



BAM

Bundesanstalt für
Materialforschung
und -prüfung

Dr. rer. nat. Martin Munz

**Zur nanomechanischen
Charakterisierung der Interphase
verstärkter Polymere**

241

Forschungsbericht



Die Aufgaben der Bundesanstalt stehen unter der Leitlinie:

Sicherheit und Zuverlässigkeit in Chemie- und Materialtechnik

Die Aufgaben

Die BAM hat gemäß ihrem Gründungserlaß die Zweckbestimmung, die Entwicklung der deutschen Wirtschaft zu fördern. Sie ist im Aufgabenverbund „Material – Chemie – Umwelt – Sicherheit“ zuständig für:

- Hoheitliche Funktionen zur öffentlichen technischen Sicherheit, insbesondere im Gefahrstoff- und Gefahrgutrechtsbereich;
- Mitarbeit bei der Entwicklung entsprechender gesetzlicher Regelungen, z.B. bei der Festlegung von Sicherheitsstandards und Grenzwerten;
- Beratung der Bundesregierung, der Wirtschaft sowie der nationalen und internationalen Organisationen im Bereich der Materialtechnik und Chemie;
- Entwicklung und Bereitstellung von Referenzmaterialien und -verfahren, insbesondere der analytischen Chemie und der Prüftechnik;
- Unterstützung der Normung und anderer technischer Regeln für die Beurteilung von Stoffen, Materialien, Konstruktionen und Verfahren im Hinblick auf die Schadensfrüherkennung bzw. -vermeidung, den Umweltschutz und den Erhalt volkswirtschaftlicher Werte.

Die Tätigkeitsbereiche

Das Tätigkeitsspektrum der BAM umfaßt die sich ergänzenden und aufeinander bezogenen Tätigkeiten:

- Forschung und Entwicklung
- Prüfung, Analyse und Zulassung
- Beratung und Information.

Die nationale und internationale Zusammenarbeit

Die Aufgaben der BAM für Technik, Wissenschaft, Wirtschaft und Gesellschaft erfordern eine interdisziplinäre Zusammenarbeit. Insofern arbeitet die Bundesanstalt mit Technologieinstitutionen des In- und Auslandes, insbesondere den nationalen Schwesterinstitutionen, eng zusammen. Sie berät Bundesministerien, Wirtschaftsverbände, Industrieunternehmen sowie Verbraucherorganisationen und unterstützt mit Fachgutachten Verwaltungsbehörden sowie Gerichte. Daneben ist sie in die internationale technische Zusammenarbeit eingebunden und im Bereich „Meßwesen – Normung – Prüftechnik – Qualitätssicherung“ (MNPQ) als nationale Institution für die Prüftechnik zuständig. Die Mitarbeiter der Bundesanstalt wirken in zahlreichen Fachgremien, gesetzlichen Körperschaften und normensetzenden Institutionen an der Aufstellung von technischen Regeln und Sicherheitsbestimmungen mit und vertreten die Bundesrepublik in nationalen und supranationalen Einrichtungen.

Der Status

Die BAM ist als technisch-wissenschaftliche Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie Nachfolgeinstitution des 1871 gegründeten Staatlichen Materialprüfungsamtes sowie der 1920 gebildeten Chemisch-Technischen Reichsanstalt (CTR). Sie hat dementsprechend die Funktion einer materialtechnischen und chemisch-technischen Bundesanstalt. In ihr sind etwa 1700 Mitarbeiter, darunter mehr als 800 Wissenschaftler und Ingenieure, auf dem Stammgelände in Berlin-Lichterfelde sowie auf den Zweiggeländen in Berlin-Steglitz und Berlin-Adlershof tätig.

Dr. rer. nat. Martin Munz

**Zur nanomechanischen
Charakterisierung der Interphase
verstärkter Polymere**

Allen,
die mir mit ihrer Geduld
und ihrer Rücksichtnahme
ein konzentriertes Arbeiten
ermöglicht haben.

Impressum

Forschungsbericht 241
Zur nanomechanischen Charakterisierung der Interphase verstärkter Polymere
November 2002

Herausgegeben von
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Postanschrift: 12200 Berlin
Telefon +49(0) 30-81 04-0
Telefax +49(0) 30-8 11 20 29
E-Mail: info@bam.de
Internet: <http://www.bam.de>

Copyright © 2002 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Herstellung und Verlag:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Bürgermeister-Smidt-Str. 74-76
27568 Bremerhaven
Postfach 10 11 10
27511 Bremerhaven
Telefon (04 71) 9 45 44-0
Telefax (04 71) 9 45 44 77/88

Umschlag: Lutz Mittenzwei
Layout: BAM, Referat G.1 und Z.03

ISSN 0938-5533
ISBN 3-89701-524-2

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels eines Rasterkraftmikroskopes (Scanning Force Microscope, SFM) nanomechanische Experimente zur Charakterisierung des Grenzbereiches (Interphase) zwischen einer polymeren Matrix und anorganischen Verstärkungskomponenten durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, mit Hilfe einer sinusförmigen Modulation der Auflagekraft zwischen SFM-Spitze und Probe innerhalb der polymerseitigen Interphase vorhandene Steifigkeitsgradienten zu detektieren sowie ihren Verlauf zu charakterisieren.

Ausgehend von einer auf dem Johnson-Kendall-Roberts-Kontaktmodell (JKR-Modell) beruhenden Gleichung für die dynamische Verbiegungsamplitude des SFM-Cantilevers wurde die Abhängigkeit dieser Messgröße vom Elastizitätsmodul der Probenoberfläche für verschiedene existierende und hypothetische Varianten des Messverfahrens analysiert. Die im konventionellen Betrieb der Displacement Modulation (geregelter statische Auflagekraft und fest vorgegebene Amplitude, mit der die vertikale Probenposition moduliert wird) bei hohen Werten des Elastizitätsmoduls der Probenoberfläche auftretende starke Empfindlichkeitsabnahme für Steifigkeitsunterschiede kann deutlich reduziert werden, wenn zusätzlich zur statischen Auflagekraft die dynamische Komponente des Kontaktradius oder der Kontaktdeformation konstant gehalten wird. Da unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers die vorgegebene Modulationsamplitude exakt in dessen Verbiegungsamplitude und die Deformationsamplitude des Spitze-Probe-Kontaktes zerlegt werden kann, ist es möglich, die letztere (aus den zugehörigen Signalen) zu berechnen und über einen zusätzlichen Regelkreis konstant zu halten. In diesem, als Constant Dynamic Indentation Mode (CDIM) bezeichneten und in dieser Arbeit realisierten Betriebsmodus, wird die Modulationsamplitude so an die lokale Nachgiebigkeit der Probenoberfläche angepasst, dass die in Normalenrichtung gemessene Deformationsamplitude des Spitze-Probe-Kontaktes unverändert bleibt. An weichen Stellen, an denen sich eine größere Deformationsamplitude einstellt, ist eine geringere Modulationsamplitude als an härteren, weniger nachgiebigen Stellen erforderlich. Die zum Nachweis gradueller Steifigkeitsunterschiede – wie sie innerhalb von polymerseitigen Interphasen zu erwarten sind – wichtige Empfindlichkeitsverbesserung im Bereich einiger GPa wurde am Beispiel einer Polystyrol(PS)- Polymethylmethacrylat(PMMA)-Probe und am Beispiel einer Epoxidprobe mit zwei definierten Härteranteilen nachgewiesen.

Die an verschiedenen Proben gemessenen Steifigkeitsgradienten erstrecken sich in Normalenrichtung zur Grenzfläche (Interface) über Längenbereiche zwischen etwa 120 nm und 610 μm . Der an einer Polyamid6(PA6)-Schnittprobe mit eindiffundiertem Osmiumtetroxid (OsO_4) von der Probenoberfläche hin zum Probeninnern nachgewiesene Steifigkeitsabfall folgt einem für Diffusionsprozesse typischen Gaußartigen Profil und erstreckt sich über etwa 609 μm . An der Grenzfläche von Kupfer(oxid) und amingehärtetem Epoxid wurden Steifigkeitsprofile beobachtet, die ebenfalls einem Gaußförmigen Profil folgen, aber mit zunehmendem Abstand von der Grenzlinie ansteigen. Die an diesen Proben gemessenen Steifigkeitsprofile haben in Normalenrichtung eine laterale Ausdehnung von etwa 28.5 μm (Schnittproben) bzw. 279 nm (Replica-Probe). Die Messungen im Grenzbereich von Kohlenstoff-Fasern und dem Thermoplasten Polyphenylensulfid (PPS) ergaben einen exponentiellen Steifigkeitsabfall, dessen Breite etwa 107 nm beträgt.

Es konnte also gezeigt werden, dass die Steifigkeitsmessung im SFM die Möglichkeit bietet, Grenzphasen über die lokalen Änderungen im Elastizitätsmodul quantitativ zu charakterisieren. Dabei kann die Breite der Interphasen, die mit dieser Methode erfassbar sind, über einen weiten Längenbereich zwischen einigen zehn Nanometern und einigen hundert Mikrometern variieren.

Abstract

Within the present study using a Scanning Force Microscope (SFM) nanomechanical experiments have been performed in the region of the interphase in between of a polymeric matrix and an inorganic reinforcing phase. The aim of the study was to detect and to characterize the stiffness gradients which are present within the polymeric interphase. This was performed by means of a sinusoidal modulation of the load exerted on the tip-sample contact.

Starting from the Johnson-Kendall-Roberts contact model (JKR-model) an equation is derived that describes the dynamic bending amplitude of the SFM-cantilever. In dependence on the Young's modulus of the sample surface this equation is used for analyzing several existing and hypothetical variants of the technique of measurement. In the conventional mode of operation of the displacement modulation the static load is controlled and the vertical sample position is modulated with a given amplitude. At high values of the stiffness of the sample surface the sensitivity for stiffness variations decreases. The analysis shows that this effect can be reduced by controlling either the dynamic component of the contact radius or of the contact deformation (in addition to the control of the static load). When working well below the resonance frequency of the cantilever, the modulation amplitude can be decomposed exactly into the bending amplitude of the cantilever and the deformation amplitude of the tip-sample contact. Thus, the latter can be calculated (from the corresponding signals) and adjusted by an additional feedback loop. In order to keep constant the deformation amplitude (as measured in direction normal to the sample surface) of the tip-sample contact, the modulation amplitude is adapted to the local compliance of the sample surface. On soft sites, where (compared to less compliant sites) a higher deformation amplitude will occur, a smaller modulation amplitude is necessary. This mode of operation was implemented and called Constant Dynamic Indentation Mode (CDIM). The enhancement in stiffness resolution was demonstrated on a sample consisting of polystyrene (PS) and polymethylmethacrylate (PMMA) and on a sample consisting of two epoxies with defined ratios of the curing agent. The increase in stiffness sensitivity for stiffness values on the order of several GPa is important for the detection of gradual stiffness variations within polymeric interphases.

As measured in direction normal to the interface the detected interphasial stiffness gradients are extended from about 120 nm to 610 μm . On a sample of polyamide 6 (PA6) which was exposed to a solution of osmiumtetroxide (OsO_4) the local stiffness decreases along a line from the outer towards the inner part of the PA6-granule. The Gaussian stiffness profile (that is typical for some diffusional processes) is extended over about 609 μm . Near the interface of copper(oxide) and epoxides cured by amines, Gaussian stiffness profiles have been found as well, except that they are increasing with the distance from the interface. The lateral extension of this stiffness gradients is about 28.5 μm (samples prepared by cutting) resp. 279 nm (sample prepared as a replica). Measurements within the interphasial region of carbon fibres and the thermoplastic polyphenylenesulfide (PPS) delivered an exponential decrease in local stiffness. The width of this stiffness gradient is about 107 nm.

Concluding, it can be stated that stiffness measurements performed with a SFM offer the opportunity to characterize interphases in a quantitative manner. The width of interphases accessible to this method ranges over a wide length scale from some tens of nanometres to some hundreds of micrometres.

Inhalt

Seite

1	Einleitung	9
2	Grenzflächeneffekte bei Polymeren	10
2.1	Allgemeine Grenzflächeneffekte	10
2.2	Grenzflächeninduzierte Entmischungseffekte bei Duroplasten	12
2.3	Bedeutung der Interphase	13
3	Das Rasterkraftmikroskop mit Displacement Modulation (DM)	14
3.1	Grundlagen der SFM	14
3.1.1	Rastersondenmikroskopie (SPM)	14
3.1.2	Rasterkraftmikroskopie (SFM)	14
3.2	Kontaktmechanik	18
3.2.1	Das Johnson-Kendall-Roberts-Modell (JKR-Modell)	18
3.2.2	Andere Kontaktmodelle und ihre Gültigkeitsbereiche	20
3.2.3	Kontaktmechanik im Fall viskoelastischer Materialien	22
3.3	Einige Betrachtungen zur Displacement Modulation (DM)	23
3.3.1	Indentation und Cantilever-Verbiegung	23
3.3.2	Abhängigkeit der dynamischen Kraftamplitude vom Radius des Spitze-Probe-Kontaktes	24
3.3.3	Die dynamische Kraftamplitude bei Regelung der dynamischen Kontaktdeformation	24
		26
3.3.4	Die dynamische Kraftamplitude bei Regelung verschiedener statischer Kontaktgrößen	27
3.3.5	Die dynamische Kraftamplitude bei kombinierter Regelung verschiedener dynamischer und statischer Kontaktgrößen	28
4	Experimentelle Einzelheiten	30
4.1	Versuchsaufbau	30
4.1.1	Aufbau des SFM-Messtisches	30
4.1.2	Messung der Modulationsamplitude	32
4.1.3	Wahl des Probenträgers	33
4.1.4	Wahl der Cantilever	33
4.1.5	Signalverarbeitung im DM-Modus	33
4.1.6	Realisierung der Zusatzregelung für den Constant Dynamic Indentation (CDI)-Modus	35
4.2	Probenpräparation	35
4.2.1	Replica-Proben	36
4.2.2	Schnittproben	36
5	Einige grundlegende Experimente zur Displacement Modulation (DM)	38
5.1	Der Amplitudenkontrast im Constant Dynamic Displacement (CDD)- und im Constant Dynamic Indentation (CDI)-Modus	38
5.1.1	Einfluss der Modulationsamplitude auf den Amplitudenkontrast	38
5.1.2	Der Amplitudenkontrast zwischen Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA)	39

5.1.3	Der Amplitudenkontrast einer Epoxidprobe mit zwei verschiedenen Härteranteilen	40
5.2	Nachweis einer Scan-induzierten Modifikation der mechanischen Eigenschaften einer Epoxid-Oberfläche	41
5.3	Experimente zum Einfluss der Topographie auf den Amplitudenkontrast	41
5.3.1	Beispiel einer mit Glasfasern verstärkten Epoxidmatrix (Schnittprobe)	41
5.3.2	Abhängigkeit der dynamischen Kraftamplitude von der statischen Auflagekraft	44
5.3.3	Abschätzung der Relevanz von Schwankungen in der statischen Auflagekraft für die dynamische Kraftamplitude	47
5.3.4	Definition von Topographiekriterien und Demonstration der Auswertung anhand einer Replica-Oberfläche aus Kupfer(oxid) und amingehärtetem Epoxid	48
5.3.5	Beispiel eines Amplitudengradienten an der Kupfer-Epoxid-Grenzlinie einer Schnittprobe, der nicht eindeutig auf einen Steifigkeitsgradienten zurückgeführt werden kann	51
6	Abbildung von Steifigkeitsprofilen	53
6.1	Das Diffusionsprofil von OsO_4 in Polyamid 6 (PA6) als Beispiel für einen sub-makroskopischen Steifigkeitsgradienten	53
6.2	Die Interphase zwischen Kupfer(oxid) und amingehärtetem Epoxid als Beispiel für einen mesoskopischen Steifigkeitsgradienten	54
6.3	Die Interphase zwischen einer C-Faser und Polyphenylensulfid (PPS) als Beispiel für einen nanoskopischen Steifigkeitsgradienten	58
7	Diskussion der Steifigkeitsprofile	61
8	Zusammenfassung und Ausblick	65
8.1	Zusammenfassung	65
8.2	Ausblick	66
	Glossar der Symbole	69
	Glossar der Abkürzungen	72
	Literaturverzeichnis	73

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung VI *Funktion von Polymeren* der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Zeitraum Januar 1996 bis August 1999 angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken, die mit ihrer Hilfe zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. *G. Hinrichsen* (TU Berlin) und Herrn Dr. *E. Schulz* danke ich recht herzlich für die Vergabe des interessanten und aktuellen Themas, für die Beschaffung der erforderlichen finanziellen Mittel und für die Unterstützung bei der Fertigstellung der Arbeit. Herrn Prof. *H. Niehus* (Humboldt-Universität Berlin) gebührt Dank für die Übernahme des Koreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. *E. Schulz* für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die jederzeitige Hilfsbereitschaft in organisatorischen und fachlichen Fragen und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn Dr. *H. Sturm* danke ich sehr herzlich für die überaus freundliche, unkomplizierte und von vorbildlicher Motivation geprägte Arbeitsatmosphäre. Die Offenheit für neue Lösungsansätze, die zahlreichen anregenden und konstruktiven Diskussionen und die spontane Unterstützung bei praktischen Problemen des Laboralltags haben mir sicher geholfen.

Bei Frau *M. Bistriz*, Herrn *R. Sernow* und Herrn *K. Schumacher* möchte ich mich für die sorgfältige technische Unterstützung beim Aufbau der Messapparatur und der Präparation der Proben bedanken. Herrn *T. Linke* danke ich für die großzügige Bereitstellung von Speicherplatz für die Messdaten. Ferner gilt mein Dank Herrn *L. Buchta* für die Durchführung der mikroskopischen Indentationsmessungen.

Auch allen anderen Mitarbeitern der Fachgruppen VI.2 und VI.3 danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Herrn Dr. *R. Wilken* (Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung) danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Charakterisierung strukturiert vernetzter Polymerfilme.

Die für die Durchführung dieser Arbeit erforderlichen Sach- und Personalmittel wurden von dem Graduiertenkolleg „Polymerwerkstoffe“ sowie dem Sonderforschungsbereich 605 der TU Berlin bereitgestellt.

Martin Munz

Berlin, August 1999

1 Einleitung

Zur Untersuchung von Grenzflächeneffekten können sowohl Volumenmethoden als auch Oberflächenmesstechniken eingesetzt werden. Während erstere zur Charakterisierung von inneren Grenzflächen beitragen, wie sie z. B. zwischen der Matrix und der Verstärkungskomponente verstärkter Polymere existieren, dienen die letzteren der Aufklärung physikalischer und chemischer Eigenschaften äußerer Grenzflächen. Sowohl die Volumenmethoden als auch die Oberflächentechniken können nach integralen Methoden, die über das gesamte Probenvolumen oder die gesamte untersuchte Probenoberfläche mitteln, und nach lokalen Methoden unterschieden werden, die bei einer bestimmten von der jeweiligen Technik abhängigen Ortsauflösung Aussagen über lokale Eigenschaften liefern.

Mit der Rastertunnel- (Scanning Tunneling Microscopy, STM), der Rasterkraftmikroskopie (Scanning Force Microscope, SFM) sowie verwandter Sondentechniken (Scanning Probe Microscope, SPM) steht seit 1986 eine Klasse von mikroskopischen Verfahren zur Verfügung, die über Längenskalen von etwa 100 Mikrometern bis zu einigen Nanometern die Abbildung verschiedener Eigenschaften von äußeren Oberflächen erlaubt. Neben der quantitativen Bestimmung des Oberflächenreliefs (Topographie) können je nach Messverfahren und Sonde simultan verschiedene Informationen zu den lokalen chemischen, elektrischen, optischen, thermischen oder mechanischen Eigenschaften der untersuchten Oberfläche gewonnen werden. Da die Abbildung direkt im Ortsraum erfolgt, entfällt die bei Beugungsmethoden erforderliche Transformation aus dem Raum der Wellenvektoren, was die Messergebnisse intuitiv leichter zugänglich macht. Mit dem optischen Nahfeldmikroskop (Scanning Near Field Optical Microscope, SNOM) konnte erstmals die Abbesche Auflösungsbegrenzung umgangen werden, nach der zwei Objekte im Fernfeld gerade noch aufgelöst werden können, wenn ihr gegenseitiger Abstand gleich der halben Wellenlänge ist, bei der die Betrachtung durchgeführt wird.

Infolge der Variabilität und dank der im Vergleich zu einigen anderen Oberflächentechniken geringen Investitionskosten hat das Messprinzip einer die Oberfläche abtastenden feinen Sonde in zahlreichen Bereichen der grundlagen- und der anwendungsbezogenen Forschung an Oberflächen Verbreitung gefunden. Für werkstoffphysikalische und technische Fragestellungen ist insbesondere die Möglichkeit, lokale mechanische Eigenschaften von Oberflächen, wie die lokale Steifigkeit oder die Reibeigenschaften zu bestimmen, von besonderem Interesse, da neben den spezifischen Funktionalitäten stets auch die mechanischen Eigenschaften neuer Materialien eine Rolle spielen. Mit der Rasterkraftmikroskopie steht erstmals eine Untersuchungsmethode zur Verfügung, die es mit einer weit besseren lateralen Auflösung als bei den etablierten mikroskopischen Indentationstechniken erlaubt, die lokale Oberflächensteifigkeit oder die lokale Adhäsion von Oberflächen abzubilden. Dieser Möglichkeit kommt

besonders in der Mikrosystemtechnik und in der Nanotechnologie eine besondere Bedeutung zu, da mit der fortschreitenden Abnahme des Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnisses der Bauteile Oberflächeneigenschaften wie Verschleißfestigkeit und Adhäsionsverhalten von wachsender Bedeutung sind. Ferner gibt es Ansätze, das Rastersondenmikroskop selbst als Werkzeug zur gezielten Strukturierung von Oberflächen einzusetzen und die modifizierte Oberfläche im Anschluss mit der gleichen Sonde zu charakterisieren.

Fragestellungen zum Einfluss des grenzflächennahen Volumens (Interphase) von Mehrkomponentenmaterialien auf die makroskopischen Materialeigenschaften und zu deren Optimierung wurden in der Vergangenheit mit einer Vielzahl von Methoden bearbeitet, die zum Teil den Standard-Analysemethoden zuzuordnen sind, wie etwa der dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse, oder die zum Teil speziell entwickelt wurden. Für den besonderen Fall faserverstärkter Polymere existieren beispielsweise Testmethoden, bei denen das Versagensverhalten einer Mehrfaserprobe (Fragmentation-Test) oder einer Probe mit einer einzelnen eingebetteten Faser (Pull-out-, Push-in-Versuch) untersucht wird. Die Einzelfaser-Methoden wurden entwickelt, um eine über die gesamte Grenzfläche zwischen Faser und Polymermatrix gemittelte Grenzflächenscherfestigkeit zu bestimmen. Die entsprechenden mikro-mechanischen Modelle zur Beschreibung der Messergebnisse basieren i. d. R. auf der Annahme von Gradienten der viskoelastischen Eigenschaften des grenznahen Polymers, deren Ausdehnung in radialer Richtung und deren Verlauf im Einzelfall nicht bekannt sind. Hier bieten die mechanischen Kontraste der Rasterkraftmikroskopie eine Möglichkeit, derartige Eigenschaftsgradienten im Bereich der Interphase zu charakterisieren. Um die Eigenschaften innerer Grenzflächen für die Oberflächentechnik SFM zugänglich zu machen, muss jedoch ein Querschnitt der Probe angefertigt werden. Dieser sollte im allgemeinen senkrecht zur Faserachse orientiert sein, so dass die in radialer Richtung verlaufenden Steifigkeitsgradienten in der Ebene der Querschnittsfläche liegen. Der Ansatz einer ortsaufgelösten Charakterisierung von Steifigkeitsgradienten im Bereich des grenznahen Polymers kann im Prinzip auch auf andere Composite wie Metall-Polymer-Systeme oder auf Elastomer-Thermoplast-Systeme angewandt werden. Die Kombination einer mikroskopischen Technik mit physikalischen Zusatzkontrasten liefert hier die Möglichkeit, mit hoher Ortsauflösung Materialeigenschaften abzufragen. Voraussetzung des Ansatzes ist jedoch, dass die mit dem SFM erfassten Eigenschaften der Probenoberfläche, etwa infolge des Präparationsprozesses, nicht wesentlich von den eigentlich interessierenden Volumeneigenschaften abweichen.

Im anschließenden *Kapitel 2* der vorliegenden Arbeit werden einige bei Polymeren allgemein auftretende Grenzflächeneffekte, die mittels verschiedener experimenteller Techniken nachgewiesen wurden, erläutert.

In *Kapitel 3* werden die hier relevanten Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie sowie der Mechanik eines Punkt-kontaktmodells dargestellt. Anhand der kontaktmechanischen Modelle sollen die Faktoren, die auf Indentationsverfahren beruhende Steifigkeitsmessungen beeinflussen können, deutlich werden. Im folgenden Abschnitt wird das in dieser Arbeit angewandte Messverfahren (Displacement Modulation, DM) anhand einer einfachen, auf dem Johnson-Kendall-Roberts-Kontaktmodell (JKR-Modell) beruhenden Gleichung betrachtet. Daraus wird die theoretische Motivation der in dieser Arbeit realisierten Modifikation des DM-Modus (Constant Dynamic Indentation, DM-CDI-Modus) abgeleitet und mit anderen denkbaren Modi verglichen.

Der Versuchsaufbau, die Probenpräparation und andere experimentelle Einzelheiten sind in *Kapitel 4* beschrieben.

Im nachfolgenden *Kapitel 5* werden einige grundsätzliche Experimente zum DM-Modus vorgestellt. Unter anderem wird die an Polymeroberflächen erzielte Erhöhung des Steifigkeitskontrastes im CDI-Modus diskutiert.

Die Experimente und die quantitativen Analysen zur Charakterisierung von Steifigkeitsprofilen sind in *Kapitel 6* beschrieben.

Die Ergebnisse dieser Experimente werden in *Kapitel 7* diskutiert.

Die Zusammenfassung und der Ausblick auf künftige, sinnvoll erscheinende Untersuchungen sind in *Kapitel 8* zu finden.

2 Grenzflächeneffekte bei Polymeren

2.1 Allgemeine Grenzflächeneffekte

Der Einfluss von Füllteilchen (im folgenden kurz als Partikel bezeichnet) auf die Mobilität von Polymerketten wurde u. a. mittels Dilatometrie, Differentialkalorimetrie (DSC), Neutronenstreuung und magnetischer Kernspinresonanz (NMR) untersucht.

Die NMR-Relaxationszeitmessungen an mit Rußpartikeln gefüllten *cis*-Polybutadien-Proben [2.1] deuten auf die Existenz verschiedener Bereiche unterschiedlicher Segmentbeweglichkeit hin. Die in den Messungen von [2.1] beobachteten verschiedenen Spin-Spin-Relaxationszeiten T_2 wurden schalenartigen Regionen um die Rußpartikel zugeordnet, die sich in ihrer lokalen Mobilität unterscheiden. Die niedrigste Relaxationszeit T_2 , die sich auch bei Überstreichen der Glastemperatur kaum ändert, wird der innersten Schale zugeordnet, die der Partikeloberfläche unmittelbar benachbart ist und die stärksten Mobilitätsbeschränkungen erwarten lässt (quasi-immobile Schicht). Die Relaxationszeit der nächsten, weiter außen liegenden Schale zeigt einen deutlichen Glasübergang, aber die T_2 -Werte bei Temperaturen oberhalb der Glastemperatur T_G sind etwa eine Größenordnung kleiner als diejenigen des ungefüllten *cis*-Polybutadiens. Somit ist auch die lokale Mobilität dieser zweiten Schale gegenüber derjenigen des Volumenmaterials eingeschränkt (Schicht eingeschränkter Beweglichkeit). *O'Brien et al.* [2.1] konnten die Dicke dieser beiden Schalen in Abhängigkeit der Größe und des Volumenanteils der Rußpartikel zu etwa 5 - 20 Å (innere, immobile Schicht) bzw. zu etwa 25 - 90 Å (äußere Schicht eingeschränkter Beweglichkeit) abschätzen.

Oberflächen-Polymer Wechselwirkungen sind nicht nur wichtig für das Verständnis des Verhaltens verstärkter Polymerwerkstoffe, sondern bestimmen auch die Struktur und die Eigenschaften dünner Polymerfilme, die durch vorgegebene Oberflächen auf molekulare Dimensionen beschränkt sind und bei Adhäsionseffekten oder geschmierter Reibung (lubricated friction) eine Rolle spielen.

So hängt etwa das Scherverhalten dünner Silikon-Filme, die von zwei Glimmer-Oberflächen beschränkt sind, von der Filmdicke ab. Für Filmdicken unterhalb von 50 Å wurde festkörperartiges Verhalten beobachtet [2.2], da eine kritische Scherkraft notwendig ist, bevor Gleitreibung einsetzt. Umgekehrt ist bei Filmdicken oberhalb von 50 Å keine kritische Scherkraft erforderlich, es liegt flüssigkeitsartiges Verhalten vor; die effektive Viskosität ist aber noch deutlich größer als diejenige bei Volumenmessungen.

Ferner zeigen dielektrische Messungen an Propylenglykol, das in feinen Poren (Durchmesser etwa 100 Å) eines Glases eingeschlossen ist, nicht nur vergrößerte Relaxationszeiten und eine erhöhte Glastemperatur T_G infolge der beschränkten Volumina, sondern zusätzliche Relaxationsphänomene, die einer an der Porenoberfläche adsorbierten Schicht von Molekülen zugeordnet werden [2.3].

Auch molekulardynamische Untersuchungen ergeben, dass die Dichte der ersten beiden zur Oberfläche benachbarten Flüssigkeitsschichten deutlich erhöht ist (*Abb. 2.1 a*), was in einer Abnahme des lokalen freien Volumens und einer Zunahme der lokalen Relaxationszeiten resultiert [2.4]. Die Stärke der attraktiven Wechselwirkung ϵ_{WS} zwischen Kettensegmenten und angrenzender Substratoberfläche bestimmt den Grad der oberflächeninduzierten Ordnung der Kettensegmente in Schichten. Diese Ordnungseffekte spiegeln sich im Profil der mittleren Kettendichte senkrecht zur Substratoberfläche wider. Das Dichteprofil zeigt oszillatorisches Verhalten, das mit wachsendem Abstand von der Substratoberfläche abnimmt.

Wie die Rouse-Moden-Analyse in [2.4] ergibt, zeigen diese Dichteveränderungen insbesondere starken Einfluss auf die Segmentbeweglichkeit innerhalb der Schichten: das geringe freie Volumen innerhalb der ersten beiden Schichten erlaubt nur langsame Relaxationen (*Abb. 2.1 b*). So zeigt der Abfall der Zeit-Korrelationsfunktion für den ersten Rouse-Mode ein bimodales Verhalten, das umso ausgeprägter ist, je stärker die attraktive Wechselwirkung ϵ_{WS} zwischen Wand und Polymersegmenten ist. Im betrachteten Oligo-

merfilm tritt also eine schnelle Relaxation von Segmenten mit ungestörter Umgebung auf und eine deutlich langsamere Relaxation von Segmenten, die an der Substratoberfläche adsorbiert sind.

Damit scheinen sowohl in flüssigen als auch festen Polymerphasen typische Effekte aufzutreten, die mit einer angrenzenden Oberfläche zusammenhängen. Diese Effekte können entropischen Ursprungs sein, von einer lokalen Ordnung herrühren oder aus einer Zunahme der lokalen Dichte resultieren.

Eine ausreichende spezifische Oberfläche der in die Polymermatrix eingebetteten Teilchen vorausgesetzt, sind die Beschränkungen der Kettenbeweglichkeit in der Umgebung der Partikel-Oberflächen so groß, dass bei temperaturabhängigen dynamisch-mechanischen Messungen (DMA) ein zusätzlicher Glasübergang beobachtet werden kann, der bei einer höheren Temperatur T_{G2} als derjenige des „Volumen“-Polymers liegt (T_{G1}). Die Messungen in [2.5] beispielsweise wurden an Proben mit Silikatteilchen von etwa 7 nm Durchmesser durchgeführt, die in Poly(vinylacetat) (PVAc), Polystyrol (PS), Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Poly(4-vinylpyridin) (P4VP), Poly(dimethylsiloxan) (PDMS), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) oder Poly(styrol-xmol% 4-vinyl-pyridin) (P(S-4VP)) eingebettet sind (Abb. 2.2). Die Zuordnung dieses zweiten $\tan \delta_{DMA}$ -Peaks zu Polymermolekülen mit reduzierter Kettenbeweglichkeit basiert auf den Beobachtungen der Peak-Position, der hohen zugehörigen Aktivierungsenergie und der Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

Die Lage des zweiten T_G -Peaks verschiebt sich mit steigendem Molekulargewicht der polymeren Phase zu hö-

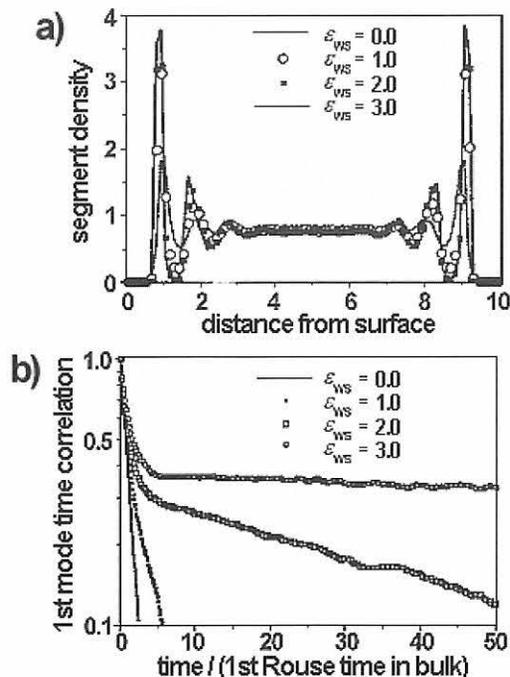


Abb. 2.1

a) Lokale Dichteschwankungen und b) Zeitverlauf des ersten Rouse-Modus für einen zwischen zwei Wänden eingesperren Oligomerfilm, berechnet für verschiedene Wechselwirkungsenergien ϵ_{ws} . Die Kurven resultieren aus molekulardynamischen Simulationen [2.4].

heren Temperaturen. Längere Ketten erfahren also eine stärkere Einschränkung ihrer Mobilität als kurze Ketten. Berechnungen von Kosmas *et al.* [2.6] zeigen, dass die mittlere Zahl von Kontakten zwischen einer Polymerkette und einer angrenzenden Oberfläche proportional zur Wurzel des Molekulargewichtes des Polymers ist. Mit zunehmender Zahl der Kontakte nimmt aber die Mobilität der Kette ab. Ferner steigt für lange Ketten die Wahrscheinlichkeit, dass sie an die Oberflächen mehrerer Teilchen adsorbieren. Derartige Brücken sollten in ihrer Beweglichkeit stark beschränkt sein und also eine hohe Glas-temperatur T_G aufweisen.

Bei Variation des Gehaltes der Silikatpartikel und damit ihres gegenseitigen mittleren Abstandes D wurde beobachtet, dass die Fläche unter dem zweiten $\tan \delta_{DMA}$ -Peak und die Temperaturdifferenz $T_{G2} - T_{G1}$ zwischen beiden Peak-Lagen abnehmen, wenn der Gehalt an Füllteilchen zunimmt. Die erwartete Überlappung der Regionen reduzierter Kettenbeweglichkeit mit sinkendem mittlerem Abstand D der Silikatteilchen ist in Abb. 2.3 schematisch in Querschnittsdarstellung skizziert. Die Füllerteilchen (gepunktet dargestellt) sind von einer dünnen Schicht von Polymermolekülen (dunkelgrau) umgeben, die in ihrer Kettenbeweglichkeit stark eingeschränkt sind und zu keinem der beiden Glasübergänge einen Beitrag leisten (kurz immobilisierte oder eng gebundene Schicht).

Diese Quasi-Immobilisierung wird etwa hervorgerufen durch mehrfache Adsorption einer Polymerkette an der

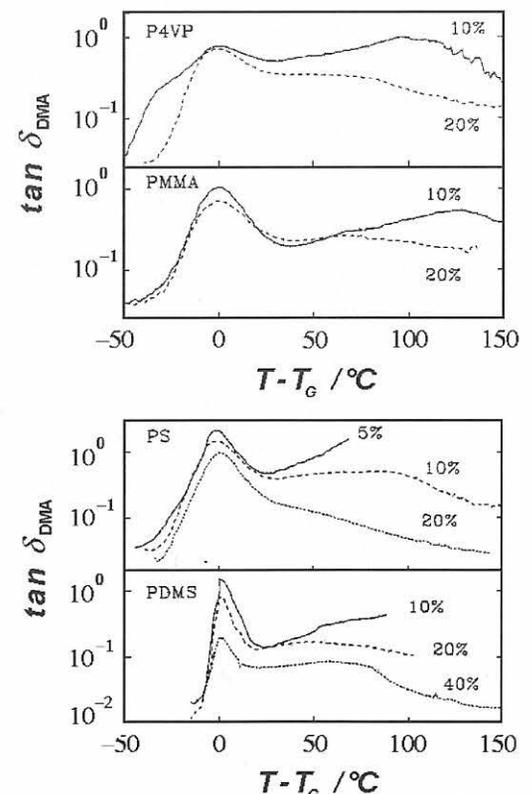


Abb. 2.2

Semilogarithmische Darstellung von $\tan \delta_{DMA}$ als Funktion von $(T - T_G)$ für PDMS, PS, PMMA und P4VP-Komposite mit jeweils verschiedenen Anteilen von Silikat-Partikeln. Die Meßkurven ergaben sich aus dynamisch-mechanischen Experimenten [2.5].

