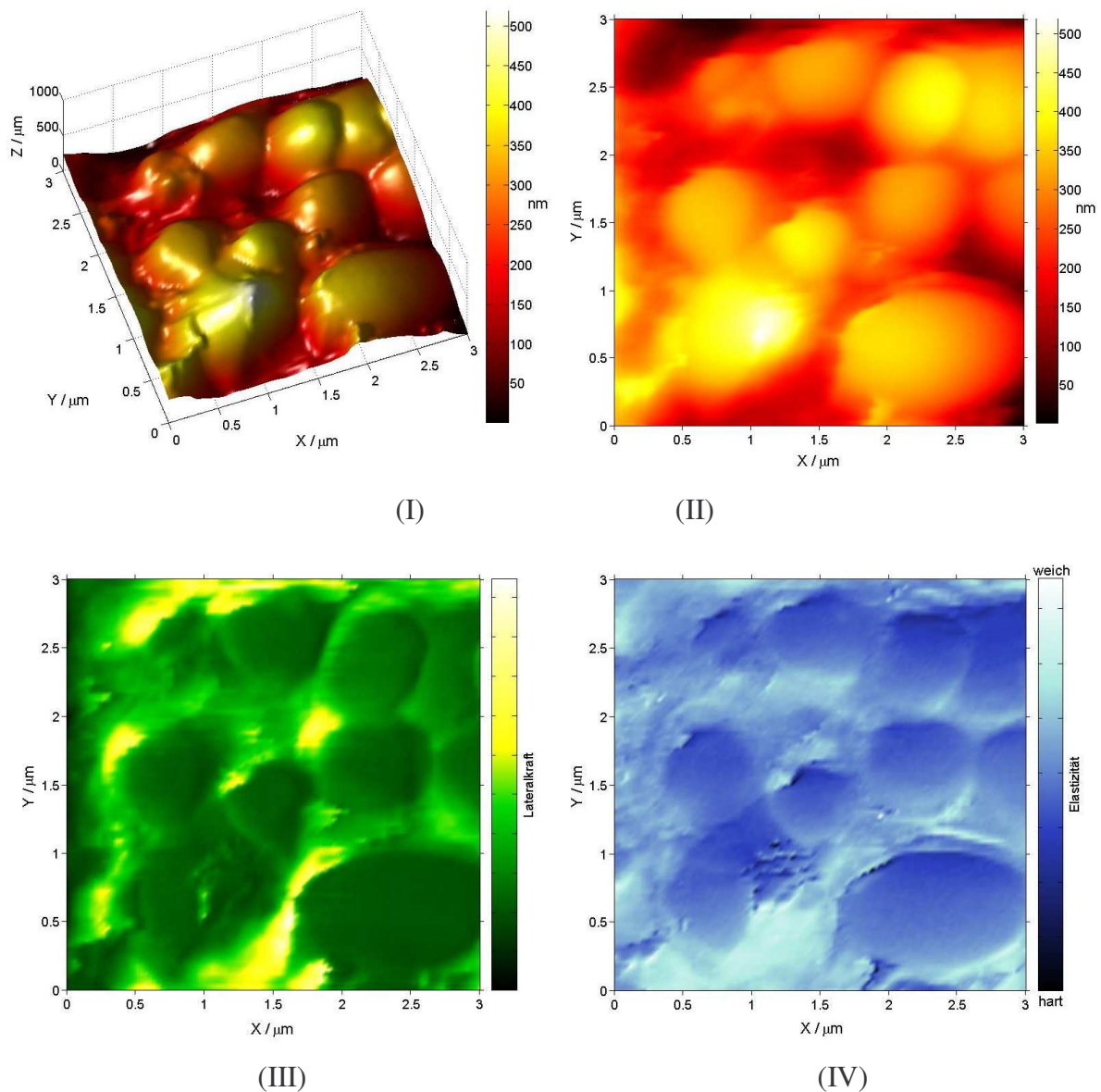


Abb.34: Messung mit Sollkraftmodulation auf Naturkautschuk: (I) Topographie in 3D-Ansicht, (II) Topographie in 2D-Ansicht, (III) Lateralkraft, (IV) Elastizität.

Beim Betrachten der Lateralkraft-Aufnahme (Abb.34, III) sieht man hier deutliche Unterschiede zwischen den Oberflächen der Aggregate und den Zwischenräumen, in denen eine große Torsion der Nadel gemessen wird. In der graphischen Darstellung der Elastizität findet man die Erklärung: Zwischen den harten Aggregaten (dunkelblau) sind helle Bereiche hoher Elastizität zu sehen. Offensichtlich befindet sich dort der weiche Kautschuk, der auch die großen lateralen Kräfte verursacht. Da der Schnitt mit einem Skalpell durchgeführt wurde, welches makroskopisch zwar scharf erscheint, mikroskopisch gesehen jedoch ein recht grobes Werkzeug darstellt, ist eine mögliche Erklärung für die Kautschukverteilung die Folgende: Beim Schnitt wirken große Kräfte auf die Kautschukmatrix, die zum Zerreißen der Ketten führen. Die Aggregate des Füllstoffs jedoch sind mit einem Messer nicht aufzubrechen, wo-

durch die Topographie entsteht. Die Ketten verbleiben bevorzugt zwischen den Aggregaten und verursachen dort hohe Lateralkräfte und ebenso die hohe Elastizität.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Messdaten bei der Sollkraftmodulation oftmals stark durch Artefakte, also nicht real vorhandene Effekte, überlagert werden. Diese werden von der Topographie erzeugt: Beim Kraftwechsel kann nicht vernachlässigt werden, ob der Nadel die Möglichkeit gegeben wird einem Höhenunterschied auszuweichen. Üblicherweise, und auch bei den vorliegenden Aufnahmen, zeigt der Cantilever in negative Y-Richtung, er wird also beim Scanvorgang von positiver Y-Richtung her gehalten. Beim Andrücken kann die Nadelspitze nun unter Umständen auf der Oberfläche in negative Y-Richtung abrutschen, was eine größere Elastizität vortäuscht. Daher haben Elastizitätsabbildungen die Tendenz, Objekte, die aus der Oberfläche herausstehen, oben (gemeint ist in positiver Y-Richtung) härter erscheinen zu lassen als unten. Auch in Abb.34, IV ist dies eindeutig zu erkennen: Alle Aggregate sind unten scheinbar weicher als oben. Dennoch bietet die Sollkraftmodulationsmethode eine gute und interessante Möglichkeit zur Untersuchung der mechanischen Oberflächeneigenschaften.

Teil II. Zur Kettenbeweglichkeit dünner adsorbierter Polymerschichten

6. Motivation

6.1. Der Glaszustand

Nahezu alle Materialien können unter geeigneten Bedingungen in den Glaszustand versetzt werden, bei Polymeren spielt der Wechsel in diesen Zustand eine besonders tragende Rolle. Die Untersuchung polymerer Gläser ist daher sowohl vom wissenschaftlichen Standpunkt her interessant, als auch industriell bedeutend.

Obgleich der Übergang in den Glaszustand kein Phasenwechsel ist, ändern sich die Eigenschaften von Polymeren bei der Glas temperatur T_g auf dramatische Weise. Gegen die Temperatur aufgetragen zeigt beispielsweise der Verlauf des Volumens bei T_g einen Knick, da der Ausdehnungskoeffizient sprunghaft ansteigt. Weiterhin steigt beim Überschreiten der Glas temperatur die Kettenbeweglichkeit und freies Volumen wird eingebaut [13]. Eine makroskopisch besonders offensichtliche Veränderung ist der Übergang von einer viskosen Flüssigkeit oberhalb T_g zu einem amorphen Festkörper beim Abkühlen.

Die Glas temperatur selbst ist einer der wichtigsten Parameter bei der Beschreibung der Zustandsänderung. Sie ist jedoch keine Materialkonstante, sondern hängt von der thermischen Vorgeschichte des Materials ab. Beispielsweise steigt die Glas temperatur mit steigender Abkühlrate [13]. Aus diesem Grund kann der Übergang in den Glaszustand auch kein Phasenwechsel sein. Um den Glaszustand besser verstehen zu können, muss man die Struktur eines Polymers zunächst auf mikroskopischer Ebene betrachten.

6.1.1 Kettenaufbau und Kettenbeweglichkeit

Der Aufbau einer Kette soll am Beispiel des Polyethylens erläutert werden, dessen sterische Struktur in Abb.35 dargestellt ist. Eine Molekülkette mit N Segmenten hat $3N$ Freiheitsgrade. Diese rühren zum Einen von Änderungen der Bindungslänge und der Valenzwinkel her. Bewegungen dieser Art haben zwar Einfluss auf die Form der Kette, ermöglichen jedoch keine Umgestaltung sondern stellen nur Schwingungen dar. Zum Anderen haben die Ketten glieder die Möglichkeit, Torsionsbewegungen um die C-C-Bindungen durchzuführen. Diese Bewegung stellt eine Konformationsänderung dar und ermöglicht eine völlige Umgestaltung

der Kettenform. Falls diese Möglichkeit zur Umlagerung besteht, bildet sich bei langen Ketten so aus rein statistischen Gründen üblicherweise eine Knäuelform.

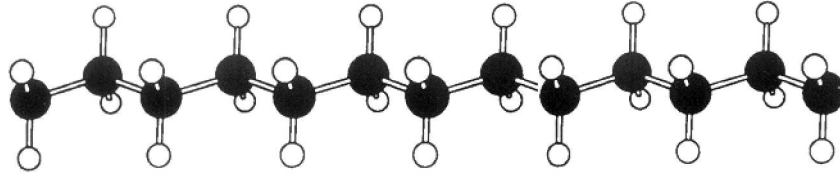


Abb.35: Die sterische Struktur von Polyethylen [14].

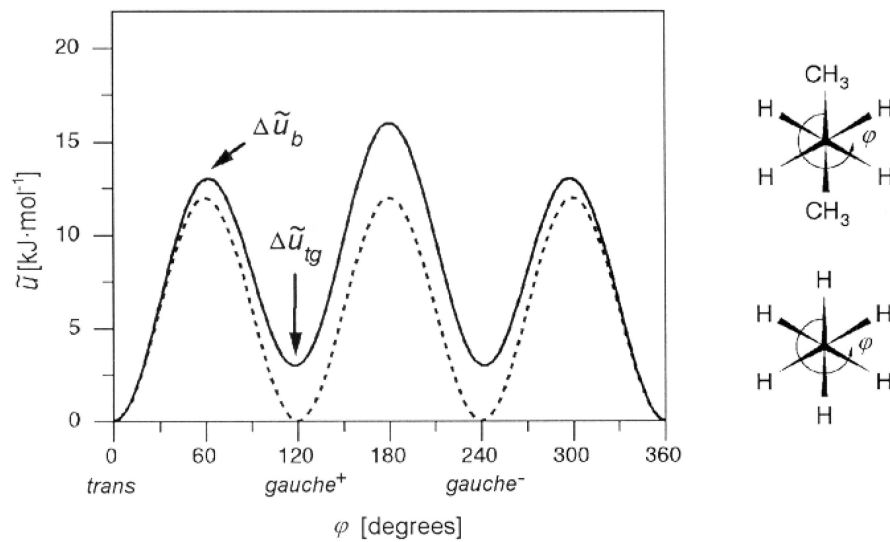


Abb.36: Torsionspotential: Energie bei der Rotation um die C-C-Bindung im Ethan (gestrichelt) bzw. Butan (durchgezogen). Rechts sind die Moleküle entlang der Bindung zu sehen [14].

Betrachtet man die verschiedenen energetischen Zustände während einer vollständigen Drehung um eine C-C-Bindung, lässt sich ein so genanntes Torsionspotential aufzeichnen. Für den einfachen Fall des Ethans und Butans ist dieses Potential in Abb.36 dargestellt. Unter Kettenbeweglichkeit versteht man die Fähigkeit einer Kette, dieses Potential zu überwinden und so die Konformation zu ändern.

6.1.2 Die mikroskopische Deutung des Glaszustandes

Mikroskopisch betrachtet wird der Glaszustand durch eine Verringerung der Kettenbeweglichkeit definiert. Obwohl die Beweglichkeit der Ketten nach obiger Darstellung in erster Linie von dem Torsionspotential abzuhängen scheint, muss darauf hingewiesen werden, dass der Glaszustand ein kollektiver Effekt ist.

Aussagen über den Zustand eines polymeren Einzelmoleküls sind keineswegs trivial. Der Grund für die Komplexität liegt in der großen Länge der Moleküle. So wurde in Simulationen gezeigt, dass ein einziges Molekül im geknäulten Zustand Bereiche höchst unterschiedlicher Beweglichkeit aufweist [15]. Während am Rand des Knäuels, also am Übergang zur Luft (oder gleichbedeutend dem Vakuum), die Beweglichkeit sehr hoch sein kann, behindern sich die Ketten im Zentrum des Knäuels gegenseitig und senken so ihre Beweglichkeit. Ein weiterer wichtiger Faktor ist also das, für die Bewegung der Ketten zur Verfügung stehende, so genannte freie Volumen.

Steht nun eine Oberfläche zur Verfügung, an die die Kette anbinden kann, verkomplizieren sich die Umstände weiter: Zum Einen sind Konformationen möglich, bei denen so viele Kettensegmente an der Oberfläche haften, dass die Beweglichkeit dieser Kette der im Glas gleichkommt. Zum Anderen ist bei glatten Oberflächen, besonders für kurze Kettenabschnitte, sogar eine gesteigerte Beweglichkeit beobachtet worden, nämlich dann, wenn durch die Konformation umliegender Ketten freies Volumen und damit mehr Spielraum geschaffen wurde [15].

Aus der großen Länge der Ketten folgt letztlich auch, dass der Glasübergang kein Phasenwechsel ist. Wäre beim Erwärmen nur die Überwindung des Torsionspotentials durch ausreichende kinetische Energie der Moleküle von Bedeutung, bestünde kein wesentlicher Unterschied zum Schmelzen eines Kristalls.

6.2. Der Glaszustand dünner Schichten

Das Studium des Glaszustandes ist Thema unzähliger Veröffentlichungen, gleichwohl gibt es diesbezüglich noch eine Reihe unbeantworteter Fragen. Insbesondere ist das Verhalten sehr dünner Schichten weitgehend ungeklärt, wie im Folgenden noch ausgeführt wird.

Als dünne Schicht ist im Bereich der Polymere eine Schicht anzusehen, wenn ihre Dicke d in der Größenordnung einiger Gyrationenradien liegt. Wie oben beschrieben, ist der Glaszustand ein kollektiver Effekt und daher nicht ohne Weiteres sinnvoll für ein einzelnes Molekül zu definieren. Daher ist zu erwarten, dass die Reduktion der Schichtdicke auf einen Gyrationradius Abweichungen von den Eigenschaften des Bulkmaterials hervorbringt.

Das Verhalten sehr dünner Polymerschichten ist keineswegs ein rein akademisches Problem. Polymere Materialien werden beispielsweise in der Nanotechnologie eingesetzt. Der Polymer-

Transistor oder auch Computerchips aus Polymeren sind hier ein sehr aktuelles Forschungsgebiet, das von hohem industriellem Interesse begleitet wird.

Jedoch findet das Verhalten dünner Polymerschichten auch in der Grundlagenforschung große Beachtung: Ein jeglicher Kontakt eines Füllstoffs mit dem Bulkmaterial stellt eine dünne Übergangsschicht dar, der unter Umständen andere Eigenschaften zugeschrieben werden müssen, als dem unbeeinflussten Polymer im Bulk. Die Frage nach dem Einfluss dieser Schicht, die auch als Bound-Rubber bezeichnet wird, auf das Wechselwirkungsverhalten zwischen Füllstoff und Matrix wird laufend diskutiert.

Betrachtet man an Oberflächen adsorbierte Polymerketten, so muss zwischen der Immobilisierung einer Kette durch die Anbindung und der Beweglichkeit einzelner Kettenabschnitte unterschieden werden. Wie schon im Absatz 6.1.2 erwähnt, kann zwischen Fixpunkten unter Umständen Bewegung stattfinden, auch Konformationsänderungen durch Torsionen um C-C Bindungen.

Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit ist eine Beurteilung des Bewegungszustandes adsorbierter Polymerketten auf Carbon Black. Dabei lassen sich zwei Kernfragen formulieren:

- Kann ein polymeres System, dessen Glastemperatur unterhalb der Zimmertemperatur liegt, durch Anbindung an eine Oberfläche eine Glasschicht auf dieser ausbilden?
- Oder kann sich, ein polymeres System, das sich bei Zimmertemperatur im Glaszustand befindet, in Form einer dünnen Schicht auf einer glatten Oberfläche wie eine Flüssigkeit verhalten, da seine Bewegungsmöglichkeiten erhöht werden?

6.3. Vorangegangene Arbeiten

6.3.1 Die Erforschung des Glasübergangs an dünnen Schichten

Theoretische Arbeiten liegen von K.F. Mansfield et. al. vor, die schon 1991 Molekulardynamik an freistehenden Filmen durchführten [16] und zum Ergebnis kamen, dass die Ketten an freien Oberflächen eine höhere Beweglichkeit haben, und so ein Absinken von T_g mit sinkender Schichtdicke folgt. Monte-Carlo-Simulationen von J. Baschnagel et. al. wiesen 1995 darauf hin, dass einengende Wände hingegen ein Absinken der Beweglichkeit und ein Ansteigen der Glastemperatur zur Folge haben [17].

Auch experimentelle Arbeiten, bei denen die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Schichtdicke untersucht wurde, sind von Interesse. Die Idee verfolgend eine freie Oberfläche und eine einengende Wand verursachen entgegen gesetzte Wirkungen, die sich – immer in Kombination gemessen – schwer trennen lassen, eliminierten J.A. Forrest et. al. 1996 einen der beiden Effekte, indem sie Experimente an freistehenden Polystyrolfilmen durchführten [18]. Die Glastemperatur wurde ermittelt, indem die Dicke der Schichten bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Durch die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten bei T_g ist zu erwarten, dass der Verlauf der Dicke mit der Temperatur an dieser Stelle einen Knick aufweist. Die Messung der Dicke erfolgte mit Brillouin Light Scattering (BLS).

Es zeigte sich unterhalb einer Schichtdicke d von etwa 70 nm ein dramatischer Abfall der Glastemperatur um bis zu 70 K bei $d = 29$ nm wie in Abb.37 zu sehen. Dies bedeutet, dass freitragende Polystyrolschichten dieser Dicke bereits etwas über Zimmertemperatur (26°C) im flüssigen Zustand sind.

Untersuchungen adsorbierter Schichten jedoch zeichnen bisher kein sehr konsistentes Bild, wie in den folgenden Beispielen gezeigt wird:

Die ersten Messungen zu diesem Thema wurden 1994 von J.L. Keddie et. al. durchgeführt [19]. Hier wurde Polystyrol (PS) mittels Spin-Coating-Verfahren auf einem mit Wasserstoff passivierten Si(111)-Waver aufgebracht. Die untersuchten Schichtdicken lagen mit 10 - 300 nm sowie unterhalb als auch oberhalb des Gyrationradius. Auch hier liegt der Bestimmung von T_g ein Knick im Verlauf der Schichtdicke mit der Temperatur zu Grunde, wobei die Dickemessung mit Hilfe eines Ellipsometers durchgeführt wurden.

Es ergab sich eine Erniedrigung der Glastemperatur mit sinkender Schichtdicke unterhalb ca. 40 nm. Dieses Verhalten wurde mit dem so genannten Zwei-Schichten-Modell erklärt: Auf dem Träger befinden sich demnach zunächst eine feste, darauf eine quasiflüssige Schicht, die Kontakt zur freien Oberfläche hat. Die obere Schicht wird mit steigender Temperatur dicker. Weiterhin steigt mit sinkender Schichtdicke der Einfluss dieser quasiflüssigen Schicht, das Material ist schwerer einzufrieren, die Glastemperatur steigt. Ein Einfluss des Trägermaterials wurde nicht erwartet.

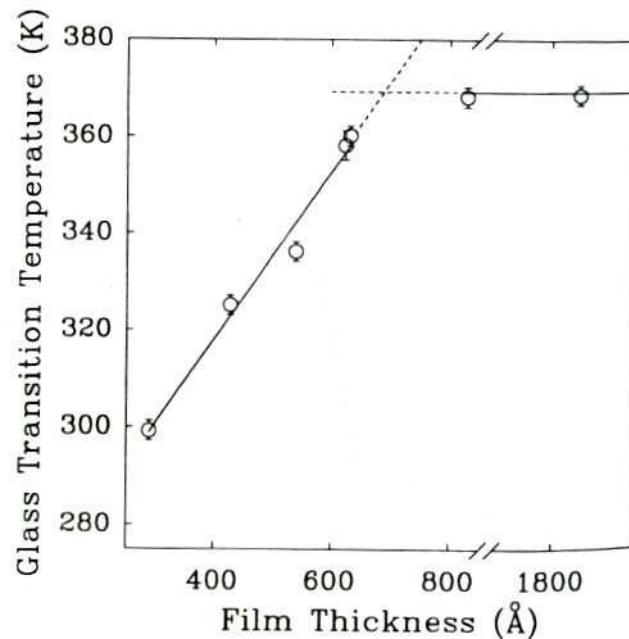


Abb.37: Die Messung von Forrest et. al. zeigen die Glastemperatur T_g von Polystyrol in Abhängigkeit der Filmdicke an freitragenden Schichten. Zu sehen ist ein steiles Abnehmen von T_g , sobald eine Grenzdicke, hier ca. 70 nm, unterschritten wird.

Diese Messungen stützen die Idee, dass sich die Schicht bei weiter sinkender Dicke wie eine Flüssigkeit verhalten könnte, wie oben in Kernfrage zwei formuliert. Dazu müsste die Schichtdicke so lange verringert werden, bis die Glastemperatur unter die Zimmertemperatur sinkt.

Noch im selben Jahr veröffentlichte dieselbe Arbeitsgruppe Messungen an Polymethylmethacrylat (PMMA) auf verschiedenen Trägern [20]. Dabei zeigte sich, dass der zuvor beobachtete Effekt sich mit PMMA auf Gold reproduzieren ließ, dass PMMA auf Si(111) aber, im Gegensatz dazu, eine leicht steigende Glastemperatur bei sinkender Schichtdicke aufweist. Als Erklärung für diese als Ausnahme aufgefasste Erscheinung wurde angenommen, dass sich zwischen dem Adsorbat und SiOx-Gruppen auf der Oberfläche Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet hatten, da die hier verwendeten Waver nicht mit H_2 passiviert waren, wie beim ersten Versuch.

In den beiden darauf folgenden Jahren wurden von W.E. Wallace J.H. van Zanten und W. Wu wieder Messungen mit besonders sorgfältig passivierten Si-Wavern und Polystyrol vorgenommen [21,23]. Als Messmethoden wurden Neutronen- und Röntgenstreuung gewählt. Prinzipiell basierte auch hier die Erfassung der Glastemperatur auf einer Messung der Dickenänderung bei einer Änderung der Temperatur. Im Widerspruch zu den Experimenten von J.L. Keddie et. al. stieg hier jedoch die Glastemperatur an. Die Autoren begründen diese Diskrepanz mit der schnellen Oxidation der Si-Oberfläche, die somit bei Keddies Versuchen für eine Umkehrung des Effekts verantwortlich gemacht wurde. Durch diese Ergebnisse

wurde klar, dass die Trägeroberfläche doch einen wesentlich stärkeren Einfluss auf den Zustand der Polymerschicht haben muss als zunächst angenommen. Daher wurde in das Zwei-Schichten-Modell eine Schicht mit eingeschränkter Beweglichkeit unterhalb der flüssigen Schicht eingeführt, die formal den Einfluss des Trägers verstärkt.

Eine andere Arbeitsgruppe um L. Xie und G.B. DeMaggio führte 1995 Positronium-Annihilation-Lifetime-Spectroscopy-Messungen (PALS) durch und untersuchten die Glas-temperatur unmittelbar am Übergang von Polystyrol zum Vakuum [23]. Im Widerspruch zu den bisher vorgestellten Schichtmodellen ergaben diese Messungen keine Abweichung zur Glas-temperatur im Bulkmaterial.

Jedoch wurde auch diesen Ergebnissen von der selben Arbeitsgruppe 2 Jahre später wider-sprochen [24]. Weitere PALS-Messungen wiesen hier auf einen Drei-Schichten-Aufbau hin, bestehend aus einer 5 nm dicken Schicht eingeschränkter Beweglichkeit mit $T_g > T_g$ (bulk) direkt am Träger, einer Zwischenschicht, und einer 2 nm dicken Schicht mit $T_g < T_g$ (bulk) an der Oberfläche. Auch die Autoren dieser Veröffentlichung betonten die mangelhafte Konsi-stenz der verschiedenen Messungen.

Um den Einfluss der Anbindung einer Polymerschicht an den Träger genauer zu untersuchen, wurden 1997 von O. Prucker et. al. aufwändige Experimente vorgestellt, die das Verhalten der Glas-temperatur dünner Schichten bei drei sich stark unterscheidenden Systemen untersuchen [25]. Einmal wurde Polystyrol wie bisher mittels Spin-Coating-Verfahren aufgebracht. Die Anbindung an die Oberfläche war rein physikalisch. Die nächste Serie bestand aus einer Multilayer-Anordnung, bei der die Gesamtschicht aus vielen 2 nm dünnen aufeinander lie-genden Einzelschichten besteht. Da die Einzelschichten im Glaszustand gestapelt wurden zeigt diese Serie praktisch keine vertikalen Verschlaufungen. Bei der dritten Serie hingegen wurden die Polymerketten einseitig chemisch an die Oberfläche gebunden und waren vorwie-gend vertikal angeordnet. Trotz dieser sehr verschiedenen Architektur der Ketten und der stark unterschiedlichen Anbindung an die Oberfläche sank die Glas-temperatur mit kleiner werdender Schichtdicke bei allen Systemen auf gleiche Weise. Dieses überraschende Ergeb-nis stellt den starken Einfluss der Schicht-Träger-Wechselwirkung wieder in Frage.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Frage der Beweglichkeit von Polymerketten dünner adsorbierter Schichten bisher experimentell und theoretisch nicht widerspruchsfrei geklärt werden konnte. Insbesondere besteht Uneinigkeit über die Art des Einflusses eines Trägermaterials auf die Glas-temperatur und die kinetischen Vorgänge in dessen Umgebung. Auch ist kein eindeutiger Rückschluss auf Verhalten der Ketten auf Carbon Black möglich, da als Trägermaterial zumeist Silizium zum Einsatz gekommen ist.

6.3.2 NMR-Untersuchungen gefüllter Systeme

Einen völlig anderen Ansatz bieten Untersuchungen mit NMR (Nuclear Magnetic Resonance) an gefüllten Systemen. Auch mit dieser Methode ist eine Beurteilung des Bewegungszustan-des von Ketten möglich. Die Untersuchungen erfolgen an Mischungen und unterschieden sich

somit von den im vorigen Abschnitt vorgestellten Messungen, da hier die Beweglichkeit der Ketten in unmittelbarer Umgebung von real eingesetztem Füllstoff erfasst werden.

Die ersten Messungen zu diesem Thema wurden bereits im Jahr 1969 von M.A. Waldrop et. al. durchgeführt [26]. Bei diesen Untersuchungen an mit Carbon Black gefülltem Styrol-Butadien-Kautschuk konnten keine Hinweise auf eine Schicht eingeschränkter Beweglichkeit in der Umgebung des Füllstoffs gefunden werden.

Bereits im Jahr darauf jedoch gab es erste Messungen von R.J. Roe et. al. an cis-Polybutadien [27], aus denen auf eine solche Schicht geschlossen wurde. Die Dicke der Schicht wurde mit 10 nm abgeschätzt.

Die nächsten Messungen wurden im Jahr 1971 von S. Kaufman et. al. an cis-Polybutadien veröffentlicht [28]. Der Verlauf der spin-spin-Relaxation T_2 weist hier darauf hin, dass die Kautschukmatrix in zwei Phasen unterschiedlicher Beweglichkeit vorliegt. Während die Ketten in der einen Phase nahezu dieselbe Beweglichkeit zeigen wie im ungefüllten System, sind die Ketten der anderen Phase in ihrer Bewegung so stark eingeschränkt wie im Glaszustand. Die Dicke der Schicht wurde hier allerdings auf nur 0,5 nm geschätzt.

Vergleichbare Messungen wurden mehrfach wiederholt und im Wesentlichen bestätigt [29,32]. Beispielsweise von T. Nishi, der mit gefülltem Naturkautschuk experimentierte [29]. Bezüglich der Schichtdicke räumte er ein, dass wegen mangelhafter Kenntnis über die genaue Größe der Carbon Black Oberfläche nur eine grobe Schätzung möglich ist. Er gibt die Schichtdicke mit 1-3 nm an.

Alle genannten NMR-Messungen haben gemeinsam, dass die untersuchte Probe als Ganzes untersucht wurde. Die Aufteilung der Ketten in zwei oder auch drei Phasen unterschiedlicher Beweglichkeit erfolgte also nicht räumlich sondern in Masseverhältnissen. Da von Anfang an davon ausgegangen wurde, dass sich um Füllstoffe eine Schicht eingeschränkter Beweglichkeit befindet, wurden die vorgefundenen Phasen dementsprechend zugeordnet.

Eine Problematik, die im Zusammenhang mit NMR-Messungen auftreten kann, ist der Einfluss magnetischer Eigenschaften der Probe selbst. Im Falle der Untersuchung von Carbon Black in einer Kautschukmatrix besteht der Verdacht, die magnetischen Eigenschaften des Füllstoffs könnten Einfluss auf das Magnetfeld in seiner unmittelbaren Umgebung haben [32]. Ein Abweichen des Magnetfeldes in der Umgebung des Carbon Black von dem in der übrigen Probe würde dann eine Verschiebung der Resonanzfrequenz von Ketten in diesem Bereich verursachen. Mit dieser Annahme gelang es P. Ekanayake et. al. eine bis dahin unverständliche Asymmetrie im Resonanzspektrum eines mit Carbon Black gefüllten Systems zu erklären [32]. Zur Auswirkung dieser Beeinflussung des Magnetfeldes auf die T_2 -Relaxation existieren noch keine Untersuchungen.

6.4. Eigene experimentelle Herangehensweise

Die Messungen in dieser Arbeit werden mit dem selbst entwickelten AFM durchgeführt. Im normalen Scanmodus ist das AFM besonders für reine Oberflächenuntersuchungen geeignet. Dies ist zum Einen eine Stärke, wenn unter der Oberfläche liegende Schichten die Messung nicht beeinflussen dürfen, kann sich aber auch als Schwäche erweisen, falls Schichten als Ganzes untersucht werden sollen und nicht nur ihre Oberfläche eine Rolle spielt.

Der in Kapitel 5.5 vorgestellte Kraftmodulationsmodus stellt eine Möglichkeit dar, etwas in das untersuchte Material einzudringen und aus der Deformation auf die Elastizität zu schließen. Wesentlich detailliertere Informationen über Materialeigenschaften an einem bestimmten Punkt gewinnt man aus Kraft-Abstands-Kurven. Die Form dieser Kurve hängt von etlichen Parametern ab, weswegen die physikalischen Zusammenhänge im nächsten Kapitel genauer betrachtet werden. Unter anderem lässt sich aus ihrer Form die Härte des Materials bestimmen. Ein messbarer Einfluss der magnetischen Eigenschaften von Carbon Black ist bei dem verwendeten Cantilever nicht gegeben.

Es stellt sich heraus, dass eine Kraft-Abstands-Kurve auf einem System mit zwei Schichten unterschiedlicher Härte eine Dickenmessung der weichen Schicht ermöglicht. Dies gilt nur falls die obere Schicht so beschaffen ist, dass es der Nadel möglich ist, sie zu durchdringen. Die untere Schicht hingegen muss hart genug sein um ein Eindringen zu verhindern.

Durch Messungen auf einer Polymerschicht kann also unter geeigneten Umständen deren Dicke *und* deren Härte festgestellt werden. Mit dieser Methode soll im Folgenden der Bewegungszustand adsorbierter Polymerketten auf Carbon Black beurteilt werden.

7. Die Physik der Kraft-Abstands-Kurve

7.1. Idealisierte Kraft-Abstands-Kurven

Unter Realbedingungen geht in die Kraft-Abstands-Relation eine solche Vielzahl von Effekten und Störfaktoren ein, dass es den Rahmen sprengen würde, die komplexen Zusammenhänge erschöpfend zu erläutern. Um den Vorgang prinzipiell zu verstehen, ist in Abb.38 a) zunächst eine idealisierte Kraft-Abstands-Kurve dargestellt.