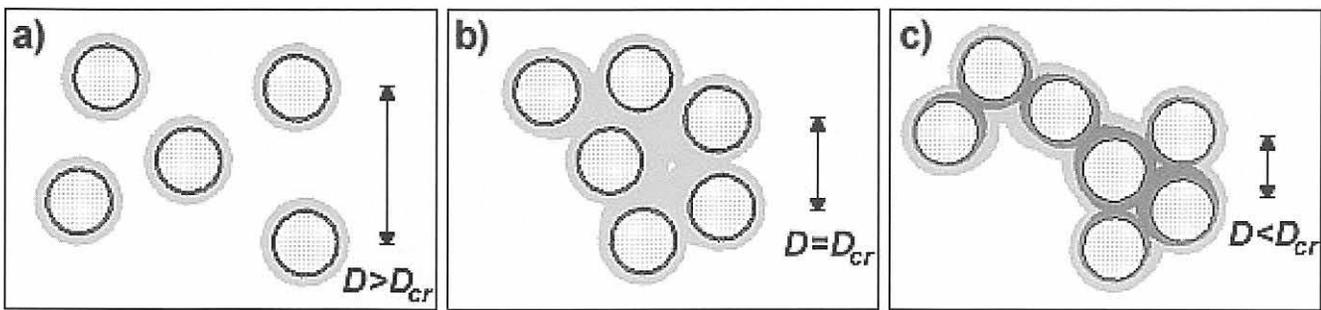


Abb. 2.3 Schematische Darstellung der immobilen Schicht (dunkelgrau) und der schwach gebundenen Schicht (hellgrau) um die Füllerpartikel (gepunktet) nach [2.5]. Mit abnehmendem mittlerem Abstand D der Partikel kommt es zu einer Überlagerung und Ausdehnung der Bereiche mit eingeschränkter Segmentbeweglichkeit.

benachbarten Oberfläche (Multisegment-Adsorption) (Abb. 2.4). Polymerketten, die zum Glasübergang bei der höheren Temperatur beitragen (hellgrau) können als locker gebunden bezeichnet werden, da sie nur wenige oder gar keine Kontaktstellen mit der festen Oberfläche haben. Ist der mittlere Abstand D der Füllerteilchen im Vergleich zu deren mittlerem Durchmesser groß, so dass es zu keiner Überlappung der Regionen reduzierter Kettenbeweglichkeit kommen kann, dann ist der Volumenanteil der locker gebundenen Bereiche vernachlässigbar (Abb. 2.3 a).

Der Hochtemperatur-Glasübergang kann nicht beobachtet werden. Erreicht D jedoch einen kritischen Wert D_{cr} (Abb. 2.3 b), so wird die Kettenbeweglichkeit von Polymermolekülen zwischen den Füllerteilchen reduziert, der Volumenanteil von Ketten mit eingeschränkter Dynamik wird signifikant und der zugehörige Glasübergang detektierbar. Infolge der weiten Verteilung der Partikelabstände sind auch die Beweglichkeitseinschränkungen sehr inhomogen. Im Grenzfall $D \ll D_{cr}$ (Abb. 2.3 c) schließlich können manche Ketten in ihrer Beweglichkeit so stark eingeschränkt werden, dass sie nahezu vollständig immobilisiert sind und nicht mehr zum Hochtemperatur-Glasübergang beitragen, so dass die Fläche des zugehörigen δ_{DMA} -Peaks abnimmt. Da die Moleküle mit den stärk-

sten Mobilitätseinschränkungen und folglich dem höchsten T_G zuerst immobilisiert werden, verschiebt sich der Schwerpunkt des zusätzlichen Glasüberganges zu kleineren Temperaturen. Ferner kann vermutet werden, dass die Stärke der Mobilitätseinschränkungen der T_{G2} -Ketten etwas abnimmt, was den Effekt der Abnahme in T_{G2} unterstützen würde, denn mit wachsender Dicke der immobilisierten Schicht wird der Abstand der Moleküle mit behinderter Kettendynamik von der Partikeloberfläche immer größer.

Nach dem Tempern dieser Komposit-Proben wird eine Dichtezunahme beobachtet, was auf eine Abnahme des freien Volumens hindeutet. Weiterhin ergibt sich eine Abnahme der Fläche des T_{G2} -Peaks, während sich der T_{G1} -Peak nicht signifikant verändert. Ein Teil der schwach in ihrer Bewegung eingeschränkten Ketten wird also immobilisiert, so dass sie zu keinem der beiden Glasübergänge mehr beitragen.

2.2 Grenzflächeninduzierte Entmischungseffekte bei Duroplasten

Bei Kompositen mit thermoplastischer Matrix treten im grenzflächennahen Volumen des Polymers also Gradienten der Morphologie und der physikalischen Eigenschaften auf, die auf die Reduktion der Segmentmobilität, auf lokale Ordnungseffekte, eine entropisch bedingte Molekulargewichtssegregation oder ein geändertes Kristallisationsverhalten zurückgeführt werden können.

Im Falle einer duroplastischen Matrix kann zusätzlich der Aushärtungsprozess des Harz-Härter-Gemisches durch die Oberfläche der Verstärkungsphase beeinflusst werden. Tritt eine grenzflächeninduzierte Degradation (etwa in Form einer chemischen Reaktion mit funktionellen Gruppen der Grenzfläche) oder eine bevorzugte Adsorption einer der Komponenten des reaktiven Gemisches auf, so ist eine Beeinflussung der Vernetzungsprozesse zu erwarten, die sich auf die lokale Vernetzungsdichte der ausgehärteten duroplastischen Matrix und somit auf die lokalen mechanischen Eigenschaften auswirkt.

So konnten Garton und Daly [2.7] anhand von Infrarot-Spektroskopie-Untersuchungen an einem System aus einem kommerziellen Epoxidharz (Epon 828, Shell) und Anhydriden nachweisen, dass die Vernetzungskinetik innerhalb

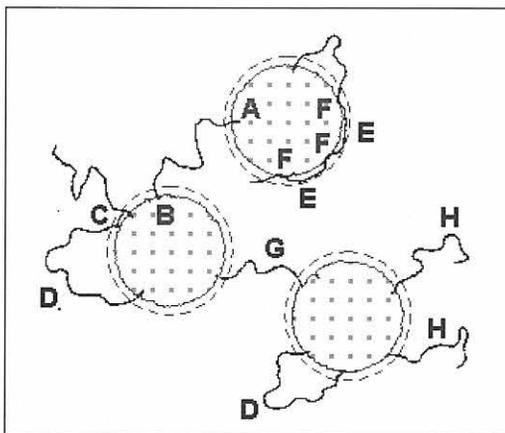


Abb. 2.4 Schematische Darstellung möglicher Kettenkonfigurationen in der Umgebung der Partikeloberfläche nach [2.1]: A) physikalische Adsorption, B) chemische Adsorption, C) vernetztes Gummimolekül, D) weite Schlaufe, E) enge Schlaufe, F) mehrfache Adsorption einer Kette, G) Adsorption an zwei verschiedene Partikel, H) Adsorption eines Kettenendes

einer Schicht von 200-300 nm zum benachbarten karbonisierten Polyacrylnitril (PAN) – Substrat modifiziert ist. Dieser Effekt ist nach Garton und Daly von der Menge des auf dem Substrat adsorbierten Wassers abhängig.

Ko *et al.* [2.8] folgern aus ihren dynamisch-mechanischen Messungen an unverstärktem und mit C-Fasern verstärktem Epon 828/Metaphenylendiamin (MPDA), dass die Oligomere des Epoxidharzes (Polyglycidylether des Bisphenol A) bevorzugt auf den Graphit-Basisebenen der Faseroberfläche adsorbiert werden, wodurch sich in der Nähe der Faser ein lokaler Gradient im Verhältnis von Epoxid und MPDA einstellt, der sich über die Vernetzungsdichte auf den Wert des Schermoduls und der Glas temperatur der Probe auswirkt.

Rasterelektronische Untersuchungen von *Racich* und *Koutsky* [2.9] zeigen, dass amingehärtete Epoxide im Grenzbereich von relativ polaren Materialien zwei Schichten aufweisen. Die unmittelbar an das Interface angrenzende Schicht ist durch kleine, dicht gepackte Noduln gekennzeichnet, während in etwa 100 nm Abstand davon eine Schicht größerer und weniger dicht liegender Noduln folgt. Diese Beobachtung wurde sowohl an Glas-Epoxid- als auch an Kupfer-Epoxid-Grenzflächen gemacht. Die Noduln oder Knoten werden als die Bereiche betrachtet, in der die Vernetzung schon vor der makroskopischen Gelation abgeschlossen und die lokale Vernetzungsdichte erhöht ist [2.10]. Mittels vergleichender Untersuchungen, etwa an freien Oberflächen, korrelieren *Racich* und *Koutsky* [2.9] die Morphologie mit dem lokalen Gehalt des Härterers. Demnach geht eine lokal erhöhte Härterkonzentration mit einer kleineren Ausdehnung der Noduln einher (8-25 nm statt 30-60 nm im Fall eines lokalen Härterdefizits). Daraus schließen *Racich* und *Koutsky*, dass sich der Härter an der polaren Grenzfläche anreichert und dass sich damit einhergehend in der benachbarten Zone eine Härterverarmung einstellt.

Studien von *Fitzer et al.* [2.11] zur Benetzung von Hochmodul-C-Fasern durch reines Epoxidharz Epikote 162 (Shell) bzw. durch den reinen Aminhärter Epicure 113 (Shell) ergaben eine leichtere Benetzung durch den Härter. Diese Tendenz konnte für mehrere Oxidationsgrade der Faser nachgewiesen werden. Im Fall eines Gemisches von Epoxidharz und Aminhärter ist also thermodynamisch bedingt eine bevorzugte Adsorption der Amine auf der Faseroberfläche zu erwarten.

Wie *Palmese* und *McCullough* [2.12] anhand eines einfachen Reaktions-Diffusions-Modells erläutert haben, ist für die Ausbildung einer Interphase neben der thermodynamischen Triebkraft auch das Verhältnis der charakteristischen Zeiten für die chemische Reaktion (t_r), die mit einer Erhöhung der Viskosität des Epoxidharz-Härter-Gemisches einhergeht, und für die Diffusion (t_d) erforderlich. Im Limit $t_d \ll t_r$ können adsorptionsbedingte Konzentrationsgradienten wieder ausgeglichen werden, bevor die Diffusion durch den Viskositätsanstieg zum Stillstand kommt. Im entgegengesetzten Grenzfall sehr großer Diffusionszeiten ($t_d \gg t_r$) bleibt für Entmischungsströme nicht ausreichend Zeit, um Konzentrationsgradienten aufzubauen. Nur

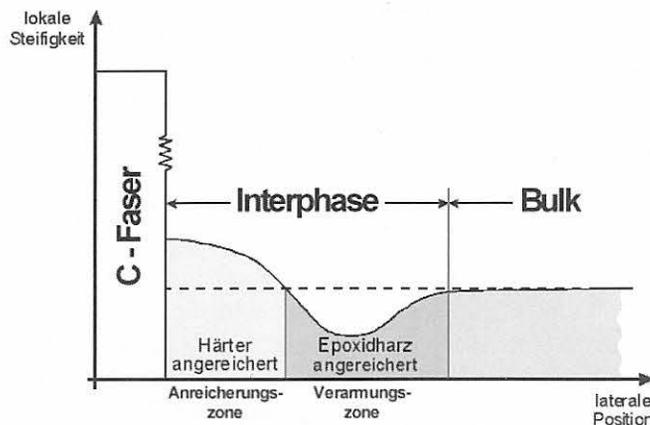


Abb. 2.5

Veranschaulichung einer an der Grenzfläche C-Faser/Epoxid möglicherweise auftretenden Entmischung von Epoxidharz und Härter, die sich über die Vernetzungsreaktion auch auf die lokale Steifigkeit auswirken sollte. Im vorliegenden Beispiel wurde von einer Erhöhung der lokalen Steifigkeit mit dem Anteil des Härterers ausgegangen. Die Dicke der Interphase kann über die Ausdehnung des Bereiches definiert werden, innerhalb dessen die Eigenschaftsvariationen auftreten.

wenn beide charakteristischen Zeiten t_r und t_d von ähnlicher Größenordnung sind, kann ein chemischer Gradient entstehen, der infolge der Gelation des reaktiven Gemisches eingefroren wird. Die Anreicherung der Amine an der Faseroberfläche sollte in einem bestimmten Abstand von dieser zu einer Aminverarmung führen, wenn der Konzentrationsausgleich durch die Vernetzung zum Stillstand kommt. Die Breite dieser Zone lokaler Konzentrationsschwankungen kann über die in Richtung der Oberflächennormale gemessene Ausdehnung des Bereiches definiert werden, innerhalb dessen die chemische Zusammensetzung von derjenigen des grenzflächenfernen Polymers abweicht. Der chemische Gradient wird im allgemeinen auch Einfluss auf die lokale Vernetzungsdichte und die Morphologie des ausgehärteten Epoxids zeigen, die ihrerseits physikalische Eigenschaften wie den lokalen Elastizitätsmodul beeinflussen (Abb. 2.5). Damit besteht die Möglichkeit, das Konzentrationsprofil über eine ortsauflösende Methode abzubilden, die ein mit dem lokalen Elastizitätsmodul korreliertes Messsignal liefert.

2.3 Bedeutung der Interphase

Infolge der physikalisch-chemischen Einflüsse der Grenzfläche (Interface) auf die Moleküle der polymeren Matrix existiert eine dritte Phase, die sich in ihren Eigenschaften von denen der grenzfernen Verstärkungsphase bzw. Matrix unterscheidet und der wegen ihrer Ausdehnung in zum Interface senkrechter Richtung ein Volumen zuzuordnen ist. Diese als Interphase oder gelegentlich als Mesophase bezeichnete Zone hat einen wesentlichen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften des Verbundes, da an der Grenzfläche etwa geometrisch bedingte Überhöhungen der mechanischen Spannungen oder von der thermischen Vorgeschichte abhängige Initialspannungen auftreten können, die in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der harten und der weichen Komponente begründet liegen [2.13].

Modelle zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften faserverstärkter Polymere gehen häufig von einer axial-symmetrischen Anordnung aus, bei der die Interphase als zylindrischer zwischen Faser und Matrix angeordneter Bereich beschrieben wird, dessen Kennwerte wie Elastizitätsmodul, Poisson-Verhältnis oder thermischer Ausdehnungskoeffizient über die gesamte Breite des Zylinderringes im einfachsten Fall konstant (aber von denen des Bulk-Materials verschieden) sind oder einem bestimmten Profil folgen. Von *Papanicolaou* [2.14] wurden derartige Modelle etwa mit einem linearen oder einem parabolischen Verlauf des E -Moduls und des Poissonverhältnisses berechnet. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Unterschiede zwischen der Faser und der Matrix innerhalb der Interphase aneinander angeglichen werden, so dass das Profil der jeweiligen Größe in radialer Richtung einen monoton fallenden (E -Modul) bzw. einen monoton steigenden (Poisson-Verhältnis) Verlauf hat.

Eine experimentelle Bestätigung derartiger Modelle ist mit Messtechniken, die keine orts aufgelöste Informationen der relevanten physikalischen Größen innerhalb der Interphase liefern können, im allgemeinen nur unter zusätzlichen Annahmen möglich. Für die Dicke der Interphase werden bei thermoplastischer Matrix Werte zwischen 1 und

50 nm angegeben [2.15]. Bei duroplastischen Matrizen kann sich die Interphase über mehrere hundert Nanometer erstrecken [2.16, 2.17].

Trotz der mikroskopischen Ausdehnung der Interphase ist infolge des hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses von C-Fasern (Durchmesser 7 - 10 μm) oder dünnen Glasfasern (Durchmesser 8 - 15 μm) bei Duroplast-Kompositen mit 60 Volumenprozent Faseranteil ein Volumenanteil der Interphase von etwa 50 Prozent zu erwarten [2.18]. Diese Tatsache macht zusammen mit der im Belastungsfall insbesondere an den Faserenden auftretenden Konzentration mechanischer Spannungen oder der am Interface häufig vorhandenen Mikrorisse die besondere Bedeutung der Interphase für die makroskopischen Eigenschaften von Verbundwerkstoffen deutlich.

Für die Zeitbeständigkeit von Komposit-Werkstoffen spielt insbesondere die Empfindlichkeit für Umwelteinflüsse eine Rolle. So können sich unter hoher Luftfeuchtigkeit charakteristische Größen wie die Festigkeit oder die Bruchzähigkeit des Komposites ändern. Für eine deutliche Erniedrigung der Festigkeit ist häufig die bevorzugte Diffusion der Wassermoleküle entlang der inneren Grenzflächen zwischen Fasern und Matrix verantwortlich.

3 Das Rasterkraftmikroskop mit Displacement Modulation (DM)

3.1 Grundlagen der SFM

3.1.1 Rastersondenmikroskopie (SPM)

In der Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy, SPM) wird eine Messsonde in geringem Abstand über einer zu untersuchenden Oberfläche gerastert, um das Höhenprofil (Topographie) oder eine physikalisch-chemische Eigenschaft der Oberfläche im Ortsraum abzubilden. Da es sich um eine Nahfeldmethode handelt, ist eine hohe Ortsauflösung realisierbar, die bis zu atomarer Auflösung reichen kann [3.1]. Im Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) wird die Abhängigkeit des Tunnelstromes zwischen der Messsonde (in diesem Fall eine feine Metallspitze) und einer elektrisch leitfähigen Probenoberfläche von deren gegenseitigem Abstand dazu verwendet, ein Topographiebild zu schreiben [3.2]. Die Beschränkung dieser Methode auf Metalle oder Halbleiter als Untersuchungsobjekte besteht nicht für das Rasterkraftmikroskop (Scanning Force Microscope, SFM), das 1986 von *Binnig, Quate* und *Gerber* [3.3] vorgeschlagen wurde, um Kräfte auf atomarer Skala zu messen. Das SFM ist im wesentlichen eine Kombination aus einem mechanischen Profilometer, in dem Kräfte über die Deformation von Federn gemessen werden, und dem STM, in dem piezoelektrische Verstellelemente zum Einsatz kommen, um die Rasterbewegung und die Abstandskontrolle zu realisieren. Dieses Prinzip erlaubt die Abtastung kristalliner Oberflächen mit atomarer Auflösung, etwa auf Gra-

phit [3.4] oder dem Isolator Bornitrid [3.5]. Darüber hinaus können auch empfindliche organische Materialien wie Langmuir-Blodgett Filme [3.6] oder Biomoleküle [3.7] mit einer Auflösung auf molekularer Skala charakterisiert werden.

Die Wechselwirkung zwischen einer scharfen und geeignet präparierten Spitze und einer Oberfläche kann zur orts-abhängigen Detektion unterschiedlicher Kräfte eingesetzt werden, die etwa magnetischer, elektrischer oder mechanischer Natur sind. Dementsprechend wurden verschiedene Varianten von Rasterkraftmikroskopen entwickelt, die zusätzlich zum Höhenprofil der Probenoberfläche Zusatzinformationen liefern, etwa über das Vorhandensein von magnetischen (Magnetic Force Microscope, MFM) oder elektrischen Polarisierungen (Scanning Capacitance Microscope, SCM) oder lokal unterschiedlichen Reib-eigenschaften (Friction Force Microscope, FFM).

3.1.2 Rasterkraftmikroskopie (SFM)

Die im SFM zur Kraftdetektion verwendete Spitze sitzt am vorderen Ende eines Federbalkens (sog. Cantilever), der sich unter der (abstandsabhängigen) Kraftwirkung zwischen Spitze und Probe verbiegt. Die rechteckigen oder dreiecksförmigen Federbalken werden in der Regel über die in der Halbleiterindustrie etablierten Lithographie- und Ätz-techniken aus Silizium oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) hergestellt. Die integrierten Spitzen weisen üblicherweise Krümmungsradien zwischen 10 und 50 nm auf.

Seien E_c der Elastizitätsmodul des Cantilever-Materials, L_c die Länge und I_c das Trägheitsmoment des Cantilevers, so ist dessen Kraftkonstante k_c gegeben durch [3.8]:

$$k_c = 3 \frac{E_c I_c}{L_c^3} \quad (3.1)$$

Für einen rechteckigen Balken der Breite b_c und der Dicke d_c ist das Trägheitsmoment I_c gegeben durch:

$$I_c = \frac{1}{12} b_c d_c^3 \quad (3.2)$$

Mit den Abmessungen $L_c = 220 \mu\text{m}$, $b_c = 28 \mu\text{m}$ und $d_c = 3.4 \mu\text{m}$ ergibt sich für einen quaderförmigen Cantilever aus Silizium ($E_c = 169 \text{ GPa}$ in $\langle 110 \rangle$ -Richtung) eine Federkonstante k_c von 4.37 N/m . Die experimentelle Bestimmung der Federkonstanten anhand der Gleichungen (3.1) und (3.2) ist im allgemeinen wenig sinnvoll, da sich schon kleine Ungenauigkeiten oder Schwankungen entlang der Cantileverachse in den (per Rasterelektronenmikroskopie) ermittelten Werten von d_c und L_c wegen der kubischen Abhängigkeit stark auswirken. Ferner führen eventuell vorhandene mechanische Spannungen im Federbalken zu Inhomogenitäten im E-Modul. Darüber hinaus weisen die Cantilever im allgemeinen Abweichungen von der Quaderform auf, da sie (in Draufsicht betrachtet) im vorderen Bereich spitz zulaufen.

Die aus der zwischen Spitze und Probe wirkenden Kraft P_{ts} resultierende Verbiegung b des Cantilevers berechnet sich in guter Näherung nach dem Hookeschen Gesetz:

$$|P_{ts}| = k_c |b| \quad (3.3)$$

Diese Verbiegung wird üblicherweise mittels eines auf der Rückseite des Cantilevers fokussierten Laserstrahles detektiert, der nach Reflexion auf eine segmentierte Photodiode trifft. Ist der Strahlengang des Laserstrahles so justiert, dass dieser im kraftfreien Fall der Spitze auf den Mittelpunkt der segmentierten Photodiode fällt, so führt eine Verbiegung des Cantilevers zu einer Verschiebung des Laserspots auf der segmentierten Photodiode, und man misst einen nicht-verschwindenden Photostrom (Abb. 3.1)

Das Vorzeichen dieses Photostromes zeigt an, ob die Spitze von der Oberfläche angezogen oder von ihr abgestoßen wird. Im ersten Fall befindet sich die Spitze im Nicht-Kontakt-Regime der Kraft-Distanz-Kurve, im zweiten Fall im Kontakt-Regime. Im Messmodus konstanter Höhe der Cantilever-Aufhängung (Constant Height Mode) dient ein dem Photostrom proportionales Spannungssignal zum Schreiben eines Bildes, das das Höhenprofil der abgerasterten Oberfläche wiedergibt. Die in diesem Modus auftretenden Schwankungen der Kraft zwischen Spitze und Probe (die im Extremfall zum Abbrechen des Cantilevers führen können), werden im Messmodus konstanter Kraft (Constant Force Mode oder Equiforce Mode) über eine Rückkopplungsschleife einem vorgegebenen Sollwert angeglichen, indem das Stellsignal der Regelung über ein Piezoelement die vertikale Position des Cantilevers verändert. Diese zum Konstanthalten der Spitze-Probe-Kraft erforderlichen Piezohübe reflektieren die abgerasterte To-

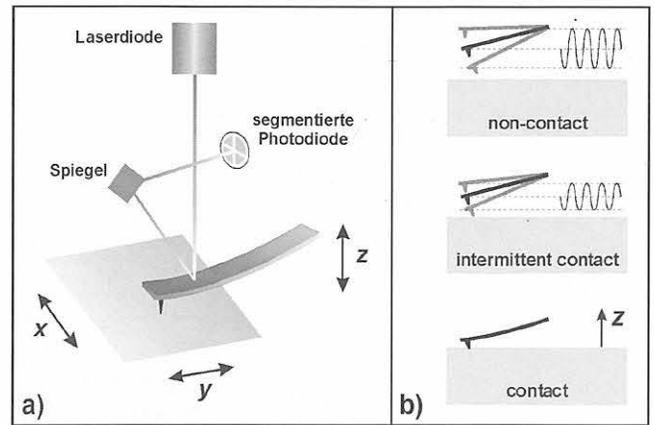


Abb. 3.1
 a) Die zu untersuchende Oberfläche wird im SFM mit einer sehr feinen Spitze abgerastert. Die auf diese Spitze wirkenden Kräfte in senkrechter Richtung zur Oberfläche (z-Richtung) bewirken eine Verbiegung des Federbalkens, an dessen vorderem Ende die Spitze sitzt. Das nach dem Lichtzeigerprinzip aufgebaute optische Detektionssystem besteht neben diesem Kraftsensor (Cantilever) aus einer Laserdiode, einem Umlenkspiegel und einer segmentierten Photodiode.
 b) Nach dem Bereich der Kraft-Distanz-Kurve (Abb. 3.2), der während der SFM-Messung abgefragt wird, kann man prinzipiell drei Betriebsmodi unterscheiden. Im Nicht-Kontakt (non-contact) und im zeitweiligen Kontakt (intermittent contact) wird die Cantilever-Position in z-Richtung moduliert. Deshalb werden diese beiden Modi auch als dynamisch bezeichnet.

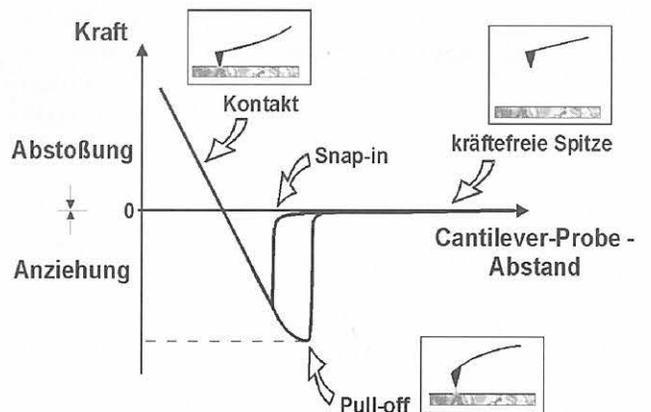


Abb. 3.2
 Kraft-Abstands-Kurve. Bei Annäherung des Cantilevers an die Probenoberfläche kommt die Spitze in deren anziehendes Potential. Übersteigt der Kraftgradient am Ort der Spitze die Federkonstante des Cantilevers, dann wird dieser instabil und die Spitze schnappt in Kontakt mit der Oberfläche (Snap-in). Mit zunehmender Auflagekraft überwiegen die abstoßenden Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche, die konvexe Krümmung des Cantilevers geht in eine konkave Krümmung über. Beim Reduzieren der Auflagekraft erfolgt das Ablösen der Spitze von der Oberfläche (Pull-off) i. d. R. bei einer Kraft, die kleiner ist als diejenige beim Snap-in. Die Hysterese wird etwa durch die infolge des dünnen Wasserfilmes wirkenden Kapillarkräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche hervorgerufen.

pographie. Alternativ kann statt der Cantileveraufhängung auch die vertikale Probenposition geändert werden. Während der SFM-Betrieb im Constant Force Mode insbesondere bei ausgeprägten Höhenunterschieden der Probenoberfläche sinnvoll ist, kann der Betrieb im Constant Height Mode bei Messungen mit atomarer Auflösung von Vorteil

sein, da hier einerseits nur geringe Höhenunterschiede auftreten und andererseits oft sehr hohe Scangeschwindigkeiten erforderlich sind, die entsprechend geringe Antwortzeiten der Regelung (einschließlich des piezoelektrischen z-Aktuators) auf Abweichungen vom Sollwert voraussetzen.

Sind Spitze und Probe in mechanischem Kontakt zueinander, so erlaubt die ausgeprägte Abstandsabhängigkeit der abstoßenden Kräfte eine sehr empfindliche Regelung der Spitze-Probe-Wechselwirkung. Je nach Steifigkeit des Cantilevers liegt die Größe dieser Kraft üblicherweise zwischen 10 und 10³ nN. Der Betrieb im Kontakt-Modus erlaubt es, mechanische Probeneigenschaften abzufragen, etwa den Widerstand gegen Verformungen in Normalenrichtung. Die geometrischen Größen Krümmungsradius R , Kontaktradius a und Kontaktdeformation δ , die den Spitze-Probe-Kontakt beschreiben, sind in Abb. 3.3 dargestellt.

Sind Effekte wie elastische oder plastische Verformung der Probenoberfläche durch Normal- oder Lateralkräfte nicht von Interesse, so kann die Messung im Nicht-Kontakt betrieben werden. In diesem Fall wirken auf die Spitze langreichweitige Kräfte wie die van der Waals-Kraft und unter Umständen auch elektrostatische oder magnetische Kräfte. Im Nicht-Kontakt wird die Position des Cantilevers in vertikaler Richtung moduliert, und zwar in der Regel mit einer Frequenz nahe der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Im Gegensatz zur Messung im Kontakt, bei der keine ac-Komponente der Auflagekraft erzeugt wird (statischer Modus), bezeichnet man die Modi des Nicht-Kontaktes als dynamisch. Die Differentialgleichung für Biegeschwingungen eines rechteckigen Federbalkens lautet:

$$\frac{\partial^4 \Psi}{\partial y^4} + \frac{\mu}{E_c I_c} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = P_{ts}(y, z), \quad (3.4)$$

wobei $\Psi(y, t)$ die Auslenkung einzelner Volumenelemente des Cantilevers aus der Ruhelage angibt und $\mu = m_c/L_c$

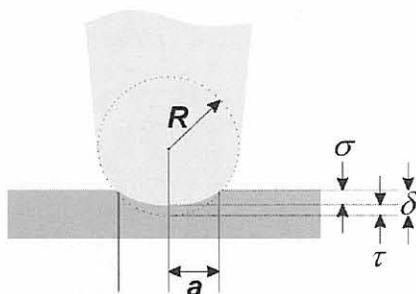


Abb. 3.3 Schematische Darstellung des Spitze-Probe-Kontaktes. Der Apex der Spitze kann durch eine Kugel vom Radius R beschrieben werden (üblicherweise ist $R \approx 10\text{--}50$ nm). Bei den gegebenen Werten von statischer Auflagekraft, Adhäsion und Elastizitätsmoduln der Spitze und der untersuchten Oberfläche ergibt sich eine Abplattung τ der eingeschriebenen Kugel und eine Indentation σ der Probenoberfläche. Die Summe beider Deformationen in Normalenrichtung wird üblicherweise mit δ bezeichnet. a ist der Radius der zugehörigen Kontaktfläche des Spitze-Probe-Kontaktes (Kontaktradius).

die Cantilever-Masse pro Längeneinheit ist. Mit dem Separationsansatz $\Psi = Y(y) T(t)$ erhält man für die zeitabhängige Funktion die Differentialgleichung des harmonischen Oszillators, aus der sich die n -te Eigenfrequenz ergibt zu:

$$f_n = C_n \sqrt{\frac{E_c I_c}{m_c L_c^3}} = \frac{C_n}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{k_c}{m_c}}. \quad (3.5)$$

Der Faktor C_n hängt über die Randwertbedingungen von der auf die Spitze wirkenden Kraft ab. Im wechselwirkungsfreien Fall hat C_1 den Wert 0.56 [3.9]. Zusammen mit der Si-Massendichte von 2330 kg/m³ erhält man für den oben betrachteten Cantilever der Federkonstante k_c von 4.37 N/m eine natürliche Resonanzfrequenz f_1 von 96.75 kHz. Seine Masse beträgt 48.8 ng (die Masse der Spitze ist vernachlässigbar). Die Wahl der Kraftkonstanten k_c ist oft schon durch die Probensteifigkeit (im Kontakt-Modus) oder die erwarteten Kraftgradienten (im Nicht-Kontakt-Modus) vorgegeben, so dass die gewünschte Resonanzfrequenz f_1 über die Masse m_c des Cantilevers anzupassen ist, die hauptsächlich durch dessen Länge L_c bedingt wird. Hohe Resonanzfrequenzen erfordern im allgemeinen kurze Cantilever. Unter der Einwirkung der abstandsabhängigen Kraft $P_{ts}(z)$ verschiebt sich die Resonanzkurve des Cantilevers, da die Federkonstante k_c in erster Näherung um den Gradienten dP_{ts}/dz erniedrigt wird:

$$k_c^{eff} = k_c - \frac{dP_{ts}}{dz}. \quad (3.6)$$

Umgekehrt führt die repulsive Wechselwirkung im Kontakt zu einem negativen Gradienten dP_{ts}/dz , der die effektive Federkonstante k_c^{eff} erhöht und somit die Resonanzfrequenz gegenüber der freien Resonanz zu höheren Frequenzen hin verschiebt. Die im attraktiven Bereich erniedrigte Kraftkonstante k_c^{eff} macht die Messung auch empfindlicher für thermische oder von der Umgebung eingekoppelte Vibrationen.

Ähnlich zur Topographie-Regelung im statischen Betrieb kann im dynamischen Modus die Verschiebung der Resonanzkurve als Eingangsgröße für eine Rückkopplung verwendet werden, um den Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche konstant zu halten. Statt der Kraft $P_{ts}(z)$ selbst wird der Kraftgradient dP_{ts}/dz geregelt. Dies geschieht entweder über die Kontrolle der Modulationsamplitude, die sich an der Flanke der Resonanzkurve abstandsabhängig stark ändert (slope detection) oder über die Kontrolle der Anregungsfrequenz (frequency detection). Die im dynamischen Modus gemessenen Kraftgradienten liegen zwischen 10⁻⁵ und 10 N/m [3.8].

Reduziert man (bei ausreichender Schwingungsamplitude) den mittleren Abstand zwischen Probe und Cantilever, so dass die Spitze am unteren Umkehrpunkt der Abstandsmodulation kurzzeitig auf die Probenoberfläche aufsetzt und sich wieder von ihr ablöst, dann befindet sich die Spitze während einer Schwingungsperiode sowohl im attraktiven als auch im repulsiven Regime der Kraft-Distanz-Kurve. Derartige Messverfahren, bei denen die Spitze also nur in zeitweiligem Kontakt mit der Probenoberfläche ist,

werden entsprechend als intermittierender Kontaktmodus (Intermittent Contact Mode) oder sinnbildlicher als klopfender Modus (Tapping Mode) bezeichnet. Hier ergibt sich das Topographiebild aus der Vorgabe einer bestimmten Modulationsamplitude A_{sp} des bei seiner Resonanzfrequenz angeregten Cantilevers, die infolge der abstoßenden Wechselwirkung während der Kontaktzeit gegenüber der Amplitude A_0 des frei schwingenden Cantilevers reduziert ist [3.10]. Die effektive Spitze-Probe-Kraft nimmt mit der Amplitude A_0 und der Differenz $A_0 - A_{sp}$ zu und beeinflusst das Phasensignal sowie die Frequenzverschiebung. Wegen der hydrodynamischen Schwingungsdämpfung an Luft und der daraus resultierenden Verbreiterung der Resonanzkurve ist das Auslesen der geringen Frequenzverschiebung mit Unsicherheit behaftet, so dass in der Regel nur das Phasensignal der Cantilever-Schwingung ausgewertet wird. Dieses reflektiert sowohl topographische Kanten als auch mechanische Oberflächeneigenschaften. Da die Spitze sich während einer Modulationsperiode vom attraktiven Regime der Kraft-Distanz-Kurve ins repulsive Regime und wieder zurück ins attraktive Regime bewegt, wird die Phasenverschiebung Φ von den viskoelastischen und plastischen Eigenschaften der Probenoberfläche, ihrer Oberflächenenergie und den Kapillarkräften (die infolge des unter ambienten Bedingungen vorhandenen Wasserfilmes zwischen Spitze und Probe wirken) beeinflusst. Für Materialien wie Glimmer, Silizium oder Saphir, deren E -Modul bei etwa 100 GPa liegt, steigt Φ mit abnehmendem Wert von A_{sp}/A_0 an und erreicht bei $A_{sp}/A_0 \approx 0.3$ eine Sättigung (Φ wurde für den wechselwirkungsfreien Fall der Spitze auf Null gesetzt). Wie *Magonov et al.* [3.10] am Beispiel einer Polyethylen(PE)-Mikrolagen-Probe zeigen, die zwei PE-Phasen unterschiedlicher Dichten aufweist, kann sich der Phasenkontrast zwischen Hart- und Weichkomponenten in Abhängigkeit des Verhältnisses von A_{sp} und A_0 umkehren. Während im Bereich $A_{sp}/A_0 > 0.8$ (schwache Dämpfung) Steifigkeitsunterschiede der Probenoberfläche nur geringe Unterschiede in Φ hervorrufen, nimmt Φ im Bereich $0.8 > A_{sp}/A_0 > 0.3$ deutlicher mit der Steifigkeit zu. Unterhalb von $A_{sp}/A_0 = 0.3$ schneiden sich die $\Phi(A_{sp}/A_0)$ -Kurven von Hart- und Weichphasen und man erhält eine Kontrastumkehr. Der starke Anstieg in Φ für weiche Phasen ist vermutlich auf eine erhöhte Kontaktdauer und einen großen Kontaktradius zurückzuführen, der die Kontaktsteifigkeit gegenüber den weniger komplianten Phasen erhöht.