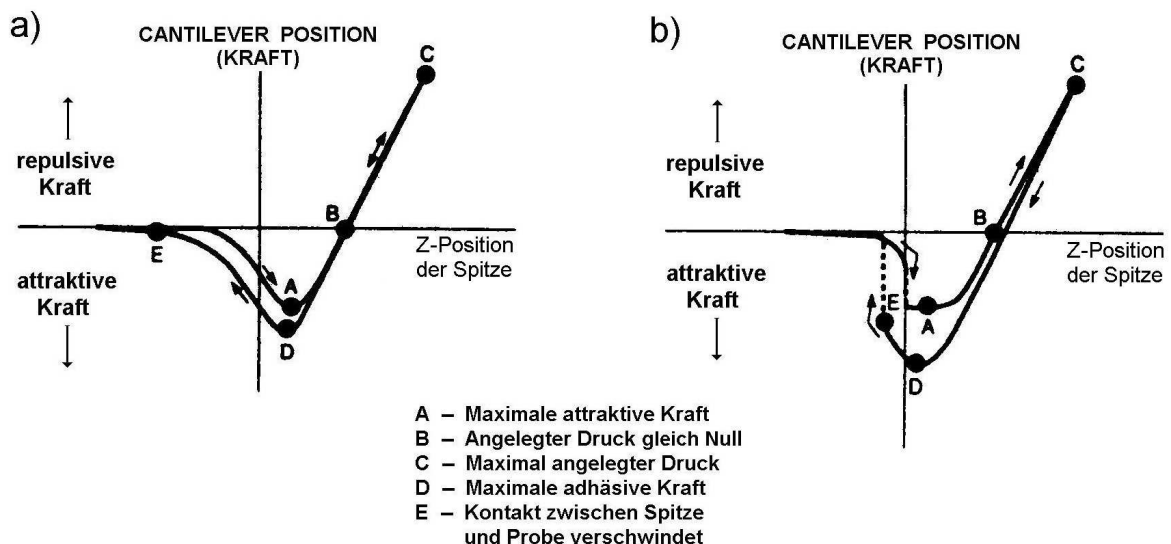


Abb.38: Kraft-Abstands-Kurven [6,34]. Aufgetragen ist die Kraft auf die Nadel gegen den Abstand zwischen Spitze und Probe. a) Ideale Kraft-Abstands-Kurve, in b) schnappt die Nadel gegen die Oberfläche.

Wie auch in allen Messkurven dieser Arbeit, ist hier nach rechts der Abstand zwischen Spitze und Probe, also die Position in Z-Richtung, aufgetragen, und zwar dergestalt, dass der Abstand von links nach rechts abnimmt. Nach oben ist die Kraft eingezeichnet, die aus der Messung des Diodensignals ergibt, welches die Verbiegung der Nadel anzeigt.

Man beachte zunächst, dass die Nullpunkte der Achsen nicht vorgegeben sind, sondern durch die Form der Kurve bestimmt werden: Der Kraftnullpunkt bemisst sich nach dem Kraftsignal bei sehr großem Abstand. Durch diese Festlegung werden die Kräfte auch in attraktive Gesamtkraft (im Graphen negativ) und repulsive Gesamtkraft (im Graphen positiv) eingeteilt. Bei Annäherung der Nadel treten zunächst attraktive Kräfte auf, die im Punkt (A) ihr Maximum erreichen. Der Nullpunkt der Abstandsachse wird in den Wendepunkt des Abschnittes

vor (A) gelegt, da dort die anfangs auftretende attraktive Kraft von einer einsetzenden repulsiven Kraft überlagert wird. Dieser Punkt wird als Kontaktpunkt bezeichnet [6]. In (B) ist die Summe der anliegenden Kräfte Null, die Nadel ist also nicht ausgelenkt. Von dort an steigt die Kraft in positiver Richtung bis zum Punkt (C), bei der die maximale Kraft anliegt. Diese wird im allgemeinen vom Experimentator gewählt. Entfernt man die Nadel von der Probe, wird zunächst wieder der Punkt B durchlaufen. Danach führen adhäsive Kräfte zu einem Kurvenverlauf, der tiefer liegt als bei der Annäherung. Bei (D) ist die maximale adhäsive Kraft erreicht, bei (E) verschwindet die Wechselwirkung zwischen Nadel und Probe.

Wie bereits im Kapitel 5.5 angesprochen, ist die Steigung zwischen B und C ein Maß für den Elastizitätsmodul des Materials. Je steiler die Kurve, desto höher der Modul der Probe. Oberhalb einer bestimmten Härte, wenn die Nadel nicht mehr in die Probe einzudringen vermag, kann auch kein Modul mehr bestimmt werden. Man bedenke weiter, dass in die Steigung nicht nur der Modul, sondern auch die Eigenschaften des Cantilevers als Feder eingeht. Auch bei einem beliebig harten Material verbleibt eine endliche Steigung.

Der eben beschriebene Verlauf ist nur dann zu beobachten, wenn der Kraftgradient des Wechselwirkungspotentials zwischen Spitze und Probe kleiner ist als die Federhärte des Cantilevers k , also

$$\frac{\Delta F}{\Delta Z} < k$$

Mit $\Delta F =$ Kraftdifferenz, $\Delta Z =$ Abstandsänderung und $k =$ Federhärte.

Im anderen Fall, also wenn $\Delta F / \Delta Z > k$ treten Unstetigkeiten im Kurvenverlauf auf, wie in Abb.38 b) dargestellt: Wird die Nadel angenähert, schnappt sie bei einer gewissen Entfernung an die Oberfläche. Ebenso springt sie nach dem Durchlaufen der maximalen Adhäsion (D) bei einem gewissen Grenzabstand wieder in ihre Ruhelage (E).

Bei diesen Beispielen lassen sich aus den Graphen des Kurvenverlaufs also folgende Daten ablesen:

- der Kontaktpunkt
- maximale attraktive Kraft
- maximal angelegte Kraft
- maximale adhäsive Kraft
- Elastizität der Probe (bei geeigneter Probe s. o.)

7.2. Einfluss von plastischer Deformation und Adsorbatschicht

In Abb.39 sind nun zwei Beispiele für Kraft-Abstands-Kurven dargestellt, bei denen zusätzliche Effekte auftreten: irreversible plastische Deformation der Probe und eine Adsorbatschicht.

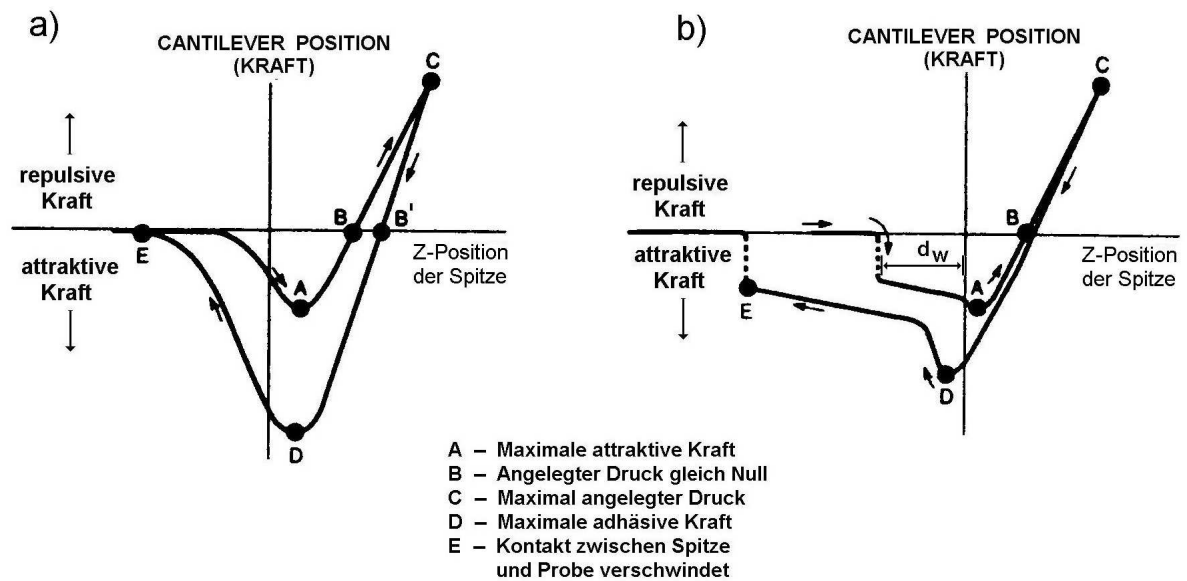


Abb.39: Kraft-Abstands Kurven [6,34]. a) zeigt eine Kurve einer plastisch deformierbaren Probe, in b) ist die Oberfläche mit einem Wasserfilm benetzt.

Der Verlauf in Abb.39 a) ist bis zum Punkt C identisch mit dem Verlauf in Abb.38 a). Beim Entfernen der Nadel wird der Punkt (B) jedoch nicht mehr passiert. Der kraftfreie Zustand wird bei einer anderen Z-Position erreicht als noch bei der Annäherung. Wenn man davon ausgehen kann, dass ein Fehler aufgrund von Piezo-Hysterese nicht ins Gewicht fällt, ist dieser Kurvenverlauf auf eine plastische Deformation der Probe zurückzuführen. Das Ausmaß dieser Deformation wird durch den Abstand von (B) und (B') bemessen [34].

Als letztes soll noch der Fall betrachtet werden, bei dem eine Adsorbatschicht die Oberfläche bedeckt. Ein typischer Fall dafür ist ein Wasserfilm, der sich schon ab einer Luftfeuchtigkeit von etwa 30% auf der Oberfläche bildet und zu einer zusätzlichen attraktiven Kraft führt [6]. Wie in Abb.39 b) zu sehen ist, springt die Nadel zunächst an die Probe, die Kurve verläuft dann sehr flach aber noch leicht fallend bis (A). Dieser Verlauf lässt sich sinnvoll beschreiben, indem man zwei Kontaktpunkte definiert: den ersten beim Heranspringen der Nadel als Kontakt zur Wasserschicht, den zweiten beim Wendepunkt wie zuvor. Der Abstand dieser beiden Punkte entspricht der Dicke der Flüssigkeitsschicht d [35]. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch der Ablösungsprozess, der ebenfalls in zwei Stufen verläuft. Jedoch ist der zweite, flach verlaufende Abschnitt eher länger als d , da hier ein bereits vorhandener Flüssigkeitsmeniskus gedehnt wird bis er abreißt.

Insgesamt lassen sich bei diesen Beispielen also zusätzlich zu den oben aufgeführten Punkten folgende Informationen gewinnen:

- Ausmaß der Deformation
- Dicke einer Flüssigkeitsschicht auf der Probe.

Es bleibt zu bemerken, dass in Abb.39 b) die Schichtdicke und die Abreißlänge zugunsten der Übersichtlichkeit stark erhöht eingezeichnet sind.

7.3. Kraft-Abstandskurve eines Zweischichtensystems

Das im Experiment untersuchte System besteht, wie weiter unten ausführlich erläutert, aus einer dünnen Polymerschicht auf einer harten Oberfläche. Falls die Polymerschicht weich genug ist, wird sie von der Nadel während der Messung durchdrungen. Das sich im Experiment ergebende Bild der Kraft-Abstands-Kurve zeigt einige typische Merkmale, die in der folgenden Abbildung (Abb.40) wiedergegeben sind.

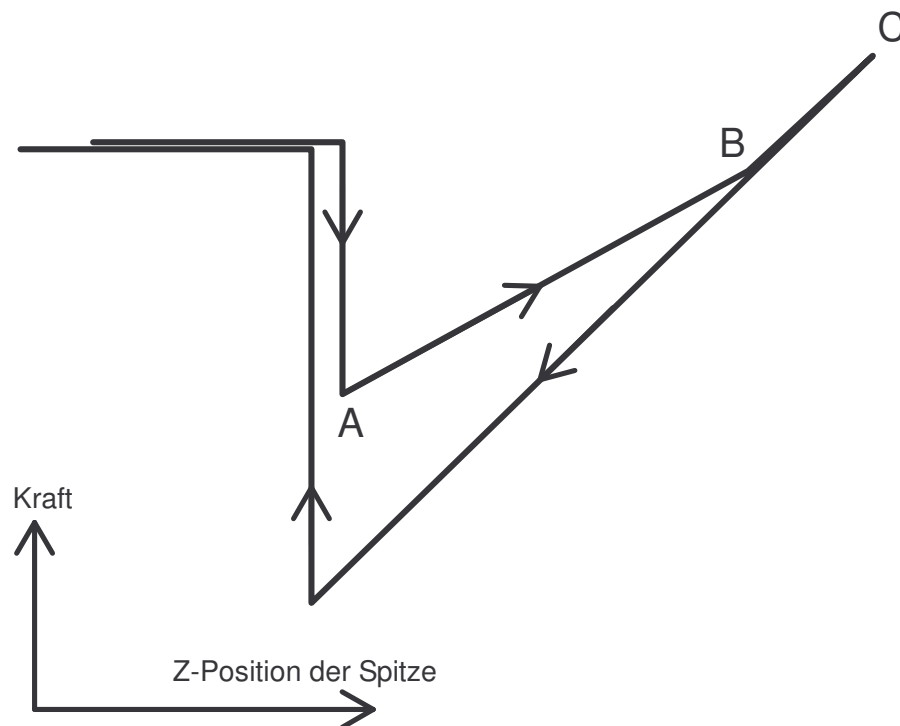


Abb.40: Prinzipieller Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve auf einem Zwei-Schichtensystem.

Nach dem Heranspringen der Nadel, durchläuft die Kurve zwei Abschnitte unterschiedlicher Steigung. Der erste Teil von (A) nach (B) verläuft flacher und weist damit auf einen niedrigen Modul hin. Der zweite Teil von (B) nach (C) verläuft steiler, was einem hohen Modul entspricht. Die Änderung der Steigungen verläuft nicht fließend, statt dessen ist ein deutlicher Steigungsknick bei (B) zu beobachten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Nadel während des Messvorgangs die weichere Oberflächenschicht durchdringt und dann auf einen harten Untergrund stößt.

Von Interesse ist nun die Dicke der weicheren Schicht an der Oberfläche, also die reale Eindringtiefe der Nadel. Dabei handelt es sich nicht um die Differenz der Abszissenwerte von (A) und (B), da sich der Cantilever durch die Krafteinwirkung mitverbiegt, was diese Differenz vergrößert.

Bei einer genauen Betrachtung des Systems ergibt sich: Die Bewegung des Nanopositioniertisches in Z-Richtung dZ_t teilt sich in eine Bewegung der Spitze dZ_s und eine Bewegung der Probenoberfläche dZ_p auf, sodass bei geeigneter Wahl der Vorzeichen gilt:

$$dZ_t = dZ_s + dZ_p$$

Die Größe dZ_p stellt hier die wahre Eindringtiefe der Nadel in das Material dar, wie in Abb.41 verdeutlicht. Die Verbiegung ist in dieser Abbildung überhöht dargestellt. Die tatsächlichen Winkelfehler können aufgrund der großen Länge der Metallfeder von $50\ \mu\text{m}$ im Vergleich zu $dZ_t < 500\text{nm}$ vernachlässigt werden

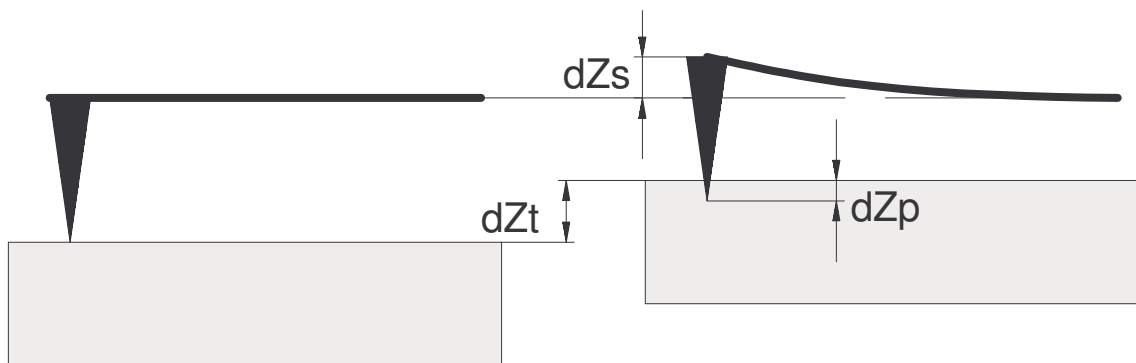


Abb.41: Eindringen einer Nadel in die Oberfläche. Der Weg des Nanopositioniertisches dZ_t verteilt sich auf die Eindringtiefe in die Probe dZ_p und die Verbiegung der Spitze dZ_s .

Im Experiment ist direkt nur dZ_t zugänglich. Man beachte, dass daher bei einer üblichen Darstellung der Kraft-Abstands-Kurve immer die Kraft gegen Z_t aufgetragen ist.

Für den Cantilever mit der Federhärte k gilt:

$$dF = k \cdot dZ_s$$

Die Federhärte der Nadeln ist den technischen Daten zu entnehmen. Also kann die wahre Eindringtiefe berechnet werden mit

$$dZ_p = dZ_t - dZ_s = dZ_t - dF/k$$

Die Aufteilung von dZ_t in dZ_p und dZ_s kann graphisch gut anschaulich gemacht werden, indem man durch (B) die Gerade legt, deren Steigung sich aus der Messung mit einem beliebig harten Gegenstand ergibt (Abb.42).

Bei einem solchen Gegenstand ist

$$dZ_p = 0$$

und daher gilt

$$k = dF/dZ_s = dF/dZ_t$$

Bei der Messung mit einem beliebig harten Gegenstand ergibt sich also gerade die Federhärte der Nadel als Geradensteigung im $F(Z_t)$ – Diagramm.