Die im intermittierenden Modus gemessene Phasenverschiebung wird also von mehreren Oberflächeneigenschaften wie Steifigkeit und Adhäsion beeinflusst, deren gegenseitige Gewichtung von der Wahl des Parameters A_{sp}/A_0 abhängt. Grundsätzlich wären SFM-Messverfahren wünschenswert, die für jede Materialeigenschaft ein eigenes Signal liefern. Dieser Ansatz ist zwar im wesentlichen realisierbar, indem man an jeder ($x|y$)-Position der zu untersuchenden Oberfläche eine vollständige Kraft-Distanz-Kurve aufnimmt und auswertet. Allerdings erfordert die Bedingung des quasistatischen Gleichgewichtes des Spitze-Probe-Kontaktes sehr geringe Verfahrensgeschwindigkeiten bei der Variation der Auflagekraft, so dass nur Bilder mit

wenigen Gitterpunkten und deshalb geringer lateraler Ortsauflösung mit vertretbarem Zeitaufwand realisierbar sind. Das in [3.10] wiedergegebene Beispiel einer derartigen Messung (Force Volume Mode) weist 64×64 Pixelpunkte auf. Bei dem von *Rosa et al.* [3.11] realisierten Verfahren wird die Kraft-Distanz-Kurve simultan zum Scanprozess mit einer hohen Geschwindigkeit durchfahren, um einerseits sinnvolle laterale Auflösungen zu ermöglichen und andererseits neben dem Topographiebild zwei getrennte Bilder bereitzustellen, die aus der Steigung des repulsiven Astes bzw. der Pull-off-Kraft abgeleitet werden.

Der ausschließlich im repulsiven Regime der Kraft-Distanz-Kurve bei konstanter Auflagekraft betriebene Kontaktmodus gestattet simultan zur Topographiemessung Aussagen zur Probensteifigkeit. Moduliert man die Auflagekraft der Spitze, so ist die entsprechende periodische Verbiegungsamplitude des Cantilevers, die sich der statischen Verbiegung überlagert, ein Maß für die Steifigkeit des Spitze-Probe-Kontaktes. In linearer Näherung ergibt sich die Auflagekraft P_{ts} in Abhängigkeit der Deformation δ des Kontaktes in Normalenrichtung zu:

$$P_{ts}(\delta) = P_{ts}(\delta^{stat}) + \left. \frac{\partial P_{ts}}{\partial \delta} \right|_{\delta=\delta^{stat}} \cdot \delta^{dyn} = P_{ts}(\delta^{stat}) + k_{ts} \cdot \delta^{dyn} \quad (3.7)$$

wenn δ^{stat} die statische Komponente und δ^{dyn} die Amplitude der dynamischen Komponente von δ bezeichnen. k_{ts} bezeichnet die Federsteifigkeit des Spitze-Probe-Kontaktes.

Die Amplitude des dynamischen Anteiltes der Cantilever-Verbiegung kann simultan zum Topographie-Signal aufgezeichnet werden. Zusammen mit der Phasenverschiebung zwischen der Kraftmodulation und dem dynamischen Response stehen somit zwei Zusatzsignale zur Verfügung, die mit den lokalen mechanischen Eigenschaften der Probenoberfläche korreliert sind.

Die periodische Modulation der Auflagekraft ist entweder direkt über magnetische Kräfte (Force Modulation) oder indirekt über eine periodische Verschiebung der Position von Probe bzw. Cantilever in Normalenrichtung (Displacement Modulation, DM) erzeugbar. Im Fall der Force Modulation wird entweder ein magnetisches Partikelchen [3.12] oder eine magnetische Schicht [3.13] auf die Rückseite des vorderen Endes des Cantilevers aufgebracht, so dass im magnetischen Wechselfeld einer Spule, deren Längsachse parallel zur Normale der Probenoberfläche ausgerichtet ist, über die Spitze eine zusätzliche periodische Kraft auf die Kontaktfläche aufgebracht wird. Dieses Verfahren erlaubt zwar einerseits eine direkte Bestimmung der Amplitude der Modulationskraft, ist aber aufgrund der erforderlichen Präparation der Cantilever experimentell sehr aufwendig.

Die Kraftmodulation kann auch indirekt erzeugt werden, indem man die vertikale Proben- oder Cantileverposition und somit den gegenseitigen Abstand von mittlerer Probenoberfläche und Cantilever-Aufhängung um eine bestimmte Amplitude z^{dyn} periodisch variiert [3.14]. Bei beliebig stei-

fem Spitze-Probe-Kontakt wird die Amplitude z^{dyn} vollständig vom Cantilever ausgeglichen, indem dieser sich entsprechend stark verbiegt. Ist der Cantilever umgekehrt sehr steif gegen den Kontakt von Spitze und Probe ($k_c \gg k_{ts}$), so wird der Kontakt in vertikaler Richtung mit einer Amplitude $\approx z^{dyn}$ deformiert. Im Kräftegleichgewicht von Kontaktdeformation und Verbiegung des Cantilevers erwartet man also eine Zunahme der dynamischen Komponente des Detektionssignales mit der lokalen Steifigkeit der Probenoberfläche.

Wie man anhand der Gleichungen (3.5) und (3.6) sieht, bewirkt die Kontaktsteifigkeit k_{ts} eine Erhöhung der Resonanzfrequenz des Cantilevers gegenüber derjenigen, die sich im Fall einer kräftefreien Spitze ergibt. Somit ist die Probensteifigkeit prinzipiell aus der Verschiebung des Resonanzpeaks ableitbar. Die Auswertung dieser Verschiebung ist aber nur im Grenzfall sehr kleiner Modulationsamplituden nach einem linearisierten Modell zulässig, in dem davon ausgegangen wird, dass die Abweichung der Kontaktsteifigkeit während der Modulation von dem mittleren Wert k_{ts} vernachlässigbar ist. Bei der Untersuchung steifer Materialien wie metallischer Legierungen sind jedoch hohe Modulationsamplituden erforderlich, um einen befriedigenden Steifigkeitskontrast zu erzielen, und die lineare Näherung für die Auflagekraft ist unzulässig [3.15]. Messungen von *Rabe et al.* [3.16] zeigen, dass die Resonanzfrequenz bei großen Verhältnissen von k_c/k_{ts} weniger stark mit der Kontaktsteifigkeit ansteigt, als man nach einem linearisierten Federmodell erwartet. Zudem spielt auch die laterale Kontaktsteifigkeit eine Rolle. Das Modell von *Mazeran et al.* [3.9] ergibt, dass die Resonanzfrequenz stark von den Reibkräften beeinflusst wird, wenn die Kontaktsteifigkeit die Federkonstante des Cantilevers (für Verbiegungen in Normalenrichtung) übersteigt. Um den Einfluss von Reibeffekten bei der Kraftmodulation auf die Steifigkeitsmessung zu reduzieren, empfehlen *Troyon et al.* [3.15] niedrige Modulationsamplituden im Nanometerbereich oder darunter und Arbeitsfrequenzen außerhalb der Cantilever-Resonanz. Auch die statische Auflagekraft sollte möglichst niedrig gewählt werden.

3.2 Kontaktmechanik

3.2.1 Das Johnson-Kendall-Roberts-Modell (JKR-Modell)

Verglichen mit dem Hertzischen Modell (s. [3.17]), das die Verformung zweier aufeinander gepresster kugelförmiger Oberflächen beschreibt, in dem aber attraktive Oberflächenkräfte vollständig vernachlässigt werden, erhält man bei der gleichen äußeren Kraft in einem Modell, das diese Kräfte berücksichtigt, veränderte Werte für die Kontaktfläche, die Eindringtiefe und die gespeicherte elastische Energie. Bei den Berechnungen zum Johnson-Kendall-Roberts-Modell (JKR) [3.17] wird zunächst von einem Kontaktradius a ausgegangen, der sich nach dem Hertzischen Modell durch Anwendung der Last P_H ergibt. Bei konstantem Wert von a wird P_H auf den Wert P verringert. Die Abnahme der äußeren Kraft wird durch die

Oberflächenkräfte, die nur innerhalb des Kontaktbereiches πa^2 wirken sollen, kompensiert. Der Gleichgewichtsradius ergibt sich aus der Balance von Adhäsionsenergie $W = \pi a^2 w$, der potentiellen und der elastischen Energie. Die Flächendichte w der thermodynamischen Adhäsionsenergie ergibt sich nach der Dupré-Gleichung $w = \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ aus den Oberflächenenergien (an der Oberfläche gespeicherte Energien) γ_1 und γ_2 sowie der Grenzflächenenergie γ_{12} . w ist die Energie pro Flächeneinheit, die erforderlich ist, um einen der beiden Kontaktpartner vom Kontakt ausgehend ins Unendliche zu transportieren. Im Grenzfall $w = 0$ geht das JKR-Modell in das Hertz-Modell über.

Sei δ_H die Indentation, die nach dem Hertz-Modell durch Applikation der Last P_H hervorgerufen wird, dann gilt:

$$P_H = \frac{K}{R} a^3 \quad (3.8)$$

und

$$\delta_H = \frac{a^2}{R} \quad (3.9)$$

wobei K als reduzierter Modul des Kontaktes gegeben ist durch

$$K = \frac{4}{3} \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

Infolge der Oberflächenkräfte erhält man im JKR-Modell:

$$\delta_H - \delta = \frac{2}{3aK} (P_H - P) \quad (3.11)$$

so dass sich nach Einsetzen von (3.8) und (3.9) ergibt:

$$\delta = \frac{a^2}{3R} + \frac{2P}{3aK} \quad (3.12)$$

Nach Gl. (3.12) ist die aufzuwendende Auflagekraft P , die erforderlich ist, um einen bestimmten Wert des Kontaktradius a einzustellen, geringer als die entsprechende nach dem Hertz-Modell gegebene Kraft P_H . Damit ist auch δ kleiner als δ_H . Diese durch die Oberflächenkräfte kompensierte Entlastung kann als Entlastung eines flachen Stempels des Radius a beschrieben werden, der unter der Last P um die Strecke $2P/3aK$ indentiert. In *Abb. 3.4* sind die jeweiligen Verläufe der mechanischen Spannungen $\sigma_H(r)$ (Hertz-Modell) und $\sigma_{JKR}(r)$ (JKR-Modell) dargestellt. Nach dem JKR-Modell tritt bei $r = a$ eine Divergenz der an dieser Stelle negativen Spannungen auf, was zu einem senkrechten Hals am Rand der Kontaktzone führt.

Der Kontakt zwischen einer Kugel und einer Ebene ist auch interpretierbar als äußerer Bruch im Modus I (die Rissflächen bewegen sich senkrecht zur Bruchebene [3.18]), der mit abnehmender Kontaktfläche fortschreitet. Im JKR-Modell sind Zugkräfte nur innerhalb des Kontaktes zugelassen. Zwischen den Rissebenen wirkende Adhäsionskräfte werden also vernachlässigt, so dass die Spannungen am Rande des Kontaktes unendlich groß werden. Das

Spannungsprofil in der Umgebung der Risssspitze hat nach der linear-elastischen Bruchmechanik (LEFM) ein parabolisches Profil, das in der Risssspitze divergiert. Die Freisetzungsrates G für die pro Rissflächenzuwachs dA freigesetzte Verformungsenergie eines bereits bestehenden Risses kann aus der Irwin-Relation [3.18]

$$G = \frac{4}{3K} N_I^2 \tag{3.13}$$

abgeleitet werden, wobei N_I den Spannungsintensitätsfaktor am Rand der Kontaktfläche kennzeichnet. Im Fall eines nicht-deformierbaren Indenters erhält man für G nur den halben Wert des rechten Teiles der Gl. (3.13), da nur von der Halbebene Energie freigesetzt wird. Für einen flachen stempelförmigen Indenter ergibt sich N_I zu

$$N_I = \frac{F}{\sqrt{4\pi a^3}} \tag{3.14}$$

wobei die Auflagekraft F im Fall des JKR-Kontaktproblems durch die Entlastung $P_H - P$ gegeben ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht muss die für den Trennprozess und die inelastischen Deformationen in der plastischen Zone aufgewendete Energie mit der spezifischen Oberflächenenergie der Bruchflächen übereinstimmen (Griffith-Bedingung $G = w$ [3.18]), aus der die beiden wichtigen JKR-Resultate

$$a^3 = \frac{R}{K} \left\{ P + 3\pi w R + \sqrt{6\pi w R P + (3\pi w R)^2} \right\} \tag{3.15}$$

und

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \left(\frac{8\pi w a}{3K} \right)^{1/2} \tag{3.16}$$

folgen.

In Abb. 3.5 ist der nach Gl. (3.15) berechnete Verlauf von a in Abhängigkeit von den Größen w und E_1 für zwei verschiedene Auflagekräfte P dargestellt. K ist durch Gl. (3.10) gegeben.

Die Stabilität dieses Gleichgewichtes ist an die Bedingung $(\delta G/\delta a) > 0$ gebunden. Durch langsame Erniedrigung der Auflagekraft P (kompliante Testanordnung) oder der Verformung δ (steife Testanordnung) können die Kurven $a(P)$ und $\delta(a)$ bis zum Abreißen des Kontaktes im Instabilitätspunkt $(\delta G/\delta a) = 0$ gemessen werden.

Bei verschwindender Last P ist der Kontaktradius durch $a_0^3 = 6\pi w R^2/K$ gegeben; für die Pull-off-Kraft erhält man $P_{pull-off} = 3\pi w R/2$ (zur Unterscheidung von der dynamischen Kraftkomponente im Pull-off ist $P_{pull-off}$ in Kap. 5.3.2 als $P_{pull-off}^{stat}$ bezeichnet). Dies ergibt zusammen mit Gl. (3.15) folgende instruktive Form für a^3 :

$$a^3 = \frac{a_0^3}{2} \left[1 + \frac{P}{2P_{pull-off}} + \sqrt{1 + \frac{P}{P_{pull-off}}} \right] \tag{3.17}$$

Die Anwendbarkeit der JKR-Formeln auf die Messdaten $a(P)$ und $\delta(a)$ ist an zwei wesentliche Bedingungen für die Versuchsführung geknüpft, die sich einerseits auf die Ausdehnung des Deformationsfeldes und andererseits auf die Einhaltung der Gleichgewichtszustände beziehen.

Die durch die Belastung hervorgerufenen Deformationen der Kontaktpartner sollten nicht in deren geometrische Begrenzungen hineingreifen (small deformation approximation). Dies wird etwa deutlich bei der Indentation dünner Schichten, die auf einem harten Substrat aufgebracht sind. Übersteigt die Indentationstiefe etwa 1/10 der Schichtdicke [3.19], so beobachtet man bei Auswertung der Messdaten nach JKR eine Zunahme der Steifigkeit, die auf eine Ausdehnung des Deformationsbereiches auf die Grenzzone zum Substrat zurückgeführt werden kann (Abb. 3.6 a).

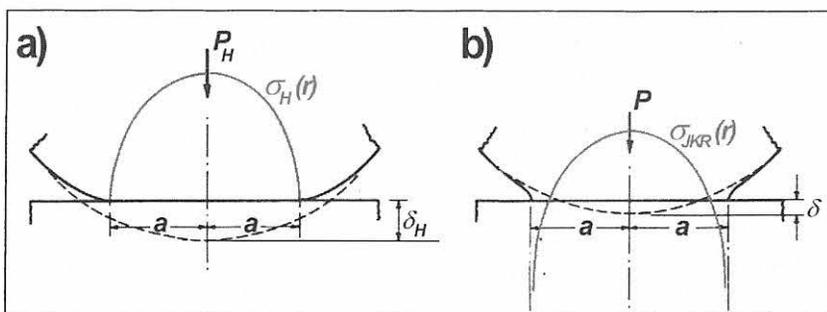


Abb. 3.4 Spannungsprofile $\sigma_H(r)$ bzw. $\sigma_{JKR}(r)$ im Fall des Hertz-Modelles (a) und im Fall des JKR-Modelles (b).

Infolge der Oberflächenkräfte stellt sich der Kontaktradius a nach dem JKR-Modell bereits bei einer Auflagekraft P ein, die kleiner ist als die Auflagekraft P_H . Die Spannungsverteilungen sind durch $\sigma_H(r) = (3Ka/2\pi R) \cdot \sqrt{1-(r/a)^2}$ bzw. durch $\sigma_{JKR}(r) = \sigma_H(r) - (3K/4\pi a) \cdot (\delta_H - \delta) / \sqrt{1-(r/a)^2}$ gegeben [3.29].

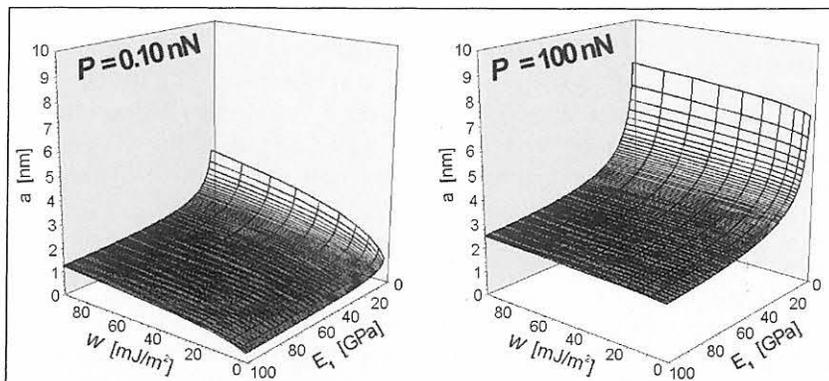


Abb. 3.5 Nach Gl. (3.15) berechneter Kontaktradius a in Abhängigkeit vom Modul E_1 und von der Adhäsionsenergie w für zwei verschiedene Werte der Auflagekraft P (wobei $R = 10$ nm, $E_2 = 200$ GPa und $\nu_1 = \nu_2 = 0.3$ gewählt wurden).

Ferner geht die JKR-Theorie von einer quasi-statischen Versuchsführung aus. Nach jedem Be- oder Entlastungsschritt soll also der Gleichgewichtszustand erreicht werden. Abweichungen vom ideal-elastischen Verhalten des Systems muss mit ausreichend langen Wartezeiten nach Kraft- bzw. Wegänderungen Rechnung getragen werden. Insbesondere ist eine Versuchsführung mit konstanter Änderungsrate nur bei ideal-elastischen Systemen zulässig. Ursachen für Langzeitabweichungen vom Gleichgewicht können Volumenrelaxation bzw. -kriechen des Kontaktbereiches oder der Apparatur sein. Ferner kann beim Entlasten die Rissfortschrittsgeschwindigkeit durch Hystereseerscheinungen wie viskoelastische Verluste oder spezifische Wechselwirkungen, die während des Kontaktes die zum Ablösen notwendige Energie über die thermodynamische Adhäsionsenergie hinaus vergrößert haben, begrenzt werden.

Be- und Entlastungsmessungen von *Deruelle et al.* [3.20] an einer Linse aus Polydimethylsiloxan (PDMS; Radius 1,17 mm, E -Modul etwa 1,2 MPa), die gegen eine Stahlplatte gepresst wurde, zeigen, dass die Energiefreisetzung G , die sich aus den Gleichungen (3.8), (3.13) und (3.14) bestimmt, sowohl von der Entlastungsrate dP/dt als auch vom absoluten Wert des Kontaktradius a abhängt. Wie *Deruelle et al.* mit Hilfe numerischer Berechnungen jedoch nachweisen können, rührt die letztere Abhängigkeit aber nicht von einer über die Kontaktfläche inhomogenen Wechselwirkung her. Eine Variation von G mit der Rissfortschrittsgeschwindigkeit $V = da/dt$ impliziert auch eine Abhängigkeit $G(a)$. Da da/dP nach Gl. (3.15) von P abhängt (insbesondere für kleine Werte von P), können wegen $da/dP = (da/dt) (dt/dP)$ nicht gleichzeitig die Entlastungsrate dP/dt und die Rissfortschrittsgeschwindigkeit $V = da/dt$ konstant gehalten werden. Hängt also G von a ab, so kann bei einer üblichen Versuchsführung mit konstan-

ter Entlastungsrate dP/dt nicht davon ausgegangen werden, dass G während der Separation der beiden Kontaktpartner konstant ist.

Die Datenanalyse in [3.20] liefert trotz der im Experiment realisierten geringen Entlastungsrate von $5 \cdot 10^{-7}$ N/s eine signifikante Abhängigkeit $G(a)$. Eine quasi-statische Versuchsführung verlangt also eine schrittweise Entlastung, bei der das System nach den einzelnen Entlastungsschritten relaxieren kann. Diese Versuchsführung erlaubt die Aufzeichnung von $a(t)$ und $P(t)$ nach jedem Entlastungsschritt. In der Auftragung von G in Abhängigkeit von da/dt erhalten *Deruelle et al.* dann im Rahmen der Messgenauigkeit identische Kurven. Eine Abhängigkeit $G(a)$, die etwa durch verstärkte Wechselwirkungen im Zentrum der Kontaktfläche verursacht sein könnte, ist folglich bei diesen Messungen nicht nachweisbar.

Die Dauer des Kontaktes zwischen der PDMS-Linse und einem auf Silizium adsorbierten PDMS-Film zeigt hingegen Einfluss auf die Kurven $G(V)$. Die Änderung von G mit der Kontaktdauer ist in *Abb. 3.6 b)* für $V = da/dt = 0,1 \mu\text{m/s}$ dargestellt. Mit zunehmender Kontaktdauer, die in diesem Versuch maximal 70 Minuten betrug, steigt die Energie G an, die notwendig ist, um den Riss voranzutreiben. Der Sättigungswert ist in etwa 30 Minuten erreicht. Dieser Effekt könnte etwa durch eine mit der Zeit zunehmende Verzahnung der PDMS-Ketten (Interdigitation) im Kontaktbereich hervorgerufen werden.

3.2.2 Andere Kontaktmodelle und ihre Gültigkeitsbereiche

Im Gegensatz zur JKR-Theorie werden die Adhäsionskräfte in der Näherung von *Derjaguin, Müller* und *Toporow* (DMT) nur innerhalb einer ringförmigen Zone berücksichtigt, die außerhalb der Kontaktfläche liegt. Deformationen infolge der attraktiven Kräfte werden nicht zugelassen, so dass sich ein Hertzches Verformungsprofil ergibt. Der E -Modul der Probe darf also nicht zu klein sein. Aus thermodynamischen Überlegungen folgt, dass die Pull-off-Kraft $2\pi wR$ beträgt und sich damit von der Pull-off-Kraft des JKR-Modelles um den Faktor $4/3$ unterscheidet. Nach der DMT-Theorie existiert keine Spannungssingularität am Rande der Kontaktfläche, und die Risspitze schließt sich glatt. Im Inneren der Kontaktfläche herrschen nur kompressive Spannungen, und außerhalb des Kontaktes wirken nur attraktive Kräfte.

Müller et al. [3.21] konnten mit numerischen selbst-konsistenten Berechnungen unter Verwendung von Lennard-Jones Potentialen zeigen, dass es zwischen beiden Modellen einen kontinuierlichen Übergang gibt, der anhand eines einzigen Parameters beschrieben werden kann. Danach wird der Kontakt im Grenzfall harter Materialien mit geringer Oberflächenenergie durch das DMT-Modell und im entgegengesetzten Limit weicher Materialien mit hoher Oberflächenenergie durch die JKR-Theorie beschrieben.

Indem vereinfachend die aus den Oberflächenkräften resultierenden lokalen Spannungen ab dem Rand des Kon-

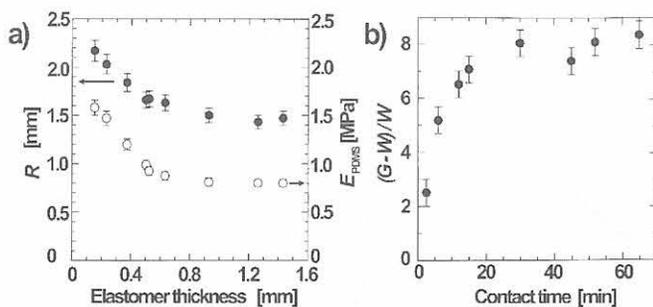


Abb. 3.6

a) Eine steife Kugel ($R = 1,5$ mm) wurde gegen PDMS-Schichten verschiedener Dicken gepresst. Die Abbildung zeigt die Größen R und E_{PDMS} in Abhängigkeit der Elastomer-Dicke, wie sie sich aus der Anpassung der JKR-Gleichungen (3.16) und (3.17) an die Messdaten ergeben. Unterhalb von etwa 0,8 mm Schichtdicke weichen beide Fitparameter von ihrem tatsächlichen Wert ab [3.20].

b) Eine Linse aus PDMS ($R = 1,1$ mm und $E_{PDMS} = 1,81$ MPa) wurde gegen die Oberfläche eines Si-Wafers gepresst. Die relative Abweichung der Verformungsenergie G von der thermodynamischen Adhäsionsenergie W zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Dauer des Kontaktes. Die Datenpunkte gehören zur Rissfortschrittsgeschwindigkeit $V = da/dt = 0,1 \mu\text{m/s}$ [3.20].

taktes über eine bestimmte Länge $c-a$ und mit konstanter Größe σ_0 wirkend angenommen werden (Abb. 3.7), können nach Maugis [3.22] analytische Funktionen für den Kontaktradius a , die Spannungsverteilung und das Deformationsprofil in Abhängigkeit von einem allgemeinen Materialparameter λ angegeben werden. λ ist nach diesem Maugis-Dugdale-Modell (M-D) gegeben durch:

$$\lambda = 2\sigma_0 \left(\frac{R}{\pi w K^2} \right)^{1/3} \quad (3.18)$$

Es kann gezeigt werden, dass λ das Verhältnis der elastischen Oberflächen-Deformation im Pull-off-Fall (also ausschließlich durch Adhäsionskräfte hervorgerufen) zur Reichweite der Oberflächenkräfte darstellt.

Der aus den attraktiven Kräften resultierende Spannungsintensitätsfaktor wirkt dem Spannungsintensitätsfaktor entgegen, der sich aus den externen Kräften ergibt. Im Gleichgewicht verschwindet die Spannungssingularität am Rande des Kontaktes. Zusammen mit der Griffith-Bedingung $G = w$ lassen sich dann die Gleichgewichtskurven $a(P)$, $a(\delta)$ und $P(\delta)$ berechnen. Im Grenzfall $\lambda \rightarrow 0$ erhält man die für das DMT-Modell typischen Profile, im Grenzfall $\lambda \rightarrow \infty$ die JKR-Profile.

Johnson und Greenwood [3.23] haben die Gültigkeitsbereiche der Kontaktmechanik-Modelle in Abhängigkeit von den Parametern λ und \bar{P} kartiert (Abb. 3.8). \bar{P} gibt das Verhältnis der Kontaktkraft P zur Adhäsionskraft P_a wieder.

Wie man an Abb. 3.8 erkennt, werden bei hohen externen Kräften die attraktiven Wechselwirkungen vernachlässigbar und unabhängig vom Wert des Parameters λ erhält man ein Verhalten nach Hertz. Die Grenzlinie des Hertz-Regimes wurde für das Verhältnis $|P_a/P| = 0.05$ gezeichnet. Im Grenzfall großer elastischer Deformation δ_a der Oberflächen infolge der attraktiven Kräfte verglichen mit deren Reichweite h_0 (hier $|\delta_a/h_0| > 20$) liegt JKR-artiges Verhalten vor. Umgekehrt im DMT-Regime: Hier sind die elastischen Deformationen δ_a klein (im Beispiel ist $|\delta_a/h_0| < 0.05$). Der Übergangsbereich zwischen JKR und DMT wird beschrieben durch die M-D-Theorie. Schließlich wird bei steifen Materialien und niedrigen externen Kräften auch die Deformation δ_H gegenüber der Reichweite h_0 der Oberflächenkräfte vernachlässigbar (Bradley-Regime; hier $|\delta_H/h_0| < 0.05$).

Sämtliche diskutierten Modelle beziehen sich auf rein elastische Materialien. Inelastische Deformationen führen zu Hystereseerscheinungen, da die für die Separation der beiden Körper erforderliche Energie größer ist als die beim Zusammenkommen gespeicherte Energie.

Für Elastomere mit niedrigem Modul ist $\lambda > 100$, so dass bei Adhäsionsexperimenten an Elastomeren die JKR-Theorie, die für diese Experimente entwickelt wurde, sicher angewandt werden kann. Auch Messungen mit dem Surface Force Apparatus (SFA), bei dem zwei mit Glimmer beklebte und zueinander orthogonale Glaszylinder in Kontakt gebracht werden, liegen wegen des geringen E-

Moduls des Klebstoffes im JKR-Regime ($\lambda \approx 50$), eine nicht zu geringe Adhäsion zwischen den untersuchten Oberflächen vorausgesetzt [3.23].

Für die typischen Werte einer SFM-Messung an einem Polymer ($R \approx 30$ nm, $w \approx 30$ mJ/m², $K \approx 1$ GPa und $\sigma_0 \approx \sqrt[3]{\pi}$ GPa) hat der Parameter λ nach Gl. (3.18) den Wert 20, so dass die Kontaktmechanik zwischen Spitze und Probe nach dem JKR-Modell beschrieben werden kann. Für $K = 10$ GPa ist λ jedoch schon um den Faktor 0,22 kleiner. In diesem Fall wäre das allgemeinere M-D-Modell anzuwenden. Der Kontakt zwischen SFM-Spitze und Probe kann also nicht allgemein durch die JKR-Theorie beschrieben werden. Da (nach Kenntnis des Autors) detaillierte experimentelle Untersuchungen zur Gültigkeit der einzelnen Kontaktmodelle in der SFM in der Literatur nicht beschrieben wurden, können die in Abb. 3.8 dargestellten Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Kontaktmodelle im Fall der Rasterkraftmikroskopie nicht als verifiziert betrachtet werden. Die Lage der Begrenzungslinien ist somit nicht

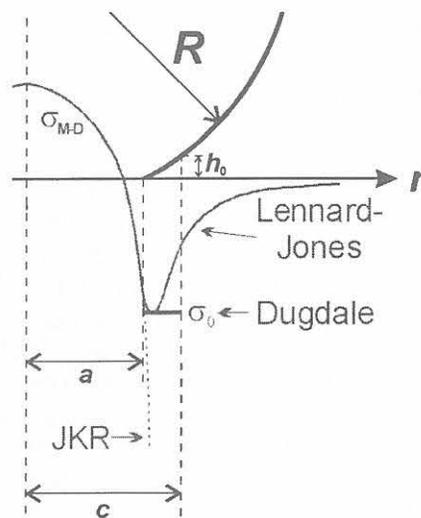


Abb. 3.7 Verlauf der lokalen mechanischen Spannungen $\sigma_{M-D}(r)$ in Abhängigkeit vom Abstand von der Symmetrieachse. Die externen Kräfte wirken über einen Kreis vom Radius a , die Spannungen aus der attraktiven Wechselwirkung über einen Kreis vom Radius c . Im Maugis-Dugdale-Modell (M-D) [3.22] ist die Adhäsionskraft über den Kreisring $c-a$ als konstant angenommen (Amplitude σ_0). Die attraktive Kraft fällt beim vertikalen Abstand h_0 auf Null ab. Ein typischer Wert für h_0 ist 2 Å. Darstellung nach [3.23].

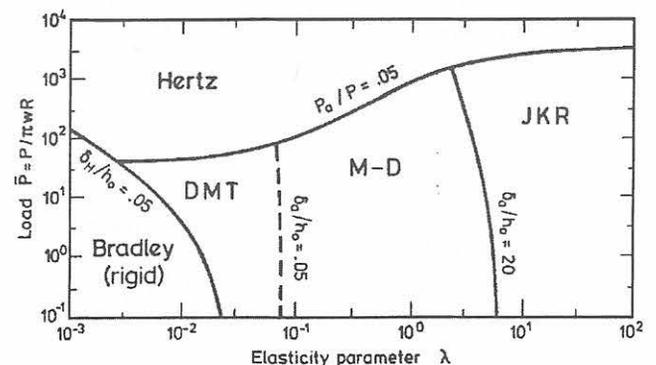


Abb. 3.8 Gültigkeitsbereiche der verschiedenen Kontaktmodelle in Abhängigkeit von den Parametern λ und \bar{P} nach [3.23].

als strenges Kriterium für die Anwendbarkeit einzelner Modelle zu verstehen. *Johnson* und *Greenwood* [3.23] mutmaßen, dass sich der Gültigkeitsbereich des JKR-Modelles über die in *Abb.* 3.8 dargestellten Begrenzungslinien hinaus erstreckt.

Die diskrete Natur der Kontaktpotentiale bleibt bei den kontinuumsmechanischen Modellen unberücksichtigt. Auf der atomaren Skala auftretende Effekte wie spontane atomare Umordnungsprozesse und lokale plastische Deformationen im Bereich des Spitze-Probe-Kontaktes [3.24] können mit derartigen makroskopischen Modellen nicht erfasst werden.

3.2.3 Kontaktmechanik im Fall viskoelastischer Materialien

Um die Zeitabhängigkeit des E -Moduls viskoelastischer Materialien zu berücksichtigen, wird die Beziehung zwischen Spannung und Deformation üblicherweise mit Hilfe der Kriechfunktion $J(t)$ beschrieben, welche die Dehnung zur Zeit t nach einer sprunghaften Spannungsänderung angibt. Alternativ kann zur Beschreibung die Spannungsrelaxationsfunktion $E(t)$ verwendet werden, die den Spannungsabfall nach einer stufenförmigen Dehnung wiedergibt. Im Grenzfall $t \rightarrow 0$ nimmt $E(t)$ den Wert des instantanen Moduls E_0 an; im entgegengesetzten Grenzfall $t \rightarrow \infty$ ist $E(t)$ gegeben durch den relaxierten Modul E_∞ . Für Elastomere können E_0 und E_∞ um den Faktor 10^4 differieren, was allerdings um den Faktor $\approx 10^{10}$ variierende Zeitskalen voraussetzt. Die Gültigkeit des viskoelastischen Korrespondenz-Prinzips vorausgesetzt, können die Spannungen und Dehnungen des viskoelastischen Materials bestimmt werden, indem man in den entsprechenden elastischen Gesetzen den E -Modul durch die Kriechfunktion bzw. die Spannungsrelaxationsfunktion ersetzt. Entsprechende Rechnungen [3.25] zeigen, dass sich für die beiden Fälle zu- bzw. abnehmender Auflagekraft (also wachsender bzw. sinkender Kontaktfläche) qualitativ und quantitativ unterschiedliche Resultate ergeben.

Betrachtet man zunächst mit verschwindender Geschwindigkeit durchgeführte Be- und Entlastungen, so kann man die Deformationen außerhalb der Risssspitze zwar über den relaxierten Modul E_∞ berechnen, der kritische Spannungsintensitätsfaktor N_{Icr} hingegen wird – die Gültigkeit der Griffith-Rissbedingung vorausgesetzt – durch den instantanen Modul E_0 bestimmt. Die divergierenden Spannungen des Risses im Bereich der Risssspitze führen zu unendlichen Deformationsraten, die durch den Modulwert E_0 beschrieben werden müssen. Es lässt sich für diesen Fall zeigen [3.26], dass bei der Entlastung die Adhäsionsenergie um einen Faktor κ verstärkt wird, der das Verhältnis E_0/E_∞ angibt, also unabhängig von der Entlastungsrate ist. Experimentelle Ergebnisse [3.27] zeigen hingegen, dass die Adhäsionsenergie proportional zu $V^{0.6}$ ist, wenn V die Rissfortschrittsgeschwindigkeit bezeichnet.

Diese Diskrepanz konnte beseitigt werden, indem *Schäperly* [3.28] statt der Griffith-Rissbedingung die Barenblatt-Formulierung der Rissmechanik annahm. Diese geht von einem Gleichgewicht der beiden Spannungsintensitäts-

faktoren N_I (aus der externen Kraft resultierend) und N_{Is} (aus den außerhalb der Kontaktfläche wirkenden Oberflächenkräften resultierend) aus, was zu einer kontinuierlichen Spannungsverteilung über die Risssspitze hinweg führt. Damit ändert sich das Profil der Risssspitze von $x_F^{1/2}$ im Griffith-Fall zu $x_F^{3/2}$ im Barenblatt-Fall, wenn x_F den Abstand von der Risssspitze angibt.

Eine steigende Rissgeschwindigkeit hat in diesem Modell zur Folge, dass die effektive Risslänge l , also die Distanz, über die die Oberflächenkräfte auf einen bestimmten Wert abfallen, anwächst. Somit sind die Oberflächenkräfte über eine größere Fläche wirksam; die Adhäsionskraft steigt. Indem *Greenwood* und *Johnson* [3.29] die Kriechfunktion $J(t)$ durch ein Voigt-Kelvin-Element beschreiben, das mit einer Feder in Serie geschaltet ist, erhalten sie für einen weiten Bereich der Rissfortschrittsgeschwindigkeit V eine Abhängigkeit $\propto V^{0.5}$, die mit dem experimentellen Ergebnis von [3.27] vereinbar ist.

Lässt man nun die oben gemachte Annahme unendlich langsamer Be- und Entlastungen fallen, geht man also von transienten Bedingungen aus, so führt die Zeitabhängigkeit des viskoelastischen Moduls auch zu einem zeitabhängigen Spannungsintensitätsfaktor.

Darüber hinaus hat man das unterschiedliche Verhalten bei Annäherung und Separation der beiden Kontaktpartner zu beachten. Die Tatsache, dass die bei der Separation zu leistende Trennarbeit einerseits größer ist als die beim Zusammenbringen freigesetzte Energie und andererseits deutlich von der Deformationsrate abhängig ist, kann auf das Vorhandensein zweier Längenskalen der Deformationen zurückgeführt werden: den Kontaktradius a und die oben definierte Risslänge l , über die Oberflächenkräfte berücksichtigt werden müssen.

Bewegt sich die Grenzlinie des Kontaktes mit der Geschwindigkeit V , so resultieren aus den beiden Längenskalen auch zwei Zeitskalen der Größenordnungen a/V und l/V . Im allgemeinen ist, $l \ll a$ so, dass im Bereich der Risssspitze wesentlich höhere Deformationsraten der Ordnung V/l auftreten. Folglich müssen selbst im Fall einer nicht zu großen Geschwindigkeit V – für die innerhalb der Kontaktfläche der relaxierte Modul E_∞ verwendet werden kann – für die Zone der Risssspitze viskoelastische Effekte explizit berücksichtigt werden. In diesem Fall ergibt sich näherungsweise für den entsprechenden Spannungsintensitätsfaktor N_{Is}^{ve} :

$$N_{Is}^{ve} \approx \frac{N_{Is}}{\sqrt{K_\infty^* J(t^*)}} = \sqrt{\frac{w}{\pi J(t^*)}}, \quad (3.19)$$

wobei K_∞^* den reduzierten und vollständig relaxierten Modul angibt und t^* die repräsentative Zeit l/V . Damit hängt auch l von $J(t^*)$ ab und wächst, wie bereits erwähnt, mit zunehmender Separationsgeschwindigkeit V . Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Adhäsion wird somit durch die Form der Kriechfunktion $J(t^*)$ bestimmt. Im Grenzfall hoher Geschwindigkeit V (also $t^* \rightarrow 0$) ist $J(t^*) = 1/E_0^*$. In diesem Fall liegt glasartiges Verhalten vor.

3.3 Einige Betrachtungen zur Displacement Modulation (DM)

Der Betrieb des Rasterkraftmikroskops im Kontaktmodus erlaubt es, gleichzeitig zur Topographie lokale mechanische Eigenschaften der zu untersuchenden Oberfläche zu erfassen. Indem man die Auflagekraft der Spitze auf der Probenoberfläche periodisch moduliert, erhält man eine von der lokalen Probensteifigkeit abhängige dynamische Verbiegung des Cantilevers, die sich der statischen Verbiegung überlagert. Anschließende Tiefpassfilterung und Verstärkung des Messsignales mit einem Lock-In-Verstärker gestatten die Detektion von Amplitude und Phasenverschiebung bzw. von Real- und Imaginärteil der dynamischen Signalkomponente.

3.3.1 Indentation und Cantilever-Verbiegung

Bei einem unendlich steifen Spitze-Probe-Kontakt würde eine Verkleinerung des gegenseitigen Abstandes von Probenoberfläche und Cantileverbefestigung um einen vorgegebenen Wert Δz vollständig durch die Verbiegung des Cantilevers ausgeglichen, so dass die Auflagekraft um den Betrag $k_c \Delta z$ zunehmen würde. Im umgekehrten Grenzfall einer im Vergleich zum Spitze-Probe-Kontakt (der Steifigkeit k_{ts}) extrem harten Feder würde nur eine Deformation δ im Kontaktbereich auftreten. Im allgemeinen Fall des Kräftegleichgewichtes zerlegt sich der Hub Δz in einen Anteil b der Cantilever-Verbiegung und einen Anteil δ der Deformation des Spitze-Probe-Kontaktes (Abb. 3.9). Das Verhältnis δ/b ist durch das Verhältnis der Federkonstanten gegeben:

$$\frac{\delta}{b} = \frac{k_c}{k_{ts}} \quad (3.20)$$

Die Strecke b entspricht einer Krümmung des Biegebalkens, die eine Verschiebung des Laserstrahles auf der segmentierten Photodiode hervorruft.

Die Deformation δ des Kontaktes lässt sich wiederum in eine Indentation σ der Probenoberfläche am Ort des Kontaktes und eine Abplattung τ der Spitze zerlegen (s. Abb. 3.3). Da die Spitze in der Regel aus harten Materialien wie Si oder Si_3N_4 besteht, kann der Beitrag τ bei Messungen an Polymeroberflächen und nicht zu kleinem Krümmungsradius R der Spitze vernachlässigt werden. Dabei ist τ als die Abplattung der Kugel zu verstehen,

durch die der Apex der Spitze näherungsweise beschrieben werden kann. Der Krümmungsradius dieser Kugel liegt üblicherweise zwischen 10 und 100 nm. Substrukturen wie Asperiten, die nur wenige Atome umfassen, werden beim Kontakt mit der Probenoberfläche vermutlich stark deformiert.

Die von der lokalen Probensteifigkeit abhängige Indentation σ führt im Modus konstanter statischer Auflagekraft (in dem also θ^{stat} bzw. b^{stat} auf einen vorgegebenen Wert geregelt wird) zu einem geringfügigen Fehler in der gemessenen Topographie. An weichen Stellen erfordert die höhere statische Indentation σ^{stat} einen stärkeren Hub Δz_{piezo} des Topographie-Piezostellelementes, um die vorgegebene statische Auflagekraft $k_c b^{stat}$ konstant zu halten. So wird im Fall einer Topographiestufe zwischen einer weichen Phase P2, die um Δz_{topo} gegenüber einer steifen Phase P1 tiefer liegt, eine um die Differenz $\sigma_2^{stat} - \sigma_1^{stat}$ zu hohe Topographiestufe vorgetäuscht (Abb. 3.10).

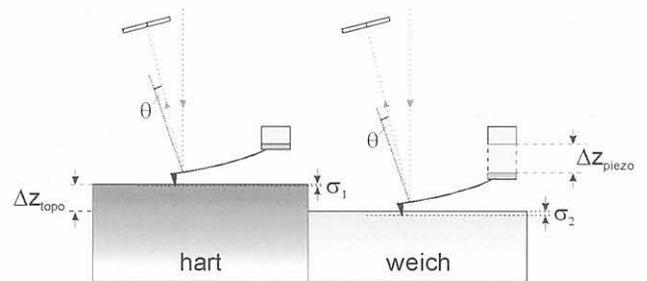


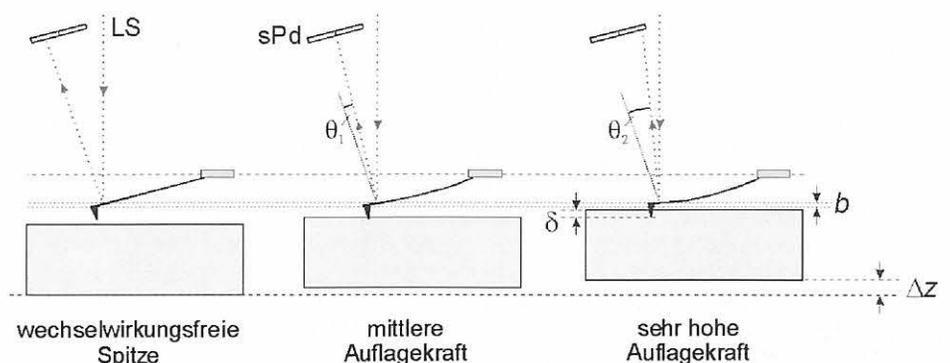
Abb. 3.10 Lokale Steifigkeitsunterschiede der Probenoberfläche führen zu lokal unterschiedlichen Indentationen und somit zu einer Abweichung der gemessenen Stufe Δz_{piezo} von der Höhe der wahren Stufe Δz_{topo} .

Allgemein unterscheidet sich die wahre Topographiestufe Δz_{topo} von der detektierten Topographiestufe Δz_{piezo} um die Differenz $\Delta \delta^{stat}$ der Kontaktdeformationen:

$$\Delta z_{topo} = \Delta z_{piezo} + \Delta \delta^{stat} \quad (3.21)$$

Da *a priori* weder die lokalen Höhenunterschiede noch die Steifigkeitsvariationen der Probenoberfläche bekannt sind, können ohne Variation der Auflagekraft Höhen- und Steifigkeitsprofil in einem Scan nicht als zwei getrennte Größen erfasst werden. Mehrfache Scans mit sukzessive erhöhter statischer Auflagekraft erlauben es zwar prinzipiell aus den relativen Änderungen des Höhenprofils Aussagen über lokale Steifigkeitsunterschiede zu erhalten [3.30]. Der hohe

Abb. 3.9 Veranschaulichung der Zerlegung des Hubes Δz in den Beitrag δ der Kontaktdeformation und den Beitrag b , der aus der Verbiegung des Cantilevers resultiert. Der Anteil b wird als Verschiebung des Laserstrahles LS auf der segmentierten Photodiode sPd detektiert.



zeitliche Aufwand, die Möglichkeit einer die Interpretation verfälschenden Oberflächendegradation durch Abrasionseffekte sowie die geringe Signifikanz der Unterschiede stehen einem derartigen statischen Verfahren jedoch entgegen.

Deshalb empfiehlt sich ein dynamisches Verfahren, das es erlaubt, in einem Scan gleichzeitig zur Topographiemessung auch ein mit der lokalen Steifigkeit korreliertes Signal zu erhalten und dieses frequenzselektiv zu verstärken.

3.3.2 Abhängigkeit der dynamischen Kraftamplitude vom Radius des Spitze-Probe-Kontaktes

Im Betriebsmodus DM bewirkt die periodische wegvermittelte Modulation der Auflagekraft jeweils eine dynamische Komponente b^{dyn} der Cantilever-Verbiegung und δ^{dyn} der Kontaktdeformation. Die vorgegebene Modulationsamplitude z^{dyn} kann in diese beiden Größen zerlegt werden:

$$z^{dyn} = b^{dyn} + \delta^{dyn} \quad (3.22)$$

Im quasi-statischen Gleichgewicht ergibt sich das Verhältnis von b^{dyn} und δ^{dyn} aus Gl. (3.20). Im Gegensatz zur statischen Größe b^{stat} wird b^{dyn} nicht durch einen Regelkreis konstant gehalten. b^{dyn} ist nach Gl. (3.20) ein Maß für die lokale Probensteifigkeit: An harten Stellen ist k_{ts} groß und folglich das Verhältnis δ^{dyn}/b^{dyn} klein. Wegen Gl. (3.22) ist b^{dyn} an harten Stellen groß. b^{dyn} ist der statischen Komponente b^{stat} überlagert:

$$b(t) = b^{stat} + b^{dyn} \cos(\omega t + \varphi) \quad (3.23)$$

Der korrespondierende dynamische Signalanteil an der segmentierten Photodiode kann nach Vorverstärkung mittels eines zweikanaligen Lock-In-Verstärkers weiterverarbeitet werden, der zu den Größen b^{dyn} und φ proportionale Gleichspannungen liefert.

Die Phasenverschiebung φ zwischen Anregung

$$z(t) = z^{dyn} \cos(\omega t) \quad (3.24)$$

und Antwort $b(t)$ sind ein Maß für die Abweichung vom ideal-elastischen Verhalten des Spitze-Probe-Kontaktes.

Die gesamte Deformation $\delta(t)$ des Kontaktes, die sich aus den beiden Komponenten δ^{stat} und δ^{dyn} additiv zusammensetzt, resultiert aus der Auflagekraft $k_c b(t)$. $\delta(t)$ und der entsprechende Kontaktradius $a(t)$ können näherungsweise nach den Formeln (3.12) und (3.15) des JKR-Modelles berechnet werden. In Abb. 3.11 ist das Messprinzip dargestellt, wie es sich in der $P(z)$ - bzw. $P(\delta)$ -Ebene darstellt. Die Kraft-Distanz-Kurven wurden nach den JKR-Formeln berechnet.

Aus Gl. (3.12) ergibt sich die Rückstellkraft P_{ts} des Kontaktes zu:

$$P_{ts} = \frac{3}{2} \left\{ \delta a K - \frac{1}{3} \frac{K}{R} a^3 \right\} \quad (3.25)$$

Im Kräftegleichgewicht ist $|P_{ts}| = P_c = k_c b$. Bei ausreichend kleiner Modulationsamplitude z^{dyn} gilt:

$$\frac{P^{dyn}}{z^{dyn}} = \frac{dP}{dz} \quad (3.26)$$

Mit $dz = db + d\delta$ (analog zu Gl. (3.22)) folgt aus Gl. (3.25):

$$\left(\frac{dP}{dz} \right)^{-1} = \frac{1}{k_c} + \frac{2}{9} \frac{1}{Ka} \left\{ 2 \frac{\Lambda}{\Gamma} + 3 \right\} = \frac{1}{k_c} + \frac{2}{9} \frac{1}{Ka} \left\{ \frac{6\pi w R}{\sqrt{6\pi w R P + (3\pi w R)^2}} + 3 \right\} \quad (3.27)$$

wobei $\Lambda = 3\pi w R$ und $\Gamma = \sqrt{2\Lambda P + \Lambda^2}$ gesetzt wurden. Zusammen mit Gl. (3.26) kann $P^{dyn} = k_c b^{dyn}$ berechnet werden. Berücksichtigt man, dass

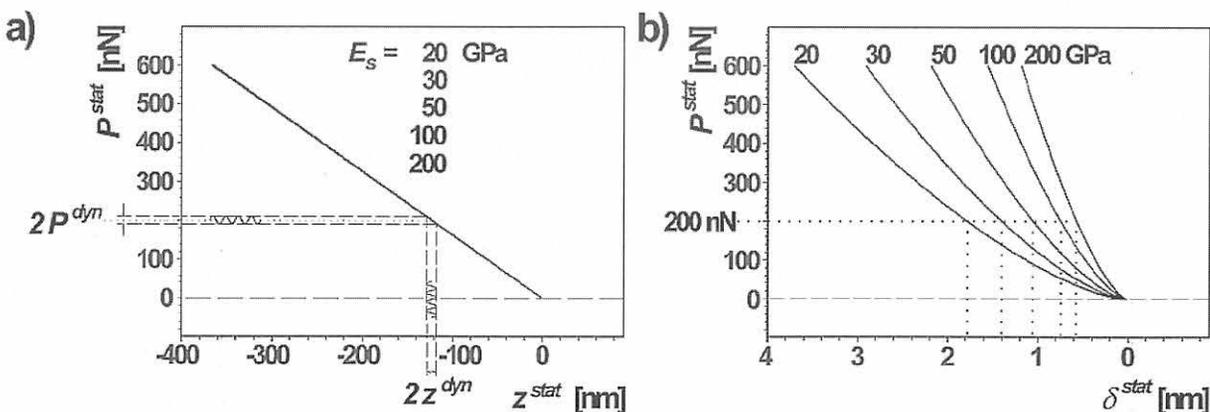


Abb. 3.11

Nach dem JKR-Modell für verschiedene Werte des E-Moduls E_s der Probenoberfläche berechnete Kontakt-Äste der Kraft-Positions-Kurven (a) bzw. der Kraft-Distanz-Kurven (b). In a) ist die Zunahme der statischen Auflagekraft P^{stat} mit der Abnahme des Abstandes z^{stat} der Probenoberfläche zur Halterung des Cantilevers dargestellt. Der Abstand z^{stat} , ab dem P^{stat} positive Werte annimmt, wurde willkürlich auf den Wert 0 gesetzt. Die Steigung der Kurve wird bei der DM über eine Abstandsmodulation der Amplitude z^{dyn} abgefragt. Die Detektionsgröße b^{dyn} bzw. $P^{dyn} = k_c b^{dyn}$ nimmt mit der Steigung der $P^{stat}(z^{stat})$ -Kurve zu. Da der größte Teil des Verfahrensweges z^{stat} in die Verbiegung des Cantilevers geht, wird die Abhängigkeit der Kurvensteigung von E_s erst deutlich, wenn man P^{stat} gegen δ^{stat} aufträgt (siehe b)). Die Deformation des Kontaktes liegt im Bereich weniger nm. Die Kurven wurden berechnet für $R = 10 \text{ nm}$, $\gamma = 30 \text{ mJ/m}^2$, $\nu_s = \nu_t = 0,3$, $E_t = 200 \text{ GPa}$ und $k_c = 17,1 \text{ N/m}$.

$$2 \frac{\Lambda}{\Gamma} + 3 = 6 \frac{K}{R} a^2 \frac{da}{dP} + 1 \tag{3.28}$$

gilt, so erhält man unter Verwendung von $da/dP = a^{dyn}/P^{dyn}$ die Form

$$P^{dyn} = \frac{z^{dyn} - \frac{4}{3} \frac{a^{stat}}{R} a^{dyn}}{\frac{1}{k_c} + \frac{2}{9} \frac{1}{K a^{stat}}} \tag{3.29}$$

die zeigt, dass die Größe $P^{dyn} = k_c b^{dyn}$ sowohl vom statischen Anteil a^{stat} als auch vom dynamischen Anteil a^{dyn} des Kontaktradius $a(t)$ abhängt. Dies sei zunächst anhand der in *Abb. 3.12 a)* dargestellten Schar von Kraft-Distanz-Kurven veranschaulicht. Zu jeder Auflagekraft P^{stat} gehören bei vorgegebenem Modul E_s der Probenoberfläche eine Kontaktdeformation δ^{stat} und ein Kontaktradius a^{stat} . Der Modulation der Auflagekraft um P^{stat} ist eine Modulation des Kontaktradius um a^{stat} zuzuordnen. Die Amplitude a^{dyn} der zu P^{dyn} gehörigen Modulation des Kontaktradius wird in Abhängigkeit der Werte von P^{stat} und E_s bestimmt durch die Steigungen der Kurven $P^{stat}(\delta^{stat})$ und $a^{stat}(\delta^{stat})$.

Bei einem Messverfahren mit einer vom Modul E_s unabhängigen dynamischen Deformation δ^{dyn} würde die Amplitude a^{dyn} mit dem Wert von E_s steigen, da sich der „Arbeitspunkt“ auf der $a^{stat}(\delta^{stat})$ -Kurve in Richtung des steileren Teiles der $a^{stat}(\delta^{stat})$ -Kurve verschiebt. Bei der klassischen DM wird diese Zunahme in a^{dyn} durch die Abnahme von δ^{dyn} mit wachsendem E_s überkompensiert, wie *Abb. 3.12 b)* zeigt: a^{dyn} nimmt mit zunehmendem Wert von E_s ab.

Dass die Änderung des Kontaktradius $a(t)$ mit dem Modul E_s der Probenoberfläche die Steifigkeitsmessung beeinflusst, sieht man auch leicht an Gl. (3.25). Die Federkon-

stante k_{ts} , die sich in linearer Näherung aus P_{ts} durch Differentiation nach δ ergibt, hängt von a ab:

$$k_{ts} = \frac{\partial P_{ts}}{\partial \delta} = \frac{3}{2} a K \tag{3.30}$$

Die gemessene Kontaktsteifigkeit k_{ts} wächst also nicht linear mit K , sondern wird zusätzlich durch den Kontaktradius $a = a(K, w; P)$ beeinflusst. Wegen Gl. (3.15) ist $a \propto K^{-1/3}$, so dass man im Rahmen des JKR-Modelles $k_{ts} \propto K^{2/3}$ erhält. Die Empfindlichkeit $\partial k_{ts} / \partial K$ für Änderungen in K nimmt danach mit wachsenden Werten von K ab. Verglichen mit einem (hypothetischen) linearen Verlauf $k_{ts}(K)$ führt der bei kleinen Werten von K entsprechend große Kontaktradius $a = a(K, w; P)$ zu einer Überhöhung in k_{ts} . *Stroup et al.* [3.31] nutzen diesen Effekt aus, indem sie die statische Auflagekraft P^{stat} über einen Regelkreis, der die übliche P^{stat} -Regelung ersetzt, so anpassen, dass die dynamische Verbiegungsamplitude b^{dyn} konstant gehalten wird. An weichen Stellen muss nach (3.30) die Auflagekraft P^{stat} erhöht werden, um den niedrigen Wert von K durch eine Erhöhung in a^{stat} zu kompensieren. Die durch die b^{dyn} -Regelung gegenüber der P^{stat} -Regelung verstärkten Variationen in a^{stat} lassen in Bereichen geringer Steifigkeit allerdings eine deutliche Abnahme der lateralen Ortsauflösung erwarten.

Da die Steifigkeitsmessung also unmittelbar durch die Größe der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe beeinflusst wird und andererseits bei der herkömmlichen Versuchsführung mit konstanter (weil geregelter) statischer Auflagekraft P^{stat} und konstanter (weil fest vorgegebener) Modulationsamplitude z^{dyn} sowohl die statische als auch die dynamische Komponente des Kontaktradius unkontrolliert sind, scheint es von Interesse zu sein, sinnvolle und realisierbare Alternativen der Versuchsführung aufzufinden.

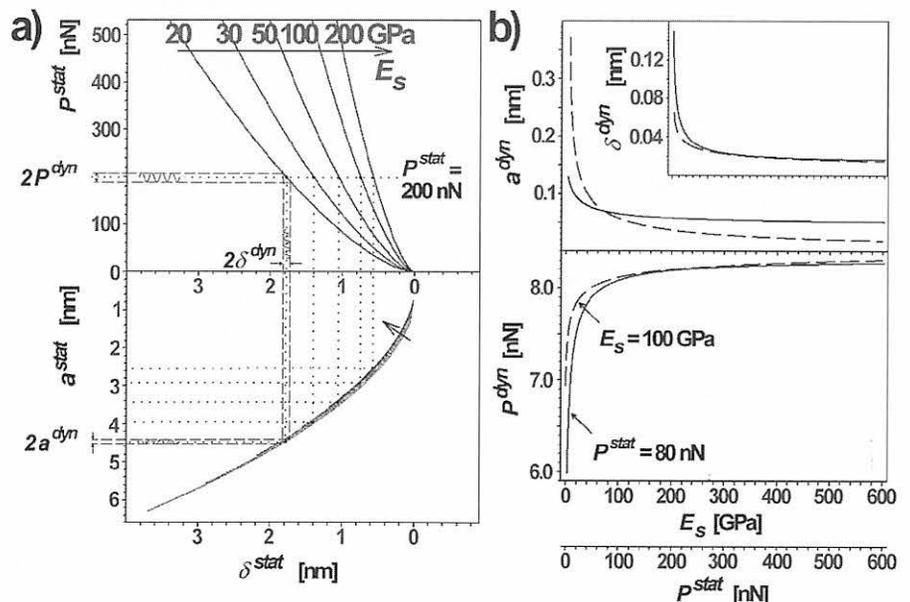


Abb. 3.12

a) Änderung des statischen Kontaktradius a^{stat} mit der Deformation δ^{stat} bzw. der Auflagekraft P^{stat} . Der Kontaktradius a^{stat} zu einem vorgegebenen Wert von P^{stat} nimmt mit steigenden Werten des Moduls E_s ab. Die Modulation der Amplitude δ^{dyn} der Kontaktdeformation führt zu entsprechenden Variationen P^{dyn} der Auflagekraft und a^{dyn} des Kontaktradius. b) Verlauf der Größen a^{dyn} , δ^{dyn} und P^{dyn} in Abhängigkeit des Moduls E_s bzw. der Belastung P^{stat} . a^{dyn} und δ^{dyn} nehmen mit wachsenden Werten von E_s (bei $P^{stat} = 80$ nN) bzw. P^{stat} (bei $E_s = 100$ GPa) ab. P^{dyn} wurde nach Gl. (3.27) berechnet. Die Kurven in a) und b) wurden jeweils mit den gleichen Parameterwerten wie die Kurven der *Abb. 3.11* berechnet.

Neben den im Rahmen der Steifigkeitsmessung mittels DM diskutierten Aspekten spielt der statische Kontaktradius grundsätzlich bei jeder Topographiemessung im Kontaktmodus eine Rolle, da er die laterale Auflösung definiert. Bei einer Probe mit starken Schwankungen in der lokalen Steifigkeit führen die entsprechenden Variationen in der Kontaktdeformation nicht nur zu Fehlern im gemessenen Höhenprofil (wie bereits in Kap. 3.3.1 diskutiert), sondern auch zu einer reduzierten lateralen Auflösung in den weichen Bereichen. Darüber hinaus geht der Kontaktradius neben der Steifigkeit (durch die er ja bestimmt ist) auch in andere physikalische Messgrößen wie Lateralkraft (bei Reibexperimenten [3.32]), elektrischen Strom (bei Leitfähigkeitsmessungen [3.33]) oder Wärmestrom (bei Messungen lokaler Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität [3.34]) ein. Selbst wenn parallel zu derartigen Untersuchungen Steifigkeitsmessungen durchgeführt werden, die wenigstens qualitativ Auskunft darüber geben, ob die jeweilige Messgröße durch Änderungen in der lokalen Steifigkeit beeinflusst sein kann, so stehen zunächst keine Informationen zur Verfügung, die bei der Datenanalyse eine quantitative Berücksichtigung der Schwankungen des Kontaktradius erlauben.

Um also im Kontaktmodus eine von der lokalen Steifigkeit unabhängige laterale Auflösung zu gewährleisten und die Interpretation physikalischer Messungen zu erleichtern, wäre ein unveränderlicher Kontaktradius wünschenswert. In einem derartigen Modus müsste die Auflagekraft der lokalen Probensteifigkeit so angepasst werden, dass der Kontaktradius konstant bleibt: Eine Zunahme im Kontaktradius infolge reduzierter lokaler Steifigkeit müsste durch eine geeignete Rücknahme der Auflagekraft kompensiert werden (s. Gl. (3.30) und (3.15)).

3.3.3 Die dynamische Kraftamplitude bei Regelung der dynamischen Kontaktdeformation

Grundlage einer solchen Regelung wäre also eine Steifigkeitsmessung. Diese hängt wiederum ihrerseits – wie oben erläutert – sowohl von der statischen Komponente a^{stat} als auch von der dynamischen Komponente a^{dyn} des Kontaktradius ab. Aufgrund der kleinen Längenskalen können in der SFM weder a^{stat} noch a^{dyn} direkt gemessen werden. Diese sind jedoch unmittelbar bestimmt durch die entsprechenden Kontaktdeformationen in Normalenrichtung, nämlich δ^{stat} und δ^{dyn} . Während die statische Komponente δ^{stat} infolge der Topographiesprünge Δz_{topo} nicht identisch ist mit dem statischen Piezohub Δz_{piezo} (Gl. (3.21)), ist die dynamische Komponente δ^{dyn} wegen Gl. (3.22) aus der bekannten Anregungsamplitude z^{dyn} und der Messgröße b^{dyn} berechenbar. Die Größe δ^{dyn} steht somit als Regelgröße zur Verfügung. Nimmt an einer weichen Stelle die Amplitude $P^{dyn} = k_c b^{dyn}$ ab, so muss, um δ^{dyn} unter Erfüllung von Gl. (3.22) konstant zu halten, die Modulationsamplitude z^{dyn} reduziert werden. Umgekehrt erfordern harte Stellen eine Erhöhung von z^{dyn} .

Dieser Modus sei der Prägnanz wegen als Constant Dynamic Indentation Mode (kurz CDIM) bezeichnet, obwohl die gesamte dynamische Deformation δ^{dyn} konstant gehalten wird, die sich aus der Amplitude τ^{dyn} der Abplattung der Spitze und der Amplitude σ^{dyn} der Indentation der Probenoberfläche zusammensetzt.

Das Prinzip der Rückkopplung im CDI-Modus sei anhand der Abb. 3.13 veranschaulicht.

Der Einfluss der CDI-Regelung auf die Kraftamplitude $P^{dyn} = k_c b^{dyn}$ wurde nach Gl. (3.27) in Abhängigkeit des Moduls E_s für fünf verschiedene Werte der Größe δ^{dyn} berechnet und in der Form $P^{dyn}(\delta^{dyn}(E_s))$ aufgetragen (Abb. 3.14). Zum Vergleich sind in Abb. 3.14 die entsprechenden Kurven für den konventionellen Fall ohne Konstant-

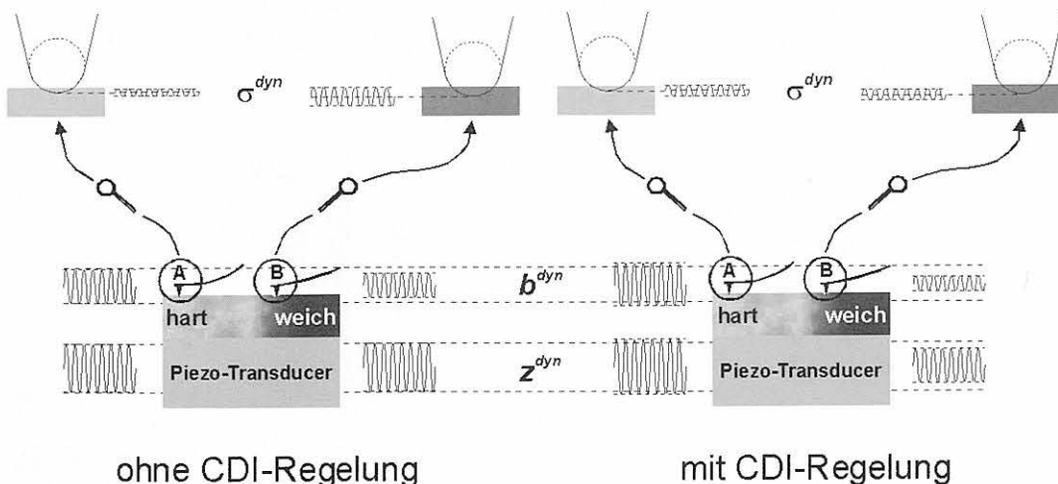


Abb. 3.13 Gegenüberstellung des DM-Messverfahrens ohne (links) und mit (rechts) Regelung der Deformationsamplitude δ^{dyn} („CDI-Regelung“). Während ohne CDI-Regelung die Modulationsamplitude z^{dyn} fest vorgegeben ist, wird z^{dyn} bei eingeschalteter CDI-Regelung in der Weise an die lokale Steifigkeit der Probenoberfläche angepasst, dass die Differenz von z^{dyn} und b^{dyn} konstant gehalten wird. An harten Stellen wird folglich die Modulationsamplitude z^{dyn} und somit die Messgröße b^{dyn} erhöht. Die CDI-Regelung bewirkt also eine Verstärkung des b^{dyn} -Kontrastes zwischen unterschiedlich steifen Phasen.

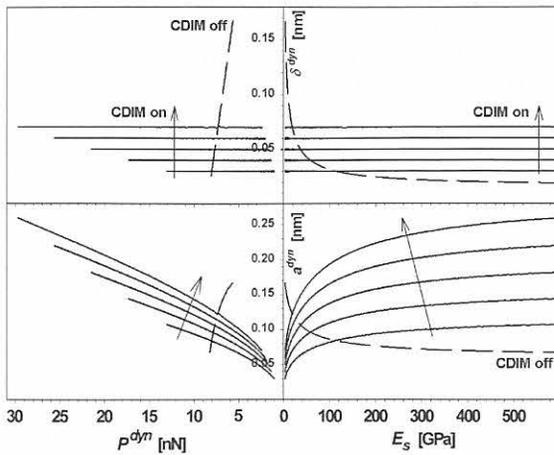


Abb. 3.14

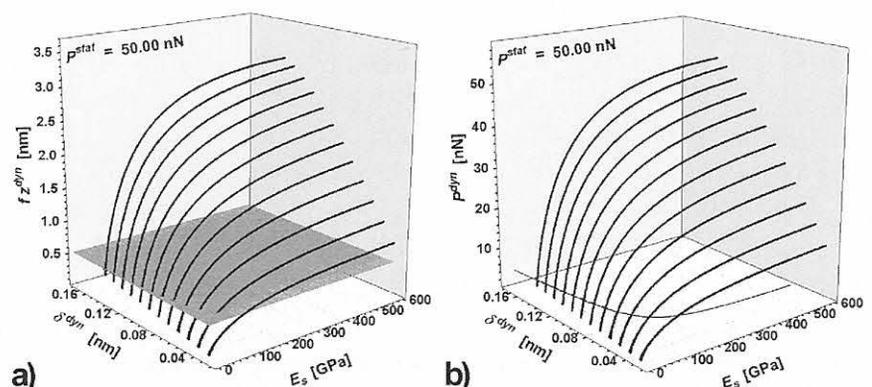
Verlauf der Kurven $P^{dyn}(\delta^{dyn}(E_s))$ (oben) bzw. $P^{dyn}(a^{dyn}(E_s))$ (unten) für den Fall der CDI-Regelung bei konstanter statischer Auflagekraft P^{stat} . Der Sollwert für δ^{dyn} wurde zwischen 0,03 und 0,07 nm in 0,01 nm – Schritten variiert. Die angenommene statische Auflagekraft ist $P^{stat} = 50$ nN; im Fall „CDIM-off“ ist die Modulationsamplitude $z^{dyn} = 0,5$ nm. Die sonstigen Parameter wurden wie in Abb. 3.11 gewählt ($R = 10$ nm, $\gamma = 30$ mJ/m², $\nu_s = \nu_t = 0,3$, $E_t = 200$ GPa und $k_c = 17,1$ N/m).

haltung von δ^{dyn} eingezeichnet („CDIM off“). Offensichtlich führt die CDI-Regelung zu einem deutlichen Hub in P^{dyn} , der für $\delta^{dyn} = 0,07$ nm am ausgeprägtesten ist. Der Kontrast zwischen Hart- und Weichphasen wird also verstärkt. Die analoge Auftragung $P^{dyn}(a^{dyn}(E_s))$ zeigt, dass a^{dyn} auch im Falle der CDI-Regelung Änderungen aufweist. Während a^{dyn} bei der herkömmlichen DM mit steigenden Werten von E_s abnimmt (s. Abb. 3.12), wächst a^{dyn} im CDI-Modus mit E_s . Dies wird auch an Abb. 3.12 a) deutlich. Der absolute Wert von a^{dyn} steigt mit dem gewählten Sollwert von δ^{dyn} .

Die Wirkung der CDI-Regelung auf die Modulationsamplitude fz^{dyn} ist in Abb. 3.15 a) dargestellt. fz^{dyn} nimmt mit steigenden Werten von E_s zu. In den Durchstoßpunkten mit der dunkelgrau dargestellten $fz^{dyn} = 0,5$ nm-Ebene stimmt die Modulationsamplitude fz^{dyn} mit derjenigen im Fall konstanter Anregungsamplitude ($f = 1$ im Fall „CDIM off“) überein. Die Auftragung Abb. 3.15 b) macht nochmals deutlich, dass die $P^{dyn}(E_s)$ -Kurve im klassischen DM-Modus („liegende“ Kurve) eine deutlich geringere Änderung mit E_s zeigt. Die Empfindlichkeit für Steifigkeitsunterschiede wird mittels der CDI-Regelung insbesondere bei höheren Steifigkeiten angehoben (vgl. Abb. 3.12 b)).

Abb. 3.15

Änderung der Größen fz^{dyn} (Stellgröße der CDI-Regelung) (a) und P^{dyn} (b) mit dem Modul E_s und dem gewählten Sollwert δ^{dyn} (Regelgröße der CDI-Regelung). Die Parameter wurden wie bei Abb. 3.14 gewählt (insbesondere ist $z^{dyn} = 0,5$ nm).



3.3.4 Die dynamische Kraftamplitude bei Regelung verschiedener statischer Kontaktgrößen

Unabhängig davon, wie man anhand der Informationen aus der Steifigkeitsmessung den statischen Kontaktradius regeln könnte – etwa indem man unter Verwendung eines Kontaktmodelles die statische Auflagekraft geeignet an die gemessene lokale Steifigkeit anpasst – soll hier gezeigt werden, welchen Einfluss beispielsweise die Konstanzhaltung von a^{stat} auf die Größe P^{dyn} hätte.

Dazu wurde P^{dyn} nach Gl. (3.27) für den üblichen Fall einer geregelten statischen Auflagekraft P^{stat} , den Fall eines geregelten statischen Kontaktradius a^{stat} und den Fall einer geregelten statischen Deformation δ^{stat} berechnet. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die Sollwerte der jeweiligen Regelung so gewählt, dass die Größe a^{stat} bei $E_s = 200$ GPa jeweils den gleichen Wert annimmt. So entspricht bei den gewählten Parametern der Sollwert $a^{stat} = 1,6$ nm im „Constant a^{stat} Mode“ dem Sollwert $P^{stat} = 41,59$ nN im „Constant P^{stat} Mode“ und dem Sollwert $\delta^{stat} = 0,20$ nm im „Constant δ^{stat} Mode“. Die entsprechenden $P^{dyn}(E_s)$ -Kurven sind in Abb. 3.16 in der Form $P^{dyn}(a^{stat}(E_s))$ (im Fall des „Constant P^{stat} Mode“) bzw. in der Form $P^{dyn}(P^{stat}(E_s))$ aufgetragen.

Die Werte von P^{dyn} stimmen beim Referenzwert $E_s = 200$ GPa wegen der korrespondierenden Wahl der jeweiligen Sollwerte überein. Der Bereich der $P^{dyn}(E_s)$ -Werte ist für die beiden Fälle $a^{stat} = \text{const.}$ bzw. $\delta^{stat} = \text{const.}$ gegenüber dem entsprechenden Bereich der üblichen P^{stat} -Regelung gedehnt. Zum direkten Vergleich sind in Abb. 3.17 nochmals $a^{stat}(E_s)$ bzw. $P^{dyn}(E_s)$ für die drei Modi in jeweils einem Koordinatensystem aufgetragen. Wie man an Abb. 3.17 b) erkennt, ist der $P^{dyn}(E_s)$ -Verlauf für die a^{stat} - bzw. die δ^{stat} -Regelung ähnlich. Das rasche Abflachen der $P^{dyn}(E_s)$ -Kurve im Fall der P^{stat} -Regelung wird leicht abgeschwächt, und zwar am stärksten im Fall der a^{stat} -Regelung.