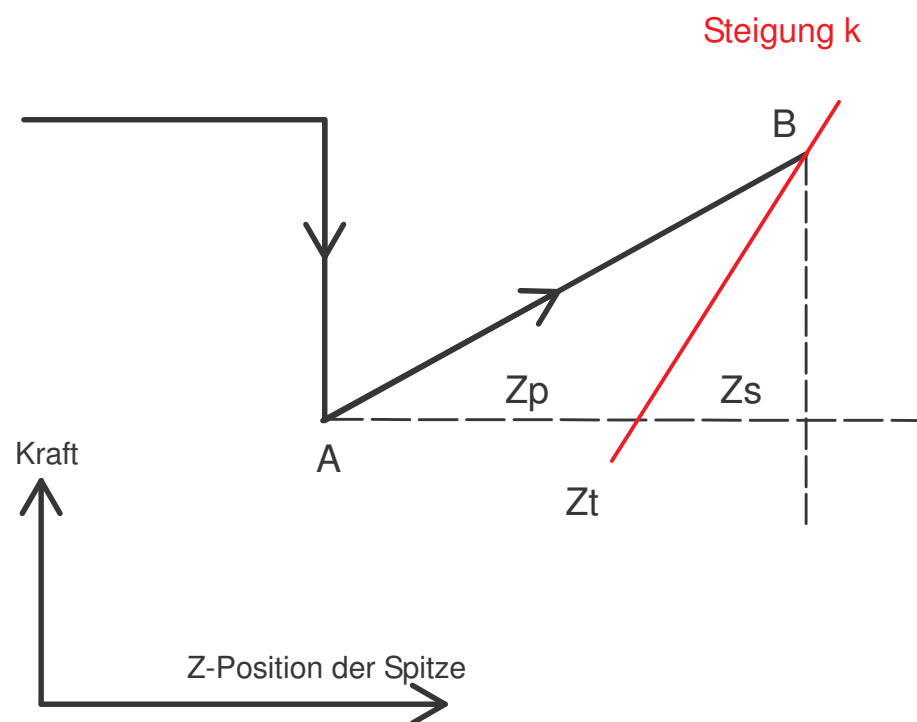


Abb.42: Ideale Kraft-Abstands-Kurve. Die gesamte Annäherung, also der Weg des Nanopositioniertisches dZ_t teilt sich auf in die Eindringtiefe in die Probe dZ_p und die Verbiegung der Spitze dZ_s .

8. Experimente

Wie in Abschnitt 6.3 beschrieben gehen in die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Schichtdicke eines Polymerfilms in hohem Maße Eigenschaften des Trägermaterials ein. Daher lassen Messungen, die beispielsweise auf Silizium durchgeführt wurden, nur sehr bedingt Rückschlüsse auf das Verhalten einer Schicht zu, die ein Füllstoffteilchen innerhalb einer Mischung umgibt.

Als Füllstoffe werden in der Industrie z.B. Carbon Black oder Kieselsäure eingesetzt. Um sich dem Problem der Beweglichkeit der Ketten auf der Oberfläche des Carbon Black anzunähern, werden die Messungen in dieser Arbeit an Polymerfilmen auf HOPG durchgeführt. HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) besteht, wie Carbon Black, aus reinem Kohlenstoff. Im Unterschied zum Füllstoff ist es jedoch hochgeordnet und besitzt eine kristalline Struktur. Der Abstand der Schichten d , welche auch Basalebene genannt werden, ist mit 0.3345 nm recht groß [36]. Diese Basalebene sind nur schwach aneinander gebunden und lassen sich daher leicht voneinander lösen. Sie können mit einigem Geschick so abgetragen werden, dass großflächig atomar glatte Bereiche entstehen.

Der Kohlenstoff in Carbon Black besitzt zwar im Prinzip die gleiche kristalline Struktur, jedoch sind die Kristalle mit 2 nm Seitenlänge sehr klein [37] und werden daher als Mikrokristallite bezeichnet (Abb.43). Weiterhin ist der Abstand der Basalebene d der Mikrokristallite im Vergleich zum perfekten Kristall des HOPG etwas aufgeweitet.

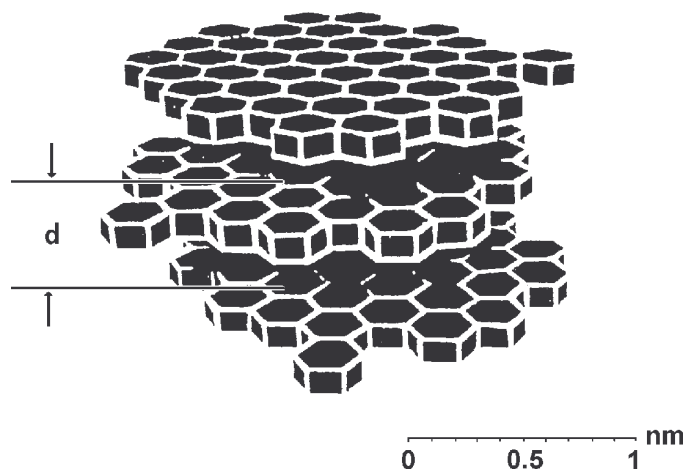


Abb.43: Kristallitstruktur von Carbon Black. Beim HOPG sind die Basalebene ideal unendlich weit ausgedehnt. Sie haben einen relativ großen Abstand, und lassen sich daher leicht voneinander lösen.

8.1. Präparation

Die verwendeten HOPG-Plättchen haben eine Größe von ca. $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. Um eine Schicht eines Polymers aufzubringen wird dieses zunächst in Toluol gelöst. Anschließend wird eine bestimmte Menge der Lösung mit Hilfe einer μl -Spritze auf ein HOPG-Plättchen aufgetragen, von dem zuvor die oberste Schicht frisch abgetragen wurde.

Es ist nicht Ziel der Präparation, auf der HOPG-Oberfläche eine Schicht einheitlicher Dicke herzustellen, um dann Messungen auf dieser Schicht vorzunehmen. Gewünscht ist vielmehr ein überschaubares Gebiet mit möglichst unterschiedlichen Schichtdicken und auch Bereichen ohne Benetzung. Die dafür geeignete Lösung musste durch Probieren ermittelt werden, da eine simple Rechnung, die von der Gleichverteilung der Masse über die HOPG-Fläche ausgeht, falsche Ergebnisse liefert. Real verteilt sich das Polymer aus der Lösung auf höchst unterschiedliche Weise. Entsprechend der Konzentration und chemischen Beschaffenheit bilden sich Netzartige Strukturen (vgl. Abb.23), flächige Verteilungen oder Tröpfchen.

Als Proben dienen Polystyrol und Polyisopren-Standards. Im Wesentlichen kommt der Standard 800000 zum Einsatz. Sein exaktes Molekulargewicht beträgt 766000 g/mol . Die Polydispersität D ist definiert als Quotient von Massenmittel M_w und Zahlenmittel M_n , es gilt also $D = M_w / M_n$. Für den Polyisoprenstandard 800000 ist $D = 1,04$. Es werden aber auch Messungen mit anderen Standards durchgeführt, wie Polyisopren 5000 (exaktes Molekulargewicht 4540 g/mol , $D = 1,04$). Alle Messungen erfolgen bei Zimmertemperatur. Die Glas-temperatur von Polyisopren liegt bei 200 K , das Material ist also bei Zimmertemperatur in der Schmelze. Polystyrol mit einer Glas-temperatur von 368 K hingegen befindet sich im Glas-zustand.

Für die Messungen an Polyisopren 800000 wird dieses mit Toluol im Verhältnis 1:1000 ver-mengt und zur vollständigen Lösung mindestens eine Stunde lang gerührt. Bei Messungen an Polyisopren 800000 beträgt das Verhältnis 1:2700. Von der jeweiligen Lösung werden $2,5 \mu\text{l}$ auf das 25 mm^2 große HOPG-Plättchen gegeben. Nun wird nochmals mindestens eine Stunde gewartet um ein vollständiges Verdunsten des Toluols zu gewährleisten.

Die Präparation des Polystyrols verläuft identisch, das Verhältnis beträgt hier 1:1000. Es muss jedoch deutlich länger gerührt werden, da sich das Polystyrol im Glaszustand befindet und sich nur langsam löst.

8.2 Messungen auf leerem HOPG

Vor jeder Messung auf beschichtetem HOPG wird die Oberfläche zunächst leer gescannt. Dies dient zum Einen als Test für das HOPG und den Erfolg des Ablösens der obersten

Schicht: Auch hochwertiges HOPG lässt sich nie auf der gesamten Fläche einheitlich ablösen, es sollten jedoch nicht zu viele Basalebene gebrochen sein und Kanten freigeben. Zum Anderen wird gleichzeitig auch die Spitze getestet: Sie muss in der Lage sein, die verbleibenden Kanten, die durch Brüche der Basalebene entstehen, im Folgenden einfach als Bruchkanten bezeichnet, zu registrieren. Erfolgreich abgezogenes HOPG weist nur Bruchkanten mit Höhenunterschieden von 1-3 nm und weniger auf. In Abb.44 zeigt ein Beispiel für einen Scan auf leerem HOPG.

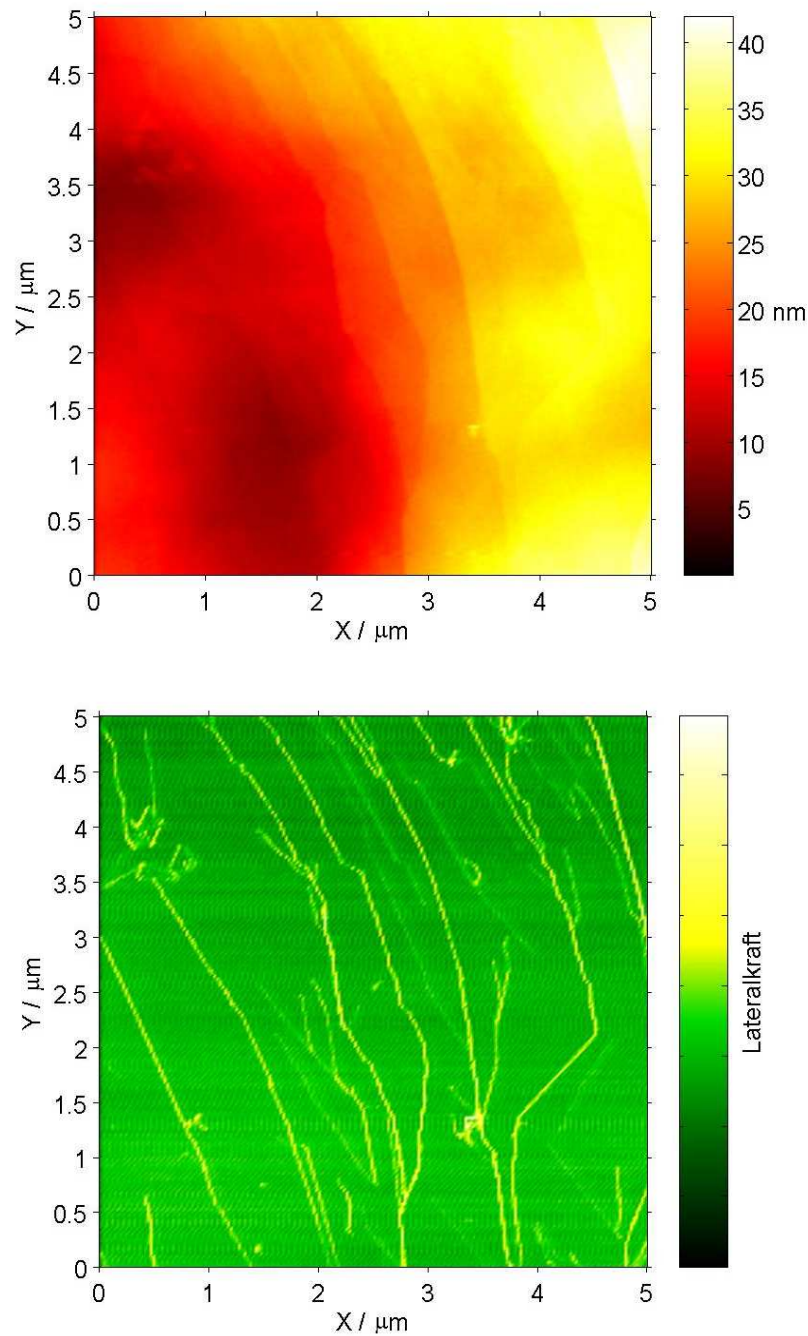


Abb.44: Aufnahme von leerem HOPG, oben die Topographie, unten die Lateralkraft. Die Bruchkanten sind in dieser Aufnahme mit 10 - 15 nm sehr hoch und beides Mal gut zu sehen

Für die Abbildung wurde eine Messung auf weniger hochwertigem HOPG gewählt, bei der die Höhenunterschiede der Kanten wesentlich größer sind (10 nm – 15 nm), um eine deutlichere Darstellung zu erreichen. Die unterschiedlichen Niveaus sind so klar zu erkennen.

Das Bild der Lateralkraft zeigt die Bruchkanten noch etwas deutlicher, so werden auch noch kleinere Brüche sichtbar. Da die Nadel hier aber einfach ein Signal beim Überstreichen einer Kante liefert ist nicht zu ersehen, welche Ebenen tiefer und welche höher liegen.

Für einen späteren Vergleich wird nun auch eine Kraft-Abstands-Kurve auf dem leeren HOPG aufgenommen. Diese, wie auch alle anderen Kraft-Abstands-Kurven, die in dieser Arbeit ausgewertet werden, wurde mit einer Geschwindigkeit von 50 nm pro Sekunde, also sehr langsam durchlaufen, um keine dynamischen Effekte als Störfaktor zu erhalten. Es wurde bei jedem Schritt in Z-Richtung von einem Nanometer ein Messpunkt aufgenommen.

Wie in Abb.45 zu sehen, ist der Effekt des Heranschnappens hier nur sehr klein (A). Dasselbe gilt auch für die Adhäsion. Aus der Steigung der Kurve im Kontaktbereich lässt sich die Härte des HOPG abschätzen. Es stellt sich heraus, dass kein Unterschied zwischen HOPG und sehr harten Referenzproben festzustellen ist. Als Referenz dient ein Objektträger aus Glas und ein Plättchen aus Stahl. Die Steigungen sind im Rahmen des Gerätefehlers identisch. Nach Kapitel 7. wird daher die Probe nicht eingedrückt, die Steigung ist somit nur ein Maß für die Federhärte des Cantilevers.

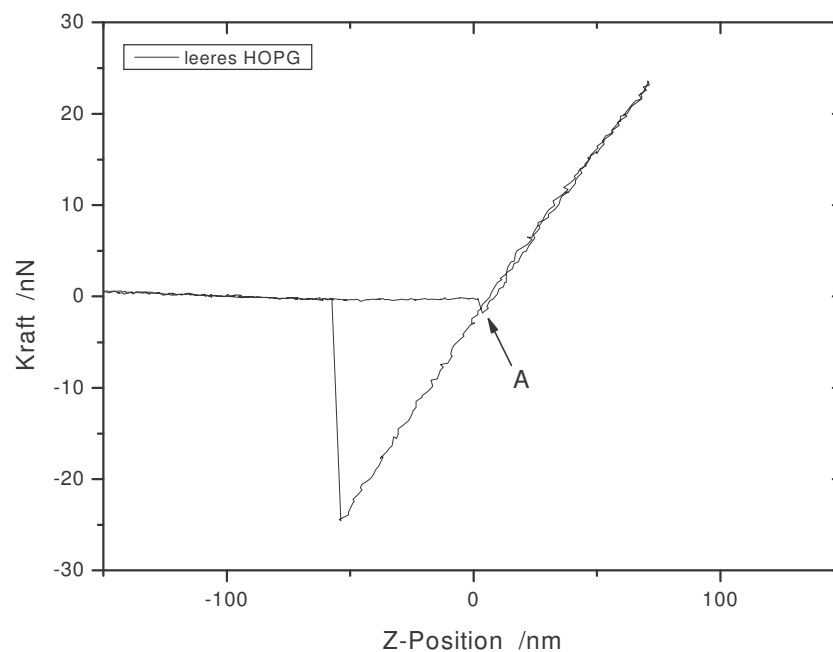


Abb.45: Eine Kraft-Abstands-Kurve auf leerem HOPG. Es ist kaum ein Heranschnappen sichtbar (A). Die Steigung im Kontakt entspricht der bei sehr harten Gegenständen.

8.3. Messungen an Polyisopren

Bei der verwendeten sehr starken Verdünnung bildet sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels keine zusammenhängende Oberfläche aus polymerem Material, sondern meist einzelne Tropfen in größeren Abständen, die sich bevorzugt an Bruchkanten anlagern. Dieser Effekt ist besonders deutlich bei dem Polyisoprenstandard 5000 zu sehen, was vermutlich auf die höhere Beweglichkeit der kurzen Ketten zurückzuführen ist. In Abb.46 ist eine Übersichtsaufnahme mit diesem kurzkettingen Standard zu sehen. Es wurde hier die Darstellung der Lateralkraft gewählt, da so die Tröpfchen gleichzeitig mit den sehr niedrigen Bruchkanten zu sehen sind, die in der topographischen Ansicht untergehen würden.