Wie anhand von Abb. 3.17 a) deutlich wird, zeigt der δ^{stat} -Modus nur unterhalb von etwa 100 GPa signifikante Abweichungen vom konstanten statischen Kontaktradius a^{stat} . Verglichen mit den Abweichungen im Fall der üblichen P^{stat} -Regelung, die sowohl unterhalb als auch oberhalb des Referenzwertes 200 GPa auftreten, sind die Abweichungen der δ^{stat} -Regelung jedoch merklich reduziert.

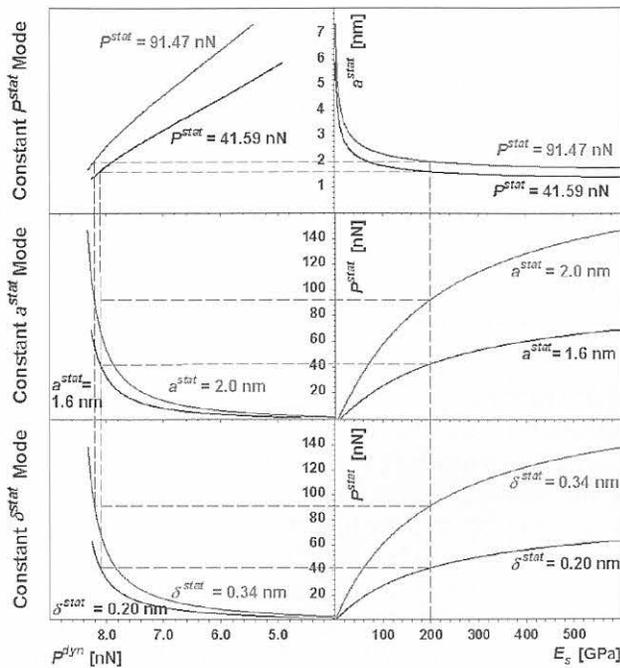


Abb. 3.16 Bei Konstanzhaltung von P^{stat} („Constant P^{stat} Mode“), von a^{stat} („Constant a^{stat} Mode“) und von δ^{stat} („Constant δ^{stat} Mode“) resultierende $P^{dyn}(a^{stat}(E_s))$ - bzw. $P^{dyn}(P^{stat}(E_s))$ -Verläufe. Die jeweiligen Sollwerte der Modi wurden so gewählt, dass der Kontaktradius a^{stat} bei $E_s = 200$ GPa gleich 1,6 bzw. 2,0 nm ist. Dies führt bei jedem Set zu einer Übereinstimmung der P^{dyn} -Werte bei 200 GPa. Die Modulationsamplitude ist $z^{dyn} = 0,5$ nm. Die sonstigen Parameter stimmen mit denen von Abb. 3.11 überein.

Im Rahmen dieser auf dem JKR-Modell basierenden Berechnungen würde eine δ^{stat} -Regelung gegenüber der konventionellen P^{stat} -Regelung also – insbesondere bezüglich der Variationen $a^{stat}(E_s)$ – eine deutliche Verbesserung darstellen. Durch Schwankungen in a^{stat} hervorgerufene Unbestimmtheiten in der lateralen Auflösung von SFM-Experimenten oder Fehlerquellen in physikalischen Zusatzkontrasten, die vom statischen Kontaktradius abhängen, könnten somit in einem δ^{stat} -Modus deutlich reduziert werden.

Wie aus Gl. (3.12) ersichtlich ist, verhält sich δ linear in P/K , wenn der Kontaktradius a konstant gehalten wird. Bei Realisierung einer a^{stat} -Regelung würde nach dem JKR-

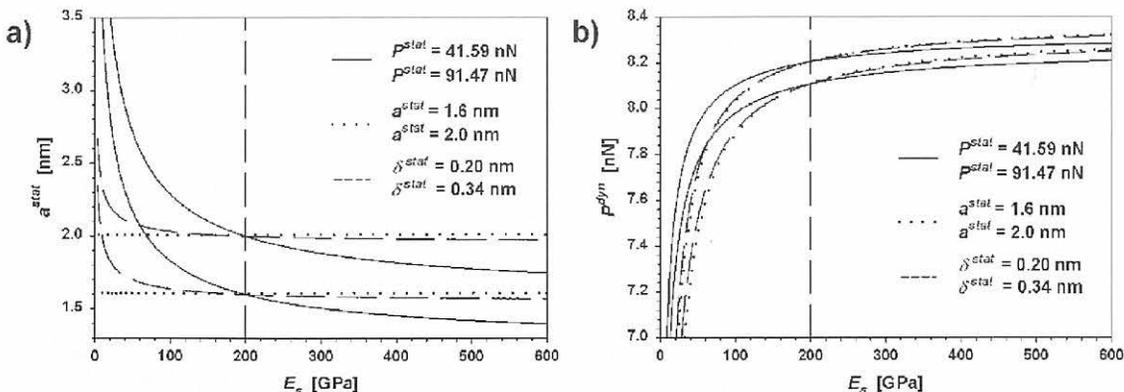


Abb. 3.17 Vergleich der für die verschiedenen in Abb. 3.16 dargestellten Modi geltenden $a^{stat}(E_s)$ - und $P^{dyn}(E_s)$ -Kurven. Infolge der korrespondierenden Wahl der Sollwerte schneiden sich zusammengehörige Kurven bei $E_s = 200$ GPa.

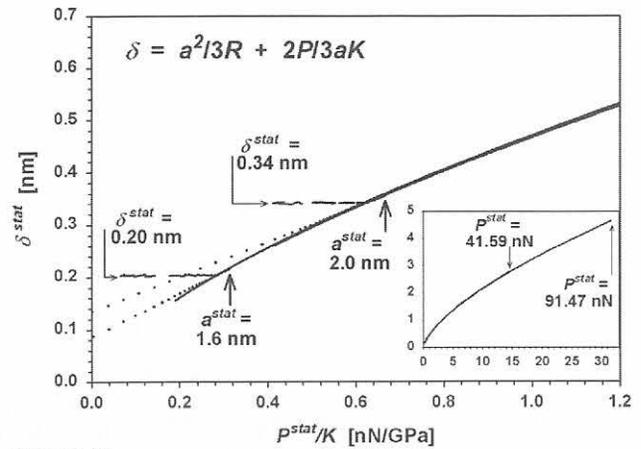


Abb. 3.18 Vergleich der für die verschiedenen in Abb. 3.16 dargestellten Modi geltenden $\delta^{stat}(P^{stat}/K)$ -Kurven. Die oberen Endpunkte der a^{stat} -Kurven (gepunktet) und der P^{stat} -Kurven (durchgezogen; s. Inset) sind jeweils durch einen senkrechten Pfeil gekennzeichnet. Im Fall der a^{stat} -Regelung ergibt sich ein lineare Kurve, deren Ordinatenabschnitt zur experimentellen Bestimmung des Krümmungsradius R der Spitze verwendet werden könnte.

Modell die Auftragung $\delta^{stat}(P^{stat}/K)$ eine Gerade ergeben, aus deren (extrapoliertem) Ordinatenabschnitt sich der Krümmungsradius R der Spitze berechnen ließe. Somit könnten in diesem Modus durchgeführte Messungen an verschiedenen Oberflächen bekannter Steifigkeit zu einer einfachen Bestimmung des Krümmungsradius R der verwendeten Spitze führen. In Abb. 3.18 sind die sich in den P^{stat} -, a^{stat} - und δ^{stat} -Modi ergebenden $\delta^{stat}(P^{stat}/K)$ -Verläufe zusammengefasst. Man beachte, dass sich die zu $P^{stat} = \text{const.}$ gehörigen Kurven (s. Inset) über Wertebereiche von P^{stat}/K und δ^{stat} erstrecken, die deutlich größer sind als diejenigen der a^{stat} - bzw. der δ^{stat} -Regelung.

3.3.5 Die dynamische Kraftamplitude bei kombinierter Regelung verschiedener dynamischer und statischer Kontaktgrößen

Sollen bei der Steifigkeitsmessung sowohl ein statischer als auch ein dynamischer Parameter simultan geregelt werden, so ergeben sich einige prinzipielle Möglichkeiten ihrer Kombination, die in Abb. 3.19 schematisch dargestellt sind. Die bereits in Kap. 3.3.3 erläuterte und in dieser Arbeit

realisierte Kombination von P^{stat} -Regelung (Constant Static Force, kurz CSF) und δ^{dyn} -Regelung (Constant Dynamic Indentation, kurz CDI) ist in der vorgeschlagenen Notation als CSF-CDI-Modus zu bezeichnen. Der nach obigen Erläuterungen am sinnvollsten erscheinende Modus, bei dem jeweils a^{stat} und a^{dyn} über eine Rückkopplungsschleife auf konstantem Wert gehalten würden, könnte als Constant Total Radius-Mode (kurz CTR-Mode) bezeichnet werden. Ein experimentell möglicherweise leichter zu realisierender Modus, bei dem δ^{stat} und δ^{dyn} gleichzeitig konstant gehalten werden, würde entsprechend Constant Total Indentation-Mode (kurz CTI-Mode) heißen.

Die Kombination konstanter Anregungsamplitude z^{dyn} (CDD) bei verschiedenen konstanten statischen Parametern wurde im vorherigen Kap. 3.3.4 behandelt. Die in dieser Arbeit experimentell realisierte Kombination CSF-CDI ist auch Gegenstand der Kap. 3.3.3, 4.1.6, 5.1.2 und 5.1.3. In der nachstehenden Abb. 3.20 ist ergänzend der modulabhängige Verlauf von P^{dyn} für alle Kombinationen CSX-CDI und CSX-CDR zusammengefasst, wobei X gemäß der Notation von Abb. 3.19 für F, I oder R steht. Wie in Abb. 3.17 wurde der Sollwert der jeweiligen statischen Regelgröße so gewählt, dass sich bei $E_s = 200$ GPa ein statischer Kontaktradius $a^{stat} = 2,0$ nm ergibt. Analog wurde die CDI-Regelung für $\delta^{dyn} = 0,11$ nm berechnet, so dass bei $E_s = 200$ GPa der dynamische Kontaktradius a^{dyn} den Wert 0,30 nm annimmt.

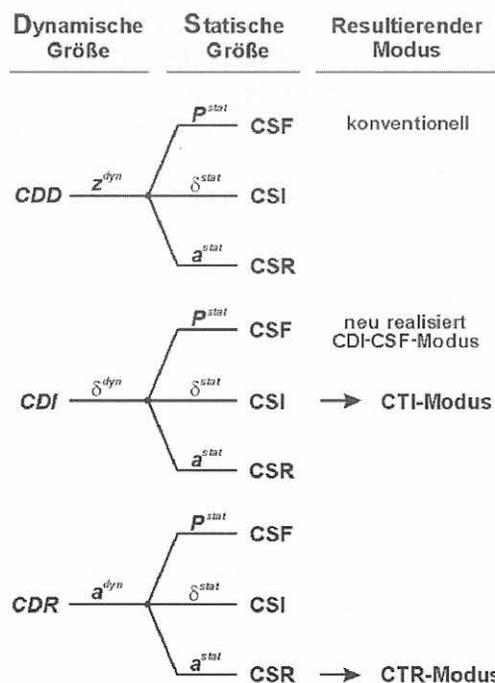


Abb. 3.19 Übersicht zu möglichen simultanen Regelungen statischer (S) und dynamischer (D) Parameter der Steifigkeitsmessung. Analog zum Constant Static Force-Mode (P^{stat} geregelt) wären Modi mit geregelter δ^{stat} bzw. a^{stat} als Constant Static Indentation-Mode (kurz CSI-Mode) bzw. als Constant Static Radius-Mode (kurz CSR-Mode) zu bezeichnen. Die Kombination des CSF-Modes mit einer δ^{dyn} -Regelung (Constant Dynamic Indentation, kurz CDI) ergibt den CSF-CDI-Mode. Bei gleichzeitiger Regelung sowohl der statischen Komponente a^{stat} von $a(t)$ als auch der dynamischen Komponente a^{dyn} könnte man von einem Constant Total Radius-Mode (kurz CTR-Mode) sprechen.

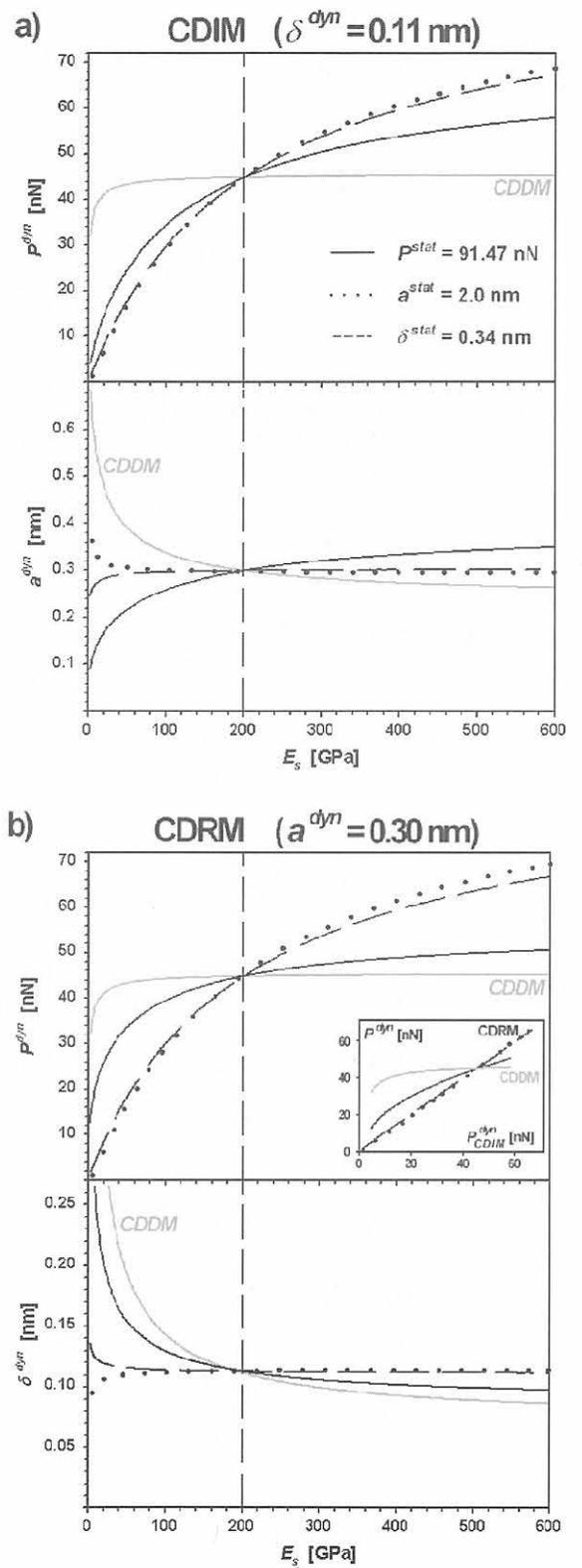


Abb. 3.20 $P^{dyn}(E_s)$ - und $a^{dyn}(E_s)$ - bzw. $\delta^{dyn}(E_s)$ -Kurven bei Regelung auf konstante Kontaktdeformation δ^{dyn} (a) bzw. konstanten Kontaktradius a^{dyn} (b). In Referenz zu Abb. 3.17 wurde δ^{dyn} so gewählt, dass bei $E_s = 200$ GPa der dynamische Kontaktradius den Wert $a^{dyn} = 0,30$ nm hat. Zum Vergleich wurden die entsprechenden Kurven für den Fall konstanter Modulationsamplitude (CDDM) bei $z^{dyn} = 2,73$ nm und $P^{stat} = 91,47$ nN eingezeichnet (in grauer Darstellung). Im Inset von (b) ist die aus den Kombinationen CSXM-CDIM resultierende Amplitude P^{dyn} gegen diejenige der Kombinationen CSXM-CDRM aufgetragen. Für CSI- und CSR-Regelungen ergeben sich nur minimale Abweichungen von der Identitätsfunktion.

Die Kurven $P^{dyn}(E_s)$ zeigen zwar in beiden Fällen (CDIM bzw. CDRM) eine Rechtskrümmung, also eine abnehmende Empfindlichkeit für Steifigkeitsunterschiede bei hohen Modulwerten E_s , diese Steigungsabnahme ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als bei konstanter Anregungsamplitude z^{dyn} (CDDM). Der in Hinsicht auf eine möglichst modulunabhängige Empfindlichkeit günstigste Verlauf ergibt sich jeweils bei geregelter statischer Kontaktradius a^{stat} , unterscheidet sich aber nur geringfügig von demjenigen bei geregelter statischer Deformation δ^{stat} . Im Gegensatz zum CDD-Betrieb fällt der Unterschied zwischen geregelter statischer Auflagekraft P^{stat} und geregelter Deformation δ^{stat} bzw. geregelter Kontaktradius a^{stat} deutlicher aus. Hinsichtlich des Steifigkeitskontrastes bringt die Installation einer δ^{stat} - oder einer a^{stat} -Regelung offensichtlich erst deutliche Vorteile, wenn gleichzeitig eine der dynamischen Komponenten δ^{dyn} bzw. a^{dyn} kontrolliert wird (vgl. Abb. 3.17). Im Fall einer konstanten statischen Auflagekraft P^{stat} liefert die CDI-Regelung bei hohen Moduln eine etwas bessere Empfindlichkeit als die CDR-Regelung. Unterhalb von etwa 50 GPa ergibt hingegen die CDR-Regelung die größere Steigung $\partial P^{dyn}/\partial E_s$. Die zum Vergleich eingezeichnete graue Kurve für den Fall konstanter Modulationsamplitude bei konstanter Auflagekraft ($z^{dyn} = 2,73$ nm, $P^{stat} = 91,47$ nN) zeigt oberhalb von etwa 50 GPa keine signifikanten Änderungen in $P^{dyn}(E_s)$.

Bei der CDI-Regelung ergeben sich für a^{dyn} Abweichungen von der Konstanten $a^{dyn}(E_s) = 0,3$ nm, die bei konstanter statischer Auflagekraft P^{stat} am ausgeprägtesten sind. Im Gegensatz zum CSF- und zum CSI-Mode erhält man im CSR-Mode eine Abnahme von a^{dyn} mit wachsenden Werten von E_s . Oberhalb von etwa 100 GPa liefert aber offensichtlich auch die CDI-Regelung einen nahezu

konstanten Wert von a^{dyn} , eine Regelung von a^{stat} vorausgesetzt. Sehr deutlich ist die Abnahme in a^{dyn} für den CDD-Mode. Dies spiegelt sich in einer entsprechend starken Abnahme von δ^{dyn} wider (Abb. 3.20 b)). Eine ähnlich deutliche Abhängigkeit $\delta^{dyn}(E_s)$ zeigt auch die CDR-Regelung bei konstanter statischer Auflagekraft P^{stat} . Bei Regelung der statischen Deformation hingegen ändert sich δ^{dyn} deutlich schwächer, fällt aber auch mit wachsenden Werten von E_s ab. Dies gilt nicht für $a^{dyn}(E_s)$: hier sind die Änderungen ähnlich schwach wie im Fall CSI, aber mit positivem Vorzeichen. Sowohl im CDI- und im CDR-Betrieb ändern sich a^{dyn} und δ^{dyn} nur wenig mit dem Modul E_s , sofern eine CSI- oder eine CSR-Regelung installiert ist. Unter diesen Bedingungen sind oberhalb von etwa 100 GPa die dynamischen Größen a^{dyn} bzw. δ^{dyn} quasi konstant.

Die CDI-Regelung bei konstanter statischer Auflagekraft P^{stat} weist nach diesen Berechnungen, die auf der Grundlage des JKR-Kontaktmodells durchgeführt wurden, im Vergleich zur konventionellen Versuchsführung bei konstanter dynamischer Modulationsamplitude z^{dyn} eine wesentlich gleichmäßigere Empfindlichkeitskurve $\partial P^{dyn}/\partial E_s$ auf. Bei einer Regelung des dynamischen Kontaktradius a^{dyn} (bei gleichzeitig konstant gehaltener Auflagekraft P^{stat}) wäre die Empfindlichkeit für Steifigkeitsunterschiede bei harten Materialien sogar etwas schwächer. Eine weitere Verbesserung ließe sich nur über gleichzeitige Regelung des statischen Kontaktradius a^{stat} oder der statischen Deformation δ^{stat} erreichen. Eine Regelung von statischer und dynamischer Komponente des Kontaktradius (CTR-Modus) lässt gegenüber der simultanen Regelung von δ^{stat} und δ^{dyn} nach obigen Berechnungen nur eine unwesentlich günstigere Empfindlichkeitskurve erwarten.

4 Experimentelle Einzelheiten

4.1 Versuchsaufbau

Im Fall der wegvermittelten Modulation der Auflagekraft (Displacement Modulation, kurz DM) kann die Modulation über eine piezoelektrische Keramik erzeugt werden. Diese ist im einfachsten Fall das Piezoelement des Mikroskops, mit dem im Betriebsmodus konstanter statischer Auflagekraft (Constant Force Mode) Höhenunterschiede im Oberflächenprofil ausgeglichen werden. Da in dieser Anordnung ein Übersprechen zwischen dem topographisch bedingten und dem dynamischen Signal zu erwarten ist [4.1], wurde die Normalposition in dieser Arbeit über ein zusätzliches Verstellelement moduliert. Darüber hinaus müsste bei Verwendung des Topographie-Piezoelementes bei jedem Austausch desselben jeweils eine geeignete Anregungsspannung bestimmt werden, um die gewünschte Modulationsamplitude zu erzielen.

Sämtliche SFM-Messungen wurden mit einem Messkopf vom Typ Explorer (TopoMetrix Inc., Santa Clara, USA) durchgeführt. Der in „stand alone“ Bauform ausgeführte

Messkopf, bei dem der Cantilever statt der Probe gescannt wird und in dem Strahlengang sowie Vorverstärkerelektronik integriert sind, erlaubt eine an die konkrete Anwendung angepasste Konstruktion des Probenstisches (s. Kap. 4.1.1). Für einen Teil der Messungen konnte ein Explorer-Messkopf mit linearisierten Scan- und Topographie-Piezoelementen eingesetzt werden. Hier wird der tatsächliche Piezohub über einen Dehnungsmessstreifen erfasst und mit dem jeweiligen Sollwert über einen Rückkopplungskreis abgeglichen, so dass durch Kriechen oder Drift hervorgerufene Nichtlinearitäten der Piezo-Kennlinien aktiv ausgeglichen werden. Dieses Verfahren ist insbesondere von Bedeutung bei der Aufnahme von Kraft-Distanz-Kennlinien und bei Scandfeldern, deren Kantenlänge kleiner als etwa 1 μ m ist.

4.1.1 Aufbau des SFM-Messtisches

Da es hinsichtlich der Mechanik im Spitze-Probe-Kontakt prinzipiell gleichgültig ist, ob man die Normalposition des Cantilevers oder der Probe moduliert (s. Kap. 3.3.2), wur-

de in dieser Arbeit die letztere Variante gewählt. Die Montage, Verkabelung und elektrische Isolierung des Piezo-elementes oberhalb des Cantilever-Halters wäre aus Platzgründen außerordentlich unhandlich. Zudem kann sich bei jedem Wechsel des Cantilevers die akustische Kopplung zum Piezoelement ändern. Ferner wäre eine Messung der Wegamplitude in Abhängigkeit des Anregungssignales – etwa mit einem Interferometer oder einem faseroptischen Sensor – in dieser Anordnung schwierig zu realisieren.

In *Abb. 4.1* ist die in dieser Arbeit realisierte Konstruktion des Probenstisches skizziert, in den der piezoelektrische Aktuator, ein faseroptischer Sensor zur Messung der Modulationsamplitude (s. Kap. 4.1.2) und ein feinmechanisches x-y-Verstellelement zur Variation der lateralen Probenposition integriert sind.

Das x-y-Verstellelement erlaubt es, über Mikrometerschrauben die laterale Probenposition schnell und definiert zu verändern. Dies ist besonders nützlich, wenn bestimmte Stellen auf der Probenoberfläche aufgefunden werden müssen, die anschließend mikroskopiert werden sollen. So kann man mit Hilfe des CCD-Videobildes vom Cantilever und seiner Umgebung eine etwa 1 cm² große Probenoberfläche nach den interessierenden Bereichen absuchen. Damit wird, eine geschickte Beleuchtung vorausgesetzt, etwa bei einer Einzelfaser-Polymerprobe das Auffinden der Stirnflächen von C-Fasern, die senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet sind und einen Durchmesser von 7 µm haben, sehr erleichtert.

Das x-y-Verstellelement ist an einem U-förmigen Aluminiumtisch aufgehängt, der wie das x-y-Verstellelement mit einer Apertur versehen ist. In der Apertur befindet sich ein Glasrohr, das mit dem x-y-Verstellelement verbunden ist und auf dessen oberem Ende ein ringförmiger Piezoaktuator und der Probenhalter montiert sind. Der Probenhalter aus gehärtetem Stahl hat die Form einer Halbkugel, in deren ebene Fläche ein NdFeB-Magnet eingelassen ist, um Proben mit magnetischer Fassung zu fixieren. Die gegenüberliegende, also runde Seite der Halbkugel ist auf den oberen Rand des ringförmigen Piezoaktuators aufgeklebt. Die Halbkugel überträgt damit die Schwingungen des Piezoaktuators auf die Probe. Gleichzeitig kann an ihrer runden und verchromten Rückseite die Schwingungsamplitude über einen optischen Fasersensor gemessen werden, der durch das Glasrohr und die Apertur des x-y-Verstellelementes von unten durchgeführt ist. Der Durchmesser des

Faserbündels von etwa 0.5 mm ist deutlich kleiner als der Biegeradius der Halbkugel, so dass die Reflexionsfläche als eben betrachtet werden kann. Zur Einstellung des Arbeitspunktes auf der Spannungs-Abstands-Kennlinie des faseroptischen Sensors (*Abb. 4.2*) kann der Abstand zwischen dieser Reflexionsfläche und der Stirnfläche des Faserbündels über ein Linearlager und eine Feingewindeschraube justiert werden.

Dieser Aufbau erlaubt es, ohne Abnahme des SFM-Probenkopfes die Anregungsamplitude zu messen. Die Wahl des Probenhalters als Halbkugel aus gehärtetem Stahl resultiert aus einer Reihe von Tests mit verschiedenen Formen und unterschiedlichen Materialien. Für jede Konstellation wurde die Anregungsfrequenz zwischen 10 und 150 kHz variiert. Die resultierenden Spektren des faseroptischen Sensorsignales wiesen insbesondere für plättchenförmige Probenhalter zahlreiche Resonanzen auf, die vermutlich auf Biegewellen zurückzuführen sind. Ähnliche Effekte wurden an dünnen Probenträgern beobachtet (s. Kap. 4.1.3).

Der SFM-Messkopf steht auf einer Verkipp-Platte (aus Aluminium und mit Apertur), die über drei Feingewindeschrauben (Steigung 0.25 mm) auf dem Aluminium-Tisch gelagert ist. Mittels der Feingewindeschrauben kann die Scanebene des Cantilevers sehr genau mit der Probenoberfläche parallelisiert werden. Dies ist einerseits wichtig, um den Topographie-Regelkreis sehr empfindlich betreiben zu können, und andererseits, um Variationen im Winkel zwischen Cantilever und Probe zu vermeiden, die unter Umständen auch die mechanischen Kontraste beeinflussen können. Bei groben Verkippungen können noch zusätzlich die Justage-Schrauben des SFM-Kopfes bedient werden.

Um die Modulation der Probenposition direkt an der Probenoberfläche messen zu können, kann auf die Verkipp-Platte statt des SFM-Messkopfes eine Halterung (wieder mit entsprechender Verstell-Mimik) für einen faseroptischen Abstandssensor (s. Kap. 4.1.2) aufgesetzt werden. Das x-y-Verschiebeelement erlaubt es dann auch, die Probe gegenüber dem Sensor lateral zu translatieren. Dies ist nützlich, um lokal unterschiedliche Modulationsamplituden – etwa infolge von Biegewellen – detektieren zu können. Die laterale Auflösung solcher Untersuchungen ist allerdings durch den Durchmesser des Faserbündels auf etwa 500 µm beschränkt.

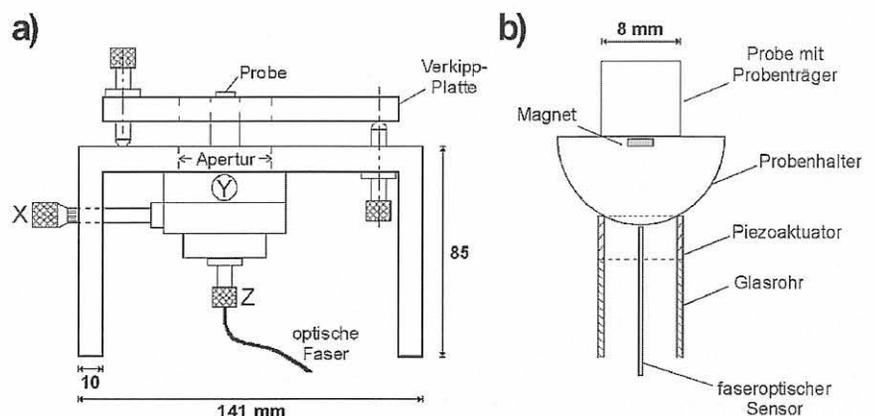


Abb. 4.1

a) Seitenansicht des Messtisches. Zum Vergleich sind einige Maße (in mm) angegeben. Der SFM-Messkopf (hier nicht dargestellt) lagert auf der Verkipp-Platte.

b) Vergrößerte Darstellung von Piezoaktuator, Probenhalter und faseroptischem Abstandssensor.

4.1.2 Messung der Modulationsamplitude

Zur Bestimmung der Amplitude der für die DM erforderlichen Positionsmodulation wurde ein faseroptischer Sensor (Philtex Inc., Annapolis, USA) eingesetzt. Das System besteht neben der Verstärkerelektronik aus einem Glasfaserbündel, über dessen Querschnitt Sende- und Empfängerfasern willkürlich verteilt sind. Die über die Sende-fasern geleitete Infrarotstrahlung der Wellenlänge 880 nm wird vom Reflektor zum Teil auf die Empfängerfasern zurückgeworfen (Abb. 4.2 a). Die Intensität der von den Empfängerfasern zur Photodiode geleiteten Strahlung ist ein Maß für den Abstand zwischen der Stirnfläche des Faserbündels und dem Reflektor. Bei verschwindendem Abstand kann das Licht nur in die Sende-fasern zurückgeworfen werden, die gemessene Intensität ist sehr gering. Umgekehrt werden auch nahezu senkrecht auf den Reflektor treffende Strahlen bei großem Abstand nicht mehr auf den Querschnitt des Faserbündels treffen. Bei einem mittleren Abstand, der vom Durchmesser des Faserbündels abhängt, ist die mittlere laterale Ablenkung der Strahlen ausreichend, um auf die Empfängerfasern zu treffen, aber

noch kleiner als der Durchmesser des Faserbündels. Man beobachtet also eine Intensitäts-Abstands-Kurve, die ein Maximum aufweist (Abb. 4.2 b).

Bei dem verwendeten Bautyp D20-A1-H tritt das Maximum bei einem Abstand von etwa 100 μm auf. Die Nahbereichsflanke zwischen 20 und 48 μm , die deutlich steiler ist als die Weitbereichsflanke, hat bei dem eingesetzten Gerät eine Steigung von 10,82 $\mu\text{V}/\text{\AA}$. Diese Wegauflösung ist ausreichend, um in Verbindung mit einem Lock-In-Verstärker (etwa mit dem Modell SR830, Stanford Research Systems Inc., Sunnyvale, USA) und einem +40dB-Vorverstärker (Modell 568 von hms-Elektronik GmbH, Leverkusen, BRD) Modulationsamplituden der Ordnung 0,01 \AA zu detektieren. Bei Modulationsamplituden der Ordnung 0.1 \AA muss die Integrationszeit etwa 1 s betragen, um ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Der Sensor kann zwischen 200 Hz und 100 kHz eingesetzt werden; der -3dB-Punkt liegt bei 200 kHz. Neben der leichten Handhabung zeichnet sich das Messprinzip durch Investitionskosten aus, die im Vergleich zu Interferometern niedrig liegen, sofern bereits ein leistungsfähiger Lock-In-Verstärker zur Verfügung steht.

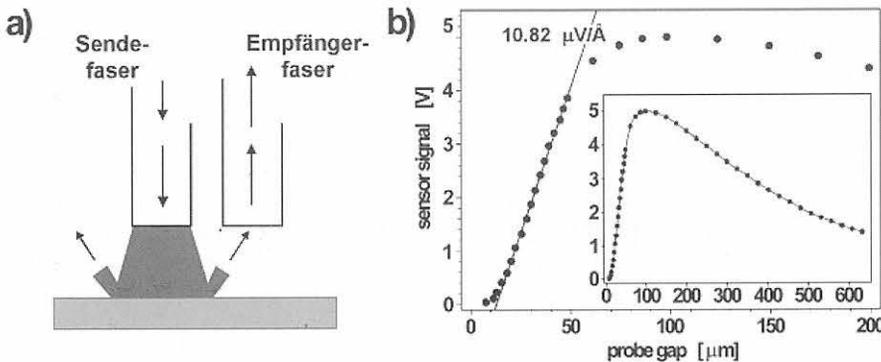


Abb. 4.2 Faseroptischer Abstandssensor. a) Schematische Darstellung des Funktionsprinzips. Die Intensität des vom Reflektor auf die Stirnfläche der Empfängerfasern reflektierten Lichtes hängt vom Abstand Faserbündel-Reflektor ab. b) Vom Hersteller mitgelieferte Kalibrationskurve des verwendeten Sensors vom Typ D20-A1-H. Das Messsignal nimmt vom Abstand 0 aus sehr rasch zu (Nahbereichsflanke) und fällt zu größeren Abständen hin wieder ab (s. Inset). In Verbindung mit einem Lock-In-Verstärker ist die Steigung der Nahbereichsflanke ausreichend für die Auflösung von Modulationsamplituden der Ordnung 0,01 \AA .

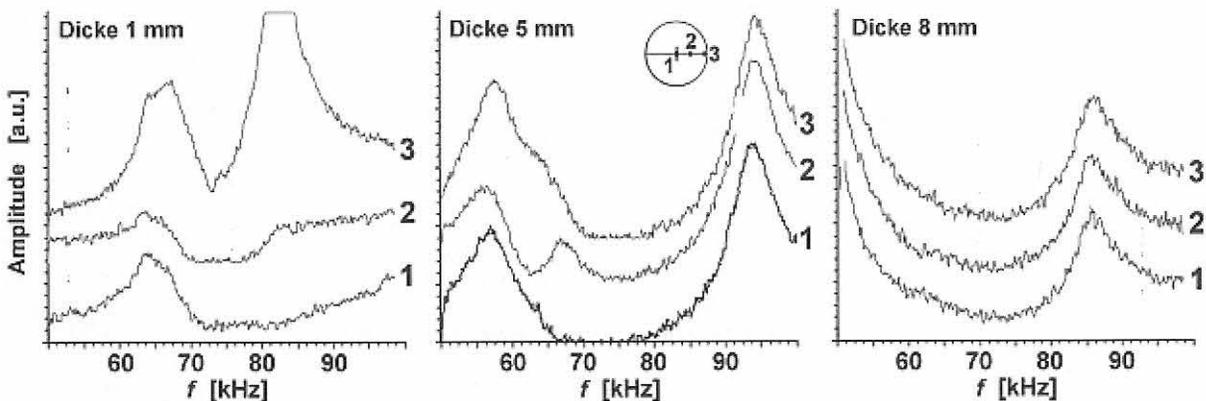


Abb. 4.3 Mit dem Abstandssensor an der Probenseite dreier Probenträger aus ST50-Stahl gemessene Amplitudenspektren. Die Probenträger hatten jeweils einen Durchmesser von 8 mm, unterschieden sich aber in ihrer Dicke. Die Messungen wurden in der Mitte (Position 1), in der Nähe des Randes (Position 3) und in einer mittleren Position (Position 2) durchgeführt. Bei Probenträgerdicken unterhalb von 8 mm treten signifikante Unterschiede zwischen den an verschiedenen Stellen gemessenen Spektren auf. Der Darstellung wegen wurden die Kurven entlang der Amplitudenachse verschoben.

4.1.3 Wahl des Probenträgers

Messungen an der oberen Stirnfläche des Probenträgers haben insbesondere gezeigt, dass die akustische Kopplung zwischen Probenhalter und Probe und damit die gemessene Modulationsamplitude stark verbessert werden kann, indem man zwischen beide eine sehr dünne Honigschicht bringt. Im Gegensatz zur alternativen Verwendung eines Klebstoffes lässt sich die Probe nach den Experimenten – gegebenenfalls unter Zugabe eines Wassertropfens – wieder leicht ablösen. Das in der Ultraschalltechnik üblicherweise für Kopplungszwecke verwendete Silikonöl kriecht leicht auf benachbarte Oberflächen und könnte auf diese Weise die zu untersuchende Oberfläche verunreinigen.

Die Modulationsamplitude wurde auch an der Oberfläche von zylinderförmigen Probenträgern aus Silberstahl (ST50) verschiedener Dicken gemessen. Dabei zeigten sich bei dünnen Probenträgern deutliche ortsabhängige Schwankungen in der lokalen Modulationsamplitude. Diese Schwankungen nahmen mit zunehmender Dicke des Probenträgers ab und verschwanden, wenn Dicke und Durchmesser identisch waren (Abb. 4.3). Damit scheint im Rahmen der durch den Durchmesser des Faserbündels begrenzten lateralen Ortsauflösung sichergestellt zu sein, dass die Anregungsamplitude über den Probenquerschnitt konstant ist. Die Frequenzabhängigkeit der Anregung an der Oberfläche des Probenträgers kann sich auch beim Verschieben des Probenträgers auf dem Probenhalter ändern. Nach einem Probenwechsel oder einer Rejustage des Probenträgers sollte der Amplitudengang also neu bestimmt werden, wenn Messreihen verglichen werden sollen. Der Einfluss der Wahl des Probenträgers war bei den Spektren, die mit dem Sensor an der Unterseite des Probenträgers gemessen wurden, kaum nachweisbar.

Die Messung des Amplitudenganges sollte also direkt an der jeweiligen Probenoberfläche durchgeführt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymerfilme wurden möglichst auf Probenträger aufgebracht, deren Durchmesser und Dicke jeweils 8 mm betragen. Komposit-Schnittproben wurden ohne Probenträger auf den Probenhalter aufgesetzt und hatten jeweils ein Durchmesser-zu-Dicke-Verhältnis von etwa eins. Solche Proben ohne magnetischen Träger oder magnetische Fassung werden durch die Honigschicht ausreichend stark und drifffrei auf dem Probenhalter fixiert.

4.1.4 Wahl der Cantilever

Die Resonanzfrequenz der in dieser Arbeit häufig verwendeten Cantilever vom Typ FMR (Nanosensors GmbH, Wetzlar-Blankenfeld, BRD) beträgt typischerweise 80 kHz. Für DM-Experimente, bei denen der Cantilever im quasi-statischen Limit betrieben werden soll, wurde die Arbeitsfrequenz kleiner als 60 kHz gewählt. Im Kontakt steigt die Resonanzfrequenz des Cantilevers geringfügig gegenüber derjenigen im unbelasteten Fall an. Bei einem FMR-Cantilever, der in großem Abstand von der Probenoberfläche eine Resonanzfrequenz von 89,65 kHz zeigte, war bei sehr

hoher Auflagekraft (auf Kupfer) die Lage der Resonanz um 1,93 kHz zu höheren Frequenzen hin verschoben. Die aus p-dotiertem Silizium bestehenden Cantilever sind balkenförmig und haben eine Länge L_c von etwa 220 μm , eine Breite b_c von 27–29 μm und eine Dicke d_c von 3,0–3,7 μm . Nach Herstellerangaben liegt die Federkonstante k_c üblicherweise zwischen 2,8 und 5,7 N/m, und der Krümmungsradius R am Apex der etwa 10 μm hohen pyramidalen Spitze beträgt maximal 15 nm.

Wie bereits anhand der Gleichungen (3.1) und (3.2) berechnet (s. Kap. 3.1.2), ergibt sich für einen rechteckigen und isotropen Cantilever der Maße $L_c = 220 \mu\text{m}$, $b_c = 28 \mu\text{m}$ und $d_c = 3,4 \mu\text{m}$ eine Federkonstante $k_c = 4.37 \text{ N/m}$. Andererseits ergibt sich für die Kontaktsteifigkeit k_{ts} nach Gl. (3.30) (s. Kap. 3.3.2) ein Wert von 3 N/m, wenn man für den reduzierten E -Modul des Kontaktes 1 GPa und für den Kontaktradius 2 nm annimmt. Für Polymere und nicht zu hohe Auflagekräfte sind somit k_{ts} und k_c der gleichen Größenordnung. Bei einer zu hohen Federsteifigkeit k_c würde die Anregungsamplitude fast vollständig in eine Indentation umgesetzt; umgekehrt würde eine Federsteifigkeit $k_c \ll k_{ts}$ dazu führen, dass nahezu die gesamte Anregung in die Cantilever-Verbiegung ginge. Wie auch die Untersuchungen von *Troyon et al.* [4.2] ergeben haben, ist eine akzeptable Empfindlichkeit für Variationen in der lokalen Oberflächensteifigkeit nur gegeben, wenn sich die Deformationsamplitude zu etwa gleichen Teilen in eine Verbiegung des Cantilevers und eine Kontaktdeformation aufteilt.

Für die DM-Experimente mit simultaner Messung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit wurden etwa 7 μm hohe Si-Spitzen (Abb. 6.6 f) in Kap. 6.3 verwendet, die mit einer elektrisch leitfähigen Wolfram-Schicht bedeckt sind. Nach Herstellerangaben (NT-MDT, Moskau, Russland) weist diese Beschichtung einen spezifischen Widerstand von 50 $\mu\Omega \text{ cm}$ auf. Im Vergleich zu Si-Spitzen, die mit Gold bedampft wurden, tritt bei diesen Spitzen der Verlust der elektrischen Leitfähigkeit – der vermutlich auf einen Abtrag der Beschichtung im Bereich des Apex zurückzuführen ist – im allgemeinen erst nach einer deutlich längeren Nutzungsdauer auf. Die Federkonstante k_c des V-förmigen Cantilevers liegt üblicherweise zwischen 2,5 und 6,0 N/m. Der über die Software des Mikroskopes bestimmte Wert von k_c des Cantilevers, der für die in Kap. 6.3 beschriebenen Messungen verwendet wurde, betrug 5.7 N/m.

4.1.5 Signalverarbeitung im DM-Modus

Die Modulation der Normalposition der Probe wird über einen 5 mm hohen ringförmigen piezoelektrischen Aktuator aus Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik (PZT) erzeugt, dessen Innen- und Außendurchmesser 7 bzw. 11 mm betragen. Die Mantelflächen dienen als Elektroden. Die verwendete PZT-Keramik vom Typ Pz26 (Ferroperm A/S Piezoceramics Division, Kvistgard, Dänemark) zeichnet sich durch eine hohe Koerzitivfeldstärke, einen hohen mechanischen Q -Faktor und geringe dielektrische Verluste aus. Die erforderliche Wechselspannung wird durch einen Funktions-

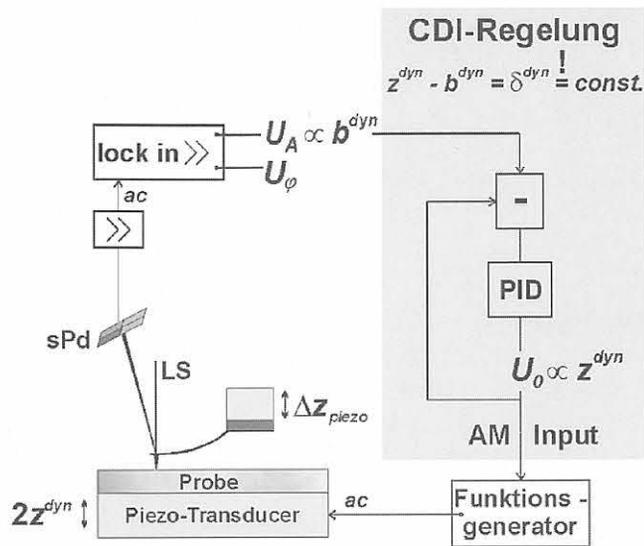


Abb. 4.4

Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus im Displacement Modulation (DM)-Modus. Die Probenposition wird über einen Piezo-Transducer in Normalenrichtung moduliert. Die von der lokalen Probensteifigkeit der Spitze abhängige dynamische Verbiegung des Cantilevers führt zu einer periodischen Modulation der Position des Laserstrahles LS auf der segmentierten Photodiode sPd. Deren Ausgangssignal wird vorverstärkt und von einem zweikanaligen Lock-In-Verstärker phasenselektiv gleichgerichtet. Im CDI-Modus wird das Amplitudensignal U_A einem Regelkreis zugeführt, dessen Ausgangsspannung U_0 zur Amplitudenmodulation der Anregungsspannung des Piezo-Transducers verwendet wird.

generator vom Typ DS345 (Stanford Research Systems, Sunnyvale, USA) bereitgestellt, dessen maximale Spitze-Spitze-Spannungsamplitude $20 V_{pp}$ beträgt. Die dieser Anregung entsprechende Modulationsamplitude $2z^{dyn}$ wurde mit Hilfe des faseroptischen Abstandssensors zu $1,67 \text{ nm}$ bestimmt. Der Generator verfügt über einen Eingang zur externen Amplitudenmodulation, der zur Realisierung des Constant Dynamic Indentation Modes (CDIM, s. Kap. 4.1.6) verwendet wurde.

Die aus der Modulation der Probenposition resultierende dynamische Komponente des Detektionssignales der Cantilever-Verbiegung wird mit einem digitalen Lock-In-Verstärker vom Typ SR830 verarbeitet (Abb. 4.4). Das Lock-In-Prinzip mit Tiefpassfilterung und phasempfindlicher Gleichrichtung ist einerseits erforderlich, um die interessierende Messgröße bei der Anregungsfrequenz von den hohen Rauschteilen zu trennen und andererseits, um gleichzeitig Real- und Imaginärteil messen zu können. Die dem Real- bzw. Imaginärteil entsprechenden Gleichspannungssignale werden in die beiden externen Kanäle des Rasterkraftmikroskopes eingespeist, um gleichzeitig zum Topographiebild auch die mechanischen Signale in Form eines 500×500 Pixelbildes zu speichern. Bei gegebener Scanweite L entspricht jedem Pixel eine horizontale Strecke der Länge $L/500$. Zusammen mit der Integrationsdauer τ_L des Lock-In-Verstärkers ergibt sich damit eine maximal zulässige Scangeschwindigkeit von $L/(500\tau_L)$, deren Überschreitung einen Verlust an lateraler Auflösung bedeutet. Um einen akzeptablen Signal-zu-Rausch-Abstand zu gewährleisten, wurde i. d. R. mit einer Integrations-

dauer von $\tau_L = 1 \text{ ms}$ gearbeitet. Die optionale Ausgabe eines Amplituden- und eines Phasensignales (statt Real- und Imaginärteil) durch den Lock-In-Verstärker erfordert beim SR830 infolge der notwendigen numerischen Umrechnung eine Integrationsdauer von $\tau_L = 3 \text{ ms}$. Im Fall kleiner Scanweiten ($L < 2 \mu\text{m}$) ist die entsprechend höhere Scandauer bei nicht Hardware-linearisierten Scan-Piezoelementen mitunter problematisch, da dann bereits Bildverzerrungen durch Drifteffekte auftreten können.

Zwar ließe sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der dynamischen Signalkomponente innerhalb gewisser Grenzen auch durch eine Erhöhung der Anregungsamplitude verbessern, indem man die Speisespannung verstärkt oder ein Piezomaterial mit höheren Dehnungswerten wählt; dies würde jedoch infolge der Verkippung des Cantilevers zu einer verstärkten Rollbewegung der Spitze führen. Die damit einhergehende Abnahme in der lateralen Auflösung und die mögliche Verfälschung der Steifigkeitsmessungen durch Reibungseffekte sollen möglichst vermieden werden, indem man mit sehr kleinen Amplituden der Positionsmodulation in Normalenrichtung arbeitet. Schätzt man die laterale Verschiebung nach oben hin ab, indem man von einem Cantilever der Länge $200 \mu\text{m}$ ausgeht, der gegen die Horizontale um 14° geneigt ist, und indem man vereinfachend annimmt, dass der Cantilever einen z-Hub von 1 \AA auffängt, indem er sich um seinen Aufhängepunkt dreht (statt sich zu verbiegen), so erhält man für die laterale Verschiebung der Position der Spitze einen Wert von $0,25 \text{ \AA}$. Diese Ortsunschärfe würde allenfalls bei Scanfeldern unterhalb von 50 nm eine Rolle spielen, wenn die Länge pro Pixel in die Größenordnung von 1 \AA kommt. Die für die Untersuchung der Fragestellungen der vorliegenden Arbeit erforderlichen Scanbereiche lagen jedoch alle oberhalb von $150 \times 150 \text{ nm}^2$.

DM-Messungen wurden, in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz des Cantilevers, i. d. R. zwischen 40 und 80 kHz durchgeführt. Der zur Verfügung stehende Frequenzbereich ist nach unten hin durch den Regelkreis des SFM-Mikroskopes für die statische Auflagekraft begrenzt. In Abhängigkeit der eingestellten Parameter kann diese Regelung (mit Phasenverschiebung) noch auf Störungen mit Frequenzen von etwa 20 kHz reagieren. Um eine durch den Topographie-Regelkreis verursachte Beeinflussung der Anregung zu vermeiden, sollte die Arbeitsfrequenz also oberhalb von ca. 20 kHz liegen. Andernfalls müsste die Anregungsfrequenz von einem Kerbfilter ausgeblendet werden, was allerdings eine Beeinträchtigung der Topographie-Regelung zur Folge hätte.

Die obere Eckfrequenz des Lock-In-Verstärkers SR830 ist 102 kHz . Für Experimente bei höheren Frequenzen oder bei Frequenzsweeps wurde ein Signalkonverter Ithaco 531 (hms-Elektronik GmbH, Leverkusen, BRD) eingesetzt. Dieser kann über Frequenzmischung Signale zwischen 75 kHz und 10 MHz auf ein Signal bei 20 kHz umwandeln, das dann mit dem Lock-In-Verstärker SR830 weiterverarbeitet werden kann.

Bei den Experimenten mit simultaner Messung des Wechselstromes über den Spitze-Probe-Kontakt wurde eben-

falls ein Lock-In-Verstärker vom Typ SR830 zur Detektion der Stromamplitude verwendet. Im Fall der Messungen an der C-Faser – PPS – Probe wurde an die Probe eine Wechselspannung der Frequenz 42.605 kHz (Amplitude 0,32 V_{pp}) angelegt, die von einer 0.2 V-Gleichspannung überlagert war. Der über die Kontaktfläche von Spitze und Probe fließende Strom wurde mit einem Stromverstärker (hms-Elektronik GmbH, Leverkusen, BRD) um den Faktor 10⁵ verstärkt. Die mechanische Anregung wurde im Fall der Messungen von Kap. 6.3 mit 74.89 kHz betrieben; eine Kopplung mit dem Messsignal des Stromkreises konnte nicht beobachtet werden.

4.1.6 Realisierung der Zusatzregelung für den Constant Dynamic Indentation(CDI)-Modus

Die gesamte Signalverarbeitung für die mechanischen Kontraste erfolgt extern. Das Messsignal von der segmentierten Photodiode wird praktisch nach der Vorverstärkung im Messkopf ausgekoppelt und wie beschrieben extern weiterverarbeitet. Auch die Positionsmodulation erfolgt über einen gesonderten Funktionsgenerator. Dies erlaubte es, mittels geeigneter Signalführung und unter Verwendung einer zusätzlichen PC-Signalverarbeitungskarte eine Rückkopplung zwischen dem gemessenen mechanischen Re-

sponse und der Anregungsamplitude zu implementieren, ohne die Software oder die Elektronik des Mikroskopes verändern zu müssen (CDI-Mode, s. Kap. 3.3.3). Diese zweite Rückkopplung für den dynamischen Signalanteil arbeitet simultan zur Topographie-Regelung des Mikroskopes.

Im CDI-Mode wird das Amplitudensignal U_A des Lock-In-Verstärkers nach analog-digital-Wandlung einem Algorithmus zugeführt, dessen Ausgangsgröße nach digital-analog-Wandlung zur Amplitudenmodulation der Speisespannung des Piezoaktuators verwendet wird (Abb. 4.4). Der Algorithmus besteht im wesentlichen aus einem Differenzbildner, der nach Gl. (3.22) aus der zu z^{dyn} proportionalen Spannung U_0 und einer zur Spannung U_A proportionalen Größe die Differenz bildet, die anschließend in einem Proportional-Integral-Differential-Regler (kurz PID-Regler) weiterverarbeitet wird. Die Signalverarbeitung erfolgt auf einer PC-Einsteckkarte vom Typ Adwin-8L (Keithley Instruments GmbH, Germering, BRD). Dank des eigenen Prozessors dieser Einsteckkarte ist die Antwortzeit der Regelung unabhängig vom Auslastungsgrad des PC-Prozessors. Die graphische Oberfläche wurde unter der Messsoftware Testpoint (Keithley Instruments GmbH, Germering, BRD) programmiert. Neben dem eigentlichen Regelprozess umfasst die CDIM-Software auch zwei Kalibrierroutinen zur Bestimmung des Umrechnungsfaktors S_z zwischen der Amplitude der Speisespannung des Piezo-Transducers und dessen Hub z^{dyn} einerseits und des Umrechnungsfaktors S_b zwischen der gemessenen Spannung U_A und der Verbiegungsamplitude b^{dyn} andererseits (Abb. 4.5).

Der Faktor S_z wird mittels des Philtec-Abstandssensors bestimmt, indem der Hub z^{dyn} in Abhängigkeit von der zur Amplitudenmodulation verwendeten Gleichspannung U_0 gemessen wird. Zur Bestimmung des Faktors S_b wird die Spitze auf ein hartes Substrat (etwa Silberstahl) aufgesetzt. Unter der Annahme, dass die Kontaktdeformation δ^{dyn} vernachlässigbar ist, kann die Verbiegungsamplitude b^{dyn} mit der Anregungsamplitude z^{dyn} gleichgesetzt werden. Die Steigung der linearen Kennlinie $U_z(z^{dyn})$ liefert dann den Kalibrierungsfaktor S_b . S_b muss bei jeder Verschiebung des Laserspots auf der Rückseite des Cantilevers neu bestimmt werden.

4.2 Probenpräparation

Es wurden sowohl Replica-Proben als auch Schnittproben verwendet. Bei Replica-Proben wurde nach Entfernung des Substrates die freigelegte Polymerfläche mit dem SFM untersucht. Derartige Oberflächen sind bei geeigneter Wahl des Substrates sehr glatt und eignen sich daher besonders für prinzipielle Experimente zu den DM-Kontrasten, bei denen topographisch bedingte Effekte ausgeschlossen werden sollen.

Die Messreihe zum Zusammenhang zwischen Modulationsamplitude und Amplitudenkontrast (Kap. 5.1.1) wurde an einem PE-Film durchgeführt, der infolge von UV-Ver-netzung bei teilweiser Maskierung eine laterale Strukturierung der lokalen Steifigkeit aufweist [4.3]. Dieser Film wurde durch Dip-Coating auf einen Si-Wafer aufgebracht. Die Dicke des Filmes lag zwischen 170 und 250 nm.

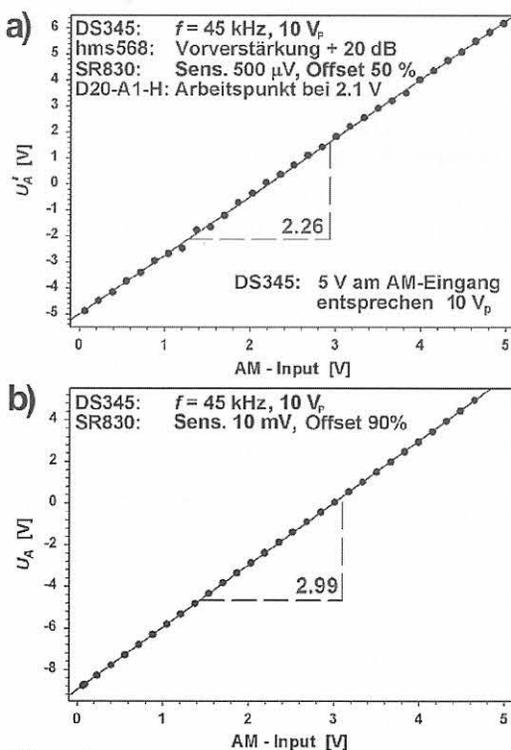


Abb. 4.5 Bestimmung der Kalibrationsfaktoren S_z (a) und S_b (b). Mit der Empfindlichkeit von 9,46 μ V/Å des hier eingesetzten Abstandssensors ergibt sich für S_z ein Wert von 0,167 nm/V. Der in b) verwendete Cantilever ist vom Typ FMR (s. Kap. 4.1.4) mit einer typischen Federkonstanten k_c von etwa 1,8 N/m. Die Messung liefert für S_b bei den gegebenen Einstellungen einen effektiven Wert von 2,99 Volt am Lock-In-Ausgang pro Volt der AM-Spannung. Die Spannung 4,64 V am AM-Eingang führt zu einer Wechselspannung der Amplitude 19,72 mV am Eingang des Lock-In-Verstärkers.

Für die Untersuchungen zu Steifigkeitsgradienten im Bereich innerer Grenzflächen wurden zu diesen senkrecht orientierte Schnittflächen angefertigt, um die im Volumen auftretenden Grenzflächeneffekte für die Oberflächenmessmethode SFM zugänglich zu machen. Bei in Normalrichtung zur Schnittfläche homogenen Grenzflächen sollte ein eventuell vorhandener Steifigkeitsgradient in der Ebene der Schnittfläche liegen.

4.2.1 Replica-Proben

Im Fall der PS-PMMA-Proben wurde als Substrat ein frisch gespaltenen NaCl-Einkristall verwendet. Nach dem Aufbringen der Schmelze und ihrem Abkühlen kann der NaCl-Kristall in Wasser aufgelöst und die freigelegte Fläche mit dem SFM untersucht werden. Mit dem Auflösen des NaCl wird die Einwirkung von mechanischen Kräften auf die Probenoberfläche vermieden, die sonst zum Ablösen des Substrates erforderlich wären und möglicherweise plastische Deformationen der Probenoberfläche verursachen könnten.

Die Epoxid-Modellproben wurden als Replica der Spaltfläche von Glimmer hergestellt. Dieses ließ sich nach dem Aushärten des Epoxids i. d. R. sehr gut ablösen. Eine weitere Spaltung des Glimmersubstrats beim Ablösen lässt sich im allgemeinen vermeiden, wenn das Glimmerplättchen mindestens etwa 1 mm dick ist. Plastische Deformationen der Epoxid-Oberfläche, die durch die beim Ablösen wirkenden Kräfte hervorgerufen sein könnten, wurden nicht festgestellt.

Die PS-PMMA-Probe (Kap. 5.1.2) wurde als Replica der Spaltfläche eines frisch gespaltenen NaCl-Einkristalles hergestellt. Dazu wurde zunächst ataktisches Polymethylmethacrylat (PMMA) bei etwa 205 °C aufgeschmolzen und auf die Spaltfläche des NaCl-Einkristalles aufgebracht, dessen Temperatur über eine Heizplatte auf etwa 130 °C eingestellt wurde. In einem zweiten Schritt wurde Polystyrol bei etwa 185 °C aufgeschmolzen und über die Berandung des PMMA-Fladens gegossen. Nach dem Abkühlen der Probe wurde ein magnetischer Probenträger auf die freie Oberfläche des PS-PMMA-Fladens geklebt und anschließend das NaCl in destilliertem Wasser aufgelöst. Die auf diese Weise freigelegte Replica-Fläche der PS-PMMA-Probe wurde abschließend mit Ultraschall in einem Bad aus Wasser und geringen Anteilen von Isopropanol gereinigt. Im Lichtmikroskop erscheint das PMMA dunkel im Vergleich zum PS, so dass eine eindeutige Zuordnung der SFM-Kontraste gewährleistet ist.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Steifigkeit eines Epoxids vom Anteil des Härterers (Kap. 5.1.3) wurde das Epoxidharz Epikote 828 (Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA), 5260-5420 mmol/kg Epoxid-Gruppen; Shell Chemicals Europe) mit 14 bzw. 16 Gew.-% des Härterers 181 auf Aminbasis (Scheufler Kunstharzprodukte GmbH, Stuttgart, Deutschland) versetzt. Um eine gute Homogenisierung bei geringer Blasenbildung zu erreichen, wurden die Harz-Härter-Gemische jeweils bei etwa 50 °C über zehn Minuten vermennt. Auch dem Boden und den Wandungen des Mischgefäßes wurde dabei Aufmerksamkeit

geschenkt. Bei dieser Temperatur beträgt die Topfzeit des Systems etwa 30 Minuten. Zunächst wurde ein Tropfen des 14%-Gemisches auf die Glimmer-Spaltfläche gegeben. Der Tropfen des niederviskosereren 16%-Gemisches wurde etwa zehn Minuten später neben den ersten gegeben, um ein Ineinanderfließen der beiden Tropfen zu vermeiden. Nach dem Aushärten der Probe wurde auf deren Rückseite ein Probenträger geklebt und die Glimmer-Platte von den Epoxid-Tropfen abgezogen.

Die in Kap. 5.3.4 diskutierten Messungen wurden an einer auf Glimmer präparierten Kupfer-Epoxid-Probe durchgeführt. In den auf die Glimmer-Spaltfläche aufgedampften, etwa 180 nm dicken Kupfer-Film wurden mittels feiner Nebeltröpfchen einer FeCl_3 -Lösung Löcher von einigen μm Durchmesser geätzt. Nach Reinigung im Ultraschallbad und Trocknung wurde der Film mit einer Mischung (100/58 Gew%) von Epikote 828 (im folgenden kurz E828 genannt) und dem Härter F205 (modifiziertes cycloaliphatisches Amin; Äquivalentgewicht 105 g; Viskosität 0,5-0,7 Pas bei 25 °C; Shell Chemicals Europe) übergossen. Wie die SFM-Messungen an der Replicafläche im Bereich der Ränder der Ätzlöcher zeigen, werden die Kupfer-Glimmer-Kanten von dem flüssigen Harz-Härter-Gemisch nicht benetzt. Die leicht gekrümmte, aber relativ glatte Oberfläche im Grenzbereich von Kupfer und Epoxid eignet sich für prinzipielle Untersuchungen zum Einfluss der Topographie auf den Steifigkeitskontrast.

Eine Ausnahme bildet die Polyamid 6 (PA6)-Probe mit eindiffundiertem OsO_4 (Kap. 6.1), die durch Lagerung eines zwischen zwei Glasplättchen aufgeschmolzenen PA6-Granulatkorner bei 25 °C über 24 Stunden in OsO_4 -haltiger wässriger Lösung (0,1 %) hergestellt wurde. Anschließend wurde die Probe in destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Nach Ablösen eines Glasplättchens wurde die so freigelegte PA6-Fläche im SFM untersucht. Infolge starker Deformationen, die beim Ablösen des Glasplättchens im Bereich des Probenrandes aufgetreten sind, konnten die Messungen jedoch nicht in unmittelbarer Nähe des Probenrandes durchgeführt werden, so dass der Anfangsbereich des Steifigkeitsprofils nicht erfasst wurde.

4.2.2 Schnittproben

Nach dem Einbetten in eine stützende Epoxid-Matrix und dem Aufkleben eines Probenhalters wurden die Kompositproben unter Verwendung einer Diamantsäge (Well, LeLocle, Schweiz) oder eines Innensäge-Mikrotomes (Leitz Wetzlar GmbH, Wetzlar, Deutschland) geschnitten. Bei faserverstärkten Polymerproben wurde die Schneidrichtung so gewählt, dass die Normalenvektoren der entstehenden Schnittflächen möglichst parallel zu den Fasern orientiert sind. Die Rauigkeit der Schnittflächen machte in allen Fällen zusätzliche Politurschritte erforderlich. Gute Ergebnisse wurden i. d. R. mit einer Korund-Suspension als Politurmittel erreicht, deren mittlere Teilchengröße nach Herstellerangaben etwa 50 nm beträgt (Buehler LTD, Lake Bluff, USA). Um die beim Polieren wirkenden Scherkräfte niedrig zu halten, wurden eine niedrige Drehzahl (etwa 10 Umdrehungen/min) des Poliertellers (Struers, Kopenhagen,

Dänemark) und ein geringer Abstand der Probe von der Drehachse (zwischen 0,5 und 2,0 cm) gewählt. Zur Vermeidung von Auswaschungseffekten der weicheren Komponente des Komposits wurde i.d.R. ein niederfloriges und steifes Poliertuch verwendet. Bei manueller Führung der Probe hat man eine gute Kontrolle über die wirkenden Scherkräfte und kann die Auflagekraft geeignet anpassen. Durch regelmäßiges Drehen der Probe lassen sich unidirektionale Oberflächenstrukturen vermeiden. Beim Schneiden und Polieren wurde zum Spülen entionisiertes Wasser verwendet. Abschließend wurde die Oberfläche im Ultraschallbad in einem 1:1 Isopropanol/Wasser-Gemisch über 10 Minuten gereinigt und danach über mehrere Stunden an Raumluft getrocknet.

Die Probe mit einzelnen E-Glas-Fasern, die jeweils mit einer dicken Polypropylen (PP)-Schlichte überzogen und dann in Epoxidharz eingebettet wurden (Kap. 5.3.1), ist mit einer Diamantsäge geschnitten. Alle anderen Proben wurden mit dem Innensäge-Mikrotom durchtrennt.

Das Polypropylen (PCD Polymere, Linz, Österreich) wurde aus der Schmelze auf die E-Glas-Faser (Bayer AG, Deutschland) aufgetragen. Für die Epoxid-Matrix wurde das kommerzielle Laminierharz L180 (Epoxidäquivalent 160-180 g; Viskosität 0,55-0,85 Pas bei 25 °C; Scheufler Kunstharzprodukte GmbH, Stuttgart, Deutschland) verwendet, das speziell für Anwendungen mit Faserverstärkung ausgelegt ist. Der zugehörige niederviskose Härter H181 auf der Basis aliphatischer und cycloaliphatischer Amine (Aminzahl 640-680 mg KOH/g, Viskosität 0,01-0,02 Pas bei 25 °C; Scheufler Kunstharzprodukte GmbH, Stuttgart, Deutschland) ermöglicht eine niedrige Mischviskosität des Systems, so dass Verarbeitungsverfahren wie Strangziehen und Injizieren möglich sind. Den Angaben des Herstellers entsprechend wurde eine Harz-Härter-Mischungsverhältnis von 100/25 Gewichtsanteilen eingehalten. Um eine gute Homogenisierung zu erreichen, wurden Harz und Härter bei etwa 50 °C über zehn Minuten vermengt. Die Topfzeit beträgt bei dieser Temperatur

etwa 30 Minuten. Nach Herstellerangaben liegt der aus dem Biegeversuch bestimmte E-Modul des Systems L180/H181 zwischen 3,3 und 3,5 GPa.

Für die Versuche zu Steifigkeitsgradienten an der Kupfer-Epoxid-Grenzfläche (Kap. 6.2) wurde entweder das Epoxidharz L180 oder das Epoxidharz E828 (Epoxidäquivalent 184-190 g; Viskosität 12-14 Pas bei 25 °C; Shell Chemicals Europe) verwendet. Bei allen in Kap. 6.2 dargestellten Messungen wurde der Härter H181 verwendet.

Die in die Epoxidmatrix eingebetteten Cu-Drähte (99,9 % Reinheit; Goodfellow, Cambridge, England) hatten einen Durchmesser von 250 µm. In einem Fall wurde auch die komplementäre Geometrie eines Kupfer-Blockes mit 300 µm-Bohrungen realisiert, in die das Epoxid-Härter-Gemisch L180/H181 eingegossen wurde. In den SFM-Bildern ist diese Probe an der konkaven Krümmung der Kupfer-Kante zu erkennen. Um Effekte, die auf unterschiedlichen Aushärtungsgraden beruhen, zu vermeiden, wurden alle Proben vor dem Schneiden mindestens eine Woche gelagert.

Die C-Faser – Polyphenylensulfid – Prepreg – Probe (Kap. 6.3) (HM-C-Faser: Toray, Japan; PPS: Hoechst AG, Deutschland) wurde nach dem Schneiden zunächst mit einem Diamant-Lapping-Film der mittleren Rauigkeit 100 nm (3M, St. Paul, USA) geglättet und anschließend wie die anderen Schnittproben mit Korund-Suspension poliert.

Proben mit elektrisch leitfähiger Verstärkungskomponente (Kupfer-Draht (Kap. 6.2) und C-Faser (Kap. 6.3)) wurden zur Detektion der geometrischen Begrenzungslinien anhand des Stromes zwischen elektrisch leitfähiger SFM-Spitze und Probe mit einem silberhaltigen Epoxidharz (Leitkleber 3021; Epoxy-Produkte, Fürth/Odw., Deutschland) auf den Probenträger aufgeklebt. Dieses Epoxidharz ist im ausgehärteten Zustand elektrisch leitfähig, so dass von der Probenoberfläche zur Probenunterseite durchgehende C-Fasern bzw. Cu-Drähte elektrisch kontaktiert sind.

5 Einige grundlegende Experimente zur Displacement Modulation (DM)

5.1 Der Amplitudenkontrast im Constant Dynamic Displacement (CDD)- und im Constant Dynamic Indentation (CDI)-Modus

In Kap. 3.3 wurde der Verlauf der $P^{dyn}(E_s)$ -Kurve für verschiedene Kombinationen konstanter statischer und dynamischer Komponenten der Größen P , z , δ und a verglichen. In diesem Kapitel soll der Einfluss der Modulationsamplitude (Kap. 5.1.1) und der Regelung der dynamischen Indentation (Kap. 5.1.2 und 5.1.3) auf das Signal der Verbiegungsamplitude des Cantilevers anhand von Messungen an Modellproben dargestellt werden, bei denen topographisch bedingte Artefakte aufgrund der geringen Korrugation nicht zu erwarten sind. Die Messungen zur Abhängigkeit des Amplitudenkontrastes von der Modulationsamplitude wurden an einem strukturiert vernetzten PE-Film durchgeführt. Für die Experimente zur Kontrastverstärkung im CDI-Modus wurden Replica-Proben verwendet. Anhand des Amplitudenkontrastes zwischen Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) (Replica der Spaltfläche eines NaCl-Einkristalles) soll auch die Abbildbarkeit geringer Steifigkeitsunterschiede demonstriert werden. Die Messungen an der Grenzlinie zweier Bereiche einer Epoxidprobe (Replica der Spaltfläche von Glimmer) mit unterschiedlichen, aber definierten Härteranteilen demonstrieren die Nachweisbarkeit lokaler Variationen im Härteranteil mit Hilfe des Steifigkeitskontrastes.

5.1.1 Einfluss der Modulationsamplitude auf den Amplitudenkontrast

Die Änderung der dynamischen Verbiegungsamplitude b^{dyn} des Cantilevers mit der Kontaktsteifigkeit k_{ts} hängt maßgeblich von der Wahl der Federkonstanten k_c des Cantilevers und der Modulationsamplitude z^{dyn} ab.

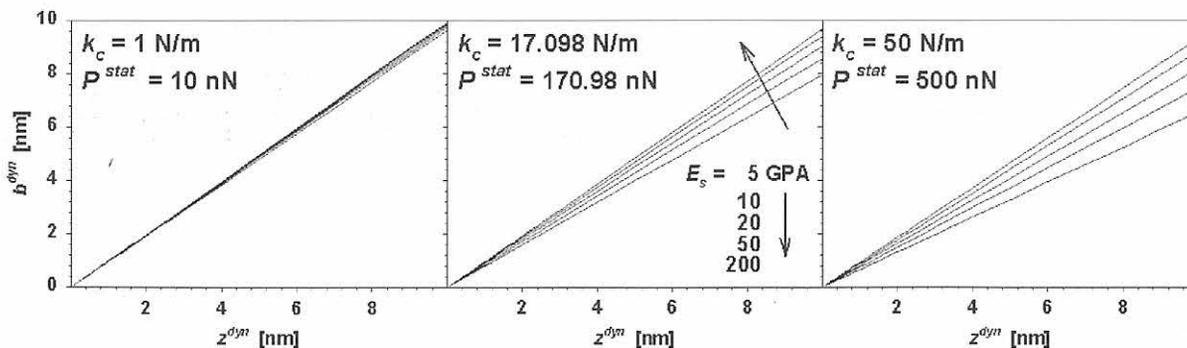


Abb. 5.1 Abhängigkeit der Verbiegungsamplitude b^{dyn} von der Modulationsamplitude z^{dyn} , berechnet nach Gl. (3.29). Die statische Cantilever-Verbiegung b^{stat} wurde in allen drei Fällen gleich gewählt, so dass die statischen Auflagekräfte P^{stat} wie die Cantilever-Steifigkeiten k_c skalieren. Bei gegebener Modulationsamplitude weisen die zum Cantilever mit der Federkonstante $k_c = 50 \text{ N/m}$ gehörigen $b^{dyn}(z^{dyn})$ -Kurven die deutlichsten Differenzen in der Verbiegungsamplitude b^{dyn} auf, der Steifigkeitskontrast ist also am größten. Die im Kap. 3.3 dargestellten Kurven wurden sämtlich für $k_c = 17,1 \text{ N/m}$ berechnet. Die Federkonstanten der in dieser Arbeit verwendeten Cantilever lagen üblicherweise zwischen 1 und 4 N/m.

In Abb. 5.1 ist der Verlauf der nach Gl. (3.29) berechneten $b^{dyn}(z^{dyn})$ -Kurven von drei Cantilevern unterschiedlicher Federsteifigkeit k_c für jeweils 5 Werte des Moduls E_s dargestellt.