Diese Messung zeigt deutlich eine bevorzugte Anlagerung der Tröpfchen an den Bruchkanten, es entsteht der Eindruck einer Perlenkette. Wie topographische Messungen zeigen, sind die Tröpfchen recht flach und eher scheibenförmig. Auch die großen unter ihnen mit einem Durchmesser von 500 nm sind nur 40 nm – 50 nm hoch.

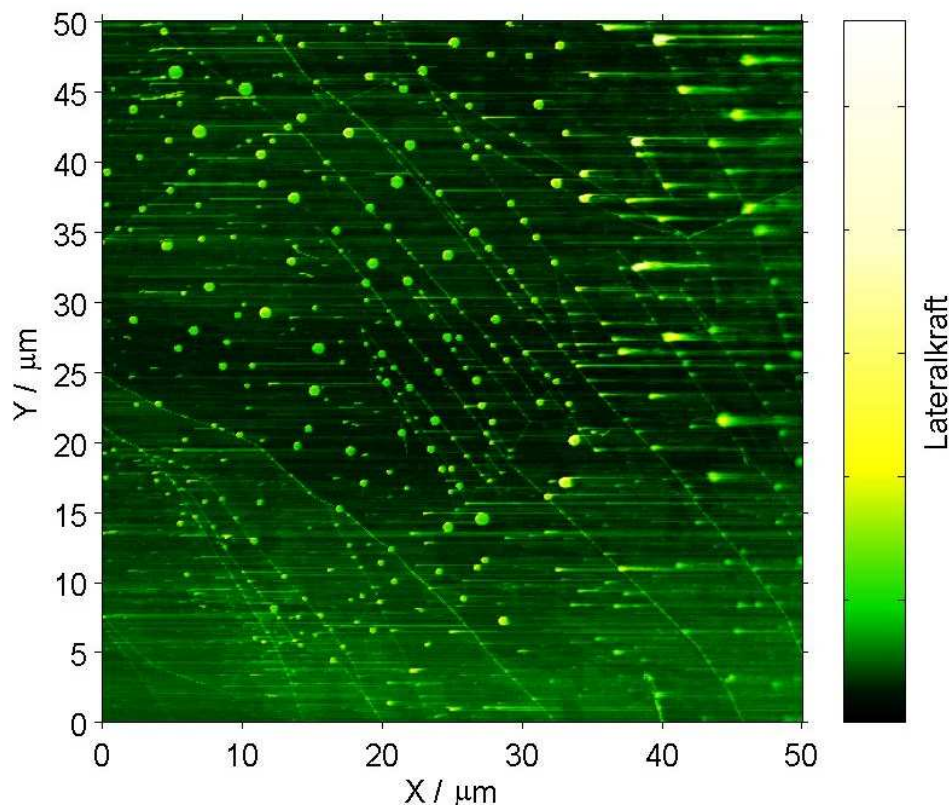


Abb.46: Lateralkraftaufnahme von Polyisopren auf HOPG. Diese Übersicht hat eine Kantenlänge von 50 μm. Die Tröpfchen des Polyisoprens reihen sich bevorzugt perlenkettentartig an den Bruchkanten auf.

Polyisopren 800000, zeigt bei der Untersuchung im Wesentlichen gleiches Verhalten, aufgrund der erheblich größeren Kettenlänge separieren einzelne Tröpfchen jedoch schlechter voneinander.

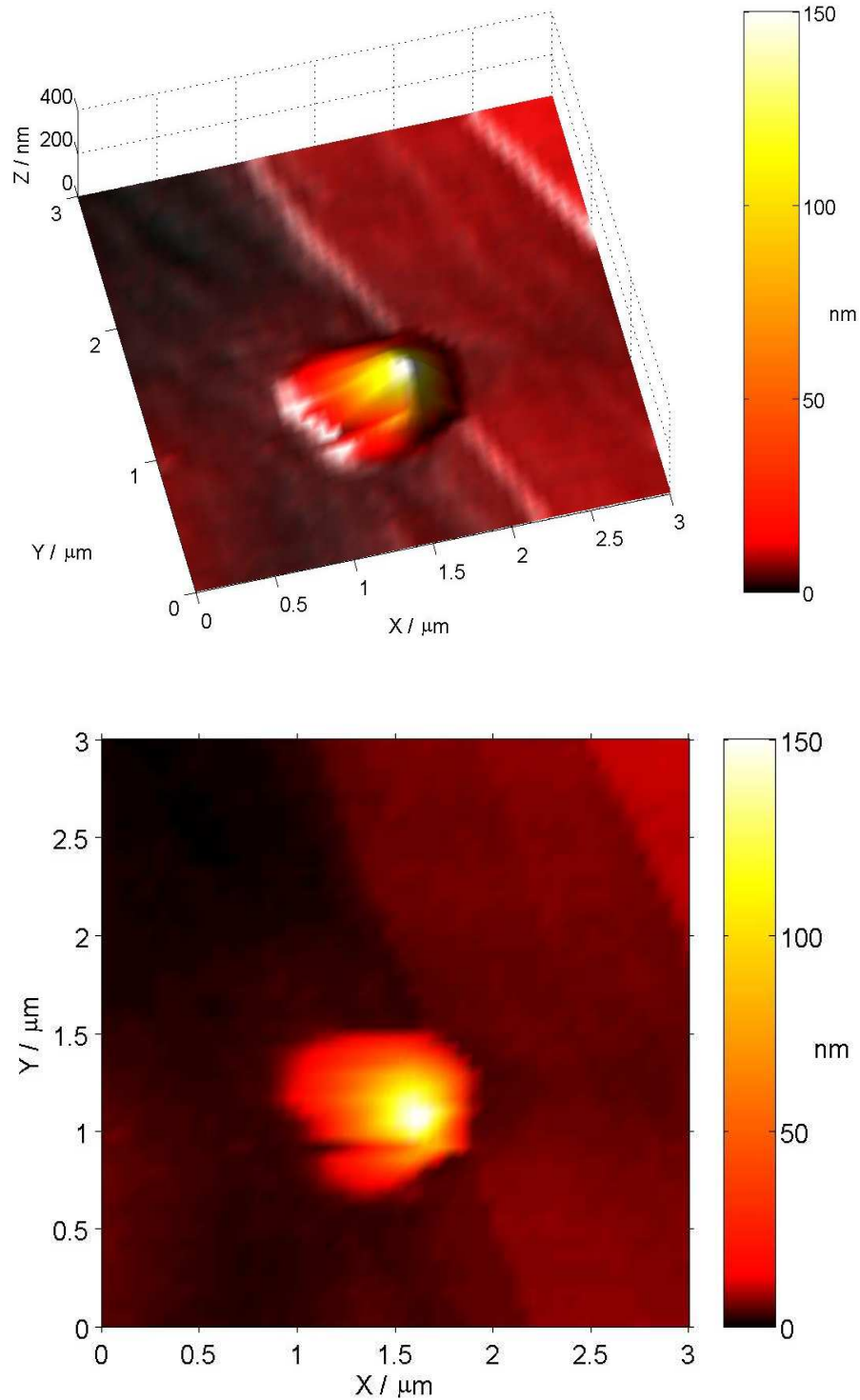


Abb.47: Topographische Aufnahme eines einzelnen Polyisopren-Tröpfchens auf HOPG. Sowohl oben in der 3D-Ansicht, als auch in der reinen Falschfarbenaufnahme unten ist die Bruchkante in unmittelbarer Umgebung zu sehen.

Das im Folgenden genauer untersuchte Tröpfchen Polyisopren 800000 hat einen Durchmesser von ca. 1000 nm, ist nur 150 nm hoch und ist sehr gut separiert. Wie in Abb.47 sowohl in der 3D-Ansicht, als auch in der Falschfarbendarstellung der Topographie zu sehen ist, befindet sich der Tropfen genau an einer Bruchkante. Die Höhe der Kante wurde ausgemessen und beträgt an keiner Stelle mehr als 3 nm. Diese Konfiguration wurde absichtlich gewählt und erweist sich bei der Auswertung der Daten als vorteilhaft.

Entlang einer Scanzeile der Messung in Abb.47 werden nun Kraft-Abstands-Kurven aufgenommen. Abb.48 zeigt zunächst die Scanzeile mit Markierungen an einer Auswahl von Orten, an denen eine Messung vorgenommen wurde. Wie man sieht, ist aufgrund der Form der Masseverteilung die Schichtdicke an den Messpunkten unterschiedlich. Die Skalierung wurde so gewählt, dass Höhe und Breite der Verteilung maßstabsgetreu dargestellt sind. Sehr kleine Schichtdicken sind dadurch allerdings nur schwer zu erkennen. Um die Darstellung zu verbessern wurden nur die ersten 2 μm der Zeile abgebildet.

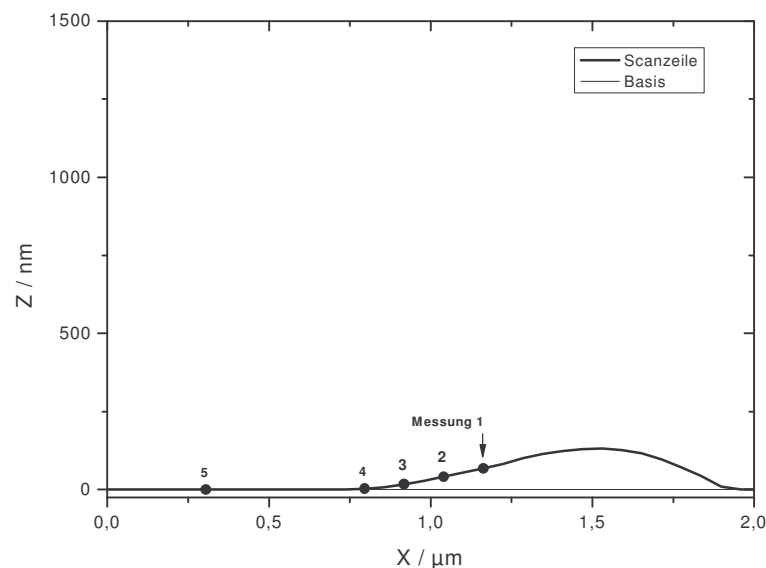


Abb.48: Topographie einer einzelnen Scanzeile der Messung aus Abb.47. Aufgetragen ist der Ort in X-Richtung gegen die Höhe. An den nummerierten Punkten werden Kraft-Abstands-Kurven aufgenommen.

Ein Beispiel für eine Kraft-Abstands-Kurve ist nun in Abb.49 zu sehen. Die starke Krümmung der Kurve, die kurz vor dem Zurückschnappen in die Ausgangslage auftritt, ist auf eine Nichtlinearität bei der Kraftmessung zurückzuführen. Bei sehr starken Kräften beginnt der Reflex des Lasers aus dem sensiblen Bereich der Diode herauszuwandern. Somit wird die Intensitätsdifferenz auf den Quadranten, die das Kraftsignal darstellt, kleiner, obwohl die Kraft weiter ansteigt. Bei der Auswertung dürfen Bereiche solch hoher Krafteinwirkung also nicht berücksichtigt werden. Für die vorliegende Arbeit stellt das jedoch kein Problem dar, da dieser Teil der Kurve in die Auswertung nicht eingeht.

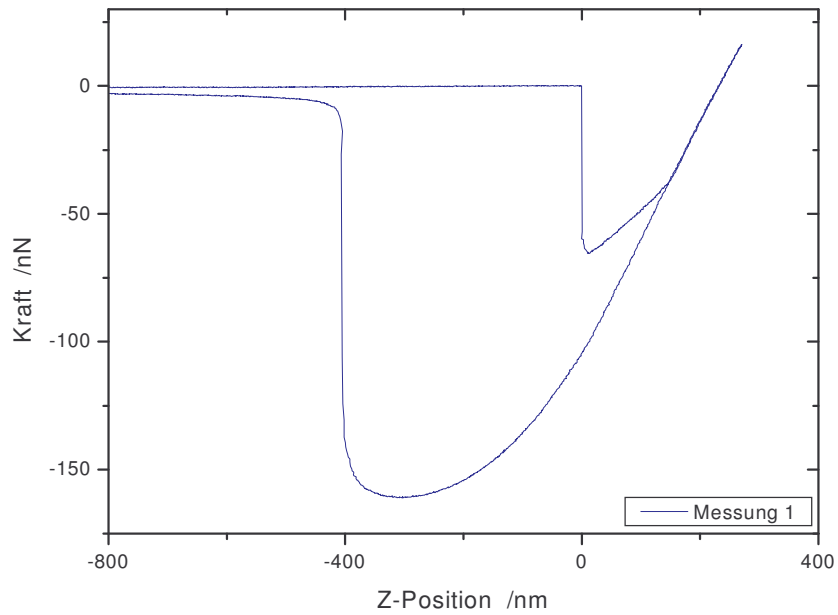


Abb.49: Kraft-Abstands-Kurve, aufgenommen an dem in Abb.48 markierten Ort der Scanzeile. Dieses Bild zeigt die vollständige Kurve inklusive der extrem hohen Kräfte vor der Ablösung.

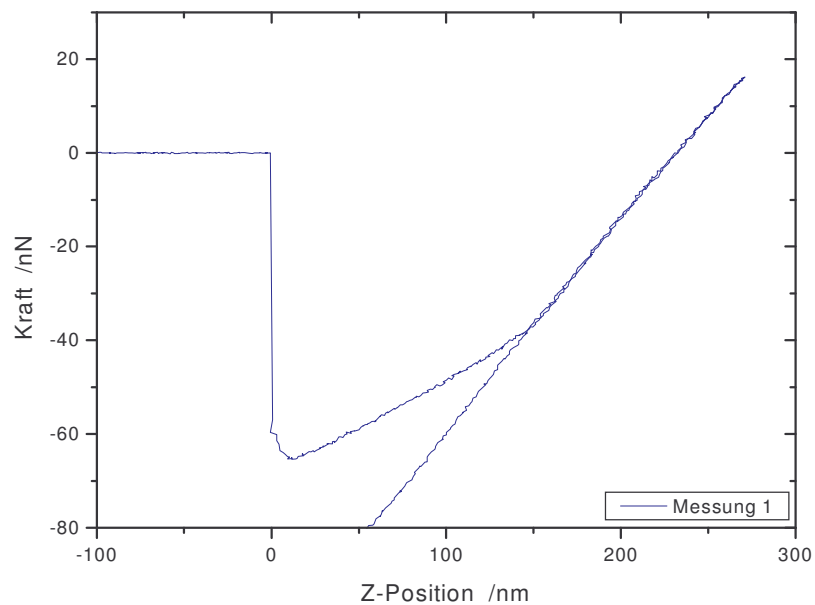


Abb.50: Wesentlicher Ausschnitt der Kraft-Abstands-Kurve aus Abb.49. Es sind deutlich zwei Abschnitte verschiedener Steigung zu erkennen.

Entscheidend ist der Verlauf der Annäherung nach dem sehr frühen Heranspringen des Cantilevers. Ein entsprechender Ausschnitt ist daher in Abb.50 vergrößert dargestellt. Deutlich sind hier zwei Abschnitte verschiedener Steigung voneinander zu trennen. Wie im Kapitel 7.3 erläutert, lässt sich dieser Kurvenverlauf dadurch erklären, dass die Nadel eine weiche Oberschicht durchdringt und anschließend auf eine härtere Unterlage stößt.

Um zu untermauern, dass es sich bei dem weichen Gegenstand um die Polyisoprensicht, bei dem harten um HOPG handelt, werden die Steigungen in Abb.51 verglichen. Die drei Kraft-Abstands-Kurven zeigen von oben nach unten eine Messung auf leerem HOPG, die Messung aus Abb.50 mit dem Steigungsknick und eine Messung auf Polyisopren 800000 als Bulk (Schichtdicke ca. 1 mm). Durch eine identische Skalierung der Graphen kann der Vergleich graphisch erfolgen: Die eingezeichneten blauen bzw. roten Geradenabschnitte sind jeweils parallel.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Steigung vor dem Knick mit der Messung auf dem Bulk übereinstimmt (rot). Ebenso gut stimmen die Steigungen nach dem Knick überein (blau). Da die Nadel nicht in die Oberfläche eindringen kann, wird derselbe Modul wie auf HOPG gemessen.

Aus dem Verlauf der Kraft-Abstands-Kurve auf Polyisopren lässt sich mit den Überlegungen aus Kapitel 7.3 die Dicke der weichen Schicht berechnen, die von der Nadel durchdrungen wird, bevor sie auf den harten Untergrund stößt.

Die Abb.52 zeigt den gewählten Ausschnitt der aufgenommenen Kraft-Abstands-Kurven entlang der Scanzeile an den Orten, die in Abb.48 markiert wurden. Für eine bessere Übersicht wurden die Kurven teilweise seitlich verschoben.

Wie sofort zu sehen ist, sind die Steigungen nach dem Heranspringen der Nadel etwa gleich groß. Die Härte des durchdrungenen Materials ist also bei allen Messungen als gleich anzunehmen.