Die statische Auflagekraft P^{stat} wurde jeweils proportional zur Federkonstanten k_c gewählt. Bei großen Werten von k_c ist die dynamische Deformationsamplitude δ^{dyn} höher und die $b^{dyn}(z^{dyn})$ -Kurven verlaufen folglich nach Gl. (3.22) flacher. Da die Variation von δ^{dyn} mit E_s bei hohen Werten von k_c ausgeprägter ist, ändern sich auch die Steigungen der $b^{dyn}(z^{dyn})$ -Kurven stärker, so dass die Differenzen in der Verbiegungsamplitude b^{dyn} bei gegebenem Wert von z^{dyn} größer sind. Der Steifigkeitskontrast steigt also sowohl mit der Federkonstanten k_c des Cantilevers als auch mit der Modulationsamplitude z^{dyn} .

Da bei Messungen an weichen Materialien wie Polymeren eine hohe statische Auflagekraft im allgemeinen zu Oberflächenstrukturierung und zu Materialabtrag führt, ist man bei der Wahl der Cantilever-Steifigkeit k_c auf Werte beschränkt, die unterhalb von 10 N/m liegen. Einer systematischen experimentellen Verifikation der Abhängigkeit des Amplitudenkontrastes von k_c stehen die ungenauen Herstellerangaben zu k_c entgegen. Zudem müsste bei jedem Cantilever-Wechsel die Position des Laserfokus neu justiert und die Empfindlichkeit des optischen Detektionssystemes neu bestimmt werden.

Eine Messung auf Silber, Kupferoxid und Epoxid zur Änderung des Amplitudensignales mit der Modulationsamplitude ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die Steigungen der Fitkurven sind 0,90, 0,89 und 0,85, wobei die Federkonstante des Cantilevers etwa 1.7 N/m betrug.

Die Amplitudenverhältnisse sind also sehr viel kleiner als diejenigen der betreffenden E -Moduln (Ag: 79 GPa, Epoxid: 3-5 GPa). Die Empfindlichkeit der CDDM-Messung für Steifigkeitsunterschiede harter Materialien ist, wie nach den Betrachtungen von Kap. 3.3.2 erwartet, gering.

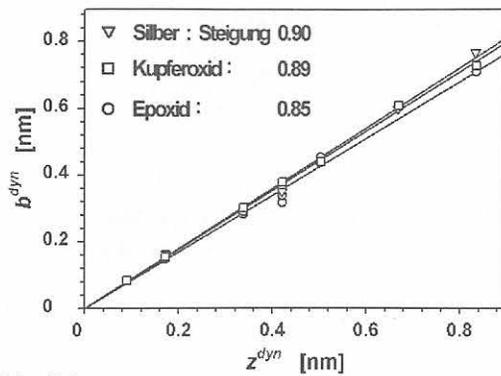


Abb. 5.2

Änderung der dynamischen Verbiegungsamplitude b^{dyn} mit der Modulationsamplitude z^{dyn} , gemessen auf Silber (∇), Kupferoxid (\square) und Epoxid (\circ). Bei der Messung wurde der Cantilever nicht gescannt. Federkonstante $k_z \approx 1,7 \text{ N/m}$, Frequenz 45 kHz, CDD-Modus.

In Abb. 5.3 ist eine entsprechende Messung an einem PE-Film wiedergegeben, der im Vergleich zum Steifigkeitsunterschied zwischen Metall und Polymer eine nur geringe Variation in E_s aufweist. Diese ist auf eine Vernetzung im Bereich der Rauten zurückzuführen, die durch selektive UV-Bestrahlung der sich im Vakuum befindlichen Probe erreicht wurde [5.1]. Im Bereich der im Amplitudenkontrast dunkel erscheinenden Stege war die Probe bei der Bestrahlung mit einem Nickel-Gitternetz maskiert. Die Amplitudendifferenz $P_b^{dyn} - P_u^{dyn}$ der bestrahlten (b) und der

unbestrahlten (u) Bereiche wurde aus der Breite der Grauwertevertellungen (Histogramme) der SFM-Bilder bestimmt. Der Ordinatenabschnitt ist in guter Übereinstimmung mit der Breite (\blacktriangle) des zu den bestrahlten Flächen gehörigen Peaks (ausgewertet bei der halben Amplitudenhöhe (FWHM)) der Grauwertevertellung des bei $z^{dyn} = 0,2 \text{ \AA}$ gemessenen Amplitudenbildes. Diese Breite weicht nur wenig von der entsprechenden Peak-Breite ab, die zu den unbestrahlten Flächen gehört.

5.1.2 Der Amplitudenkontrast zwischen Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA)

Das DM-Amplitudensignal an der Grenzlinie zwischen PS und PMMA ist in Abb. 5.4 a) (CDD-Mode) und b) (CDI-Mode) dargestellt. Die Verbiegungsamplitude b^{dyn} des Cantilevers ist auf PS (links) größer als auf PMMA (rechts).

Der mittlere Unterschied in b^{dyn} kann entweder in guter Näherung aus dem Abstand der beiden Maxima im Histogramm der Grauwertevertellung abgelesen oder aus dem Mittelwert über viele Datenpunkte innerhalb geeignet zu wählender Flächen bestimmt werden. Datenpunkte in unmittelbarer Nähe der PS/PMMA-Grenzlinie wurden bei der Flächenmittelung nicht berücksichtigt. Die Zahl der berücksichtigten Datenpunkte betrug mindestens 23452.

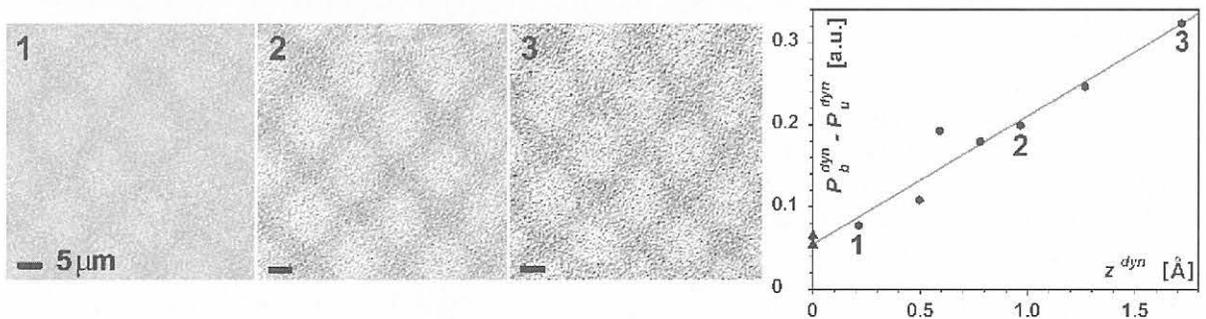


Abb. 5.3

Amplitudenkontrast eines PE-Filmes, der lokal mit UV-Strahlung vernetzt wurde, gemessen bei verschiedenen Werten der Modulationsamplitude z^{dyn} . Hohe Werte der Amplitude sind mit hellen Grautönen codiert. Die vernetzten Bereiche (Rauten) weisen eine erhöhte Amplitude auf. Die Zeichen \blacktriangle kennzeichnen die jeweilige extrapolierte Breite der Grauwertevertellung auf der bestrahlten und der unbestrahlten Fläche (bestimmt bei $z^{dyn} = 0,2 \text{ \AA}$). Scanweite $50 \mu\text{m}$, Scangeschwindigkeit $15,0 \mu\text{m/s}$; Cantilever vom Typ FMR; DM: Frequenz 45,0 kHz, Amplitudenoffset 25,1%, CDD-Modus.

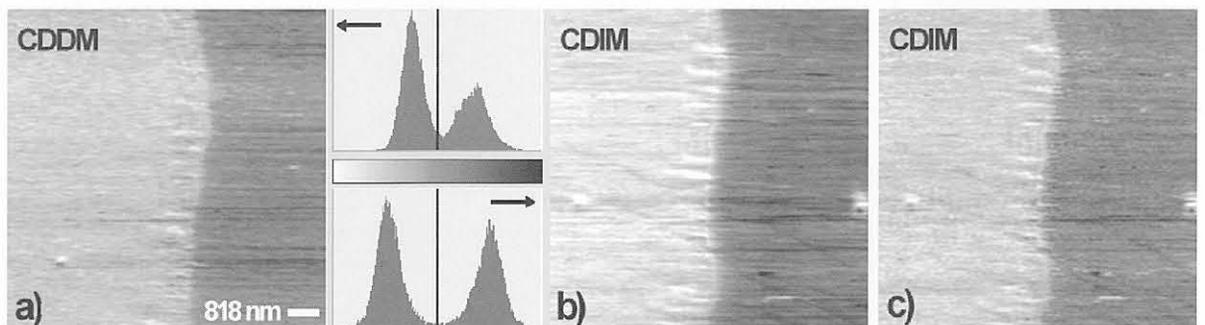


Abb. 5.4

a), b) Amplitudenkontrast einer PS/PMMA-Replica-Probe. Die größere Amplitude b^{dyn} wurde auf PS (links) gemessen. Beim Umschalten vom konventionellen CDD-Mode zum CDI-Mode nimmt der Amplitudenkontrast deutlich zu. c) Die im CDI-Modus veränderliche Modulationsamplitude z^{dyn} ist im Bereich des PS erhöht und im Bereich des PMMA erniedrigt. Scanweite $8,18 \mu\text{m}$, Scangeschwindigkeit $9,1 \mu\text{m/s}$; Cantilever vom Typ FMR; DM: Frequenz 45,0 kHz, Amplitudenoffset 35,1% (bei beiden Messungen). Das zugehörige Topographiebild (nicht dargestellt) weist nur Höhenunterschiede von maximal 23 nm auf (größte Korrugation).

Bei Vernachlässigung des Offsets von 35,1 % beträgt der auf den Mittelwert beider Flächen bezogene Signalabstand im Betrieb bei konstanter Anregungsamplitude z^{dyn} (CDD-Modus) 94,9 %. Bei Berücksichtigung des Offsets ergibt sich ein relativer Signalabstand von 12,5 %. Der Bildkontrast wird also erst bei Unterdrückung des Offsets besonders deutlich.

Im CDI-Betrieb nimmt der Amplitudenkontrast zu, wie man anhand der *Abb. 5.4 b*) und dem zugehörigen Histogramm erkennt. Der Sollwert der Deformationsamplitude δ^{dyn} wurde so gewählt, dass die über den Bereich von PS und PMMA gemittelte Anregungsamplitude z^{dyn} mit dem bei der CDDM-Messung vorgegebenen Wert von z^{dyn} übereinstimmt. Im steiferen Bereich wird die Modulationsamplitude z^{dyn} (*Abb. 5.4 c*) und damit die Verbiegungsamplitude b^{dyn} erhöht. Umgekehrt wird auf dem weicheren PMMA die Verbiegungsamplitude b^{dyn} im Vergleich zur Messung im CDD-Betrieb erniedrigt. Der relative Signalabstand beträgt 155,1 % (Offset 35,1 %) bzw. 20,4 % bei Berücksichtigung des Offsets. Der Amplitudenkontrast ist also im CDI-Modus um den Faktor 1,6 erhöht gegenüber dem Kontrast im CDD-Modus.

Das Amplitudenverhältnis steigt beim Umschalten vom CDD-Modus in den CDI-Modus um den Faktor 1,09 von 1,13 auf 1,23 an. Nach [5.2] liegt der E -Modul von PS zwischen 2,4 und 3,2 GPa und für PMMA zwischen 2,5 und 3,3 GPa. Bei einem Wert von 2,5 GPa für den E -Modul von PMMA würde beim gegebenen Amplitudenverhältnis im CDI-Modus der E -Modul von PS 3,1 GPa betragen.

Bei mikroskopischen Indentationsmessungen mit einem flachen Stahlindenter (Durchmesser 19 μm) an dieser Probenoberfläche als auch an Referenzoberflächen, die durch Schneiden aus Volumenproben präpariert wurden, wies PMMA die größere Steifigkeit und die größere Härte auf. Im Vergleich zur SFM-Messung ist die Indentationstiefe dieser Experimente um etwa drei Größenordnungen höher, so dass eher Volumen- als Oberflächeneigenschaften abgefragt werden.

Die im SFM beobachtete geringere Oberflächen-Steifigkeit von PMMA könnte auf einen präparationsbedingten thermi-

schen Kettenabbau des PMMA an der Grenzfläche zum beheizten Substrat hinweisen (s. Kap. 7). Die für das Aufschmelzen und Aufbringen der beiden Polymere auf die NaCl-Spaltfläche erforderliche Zeitdauer betrug 3 bis 4 Minuten.

5.1.3 Der Amplitudenkontrast einer Epoxidprobe mit zwei verschiedenen Härteranteilen

Wie man anhand des DM-Amplitudensignales der *Abb. 5.5 a*) sieht, weist das Harz mit 16 Gew.-% Härteranteil die höhere Steifigkeit auf.

Für die Flächenmittelung wurden im Bereich des 16%-Gemisches mindestens 11 016 Datenpunkte und im Bereich des 14%-Gemisches mindestens 8 448 Pixel berücksichtigt. Der relative Signalabstand der Amplitudenbilder in *Abb. 5.5* beträgt 59,4 % im CDD-Modus und 82,9 % im CDI-Modus. Bei Berücksichtigung des Offsets von 96,8 % erhält man einen relativen Signalabstand von 9,1 bzw. 12,7 %. Durch Umschalten vom CDD-Modus zum CDI-Modus hat sich der Amplitudenkontrast somit um den Faktor 1,4 erhöht. Das Amplitudenverhältnis ist um den Faktor 1,04 von 1,10 auf 1,14 angestiegen.

Die im CDI-Modus erzielte Kontrastverstärkung ist bei der PS/PMMA-Probe etwas höher. Dieser Unterschied kann (zumindest teilweise) auf die bei dieser Messung um etwa den Faktor 1,25 höhere mittlere Modulationsamplitude z^{dyn} zurückgeführt werden. Die damit etwas größere dynamische Indentationsamplitude δ^{dyn} führt zu einem steileren Verlauf der im CDI-Modus gemessenen $P^{dyn}(E_s)$ -Kurve. Da bei dieser Messung ein anderer Cantilever (vom gleichen Typ, aber wahrscheinlich verschiedener Federkonstante k_c) verwendet wurde, kann nicht davon ausgegangen werden, dass bei den Messungen an beiden Proben die exakt gleiche statische Auflagekraft P^{stat} eingestellt war.

Eine Variation von k_c um ± 1 N/m zeigt (bei gleichem P^{stat}) praktisch keinen Einfluss auf die $P^{dyn}(E_s)$ -Kurven. Die erhöhte statische Auflagekraft P^{stat} , die bei einem größeren Wert von k_c und bei gleicher statischer Cantilever-Verbiegung auf die Kontaktfläche einwirkt, führt hingegen zu einem steileren Verlauf der $P^{dyn}(E_s)$ -Kurve im CDI-Modus, so dass der Amplitudenkontrast größer wird und der Schnitt-

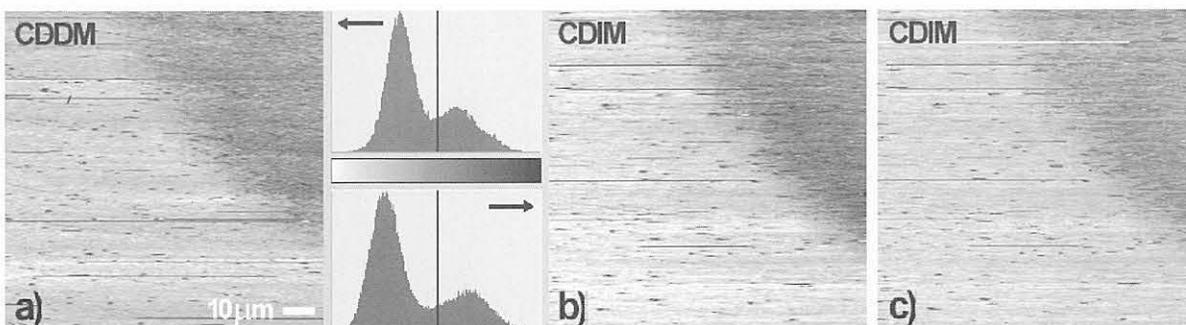


Abb. 5.5

a), b) Amplitudenkontrast einer Epoxid-Probe mit 14 bzw. 16 Gew % Härteranteil, gemessen im CDD-Modus (a) bzw. im CDI-Modus (b). Die Probe wurde als Replica von Glimmer hergestellt. Die größere Amplitude b^{dyn} wurde auf dem Bereich mit 16 Gew % Härter (links) gemessen. c) Modulationsamplitude z^{dyn} bei Betrieb im CDI-Modus. Scanweite 100 μm , Scangeschwindigkeit 111,1 $\mu\text{m/s}$; Cantilever vom Typ FMR; DM: Frequenz 45,0 kHz, Amplitudenoffset 96,8 % (bei beiden Messungen). Die größte Korngation des Topographiebildes (nicht dargestellt) ist 121 nm.

punkt mit der entsprechenden CDDM-Kurve zu kleineren Werten von E_s hin verlagert ist. In der Tat liegt der Wert des E -Moduls von PS und PMMA nach [5.2] zwischen 2,4 und 3,3 GPa; bei Epoxiden liegt der Wert des E -Moduls im allgemeinen geringfügig höher (zwischen 3 und 5 GPa [5.2]).

Die mit der CDI-Regelung erhöhte Empfindlichkeit für lokale Steifigkeitsunterschiede erleichtert die Detektion von schwachen Gradienten in der Oberflächensteifigkeit, wie man sie etwa im Grenzbereich verschiedener Phasen erwartet. So sollte eine etwaige Anreicherung des Härterers an einer polaren Grenzfläche (vor und während der Gelierung), die sich auf die lokale Probensteifigkeit auswirkt, im CDI-Modus deutlicher zu erkennen sein. Darüber hinaus weist die Kennlinie $P^{dyn}(E_s)$ des CDI-Modus, wie in Kap. 3.3.5 gezeigt, über einen größeren Wertebereich des Moduls E_s einen Anstieg auf, so dass auch bei harten Materialien graduelle Steifigkeitsvariationen detektiert werden können.

5.2 Nachweis einer Scan-induzierten Modifikation der mechanischen Eigenschaften einer Epoxid-Oberfläche

Die Wahl der statischen Auflagekraft P^{stat} und damit des Cantilevers wird mitbestimmt durch die Empfindlichkeit der zu untersuchenden Oberfläche für Abrasion und Modifikation infolge der beim Rasterprozess wirkenden Scherkräfte im Spitze-Probe-Kontakt. Um sicherzustellen, dass die Messergebnisse durch derartige Effekte nicht beeinflusst werden, kann der Scanbereich ausgedehnt werden, um in einem zweiten Scan den gesamten vorherigen Scanbereich und bisher nicht gescannte Flächen abzubilden. Im Falle einer Scan-induzierten Probenmodifikation ist ein Kontrast zwischen den mehrfach und den neu gescannten Flächen zu erwarten. Ein Materialabtrag äußert sich u. a. in einer Aufrauung der Oberfläche und erhabenen Partikeln, die überwiegend am Rand des vorherigen Scanfeldes liegen. Derartige Anzeichen einer Oberflächen Degradation werden mit dem Topographiebild und dem kantensensitiven Bild der statischen Verbiegung des Cantilevers erfasst. Dass sich eine Oberflächenmodifikation aber nicht notwendigerweise anhand von topographischen Merkmalen erkennen lässt, wird an Abb. 5.6 deutlich. Während im Topographie-

bild und im Bild der statischen Auflagekraft die vorherigen Scanbereiche (bei der gegebenen lateralen Auflösung) nicht zu erkennen sind, weisen das Amplitudensignal und in geringerem Maße das Phasensignal Kontraste zwischen erstmalig und zweimalig gescannten Flächen auf.

Das Amplitudensignal ist im Bereich der beiden vorherigen Scanfenster erniedrigt, die Oberflächensteifigkeit wurde also durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe reduziert. Eine mögliche Erklärung für diese Änderungen der mechanischen Oberflächeneigenschaften könnte eine Abnahme der Zahl der wirksamen Vernetzungsstellen sein, wenn die Ketten zwischen zwei Vernetzungsstellen beim Scannen zum Teil durchtrennt wurden. Die innerhalb einer dünnen Oberflächenschicht (deren Dicke durch die Eindringtiefe der Spitze gegeben ist) reduzierte Netzstellendichte würde zu einem verminderten Widerstand der Oberfläche gegen Druckkräfte führen. Gleichzeitig könnten zeitverzögerte Deformationen auftreten, so dass die Phasenverschiebung der dynamischen Cantilever-Verbiegung in Übereinstimmung mit dem Phasenbild der Abb. 5.6 ansteigen sollte.

5.3 Experimente zum Einfluss der Topographie auf den Amplitudenkontrast

5.3.1 Beispiel einer mit Glasfasern verstärkten Epoxidmatrix (Schnittprobe)

Die Topographie der Schnittfläche eines Komposit-Werkstoffes wird maßgeblich durch die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von Füllstoff und Matrix beeinflusst. Die in den Schnittflächen im allgemeinen vorhandenen Riefen und Rauigkeiten machen zusätzliche Schleif- und Polierschritte erforderlich, die jedoch infolge der unterschiedlichen Abtragsraten der Systemkomponenten häufig zu einer topographischen Stufe zwischen Hart- und Weichkomponenten führen. Diese können jedoch den Steifigkeitskontrast beeinflussen und somit die Interpretation der DM-Bilder erschweren. Dabei führen topographisch bedingte Variationen im statischen Kontaktradius zu entsprechenden Veränderungen der Federkonstante des

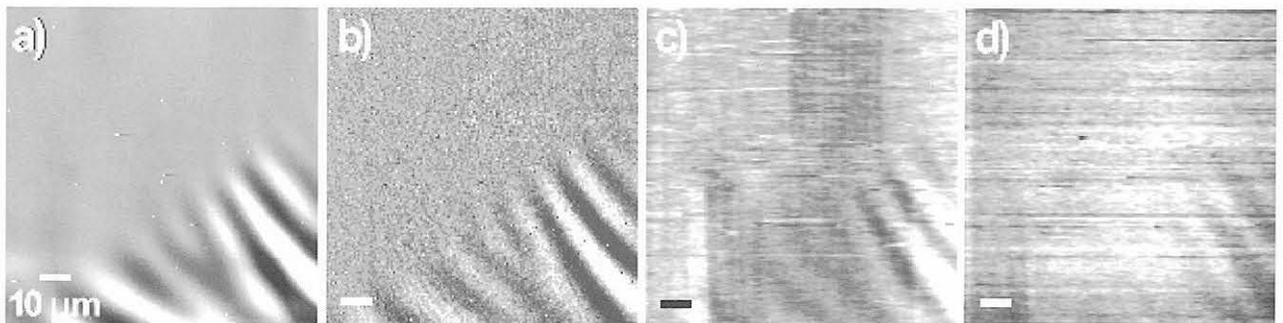


Abb. 5.6

a) Topographie, b) statische Auflagekraft P^{stat} , c) Amplitudensignal und d) Phasensignal, gemessen auf einer Epoxidoberfläche, die als Replica von frisch gespaltenem Glimmer präpariert wurde. In den mechanischen Kontrasten sind die Bereiche sichtbar, die in zwei vorherigen Messungen gescannt wurden. CDD-Modus, Messfrequenz 130 kHz, Federkonstante $k_c \approx 1,5 - 4,0$ N/m, Scangeschwindigkeit 111,1 $\mu\text{m/s}$, Scanweite 100 μm , größte Korrugation 133 nm.

Kontaktes zwischen Spitze und Probe, die die dynamische Verbiegungsamplitude des Cantilevers beeinflussen. So ist bei nicht-ideal kugelsymmetrischem Apex der Spitze in Bereichen mit starkem Neigungswinkel der Oberfläche ein gegenüber flachen Bereichen veränderter Kontaktradius zu erwarten. Darüber hinaus führen Topographiesprünge, die der Topographie-Regelkreis bei gegebener Scangeschwindigkeit nur mit Verzögerung ausgleichen kann, zu Abweichungen von der gewählten statischen Auflagekraft, die ebenfalls mit Variationen im statischen Kontaktradius einhergehen.

Die DM-Kontraste der Schnittfläche einer faserverstärkten Polymerprobe seien am Beispiel einer E-Glas-Faser (Faserdurchmesser 24 μm) demonstriert, die mit PP beschichtet und in eine Epoxidmatrix eingebettet ist. Für die SFM-Messungen wurde ein Cantilever vom Typ FMR (s. Kap. 4.1.4) verwendet. Die Scanfrequenz betrug 0,9 Zeilen/s; die Anregungsfrequenz für die Modulation der Auflagekraft war 50 kHz.

Wie man am Topographiebild (Abb. 5.7 a) sieht, variiert die Dicke der asymmetrischen PP-Schichte zwischen 1,1 und 10,9 μm . Der Faserrand ist unregelmäßig, da offensichtlich bei der Präparation der Probenoberfläche kleine Stücke von der spröden Faser abgebrochen sind. Glasfaser und PP-Schicht sind erhaben gegenüber der Epoxid-

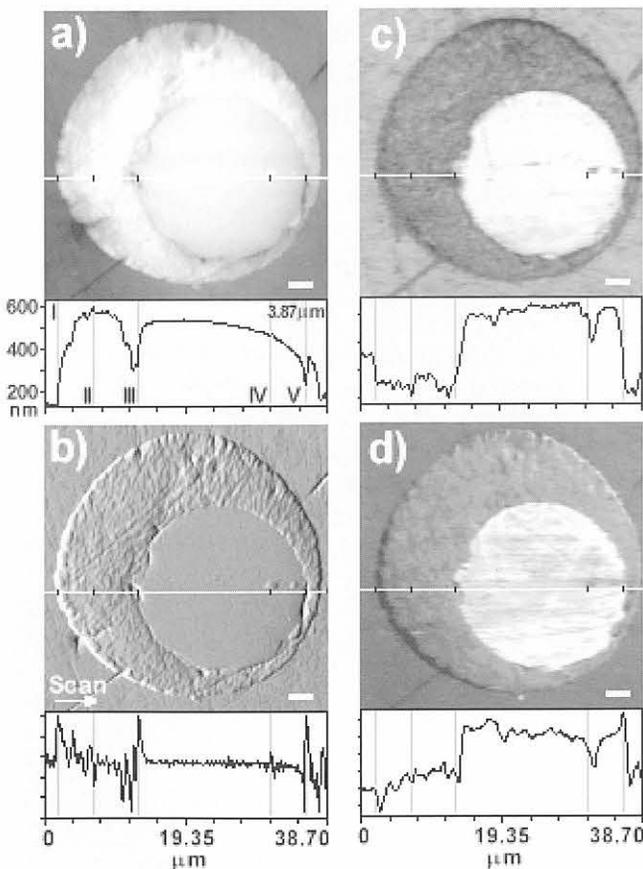


Abb. 5.7 a) Topographie z_{piezo} b) statische Auflagekraft P^{stat} , c) dynamische Kraftamplitude P^{dyn} und d) Phasenverschiebung φ einer Glasfaser mit asymmetrischer PP-Schichte, eingebettet in Epoxidharz. Zum Vergleich sind die jeweiligen Querschnittsprofile entlang der weiß markierten horizontalen Linie dargestellt. Hohe Werte sind mit hellen Grautönen codiert.

matrix. Der Höhenunterschied von bis zu 400 nm zwischen Matrix und Faser-Stirnfläche kann auf die geringere Ab-rasionsrate des im Vergleich zum Polymer harten Glases beim Schleifen und Polieren zurückgeführt werden. Der im Bereich der Faser abfallende Verlauf des Höhenprofils entlang der im Topographiebild Abb. 5.7 a) weiß markierten Linie wurde vermutlich durch eine leichte Verkippung der Probenoberfläche zur Polierebene hin verursacht. Ist die Faser gegenüber der Matrix erhaben, so wird das polymere Material in der unmittelbaren Umgebung (in diesem Fall die PP-Schicht) wahrscheinlich ebenfalls mit reduzierter Rate abgetragen. Dass die PP-Schicht zum Teil sogar relativ zur Faseroberfläche erhaben ist, lässt auf ein Aufquellen des PP im Isopropanol schließen.

Die endliche Ansprechdauer der Topographieregelung führt dazu, dass an den steilen Kanten Abweichungen vom vorgegebenen Sollwert der statischen Auflagekraft P^{stat} auftreten. Wie man an Abb. 5.7 b) erkennt, führt ein abruptes Ansteigen der (gemessenen) Höhenlinie in Scanrichtung (von links nach rechts) zu einer Abweichung von P^{stat} zu einem zu hohen Wert hin (Punkt I), da durch die Regelung bei der gegebenen Scangeschwindigkeit die z-Position des Cantilevers nicht schnell genug zurückgefahren wird. Analog beobachtet man eine Sollwert-Unterschreitung an rasch abfallenden Flanken (dunkel im P^{stat} -Bild). Die Kerben zwischen PP und Faserrand (Punkte III und V) erzeugen zunächst ein Unter-, dann ein Überschreiten des P^{stat} -Sollwertes.

Kleine Asperiten auf dem PP und der Faser (Punkte II und IV) bewirken umgekehrt eine Spitze in P^{stat} , der eine Sollwert-Unterschreitung folgt. Die Rauigkeit der PP-Oberfläche führt zu zahlreichen kleinen Schwankungen in P^{stat} .

Der Einfluss von Kanten auf die DM-Kontraste ist besonders deutlich am Topographiesprung zwischen Epoxid und PP zu erkennen. Das Amplitudenbild (Abb. 5.7 c) zeigt mehr oder weniger entlang des gesamten äußeren Umfangs des PP-Ringes eine reduzierte Helligkeit. Die dynamische Verbiegungsamplitude des Cantilevers sinkt also sowohl an ansteigenden wie an abfallenden Kanten. Das Phasenbild hingegen (Abb. 5.7 d) weist an ansteigenden Kanten eine Signalniedrigung (Punkt I) und an abfallenden Kanten eine Signalerhöhung (Punkt V) auf. In den Punkten II und IV findet man bei Amplitude und Phase ein lokales Minimum. Die Beobachtungen in Punkt IV lassen sich nicht eindeutig auf Kanteneffekte zurückführen, da die Signalabnahmen auch infolge von Verunreinigungen der Faser-Stirnfläche durch polymeres Material auftreten könnten. Dies erscheint umso wahrscheinlicher, als die DM-Kontraste zahlreiche schwache Variationen im Bereich der Faser zeigen, die nicht mit topographischen Eigenschaften korrespondieren. Die Minima von P^{dyn} und φ in Punkt II sind nur wenig ausgeprägt.

Eine Messung mit höherer lateraler Auflösung aus dem Bereich geringer Dicke (zwischen 1,1 und 1,4 μm) der PP-Ummantlung ist in Abb. 5.8 zu sehen. Der Rand der erhabenen Glasfaser ist im linken, hellen Bereich der Topographie (Abb. 5.8 a) zu erkennen. Das Phasenbild in Abb. 5.8 d) weist ebenso wie dasjenige von Abb. 5.7 d)

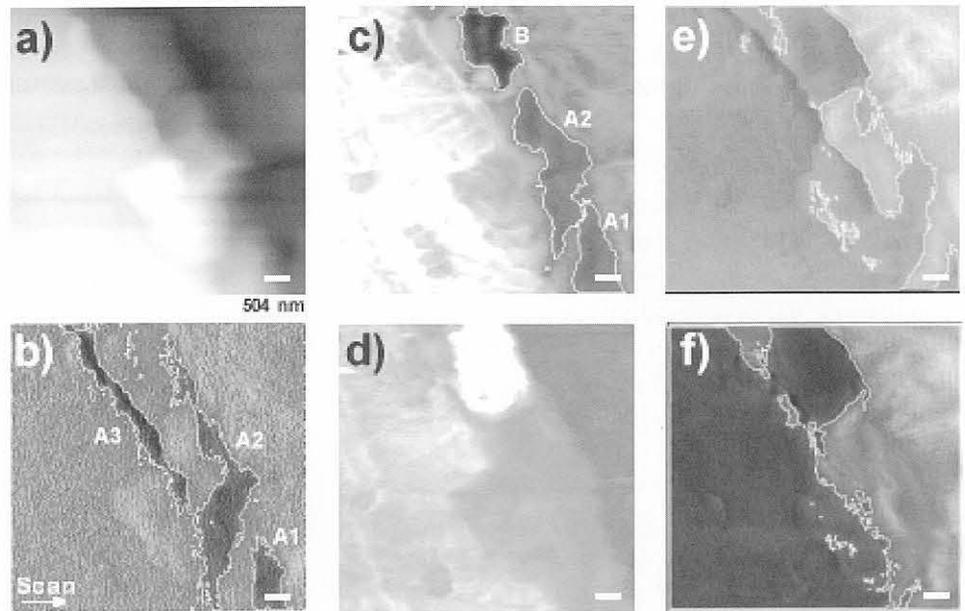


Abb. 5.8

Zoom auf einen Faser-PP-Epoxid-Grenzbereich, in dem die Dicke der PP-Schichte zwischen 1,1 und 1,4 μm liegt. Zusätzlich zu den Kontrasten aus Abb. 5.7 sind das Reibungssignal im Hinscan (e) und das aus den Reibungssignalen von Hin- und Rückscan resultierende Bild (f) dargestellt.

eine hohe Amplitude im Bereich der Faser, eine mittlere im Bereich des PP und die geringste im Bereich der Epoxidmatrix (obere rechte Bildecke) auf.

Besonders auffällig ist die als heller Fleck erscheinende Inhomogenität der PP-Oberfläche. Das Steifigkeitsbild (Abb. 5.8 c) ist an dieser Stelle nahezu schwarz, die dynamische Verbiegungsamplitude b^{dyn} des Cantilevers also sehr gering. Sowohl auf der Faser-Stirnfläche als auch auf der PP-Oberfläche sind insbesondere im Steifigkeitsbild weitere Variationen zu erkennen. Im Bereich der Faser findet man einige erhabene Inseln reduzierter Steifigkeit, was darauf hindeutet, dass während des Präparationsprozesses der Probenoberfläche polymeres Material auf die Stirnfläche der Faser verschmiert wurde. Die auffälligsten Inhomogenitäten des Steifigkeitsbildes im Bereich der PP-Schicht sind mit einer weißen Umrandung gekennzeichnet. Neben der auch im Phasenbild deutlich hervortretenden Stelle B am oberen Bildrand findet man zwei längliche Bereiche (mit A1 und A2 bezeichnet), die sich fast vollständig über die restliche PP-Oberfläche erstrecken. Zum Vergleich sind auch im Bild der statischen Auflagekraft P^{stat} (Abb. 5.8 b) die Bereiche mit einer weißen Umrandung gekennzeichnet, in denen P^{stat} geringfügig vom Sollwert der Topographie-Regelung abweicht. Der Wertebereich der zu P^{stat} proportionalen Messgröße $I(b^{\text{stat}})$ liegt in Bild Abb. 5.8 b) zwischen -4,98 nA und -5,02 nA; die Abweichungen vom Sollwert sind also ausgesprochen gering. Vergleicht man die weiß umrandeten dunklen Flecken von Abb. 5.8 b) mit denen von Abb. 5.8 c), so sieht man, dass nur die Bereiche A1 und A2 einander entsprechen, an der Stelle des signifikanten Bereiches B ist keine Regelabweichung vorhanden. Im Phasenbild sind keine Entsprechungen zu den Bereichen A1 und A2 erkennbar.

Abbildung 5.8 e) gibt die Torsion des Federbalkens infolge der auf die Spitze wirkenden Lateralkräfte wieder. Dieses wurde wie alle anderen Bilder beim Scannen vom linken zum rechten Bildrand aufgenommen. Die Lateralkräfte sind niedrig im Bereich der Faser, des Flecks B und der Flecken A2 und A3. Ähnlich wie im Fall der statischen Normal-

kraft sind die Lateralkräfte reduziert an (in Scanrichtung) abfallenden Kanten. Zusätzlich spielen die Reibeigenschaften der Oberfläche eine Rolle. Auf der Faser-Stirnfläche ist die Reibung mit der SFM-Spitze offensichtlich niedriger als auf Teilen des PP und der Epoxidmatrix. Dies sieht man insbesondere an Abb. 5.8 f), die durch Subtraktion aus Abb. 5.8 e) und dem entsprechenden Lateralkraftbild im Rückscan berechnet wurde. Kanteninduzierte Beiträge zur Lateralkraft heben sich durch die Differenzbildung auf, so dass das resultierende Bild nur Lateralkraftunterschiede wiedergibt, die durch Materialeigenschaften bedingt sind. Die wieder mit einer weißen Linie markierte Umrandung dunkler Bereiche ist gegenüber derjenigen von Abb. 5.8 e) verschoben. Im wesentlichen ergibt sich der dunkle Bereich von Abb. 5.8 e) aus demjenigen von Abb. 5.8 f) und den Bereichen A1, A2 und A3. Die in diesen Bereichen auftretende Abweichung von der mittleren Reibung auf PP ist also auf Kanteneffekte zurückzuführen. Das in A1 und A2 reduzierte Steifigkeitssignal ist vermutlich ebenfalls von der Topographie verfälscht. Der sowohl im Steifigkeitsbild, dem Phasenbild als auch den Reibungsbildern auftretende Fleck B kann hingegen einer Materialeigenschaft sicher zugeordnet werden. Die Reibsignale legen isoliert betrachtet die Vermutung nahe, dass der Bereich B aus Fasermaterial besteht, da praktisch kein Kontrast zum Lateralkraftsignal erkennbar ist, das auf der Faser-Stirnfläche gemessen wurde. Die Phasenverschiebung im Bereich B ist jedoch größer als die auf der Faser. Während der Kontrast zur Faser verglichen mit demjenigen zu PP bzw. zum Epoxid im Phasenbild am geringsten ist, ist er im Steifigkeitsbild am größten. Im Bereich B ist die Oberfläche also von geringer Steifigkeit und erzeugt einen Phasenunterschied zur Anregung, der größer ist als auf der Faser. Ob es sich an dieser Stelle um eine Verunreinigung der Faser-Beschichtung handelt, die während des Einbettens oder der Präparation der untersuchten Oberfläche entstanden ist, oder ob es sich zum Beispiel um niedermolekulares PP handelt (das sich etwa durch Molmassensegregation oder durch thermische Zersetzung gebildet hat), konnte nicht geklärt werden.