Der Wegabschnitt bei der Annäherung vom Heranspringen der Nadel bis zum Steigungsknick ist hingegen immer unterschiedlich. Aus diesem Weg wird die Schichtdicke berechnet, die sich bei dem untersuchten Tröpfchen von Ort zu Ort unterscheidet. Die am weitesten links liegende Messung 5 schließlich zeigt keinen Knick mehr in der Steigung, es gibt keine Anzeichen für ein Zweischichtensystem und für eine weiche Oberfläche.

Bei aufmerksamem Vergleich der Messung 4 in Abb.48 und Abb.52 fällt auf, dass die verschwindend dünne Schicht an diesem Ort, wie sie in der Scanzeile erscheint, bei der Messung der Kraft-Abstands-Kurve eine erhebliche Dicke aufweist. Diese Diskrepanz ist auf eine reversible Deformation des Polyisoprentropfens beim Scan zurückzuführen und wird in Abschnitt 8.5.3 diskutiert.

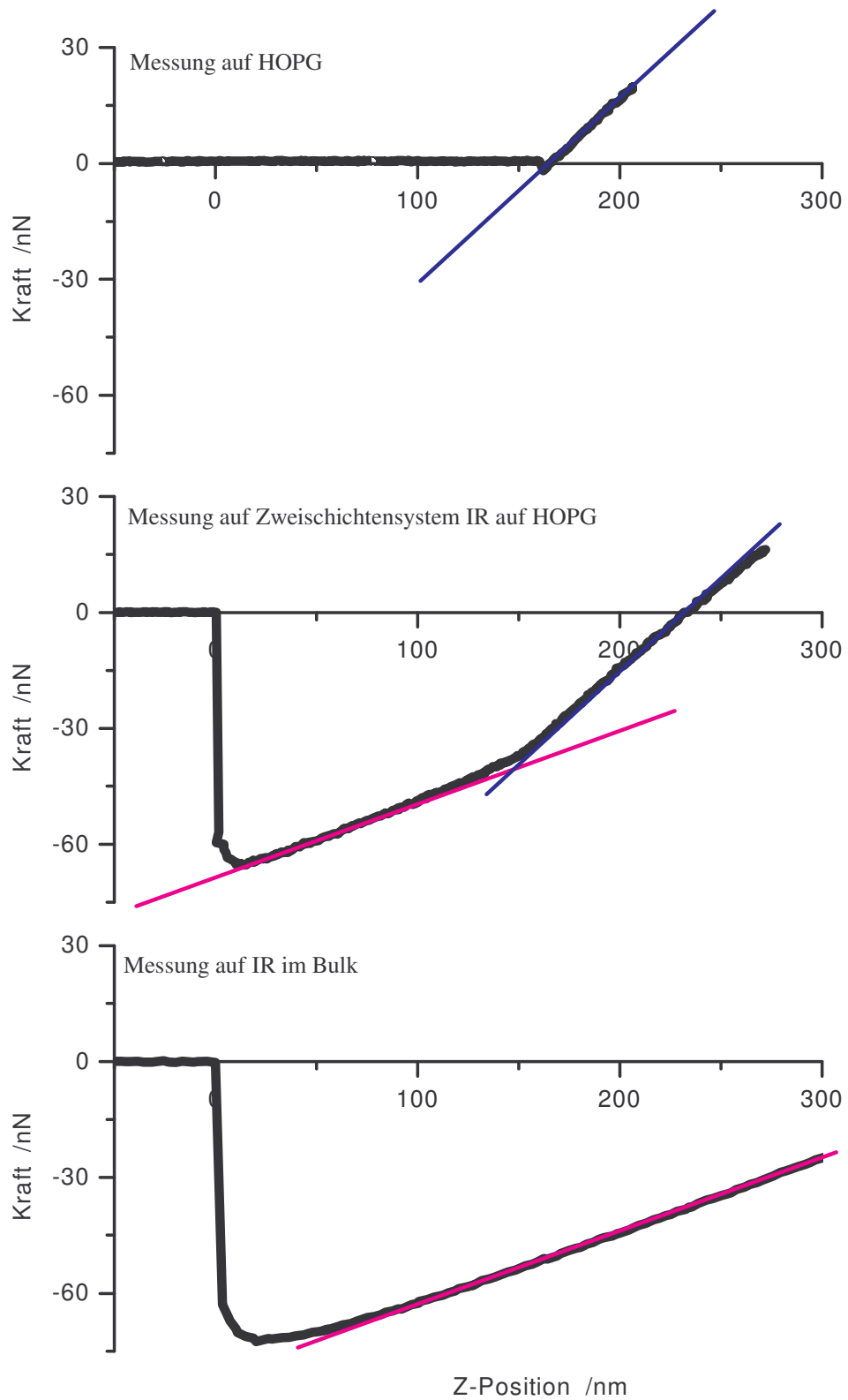


Abb.51: Zu sehen ist eine Gegenüberstellung dreier Kraft-Abstands-Kurven: Oben eine Messung auf leerem HOPG, in der Mitte eine Messung auf dem Zweischichtensystem IR auf HOPG, unten eine Messung auf IR im Bulk.

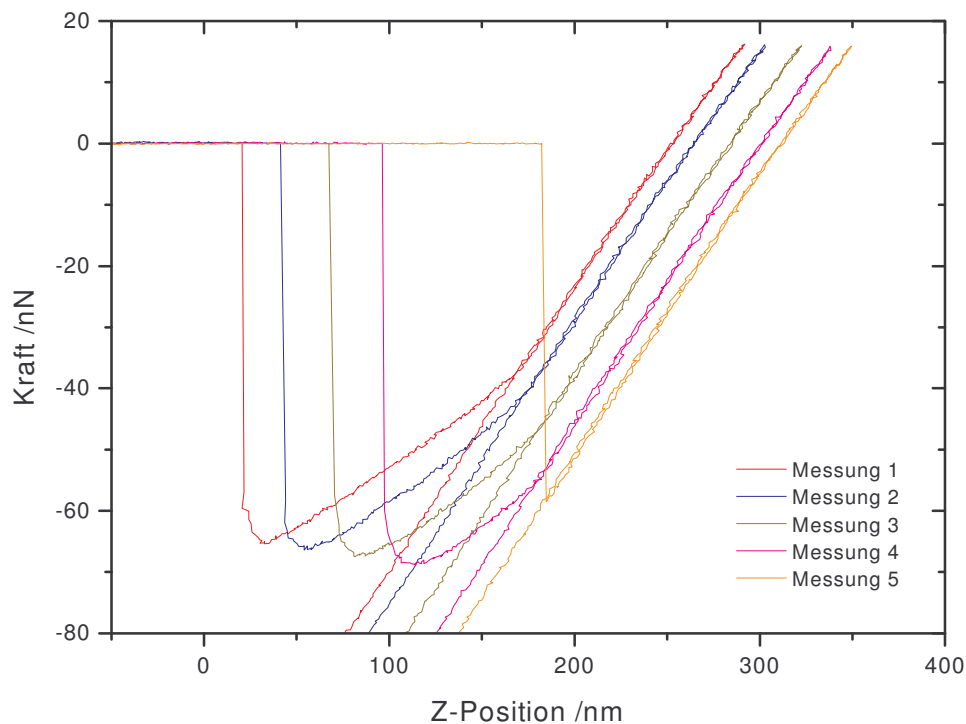


Abb.52: Schar einiger Kraft-Abstands-Kurven, die entlang der Scanzeile aufgenommen wurden. Die Nummerierung entspricht der in Abb.48.

8.4. Messungen an Polystyrol

Um das Verhalten der dünnen Schichten aus morphologischer Sicht charakterisieren zu können, werden nun Vergleichsmessungen auf Polystyrol durchgeführt. Während sich Polyisopren im Bulk bei Zimmertemperatur in der Schmelze befindet, ist Polystyrol unter diesen Bedingungen im Glaszustand.

Wie oben erwähnt ist die Präparation der Polymerschichten bis auf die Rührzeit identisch. Im Gegensatz zu den Polyisoprenproben ist die Verteilung des Polystyrols auf HOPG wesentlich homogener; eine Tropfenbildung war bei keiner Verdünnung zu beobachten. Um sicher zu gehen, dass nicht auf einer dicken, geschlossenen Polystyrolschicht gemessen wird, wurde als Ausgangspunkt für die Kraft-Abstands-Kurven daher die Topographie gewählt, wie sie in Abb.53 zu sehen ist.

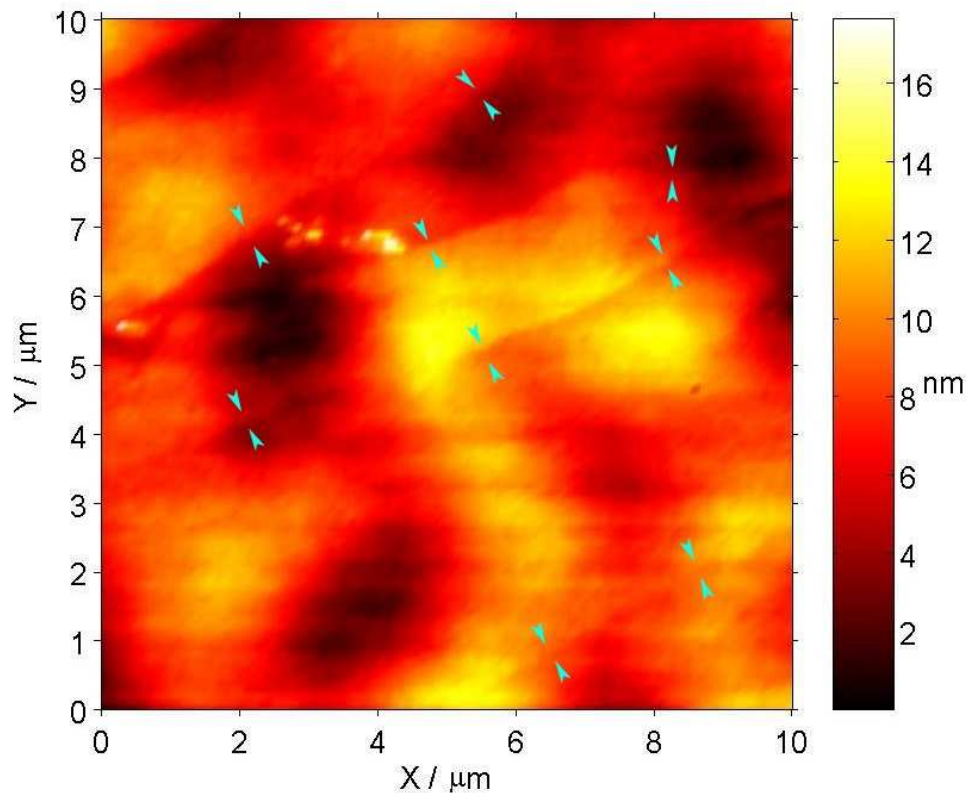


Abb.53: Topographische Messung an einer sehr dünnen Polystyrolschicht auf HOPG. Die mit kleinen Pfeilen markierten Bruchkanten sind schwach sichtbar.

Es werden wiederum Kraft-Abstands-Kurven an mehreren Punkten entlang einer Scanzeile durchgeführt, analog zu den Messungen an Polyisopren. Die Höhenunterschiede innerhalb dieser Zeile betragen nur ca. 13 nm. Daher liegen keine Kraft-Abstands-Messungen an einer dickeren Schicht als 13 nm vor, abgesehen von Messungen auf dem Bulk.

Betrachtet man die Form der Kurven in Abb.54 rückt dieser Nachteil jedoch in den Hintergrund. Es sind alle durchgeführten Kraft-Abstands-Kurven auf Polystyrol entlang der Scanzeile aufgetragen. Zum Vergleich ist auch eine Messung auf dem Bulk und eine Messung auf völlig leerem HOPG eingezeichnet.

Letztere wurde auf frisch abgezogenem HOPG aufgenommen und unterscheidet sich in sofern von der mit „0 nm PS“ bezeichneten Messung, die, wie oben beschrieben, auf dem tiefsten Punkt der Topographie aus Abb.53 aufgenommen wurde.

Beim Vergleich mit den Messungen auf Polyisopren ist hier sofort zu erkennen, dass die langreichweitigen Kräfte, die zum Heranspringen des Cantilevers auf die Oberfläche führen, ungleich schwächer sind. Wesentlich bedeutender ist aber der Unterschied nach dem Oberflächenkontakt der Nadel: Es existiert kein Knick in der Kraft-Abstands-Kurve, damit gibt es keinerlei Hinweis auf einen zweischichtigen Aufbau der Oberflächenschicht. Das Polystyrol ist im Bulk so hart, dass ein Eindringen der Nadel nicht möglich ist. Die Kraft-Abstands-Kurve zeigt also dieselbe Steigung wie auf HOPG. Aber auch alle anderen gemessenen

Schichtdicken zeigen dieses Verhalten. Die Form der Kurve ist bei jeder Schichtdicke im Wesentlichen gleich, vom Bulk bis zur wenige Nanometer dicken Schicht.

Die einzigen Unterschiede bestehen in verschiedenen Ablösekräften, die bei den hier gemachten Überlegungen nicht von Bedeutung sind. Sie lassen sich bereits durch unterschiedliche Luftfeuchtigkeiten zum Zeitpunkt der Messung erklären, da diese einen Einfluss auf die Adsorptionskräfte besitzt.

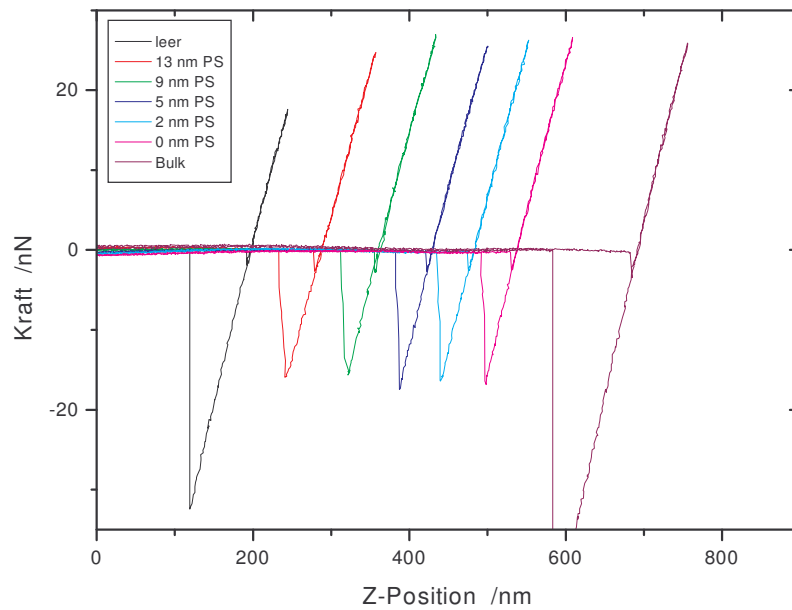


Abb.54: Kraft-Abstands-Kurven auf Polystyrolschichten auf HOPG. Zum Vergleich eine Kurve auf leerem HOPG und eine Kurve auf Polystyrol im Bulk.

8.5. Ergebnisse und Diskussion

Ziel der experimentellen Arbeit ist eine Beurteilung des Bewegungszustandes einer dünnen Polymerschicht auf HOPG bei Zimmertemperatur.

Im Zentrum steht dabei folgende Fragen: Kann Polyisopren aufgrund einer reduzierten Beweglichkeit von Kettensegmenten durch die Anbindung an eine Oberfläche eine Glasschicht auf dieser ausbilden? Beziehungsweise: Ist bei Polystyrolschichten auf der glatten HOPG-Oberfläche ein Absenken der Glastemperatur aufgrund der geringen Schichtdicke bis unter die Zimmertemperatur möglich?

8.5.1 Präzise Auswertung der Messungen an Polyisopren

Die quantitative Auswertung der Schichtdicke wird durch die Form des Minimums nach dem Oberflächenkontakt der Nadel erschwert: Wie in Abb.52 zu sehen ist, wird dieses lokale Minimum bei allen Messungen sehr stumpf durchlaufen. Dieser Effekt tritt bei den Messungen auf Polystyrol nicht auf (vgl. Abb.54). Hier ist nach dem Heranschnappen, das erst auf sehr kurze Distanz erfolgt, ein ausgesprochen spitzes lokales Minimum zu sehen.

Dennoch ist beim Polyisopren eine exakte Bestimmung der Schichtdicke möglich. Die Vorgehensweise beim Auswerten der realen Messdaten ist in Abb.55 verdeutlicht. Man vergleiche dazu auch Abb.42 aus Kapitel 7.3, in dem die Auswertung für eine idealisierte Kurve besprochen ist.

Zu bestimmen ist die Eindringtiefe der Nadel in die Oberfläche Z_p . Der Kontaktpunkt zwischen Nadel und Oberfläche bei der Annäherung ist, wie in Kapitel 7. erläutert, durch den Wendepunkt der Kurve festgelegt. Der Cantilever springt bei allen vorhandenen Messungen zwischen zwei aufgenommenen Messpunkten, also innerhalb eines Nanometers, an die Oberfläche. Dementsprechend ist der Wendepunkt hinsichtlich des Abstandes zwischen Spitze und Probe innerhalb dieses kleinen Bereichs festgelegt.

Wie in Abb.55 zu erkennen, ist die Strecke Z_p festgelegt, wenn weiterhin Ort und Kraft des Steigungsknicks (B), die Steigung k (rote Gerade) und die Steigung des flachen Abschnitts (blau) bekannt sind. Der Punkt (B) lässt sich bei allen Messungen sehr gut ablesen. Die Steigung k ist bei allen Kurven identisch und entspricht auch der Steigung auf leerem HOPG. Punkt (A) ergibt sich als Schnittpunkt zwischen einer Geraden mit der Steigung des flachen Steigungsabschnittes durch den Punkt (B) und der Senkrechten durch den Wendepunkt.

Die Genauigkeit dieser Methode hängt in erster Linie davon ab, wie exakt die Steigung des flachen Kurvenabschnitts festzulegen ist. Je dicker die Schicht und je ausgedehnter damit der flache Abschnitt, desto genauer lässt sich seine Steigung bestimmen. Bis zu einer Schichtdicke von 20 nm ist die Steigung noch quantifizierbar. Bei noch dünneren Schichten behält

die Kurve ihre Form im Wesentlichen bei, jedoch ist eine Bestimmung der Steigung nicht mehr möglich (vgl. Abb.56).

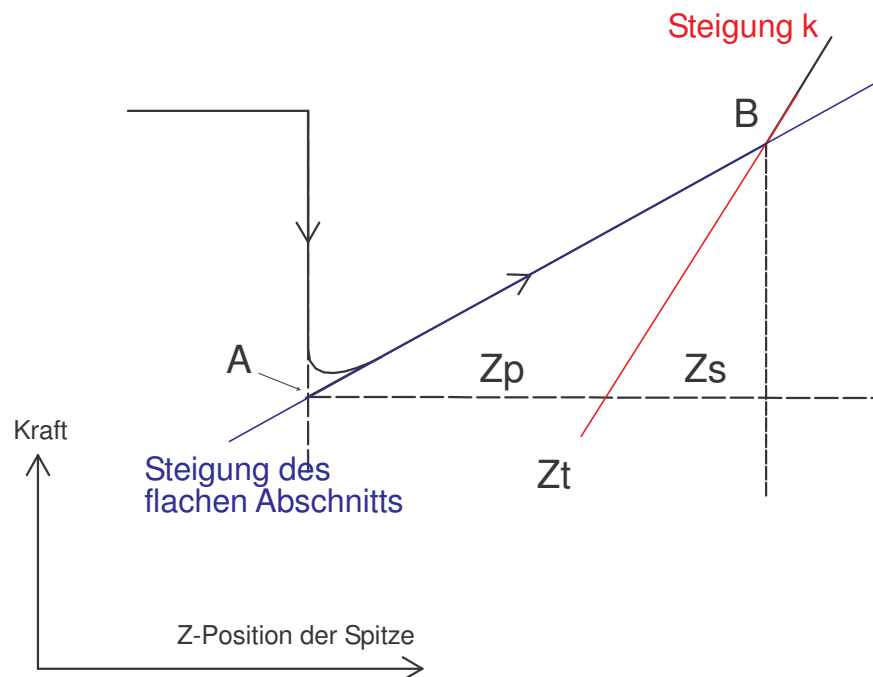


Abb.55: Kraft-Abstands-Kurve eines Zweischichtensystems mit stumpf durchlaufenem lokalem Minimum nach der Annäherung.

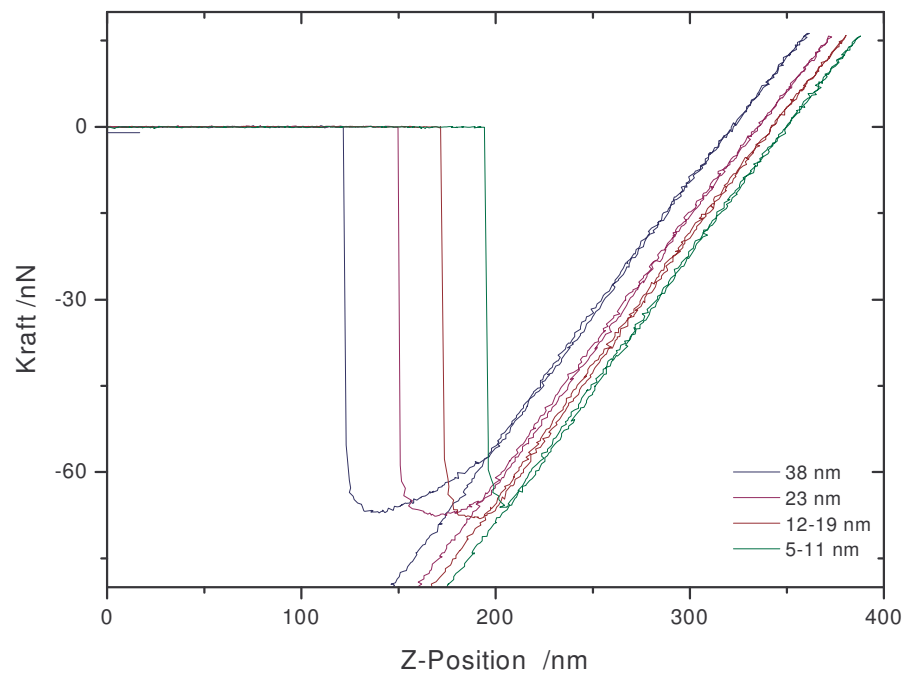


Abb.56: Kraft-Abstands-Kurven auf extrem dünnen Schichten. Die Steigung des flachen Abschnitts ist nicht mehr bestimmbar. Die Messung mit der dünnsten noch bestimmbar Steigung ergibt eine Schichtdicke von 23 nm.

Stattdessen wird folgendermaßen verfahren: Das Minimum der adhäsiven Kraft wird nach wie vor sehr stumpf durchlaufen. Der große Unterschied zwischen der Form der Kurven, wie sie auf Polymeren im Glaszustand und in der Schmelze zu erkennen sind (vergleiche nochmals Abb.52 mit Abb.54), lässt den Schluss zu, dass auch bei den Messungen auf noch dünneren Schichten ein Kontakt zu einer Schmelze stattfindet. Es lässt sich auch für diese Messungen die Dicke bestimmen, wenn man eine Steigung als bekannt annimmt. Vorgehensweise und Rechnung verbleiben dann wie oben beschrieben.

Wählt man als Steigung den Mittelwert aller anderen Messungen, so ergeben sich Dicken von 12 nm bzw. 5 nm. Gibt man keine Steigung als bekannt vor, so ist es noch möglich, die Dicke nach oben abzuschätzen. Es ergeben sich dann Werte von 19 nm bzw. 11 nm.

8.5.2 Zum Problem der Ununterscheidbarkeit verschiedener harter Oberflächen – Grenzen der Messmethode auf Polystyrol

Bei den Messungen an Polystyrol zeigen die durchgeführten Experimente bei keiner Dicke einen Hinweis auf eine weiche, bewegliche Schicht und ein Abweichen vom Glaszustand. Die Steigung auf HOPG und Polystyrol im Glaszustand ist identisch, weswegen die Kraft-Abstands-Kurven keinen Steigungsknick aufweisen. Eine Schichtdickenbestimmung über diesen Weg ist daher nicht möglich. Die homogene Verteilung auf dem HOPG erschwert eine Bestimmung zusätzlich, da keine Tröpfchenbildung wie beim Polyisopren stattfindet. Erst durch Messungen auf einer extrem dünnen Schicht, durch die sogar Bruchkanten noch teilweise zu erkennen sind, lässt sich die Dicke abschätzen.

Als Grundlage dient hier die Annahme, dass diese Bruchkanten mit Höhenunterschieden von wenigen Nanometern durch eine dicke Glasschicht nicht mehr sichtbar sein können. Leider besteht dafür bei extrem dünnen Glasschichten von ebenfalls nur wenigen Nanometern keine Sicherheit. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass sich unter der topographischen Messung in Abb.53 noch eine weitere dünne Glasschicht befindet.

8.5.3 Entkräftung möglicher Einwände bei Messungen auf Polyisopren

Bei den Messungen an Polyisopren liegt eine andere Situation vor. Der Knick in den Kraft-Abstands-Kurven weist zweifellos auf eine Oberflächenschicht geringer Härte hin. Auch hier gilt jedoch: Da die Spitze des Cantilevers sowohl in HOPG als auch in Glas nicht eindringen kann, ist ein berechtigter Einwand gegen die Auswertemethode, wie sie weiter oben in diesem Kapitel beschrieben wurde, aus folgendem Grund gegeben: Die gesamte Messreihe könnte auf einer Glasschicht und nicht auf einer HOPG-Schicht aufgenommen worden sein. In diesem Fall könnten ebenfalls weiche Schichten bei verschiedener Tropfenhöhe zu beobachten sein, jedoch läge der Tropfen nicht auf dem HOPG, sondern auf einer Glasschicht. Die Messung und Berechnung der Schichtdicke wäre dann zwar nach wie vor richtig, das Ziel, eine

Aussage über den Zustand des Polymers in unmittelbarer Umgebung des HOPG zu machen, damit jedoch verfehlt.

Um diesen Einwand zu entkräften wurde für die Messungen ein Tropfen gewählt, der sich an einer HOPG-Bruchkante befindet, wie in Abb.47 deutlich zu sehen ist. Falls sich über der gesamten aufgenommenen Fläche eine Glasschicht befinden sollte, so müsste sich diese entlang der HOPG-Ebene mit außergewöhnlicher Gleichmäßigkeit gebildet haben und zudem so dünn sein, dass sie die Bruchkante nicht zu verdecken vermag. Allein durch die große Kettenlänge des verwendeten Polyisoprens kann ein so hochgeordneter Zustand ausgeschlossen werden.

Somit ist sicher davon auszugehen, dass die Kraft-Abstands-Messung links vom Tröpfchen (Messung 5 in Abb.48 und Abb.52) auf dem HOPG und nicht auf einer Glasschicht aufgenommen wurde. Eine solche Schicht könnte sich demnach allenfalls direkt unter dem Tröpfchen befinden. Jedoch kann auch dies durch folgende Überlegung ausgeschlossen werden.

Zeichnet man die Schichtdicke, ermittelt durch den Steigungsknick, in den Graphen der Scanzeile ein, ergibt sich das in Abb.57 dargestellte Bild. Wie in Abb.48, welche dieselbe Scanzeile darstellt, ist auch hier der Ort in X-Richtung gegen die Höhe aufgetragen. Jedoch ist diese Darstellung in Z-Richtung stark überhöht. Exemplarisch sind in diesem Graphen auch zwei Kraft-Abstands-Kurven mit eingezeichnet. Die an dem Punkt (A) aufgenommene Kurve entspricht der oben erwähnten Messung 5 (aus Abb.48 und Abb.52). Die am Punkt (B) gemessene Kurve ist auch in Abb.56 dargestellt, die Schichtdicke an diesem Ort beträgt 38 nm.

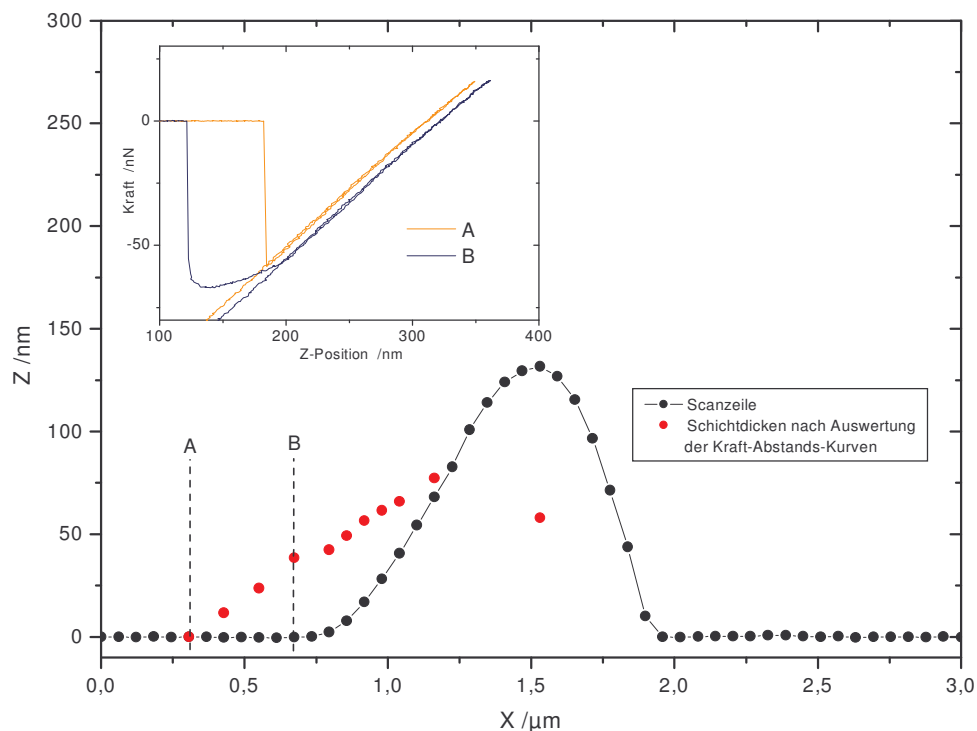


Abb.57: Topographie einer einzelnen Scanzeile der Messung aus Abb.47. Die an den Orten A und B aufgenommenen Kraft-Abstands-Kurven sind oben links zu sehen

Wie man sieht, weichen die gemessenen Schichtdicken erheblich von der Höhe ab, die sich beim Scan der Oberfläche ergibt. Dies ist durch eine Verformung des weichen Tropfens beim Scan im contact-mode zu erklären (die Scanrichtung ist von links nach rechts). Interessant ist nun, dass bis zum Punkt (B) im Scan keinerlei Höhenunterschied festzustellen ist. Obwohl also die Kraft-Abstands-Kurve an dieser Stelle bereits eine Ansammlung des weichen Polyisoprens nachweist, zeigt sich noch keine topographische Reaktion der Nadel. Wäre die Nadel beim Scanvorgang auf eine unter dem Tropfen liegende Glasschicht gestoßen, so wäre ein topographisches Signal mit Sicherheit zu beobachten gewesen. Die hohe Sensibilität hinsichtlich topographischer Änderungen erweist sich deutlich an der Bruchkante mit einer Höhe von maximal 3 nm, die in der Gesamtaufnahme (Abb.47) klar zu erkennen ist. Auf anderen Aufnahmen mit HOPG sind auch flachere Bruchkanten mit einem Höhenunterschied von nur einem Nanometer topographisch noch eindeutig zu erfassen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich unter dem Polyisopren-Tröpfchen keine Glasschicht dieser Dicke befindet.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die starke Verformung des Polyisopren-Tröpfchens völlig reversibel erfolgt. Dies wurde überprüft, indem die entsprechende Stelle vor und nach den Kraft-Abstands-Messungen gescannt wurde. Viele auf dem HOPG abgelegte Tröpfchen sind zu sensibel, um beide Scans und die dazwischenliegenden Messungen unbeschadet zu überstehen. Das Auffinden geeigneter Probenstellen war somit eine der Hauptschwierigkeiten dieses Experiments.

8.5.4 Abhängigkeit der Materialhärte von der Schichtdicke

Eine Umrechnung der Materialhärte, wie sie durch die Steigung der Kraft-Abstands-Kurve gegeben wird in einen Elastizitätsmodul ist nicht unproblematisch, da bei der Modulberechnung die Andruckfläche, also die Nadelgeometrie exakt bekannt sein müsste. Für eine Auftragung wird stattdessen die Materialhärte ohne Dimension angegeben. Die Daten sind gegeben durch die Steigung der Kraft-Abstands-Kurve. Trägt man sie gegen die Schichtdicke auf ergibt sich folgendes Bild (Abb.58). Beim Polystyrol sind alle Steigungen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch, der Fehler ist damit kleiner als die Symbole. Die Gestrichelte Linie deutet die Verbindung zum Messpunkt auf dem Bulk an, der die gleiche Härte besitzt. Man bedenke jedoch, dass die Nadel in Polystyrol nicht einzudringen vermag. Daher sind diese Werte eine untere Grenze für die Härte des Polystyrols.

Der eingezeichnete Fehler bei der Härte des Polyisopren bezieht sich lediglich auf den Spielraum für die Ausgleichsgeraden durch den flachen Kurvenabschnitt. Er wird daher mit kleiner werdender Schichtdicke größer und ist für die beiden kleinsten Werte der Schichtdicke (5 nm und 12 nm) nicht mehr anzugeben, da dort als Steigung ein Mittelwert angenommen werden musste. Aufgrund des großen Unterschieds zwischen der Härte des Polystyrols im Glaszustand und des Polyisoprens lässt sich trotz einer gewissen Streuung folgendes aussagen: Zu sehen ist ein eindeutiger Härteunterschied zwischen Polystyrol, welches offensichtlich seinen Glaszustand bei jeder gemessenen Schichtdicke beibehält, und Polyisopren. Dies gilt bis zu

einer Schichtdicke von 5 nm. Es gibt also keinen Hinweis darauf, dass in Schichten dieser Dicke beim Polyisopren eine Einschränkung der Beweglichkeit stattfindet, die zu einer glasartigen Kontaktschicht auf dem HOPG führen könnte.

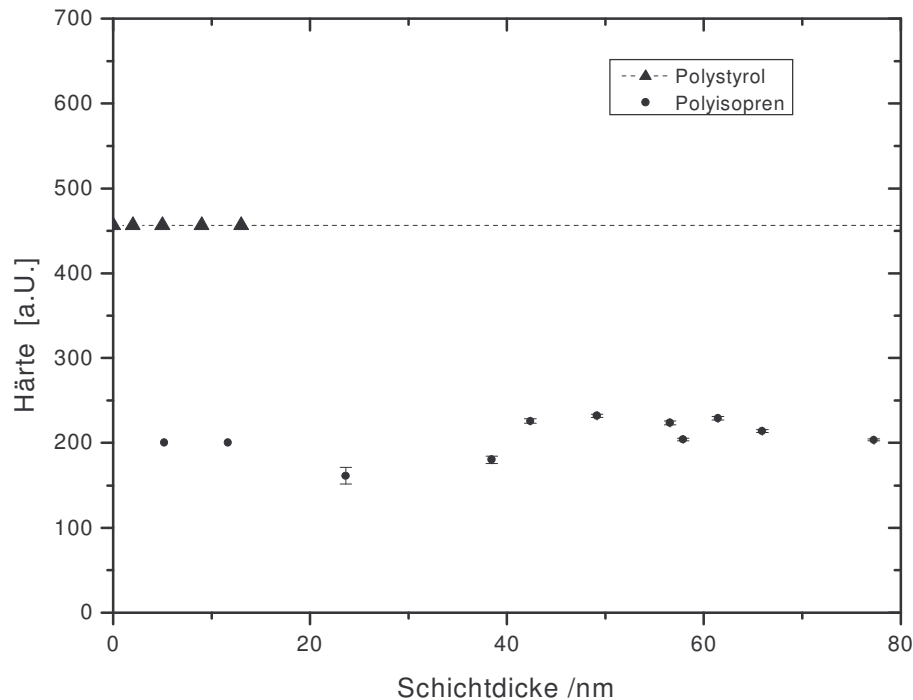


Abb.58: Die Härte in Abhängigkeit der Schichtdicke. Als Härte wurde direkt die Steigung der Kraft-Abstands-Kurve nach dem Kontakt aufgetragen. Die Messwerte für Polystyrol stellen daher eine untere Grenze dar. Sichtbar ist der deutliche Unterschied zwischen Polyisopren und Polystyrol.

Die Überlegungen des letzten Abschnittes weisen darauf hin, dass dies auch für noch dünnere Schichten gilt. Die Auflösung des AFM ermöglicht erfahrungsgemäß eine Erfassung von Höhenunterschieden im Bereich eines Nanometers. Eine Glasschicht von 2-3 nm Höhe könnte daher mit großer Sicherheit erkannt werden.

8.5.5 Die Ergebnisse im Kontext der Literatur - Ausblick

Die dargestellten Ergebnisse stehen nicht prinzipiell im Widerspruch zu den NMR-Messungen, welche im Kapitel 6.3 vorgestellt wurden. Die dort gefundenen Glasschichten am Grenzübergang zwischen Kautschuk und dem Füllstoff Carbon Black können existieren. Jedoch kann zumindest für das System Polyisopren und HOPG eine Obergrenze von 3 nm für eine solche Glasschicht angegeben werden. Mit NMR-Messungen ist es möglich, die Matrix

direkt im Gemisch mit Carbon Black zu beobachten. Ein Vorteil der Messungen mit dem AFM ist die Unabhängigkeit von magnetischen Störeinflüssen.

Im Vergleich zu den Messungen an dünnen adsorbierten Schichten anderer Arbeitsgruppen, welche ebenso in Kapitel 6.3 vorgestellt wurden, konnte hier kein Einfluss der Schichtdicke auf die Beweglichkeit der Ketten gefunden werden. Dies gilt sowohl für Polystyrol, welches bei allen Messungen im Glaszustand verbleibt, als auch für Polyisopren, welches keine Anzeichen für die Ausbildung einer Glasschicht zeigt. Im Unterschied zu den vorangegangenen Messungen wurde in dieser Arbeit nicht auf Silizium sondern auf HOPG gemessen, um eine bessere Annäherung an das Verhalten im Kontakt mit Carbon Black zu erreichen.

Wünschenswert sind weiterführende Untersuchungen, in denen zum Einen versucht werden sollte die Auflösung weiter zu erhöhen. Die Messungen haben gezeigt, dass es möglich ist, in den interessanten Bereich von wenigen Nanometern Schichtdicke vorzudringen.

Ein weiteres Ziel wäre es zum Anderen, diese Messungen auf real eingesetzten Füllstoffen vorzunehmen. Die schwierigere Handhabung im Vergleich zum HOPG, vor allem aber die ungleichmäßige Oberfläche des Carbon Black, machen dies zu einer sehr anspruchsvollen Aufgabe.

9. Zusammenfassung

In Teil I dieser Arbeit ist es gelungen, ein AFM zu entwickeln, das in der Lage ist, hochauflösende Oberflächenuntersuchungen auf harten Oberflächen und Polymeren durchzuführen.

Durch die Gestaltung des AFMs in Form einer Brücke können auch sehr große Proben oder mehrere Proben ohne zwischenzeitlichen Zugriff auf die Apparatur untersucht werden. Dazu kommt ein Mikropositioniertisch zum Einsatz, der von Piezomotoren angetrieben wird, um während des Scanvorgangs völligen Stillstand der Proben zu gewährleisten. Optimale Genauigkeit der Bewegung und der Ortsfindung erreicht das System durch ein zweidimensionales Linearmesssystem, welches durch simultanes Überwachen beider Bewegungsrichtungen in der Lage ist, Fehler der Bewegungen in die einzelnen Achsrichtungen auszugleichen.

Ein präziser Nanopositioniertisch mit einer Regelung der Position in allen drei Bewegungsrichtungen sorgt für eine hysteresefreie und driftfreie Scanbewegung. In Verbindung mit einer selbst geschriebenen Software zur Ansteuerung der verschiedenen Hardwarekomponenten und Auswertung der Messdaten ist es möglich, mit dem AFM topographische- und Lateralkraftmessungen von Oberflächen aufzunehmen.

Die hohe Genauigkeit des Mikropositioniertisches erlaubt ein einfaches Zusammensetzen von Aufnahmen nebeneinander liegender Probenareale zu einem Bild. So ist es möglich über die Grenzen des Scanfeldes hinweg Übersichtsaufnahmen zu erstellen und weite Bereiche einer Probe zu vermessen.

Bereits die Beispielmessungen haben gezeigt, dass mit Hilfe des Mikroskops interessante Studien an Oberflächen von dünnen Polymerschichten auf HOPG oder an gefüllten Systemen durchgeführt werden können. Hierfür sind auch Kraft-Abstands-Messungen und Messungen im Sollkraftmodulationsmodus sehr geeignet.

Eine besondere Leistung des AFMs ist die Möglichkeit, bei einer Messserie einen Probenort wiederholt aufnehmen zu können, solange die Probe nicht aus dem Gerät entnommen wird. Der Fehler bei der Reproduzierbarkeit des Messortes beträgt bei voller Nutzung des Bewegungsspielraumes der Mikropositioniereinheit von $(94 \times 110) \text{ mm}^2$ weniger als $\pm 75 \text{ nm}$.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Experimente an dünnen Polymerschichten bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Zielsetzung war hierbei eine Beurteilung des Bewegungszustandes in der Umgebung des Trägers.

Im Mittelpunkt stand die Frage, ob die Trägeroberfläche einen ausreichend starken Einfluss auf die Ketten haben kann, um eine Umwandlung vom flüssigen in den Glaszustand zu bewirken, oder ob bei einem Polymer im Glaszustand sehr dünne Schichten durch eine erhöhte Beweglichkeit an der glatten Trägeroberfläche in den flüssigen Zustand wechseln können. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen an dünnen adsorbierten Schichten von Polyisopren und Polystyrol auf HOPG vorgenommen.

Die Präparation erfolgte durch Auftragen des Materials aus der Lösung auf die HOPG-Oberfläche. Bei der Untersuchung lag der Schwerpunkt in der Analyse von Kraft-Abstands-Kurven. Im Falle des Polyisoprens wurden Messungen an einem abgesondert liegenden Tröpfchen vorgenommen. Bei der Auftragung von Polystyrol fand keine Tröpfchenbildung statt, die Messungen wurden daher in einem Areal vorgenommen, an denen die Schichtdicke unterschiedlich, an manchen Stellen aber besonders gering war. Aufgrund der atomaren Ebenheit der HOPG-Unterlage konnte so die Dicke an anderen Stellen abgeschätzt werden.

Beim Polystyrol, welches sich im Bulk bei Zimmertemperatur im Glaszustand befindet, konnte auch bei den dünnsten untersuchten Schichten kein Abweichen von diesem Zustand beobachtet werden. Eine exakte Bestimmung der Schichtdicke erwies sich als sehr schwierig, jedoch kann angenommen werden, dass die dünnsten Schichten höchstens wenige Nanometer stark waren.

Beim Polyisopren, welches im Bulk bei Zimmertemperatur in der Schmelze vorliegt, gelang es eine Serie von Kraft-Abstands-Kurven aufzunehmen, die einen Zweischichten-Aufbau des Systems anzeigen. Die obere Schicht ist weich, also nicht im Glaszustand. Aus diesen Messungen konnte bei Schichten oberhalb 23 nm die Dicke direkt bestimmt werden. Die Form der Kurven lässt weiter den Schluss zu, dass auch dünnere Schichten mit 5 nm - 11 nm Dicke von nicht glasartigem Polyisopren existieren. Für die Annahme unter dieser weichen Schicht könnte sich eine zusätzliche Schicht glasartigen Polyisoprens befinden konnten keine Anzeichen gefunden werden. Falls sich auf dem HOPG eine solche Glasschicht befindet, liegt die obere Grenze für ihre Dicke bei 3 nm. Es gibt also keine Anzeichen für eine Umwandlung des Polyisoprens in den glasartigen Zustand an der Kontaktstelle zur HOPG-Oberfläche oberhalb eines Abstandes von 3 nm.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl Phys. Lett.*, **40**, 178 (1982)
- [2] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986)
- [3] Firmenschrift MikroMasch, (2004)
- [4] E. Meyer und H. Heizelmann in R. Wiesendanger, H.-J. Güntherod, *Scanning Tunneling Microscopy II*, (Springer Verlag, Berlin, 1992)
- [5] D. Sarid, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 431 (1991)
- [6] N.A. Burnham, R.J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2548 (1991)
- [7] O. Marti, J. Colchero und J. Mlynek, *Nanotechnology*, **1**, 141 (1990)
- [8] W. Niedermeier, *Rastersondenmikroskopie an gefüllten Elastomeren*, (Dissertation, Regensburg, 1995)
- [9] Firmenschrift Schneeberger Linear Technology GmbH (2004)
- [10] Firmenschrift Dr. Johannes Heidenhain GmbH (2000)
- [11] Firmenschrift Nanomotion Ltd. (2004)
- [12] D. Sarid, *Scanning Force Microscopy*, (Oxford Univ. Press, 1991)
- [13] R. Vieweg, D. Braun, *Kunststoff-Handbuch Bd.1*, Carl Hanser Verlag, München Wien (1995)
- [14] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, (Springer Verlag, Berlin, 1996)
- [15] A. Michel, *Computer-Simulationen zum Adsorptionsverhalten polymerer Ketten auf rauen Oberflächen*, (Dissertation, Regensburg, 2003)
- [16] K.F. Mansfield, D.N. Teodorou, *Macromolecules*, **24**, 6283 (1991)
- [17] J. Baschnagel, K. Binder, *Macromolecules*, **28**, 6808 (1995)
- [18] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Verres, J.R. Stevens, J.R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2002 (1996)
- [19] J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory, *Euophys. Lett.*, **27**, 59 (1994)
- [20] J.L. Keddie, R.A.L. Jones, R.A. Cory, *Faraday Diskuss.*, **98**, 219 (1994)
- [21] W.E. Wallace, J.H. van Zanten, W. Wu, *Phys. Rev. E*, **52**, R3329 (1995)
- [22] J.H. van Zanten, W.E. Wallace, W. Wu, *Phys. Rev. E*, **53**, R2053 (1996)
- [23] L. Xie, G.B. DeMaggio, W.E. Frieze, J. DeVries, D.W. Gidley, H.A. Hristov, A.F. Yee, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4947 (1995)

- [24] G.B. DeMaggio, W.E. Frieze, D.W. Gidley, Ming Zhu, H.A. Hristov, A.F. Yee, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1524 (1997)
- [25] O. Prucker, S. Christian, H. Bock, J. Rhe, C.W. Frank, W. Knoll, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1435 (1998)
- [26] M.A. Waldrop, G. Kraus, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 1155 (1969)
- [27] R.J. Roe, D.D. Davis, T.K. Kwei, *Bull. Am. Phys. Soc.*, [II], **15**, 308 (1970)
- [28] S. Kaufman, W.P. Slichter, and D.D. Davis, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 829 (1971)
- [29] T. Nishi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 685 (1974)
- [30] J. O'Brian, E. Cashell, G.E. Wardell, V.J. Mc Brierty, *Macromolecules*, **9**, 635 (1976)
- [31] H. Lüchow, E. Breier, W. Gronski, *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 747 (1997)
- [32] P. Ekanayake, H. Menge, H. Schneider, M.E. Ries, M.G. Brereton, P.G. Klein, *Macromolecules*, **33**, 1808 (2000)
- [33] N.A. Burnham, R.J. Colton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **4**, 64 (1993)
- [34] G.S. Blackman, C.M. Mate, M.R. Philpott, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2270 (1990)
- [35] N.A. Burnham, R.J. Colton, H.M. Pollock, *Nanotechnology*, **4**, 64, (1993)
- [36] H. Hnsel, W. Neumann, *Physik Bd.4, Moleküle und Festkörper*, (Spektrum Akad. Verlag, 1996)
- [37] R.D. Heidenreich, W.M. Hess, L.L. Ban, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 1 (1968)

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden auf Tagungen vorgestellt

- R. Hofmann, D. Göritz
Zum Glaszustand dünner adsorbierten Polymerschichten
Posterbeitrag, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2004
- R. Hofmann, D. Göritz
Morphology of Adsorbed Rubber on Carbon Black
Vortrag, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg 2004

Dank

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. Göritz für die interessante Themenstellung und seine gute und zwanglose Betreuung meiner Arbeit danken. Vor allem jedoch dafür, dass er mir das Vertrauen entgegen gebracht hat, dieses kostenintensive und schwierige experimentelle Projekt zu bewältigen.

Für die finanzielle Unterstützung der Arbeit danke ich herzlich der Bayer AG und Herrn Dr. Wrana.

Weiter gilt mein Dank allen Arbeitskollegen, die mich in der Zeit an der AG Göritz begleitet haben. Besonders meinen Zimmerkollegen Antje Bergmann und Andreas Weigert. Sie waren nicht nur als Ansprechpartner bei physikalischen Fragenstellungen von großem Wert, sondern auch hinsichtlich anderer Themen stets gesprächsbereit :-)

Herrn Horst Linder möchte ich für seine anfängliche Hilfestellung in technischen Fragen danken. Dass er unserer AG später nicht mehr zur Verfügung stand habe ich sehr bedauert.

Für viele hilfreiche Telefonate bei der Inbetriebnahme der Piezomotoren danke ich ganz herzlich Herrn Dr.-Ing. Giora Baum von der Technischen Beratung Baum in Berlin.

Meinem guten Freund Michael Angermann danke ich nicht nur für seine stets kompetente Hilfe als Diplom-Ingenieur, sondern vor allem für seine seelische Unterstützung in Momenten der völligen Frustration ob der großen Herausforderung.

Auch einem guten Familienfreund, meinem ehemaligen Nachhilfelehrer in Latein Herrn Stalter, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken. Nicht nur für die großen Mühen, die er seinerzeit auf sich genommen hat um mich zu unterstützen, sondern auch dafür, dass er nie an meiner Leistungsfähigkeit gezweifelt hat.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern dafür danken, dass sie mir mein Studium ermöglicht haben und mir auch während meiner Promotion stets hilfreich zur Seite standen.