Eine derartige Inhomogenität der Interphase kann bei mechanischer Belastung des Faser-Matrix-Verbundes zu lokaler Spannungsüberhöhung und zu vorzeitigem Ablösen von Faser und Matrix führen.

5.3.2 Abhängigkeit der dynamischen Kraftamplitude von der statischen Auflagekraft

Wie anhand der in Kap. 5.3.1 dargestellten Messungen deutlich wird, treten an Kanten der Probenoberfläche im allgemeinen Abweichungen von der vorgegebenen statischen Auflagekraft auf, die auch einen Einfluss auf den Steifigkeitskontrast zeigen. Um diesen Einfluss näher zu charakterisieren, wurden Experimente mit systematischer Variation der statischen Auflagekraft P^{stat} durchgeführt.

Eine derartige, auf Epoxid (Replica von Glimmer) durchgeführte Messung ist in Abb. 5.9 dargestellt. Nach jeweils etwa 60 Zeilen wurde P^{stat} um den gleichen Betrag erhöht, so dass der in vertikaler Richtung (im Bild von oben nach unten) verlaufende Querschnitt des P^{stat} -Bildes (Abb. 5.9 a) einen treppenförmigen Verlauf hat. Die entsprechende Querschnittslinie des zugehörigen Amplitudenbildes (Abb. 5.9 b) fällt mit wachsenden Werten von P^{stat} linear ab.

Im Graph $P^{dyn}(P^{stat})$ (Abb. 5.9 c), Probe 2) ist auch das Ergebnis des analogen, aber im Rückscan durchgeführten Experimentes eingetragen. Im Rückscan ist der gleiche Verlauf $P^{dyn}(P^{stat})$ beobachtbar, allerdings mit einer geringfügig niedrigeren Amplitude, was mit einer Asymmetrie des Apex der Spitze und damit der Kontaktfläche erklärt werden kann.

Die Messung an einer anderen Probe (Probe 1) im Grenzbereich von Epoxid und einer nicht abgelösten Glimmerschicht weist nur im Bereich des Epoxids eine linear ab-

fallende Charakteristik auf. Im Bereich des Glimmers steigt die dynamische Kraftamplitude hingegen mit der statischen Auflagekraft an. Der Amplitudenkontrast, der durch die Differenz beider Kurven gegeben ist, nimmt also mit wachsenden Werten von P^{stat} zu.

Da zunächst nicht ausgeschlossen werden kann, dass die rasternde Bewegung des Cantilevers und die damit verbundenen Reibkräfte zwischen Spitze und Probe das Amplitudensignal wesentlich beeinflussen, wurden Kraft-Positions-Kurven (load-displacement curves) bei simultaner Modulation der Probenposition gemessen. Zusätzlich zu der Kraft-Kurve $P^{stat}(z^{stat})$ erhält man also auch eine Amplituden-Kurve $P^{dyn}(z^{stat})$ und eine Phasen-Kurve $\varphi(z^{stat})$. Da statt des Abstandes zwischen Spitze und Probe nur der Verfahrensweg Δz^{stat} des Topographie-Piezoelementes bekannt ist, sollen hier die Begriffe Kraft-Positions- bzw. Amplituden-Positions-Kurven verwendet werden. Zwar kann der Abstand von Spitze und Probe prinzipiell aus der Differenz von Verfahrensweg und Cantilever-Verbiegung (sofern kalibriert) berechnet werden, das Ergebnis würde aber als Differenz zweier ähnlicher Größen eine hohe Streuung aufweisen. Wie bereits anhand von Abb. 3.11 (Kap. 3.3.2) dargelegt, kann die Kontaktsteifigkeit k_{ts} nicht aus der Steigung des Kontakt-Zweiges der Kraft-Positions-Kurve bestimmt und somit das Amplitudensignal nicht mit dieser Steigung verglichen werden.

Als Beispiel sind in Abb. 5.10 die auf Kupferoxid gemessenen Verläufe von P^{stat} und P^{dyn} in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Der Cantilever wurde bei dieser Messung mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von 1 nm/s und einer Aufzeichnungsrate von 40 Datenpunkten/s über 279 nm an die Oberfläche herangefahren und anschließend wieder von ihr zurückgezogen. Die hohe Aufzeichnungsrate wurde gewählt, um auch bei abrupten Änderungen von P^{stat} und

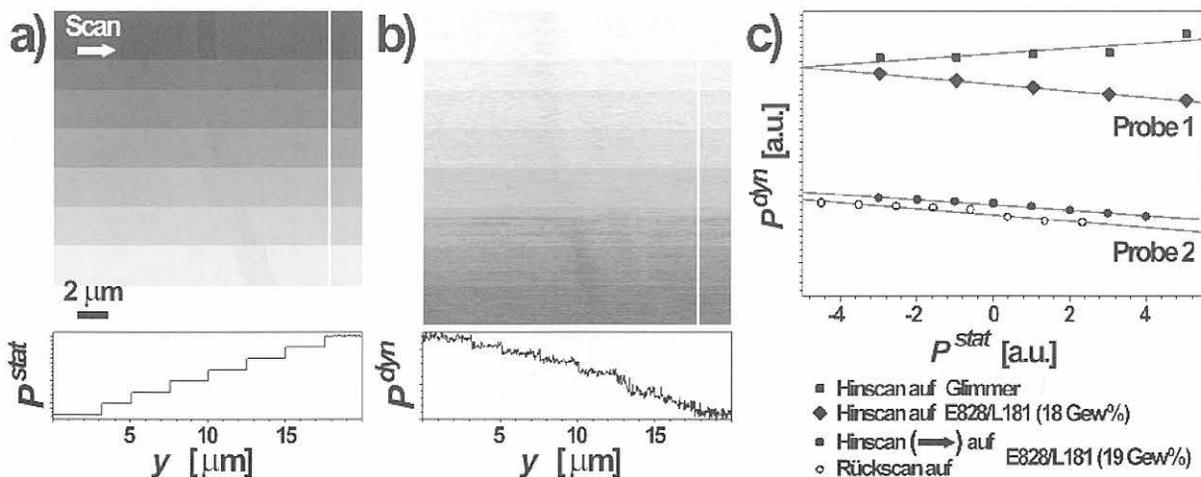


Abb. 5.9

Bilder der statischen Auflagekraft P^{stat} (a), der dynamischen Kraftamplitude P^{dyn} (b) (jeweils mit dem Linienprofil entlang der weiß gekennzeichneten vertikalen Linie (in y-Richtung)), gemessen im Hinscan auf dem Epoxid E828/L181 (19 Gew%). Bei der Messung wurde P^{stat} nach jeweils etwa 60 Zeilen um den gleichen Betrag erhöht. Die zugehörige Kurve $P^{dyn}(P^{stat})$ ist im Diagramm von c) dargestellt (unter Berücksichtigung des Amplitudenoffsets). Scanweite 20 μm bei 40 $\mu\text{m/s}$ Scangeschwindigkeit, maximale Höhendifferenz 99 nm; Cantilever FMR; DM: Frequenz 43,0 kHz, Amplitudenoffset (Bilder) 73,8 %, CDD-Modus. In c) sind auch die an der gleichen Probe (Probe 2) durchgeführte Messung in umgekehrter Scanrichtung (unterste Kurve) und die Ergebnisse eines analogen Experimentes im Grenzbereich von Epoxid und Glimmer (Probe 1) dargestellt (s. die beiden oberen Kurven). Parameter der Messung an Probe 1: Scanweite 20 μm bei 22,2 $\mu\text{m/s}$ Scangeschwindigkeit, maximale Höhendifferenz 220 nm; Cantilever FMR; DM: Frequenz 130,0 kHz, Amplitudenoffset 62,6 %, CDD-Modus.

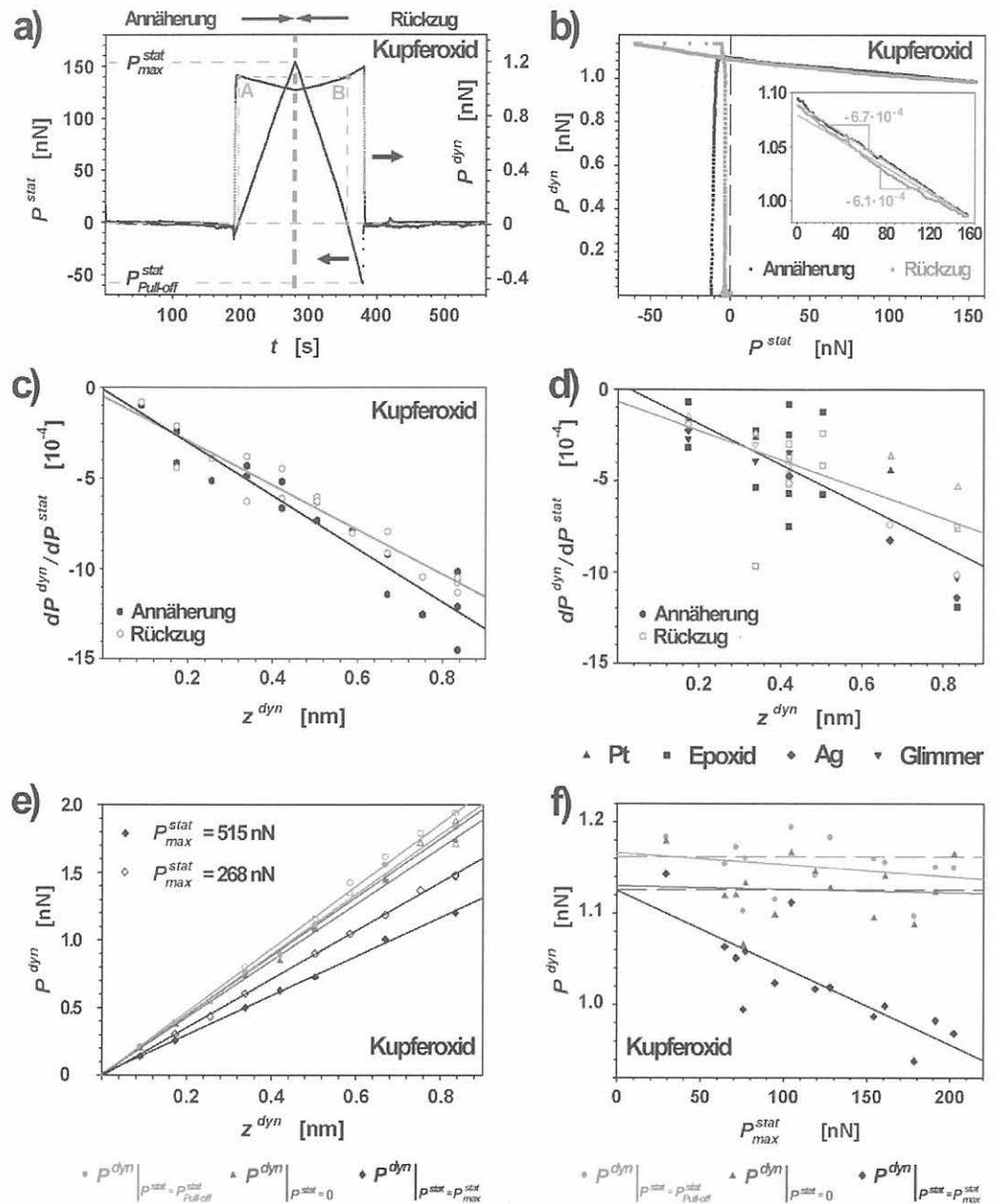


Abb. 5.10

a) Auf Kupferoxid gemessene Kraft-Positions-Kurve mit gleichzeitiger Aufzeichnung der dynamischen Kraftamplitude P^{dyn} des Cantilevers. Der Cantilever wurde bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von 1 nm/s und einer Aufzeichnungsrate von 40 Datenpunkten/s über 279 nm an die Oberfläche herangefahren und danach wieder von ihr zurückgezogen. Die Distanz zwischen dem Snap-in und dem Punkt der Maximalkraft betrug 89 nm. Cantilever FMR; DM: Frequenz 45,0 kHz, Amplitudenoffset 65,0 %, Modulationsamplitude $z^{dyn} = 0,42$ nm (CDD-Modus). b) Auftragung der dynamischen Kraftamplitude P^{dyn} gegen die statische Auflagekraft P^{stat} . Im Inset sind die Kurven und die zugehörigen linearen Anpassungen vergrößert dargestellt (im Bereich positiver Werte von P^{stat}). Die aus diesen Fits resultierenden Steigungen hängen von der Modulationsamplitude z^{dyn} ab (s. c) und d)). Die Werte der bei $P^{stat}_{Pull-off}$, $P^{stat} = 0$ und P^{stat}_{max} gemessenen dynamischen Kraftamplitude P^{dyn} , die sich aus den Amplituden-Positionen-Kurven ergeben, welche mit verschiedenen Werten von z^{dyn}_{max} (bei $P^{stat}_{max} = 268$ nN bzw. 515 nN) und von P^{stat}_{max} (bei $z^{dyn} = 0,42$ nm) durchgeführt wurden, sind in e) bzw. f) dargestellt.

P^{dyn} , die im Snap-in (Einschnappen) und im Pull-off (Ablösen) (Begriffe s. Abb. 3.2, Kap. 3.1.2) auftreten, eine ausreichende Zeitaufösung zu gewährleisten. Die fest vorgegebene Modulationsamplitude z^{dyn} betrug bei dieser Messung 0,42 nm.

Nach dem Einschnappen der Spitze in den Kontakt mit der Probenoberfläche steigt die statische Auflagekraft P^{stat} linear mit der Zeit t und somit mit dem Verfahrensweg der Cantilever-Halterung bis zu einem Maximalwert an. Die dynamische Kraftamplitude P^{dyn} springt im Snap-in von Null

auf einen endlichen Wert und nimmt danach leicht ab, bis die maximale statische Auflagekraft erreicht ist. Beim Zurückziehen des Cantilevers nimmt die statische Auflagekraft wieder ab und die Kraftamplitude nimmt wieder zu. Die Zunahme von P^{dyn} setzt sich über den Nulldurchgang von P^{stat} hinaus bis zum Pull-off fort. Im Pull-off sinkt die Amplitude P^{dyn} abrupt auf Null ab. P^{dyn} hat in den beiden Punkten des Nulldurchganges von P^{stat} nahezu den gleichen Wert (Punkte A und B); Annäherungs- und Rückzugs-

ast der Amplituden-Positions-Kurve sind im Bereich positiver Auflagekräfte also weitgehend symmetrisch. Im Regime negativer statischer Auflagekräfte des Rückzugsastes sind die Steigungen $|dP^{stat}/dt|$ und dP^{dyn}/dt leicht erhöht. Dieser Effekt kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die effektive Federkonstante k_c des Cantilevers im attraktiven Bereich reduziert ist (s. Gl. (3.6) in Kap. 3.1.2), so dass bei gleicher Kontaktsteifigkeit k_{ts} und Anregungsamplitude z^{dyn} eine erhöhte Amplitude P^{dyn} zu erwarten ist.

Die Steigungsänderung vom repulsiven zum attraktiven Regime der Kraft-Positions-Kurve spiegelt sich also in der Amplituden-Positions-Kurve wider. Umgekehrt kann man aber nicht alle Amplitudenänderungen in den Steigungsänderungen der Kraft-Positions-Kurve wiederfinden. Ein direkter Vergleich des Verlaufes der Amplituden-Kurve ist nur mit den Steigungsänderungen der Kraft-Distanz-Kurve möglich.

Die Abhängigkeit der Kraftamplitude P^{dyn} von der statischen Auflagekraft P^{stat} ist in *Abb. 5.10 b*) gezeigt. Im Bereich positiver statischer Auflagekräfte hat die Kurve $P^{dyn}(P^{stat})$ einen leicht fallenden Verlauf. Die Steigung der Fitgeraden (s. Inset) beträgt für den repulsiven Teil des Annäherungsastes $-6,7 \cdot 10^{-4}$ und für den repulsiven Teil des Rückzugsastes $-6,1 \cdot 10^{-4}$. Dass der Betrag dieser Steigung der $P^{dyn}(P^{stat})$ -Kurven im Annäherungsast geringfügig größer ist als im Rückzugsast, sieht man an *Abb. 5.10 c*), in der die Steigung dP^{dyn}/dP^{stat} gegen die Modulationsamplitude z^{dyn} aufgetragen ist. Oberhalb von $z^{dyn} \approx 0,16$ nm liegt die Fitkurve der (negativen) Steigungen des Annäherungsastes (Steigung $-1,46 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$) unterhalb derjenigen des Rückzugsastes ($-1,23 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$). Infolge der beschränkten Datenbasis ist die Lage des Schnittpunktes beider Fitgeraden statistisch nicht sehr signifikant. Erzwingt man beim Anpassen der Fitgerade einen verschwindenden Ordinatenabschnitt (beide Kurven schneiden sich dann bei $z^{dyn} = 0$), so erhält man für die Steigungen $-1,48 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ bzw. $-1,31 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

Wie man an *Abb. 5.10 d*) sieht, sind die Beobachtungen einer mit wachsenden Werten von z^{dyn} betragsmäßig zunehmenden negativen Steigung dP^{dyn}/dP^{stat} und einer betragsmäßig etwas größeren Steigung $d(dP^{dyn}/dP^{stat})/dz^{dyn}$ des Annäherungsastes nicht spezifisch für Messungen auf Kupferoxid, sondern treten auch bei Messungen an Platin, Silber, Glimmer und Epoxid auf. Der Schnittpunkt der über alle Datensätze (außer demjenigen von Kupferoxid) gemittelten Fitgeraden liegt hier bei $z^{dyn} \approx 0,32$ nm; die mittleren Steigungen der $dP^{dyn}/dP^{stat}(z^{dyn})$ -Kurven betragen $-1,1 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (Annäherung) bzw. $-0,8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (Rückzug).

Dass der Betrag der Steigung dP^{dyn}/dP^{stat} mit der Modulationsamplitude z^{dyn} wächst, ist auch aus *Abb. 5.10 e*) ersichtlich. Hier ist der bei $P^{stat}_{\text{Pull-off}}$, $P^{stat} = 0$ und P^{stat}_{max} bestimmte Wert von P^{dyn} gegen die Modulationsamplitude z^{dyn} aufgetragen, bei der die jeweilige Amplituden-Positions-Kurve gemessen wurde. Bei der maximalen Auflagekraft P^{stat}_{max} wächst P^{dyn} langsamer mit z^{dyn} an (bei $P^{stat}_{\text{max}} = 515$ nN mit $1,4$ nN/nm) als bei P^{stat} (mit $2,1$ nN/nm) und $P^{stat}_{\text{Pull-off}}$ (mit $2,2$ nN/nm), was zur Folge hat, dass bei hohen Werten von z^{dyn} eine größere Differenz zwischen den

bei $P^{stat} = 0$ und P^{stat}_{max} gemessenen Werten von P^{dyn} besteht und somit die Steigung dP^{dyn}/dP^{stat} größer sein muss.

Ferner wird bei Betrachtung von *Abb. 5.10 e*) deutlich, dass die Amplituden P^{dyn} der mit kleinerer maximaler Auflagekraft gemessenen Amplituden-Positions-Kurven ($P^{stat}_{\text{max}} = 268$ nN) oberhalb derjenigen liegen, die zu den Kurven mit $P^{stat}_{\text{max}} = 515$ nN gehören. Hier betragen die Steigungen $1,8, 2,2$ bzw. $2,3$ nN/nm.

Eine analoge Auftragung zum Einfluss von P^{stat}_{max} auf den Wert von P^{dyn} bei $P^{stat}_{\text{Pull-off}}$, $P^{stat} = 0$ und P^{stat}_{max} ist in *Abb. 5.10 f*) dargestellt. Die im Pull-off und bei $P^{stat} = 0$ bestimmten Werte von P^{dyn} zeigen nur sehr schwache, statistisch wenig signifikante Änderungen mit P^{stat}_{max} . Die mittlere Differenz zwischen P^{dyn} , gemessen im Pull-off, und P^{dyn} , gemessen in $P^{stat} = 0$, beträgt $0,025$ nN. Der im Kraftmaximum gemessene Wert von P^{dyn} fällt hingegen deutlich mit steigenden Werten von P^{stat}_{max} ab. Bei einer Erhöhung von P^{stat}_{max} um 100 nN sinkt P^{dyn} um etwa $0,084$ nN. Der Ordinatenabschnitt ($1,12$ nN) der Fitgeraden $P^{dyn}(P^{stat}_{\text{max}})$ ist – wie erwartet – in guter Übereinstimmung mit dem statistischen Mittel ($1,13$ nN) der in Punkt A ($P^{stat} = 0$) gemessenen Werte von P^{dyn} .

Wie man an *Abb. 5.10 b*) erkennt, sinkt P^{dyn} nicht bereits nach Durchschreiten des Kraftminimums im Pull-off ab, sondern bleibt bis kurz vor Erreichen der Null-Linie von P^{stat} konstant auf dem Wert $P^{dyn}(P^{stat}_{\text{Pull-off}})$, der auch den Maximalwert von P^{dyn} darstellt. Erst dann erfolgt ein abrupter Abfall von P^{dyn} auf Null. Die Positionsmodulation der Probe wird also auch noch unmittelbar nach dem Verlust des Spitze-Probe-Kontaktes auf den Cantilever übertragen. Dieser Befund lässt sich damit erklären, dass nach dem Ablösen der Spitze von der Probenoberfläche ein Wassermeniskus zwischen dem Apex der Spitze und der Probenoberfläche existiert, der den Cantilever akustisch an die Probe ankoppelt. Der Zusammenbruch der Amplitude P^{dyn} erfolgt erst nach dem Abreißen des Wassermeniskus. Dieser ist eine Konsequenz des dünnen Wasserfilmes der aus der Raumluft adsorbierten Feuchtigkeit, da die Experimente unter Umgebungsbedingungen durchgeführt wurden. Die im Pull-off gemessene Amplitude P^{dyn} ist folglich nicht charakteristisch für die Steifigkeit der Probenoberfläche, sondern wird maßgeblich vom Wasserfilm beeinflusst, dessen Dicke mit der Luftfeuchtigkeit ansteigt.

Die Ursache für die im repulsiven Regime gemessene Abnahme der Amplitude P^{dyn} mit der statischen Auflagekraft P^{stat} konnte nicht endgültig geklärt werden. *

Zunächst ist festzustellen, dass nach den Überlegungen in Kap. 3.3.2 ein Ansteigen von P^{dyn} mit P^{stat} zu erwarten ist (*Abb. 3.12 b*). Dieser Anstieg ist bei nicht zu niedrigen statischen Auflagekräften von der gleichen Größenordnung wie die Beträge der negativen Steigungen von *Abb. 5.10 c*) und *d*) (siehe z. B. *Abb. 3.12 b*): oberhalb von 150 nN beträgt die Steigung dP^{dyn}/dP^{stat} im Mittel $+4 \cdot 10^{-4}$.

Der Effekt kann auch nicht auf eine Empfindlichkeitsabnahme des auf dem Lichtzeigerprinzip basierenden Detektionsverfahren zurückgeführt werden, da mit wachsender Verbiegung des Cantilevers die lokale Steigung m

des Cantilevers an der Stelle des Laserfokus (üblicherweise im vorderen Drittel des Cantilevers) abnimmt und damit die Nachweisempfindlichkeit für eine Verschiebung der Spitze um dz sogar geringfügig zunimmt ($s_{LS} \propto \arctan(m)$, wenn s_{LS} die Position des reflektierten Laserstrahles LS auf der segmentierten Photodiode sPd angibt). Bei Modulationsamplituden der Größe $0,4 \text{ nm}$ ergibt sich für die Steigung ds/dz ein Wert von etwa 10^{-3} .

Ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen der Verbiegung und der entsprechenden Rückstellkraft des Cantilevers kann bei dem kleinen Piezo-Hub von etwa 90 nm zwischen dem Snap-in und dem Punkt der Maximalkraft weitgehend ausgeschlossen werden. Geht man davon aus, dass der gesamte Piezo-Hub vollständig durch die Verbiegung des Cantilevers ausgeglichen wird (was im Fall $k_{ts} \gg k_c$ zutrifft), so ergibt sich bei einem Cantilever der Länge $L_c = 220 \text{ }\mu\text{m}$ eine Steigungsänderung von etwa $6 \cdot 10^{-4}$ (wegen $dz/dy \approx 1,5 \cdot z/L_c$ [5.3]) bzw. eine Änderung des Steigungswinkels von $0,035^\circ$. In Anbetracht der schwachen statischen Verbiegung des Cantilevers erscheint auch eine signifikante Verschiebung der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe und die damit möglicherweise einhergehende Änderung der Größe der Kontaktfläche unwahrscheinlich, obgleich die genaue Geometrie des Apex der Spitze nicht bekannt ist. Da die in den *Abb. 5.9* und *Abb. 5.10* dargestellten Messungen jedoch mit verschiedenen Cantilevern (wenn auch vom gleichen Typ) durchgeführt wurden, scheinen die beobachteten Amplitudenänderungen jedoch nicht von einer bestimmten Form des Apex der Spitze abzuhängen. Ferner ist wegen der geringen Steigungsänderung des Cantilevers und der damit einhergehenden Änderung des Winkels der Mittelachse der Spitze zur Probenoberfläche auch keine deutliche Änderung des Anteils der im Spitze-Probe-Kontakt wirkenden Lateralkräfte zu erwarten. Derartige Lateral- bzw. Scherkräfte können nicht vollständig vermieden werden, da der Cantilever infolge seiner (messtechnisch erforderlichen) Verkippung α_0 von etwa 14° gegen die Horizontale nicht parallel zur Probenoberfläche ist und somit eine mit $\sin(\alpha)$ anwachsende Kraftkomponente in Richtung der Horizontalen wirkt.

Neben diesen messtechnischen Einflussfaktoren auf den Verlauf der $P^{dyn}(P^{stat})$ -Kurve sind auch kontaktmechanische Effekte zu diskutieren.

Zunächst ist die aus statischen Indentationsmessungen bekannte Beobachtung einer Abnahme der Oberflächenhärte und des Elastizitätsmoduls mit der Maximalkraft bzw. mit dem abgefragten Volumen als Ursache in Betracht zu ziehen [5.4]. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, dass in einem größeren Abfragevolumen eine höhere Anzahl von Fehlstellen vorliegt, die zu einer Erniedrigung der gemessenen Oberflächensteifigkeit führen. Die Messungen von *Bhushan et al.* [5.4] zur Oberflächensteifigkeit von Si (100) wurden jedoch bei deutlich höheren Auflagekräften ($0,5 - 2,0 \text{ mN}$) und Eindringtiefen ($17 - 55 \text{ nm}$) gewonnen. Dass ein ähnlicher Effekt bei den SFM-Experimenten mit Eindringtiefen in der Größenordnung weniger nm auftritt (*Abb. 3.11* in Kap. 3.3.2), ist wenig wahrscheinlich.

Die Tatsache, dass die Abnahme von P^{dyn} mit P^{stat} auf so unterschiedlichen Oberflächen wie Kupfer(oxid), Platin, Glimmer und Epoxid beobachtet wurde, deutet darauf hin, dass der Effekt nicht einzig auf bestimmte mechanische Eigenschaften wie Größe der adhäsiven Kräfte oder Viskoelastizität zurückgeführt werden kann. Auch Reibungseffekte sollten für die Beobachtungen nicht verantwortlich sein, da diese sowohl beim Scannen (*Abb. 5.9*) als auch bei der Aufnahme von Kraft-Positions-Kurven (*Abb. 5.10*) – also bei verschwindender Scangeschwindigkeit – gemacht wurden.

Die Kraft-Positions-Untersuchungen wurden ebenso wie das in *Abb. 5.9* dargestellte Experiment an Probe 2 bei ähnlichen Anregungsfrequenzen ($45,0$ bzw. $43,0 \text{ kHz}$) durchgeführt. Bei der in *Abb. 5.9* gezeigten Messung an Probe 1 (Epoxid-Glimmer), die zumindest auf Epoxid einen fallenden $P^{dyn}(P^{stat})$ -Verlauf zeigt, betrug die Anregungsfrequenz hingegen $130,0 \text{ kHz}$. Somit weisen die vorhandenen Messergebnisse auch nicht auf eine deutliche Frequenzabhängigkeit hin. Das Phasensignal (in *Abb. 5.10* nicht dargestellt) steigt im Kontaktbereich allerdings geringfügig mit der statischen Auflagekraft P^{stat} an, was darauf hindeutet, dass die Amplitudenabnahme mit einer Zeitverzögerung zwischen Anregung und Response einhergeht.

Geht man davon aus, dass der beobachtete Effekt nicht primär auf die Materialeigenschaften der untersuchten Oberfläche zurückgeführt werden kann, so muss dieser entweder von der SFM-Spitze selbst oder dem bei Messung unter Umgebungsbedingungen immer vorhandenen Wasserfilm auf Oberfläche und Spitze hervorgerufen werden.

Zur weiteren Klärung der Ursachen des $P^{dyn}(P^{stat})$ -Verlaufes sollten analoge Messungen mit verschiedenen SFM-Spitzen (Krümmungsradius, Material), bei verschiedenen Anregungsfrequenzen und bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten durchgeführt werden. Die vorliegenden Messungen sind aber ausreichend für eine allgemeine Abschätzung zum Einfluss von Schwankungen in der statischen Auflagekraft auf das Amplitudensignal, wie sie bei Instabilitäten der Topographie-Regelung auftreten können.

5.3.3 Abschätzung der Relevanz von Schwankungen in der statischen Auflagekraft für die dynamische Kraftamplitude

Im Folgenden soll die Bedeutung der in *Abb. 5.10* beschriebenen Amplitudenänderungen für DM-Messungen abgeschätzt werden. Für die in *Abb. 5.10 a)* und *b)* dargestellte Messung beträgt die (über Annäherung und Rückzug gemittelte) Abnahme der Amplitude $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ nN}$ bei einer Erhöhung von P^{stat} um 1 nN . Berücksichtigt man den für diese Messung gültigen Umrechnungsfaktor von $17,1 \text{ nN/nA}$ und bezieht man die Amplitudenänderung auf die bei $P^{stat} = 0 \text{ nN}$ bestimmte Amplitude von $1,09 \text{ nN}$, so erhält man für die relative Amplitudenänderung

$$\chi = \frac{1}{P^{dyn}} \bigg|_{P^{stat}=0} \cdot \frac{dP^{dyn}}{dP^{stat}} \quad (5.1)$$

pro nA Abweichung der Topographieregelung vom Sollwert der statischen Verbiegung des Cantilevers (die über das Lichtzeigerprinzip und die segmentierte Photodiode in nA gemessen wird) einen Wert von -10^{-2} nA^{-1} . Nach *Abb. 5.10 d*) ist dieser für Kupferoxid bestimmte Wert auch für Polymere (Epoxid), ionische Oberflächen (Glimmer) und Metalle (Pt) von der gleichen Größenordnung. Der für einen Cantilever vom Typ FMR gewonnene Wert von χ , der auf die Stromänderungen der segmentierten Photodiode (gemessen in nA) bezogen ist, kann für alle Messungen mit einem Cantilever vom gleichen Typ oder ähnlicher Federsteifigkeit näherungsweise als gültig betrachtet werden. Die Abweichung der statischen Auflagekraft vom Sollwert wurde in Einheiten der Photostromänderungen ausgedrückt, um den Wert von χ auch auf nicht kalibrierte Cantilever vom Typ FMR anwenden zu können.

Die in *Abb. 5.9* zusammengefassten Messungen an Epoxid und Glimmer, die bei rasterndem Cantilever durchgeführt wurden, ergaben für Epoxid Werte von χ zwischen $-2 \cdot 10^{-2}$ und $-3 \cdot 10^{-2} \text{ nA}^{-1}$ und für Glimmer $\chi = +10^{-2} \text{ nA}^{-1}$. In Abweichung von den sonstigen Beobachtungen ist der bei dieser Messung auf Glimmer bestimmte Wert von χ positiv, aber von der gleichen Größenordnung.

Die im Bereich von Kanten auftretenden Schwankungen der Topographieregelung liegen üblicherweise zwischen 0,05 und maximal 0,3 nA, so dass die entsprechenden relativen Variationen in der Amplitude P^{dyn} im allgemeinen kleiner als $9 \cdot 10^{-3}$ sind. Andererseits sind die in Kap. 6.2 an der Grenzfläche Kupfer(oxid)-Epoxid detektierten relativen Amplitudenunterschiede s_w/s_{bp} von der Größenordnung 10^{-2} und also nur wenig größer als die aus den Unregelmäßigkeiten in der statischen Auflagekraft zu erwartenden Abweichungen in der Amplitude P^{dyn} .

Um derartige Verfälschungen der Kraftamplitude und mögliche Fehlinterpretationen des Amplitudenkontrastes in der Umgebung von topographischen Kanten zu vermeiden, sollte die Rückkopplung für die statische Auflagekraft mit optimierten Regelparametern betrieben werden. Da Regelabweichungen im Bereich starker Steigungsänderungen der Topographie aber nicht vollständig vermieden werden können, muss die Datenanalyse auf solche Bereiche beschränkt werden, innerhalb derer diese Steigungsänderungen einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten. Im folgenden Abschnitt sollen derartige Grenzwerte anhand einiger Abschätzungen bestimmt werden. Die resultierenden Kriterien zur Beschränkung der Auswertung auf ein Analysegebiet mit begrenzten Steigungsänderungen der Topographie kommen in Kap. 6 zur Anwendung.

5.3.4 Definition von Topographiekriterien und Demonstration der Auswertung anhand einer Replica-Oberfläche aus Kupfer(oxid) und amingehärtetem Epoxid

Der Einfluss der lokalen Steigung der Topographie auf das Steifigkeitssignal sei nochmals am folgenden, in *Abb. 5.11* dargestellten Beispiel einer Kante zwischen Kupfer (links) und Epoxid (rechts) erläutert.

In Richtung des Scans (in den Bildern von *Abb. 5.11* von links nach rechts) fällt das Höhenniveau an der Kupferkante um etwa 150 nm ab. Die aus dem Topographiesignal berechnete Kurve des arctan der lokalen Höhensteigungen ($\alpha_z^x \equiv \arctan(\partial z/\partial x)$) in Scan-Richtung ist in den Diagrammen der *Abb. 5.11* eingezeichnet (graue Linie). An der Kante fällt α_z^x bis zu etwa -40° ab, steigt im Endbereich der Kante steil an und fällt im Bereich des Epoxids von etwa $+4^\circ$ auf 0° ab (konvexe Krümmung). Wie man an der Querschnittsline zu *Abb. 5.11 b*) erkennt, folgt die Abweichung der statischen Auflagekraft P^{stat} vom vorgegebenen Sollwert der Topographie-Regelung sehr genau dem Verlauf von α_z^x . Das P^{stat} -Bild spiegelt also die Topographie-Änderungen $\partial z/\partial x$ wider und reflektiert somit, als zum Topographie-Bild komplementäres Bild und wie bereits im vorhergehenden Beispiel angedeutet, Kanten besonders deutlich. In Richtung der abfallenden Kante fällt die statische Auflagekraft P^{stat} steil ab, da die vertikale Cantilever-Position vom Topographie-Regelkreis bei der gegebenen Scangeschwindigkeit v_{Scan} nicht ausreichend schnell nachgefahren wird. Umgekehrt wächst P^{stat} bei Wiedezunahme der Steigung, da nun die Verfahrensgeschwindigkeit $\partial z/\partial t = (\partial z/\partial x) \cdot v_{Scan}$ des Cantilevers in z-Richtung zu hoch ist. Infolge des geometrisch schlecht definierten Spitze-Probe-Kontaktes, der starken Schwankungen in der statischen Auflagekraft und der damit verbundenen Änderungen in den auf die Spitze wirkenden Scherkräfte treten deutliche Variationen der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe auf, die sich auf die dynamische Verbiegungsamplitude des Cantilevers auswirken. Das Amplitudenbild der *Abb. 5.11 c*) ist im Bereich der Kante im Mittel dunkler als auf der (nahezu) ebenen Kupfer(oxid)-Fläche, aber noch deutlich heller als im Bereich des Epoxids. Das Material an der Kante kann also dem Kupfer-Film zugeordnet werden; der zugehörige Amplitudenkontrast zeigt aber zahlreiche Schwankungen, die mit den entsprechenden Schwankungen des Bildes der statischen Auflagekraft zumindest teilweise korrespondieren. Der im Diagramm der *Abb. 5.11 c*) mit einem Pfeil gekennzeichnete Peak im Verlauf von P^{dyn} liegt etwa an der Stelle der stärksten Winkeländerungen $\partial \alpha_z^x / \partial x$ und damit noch kurz vor dem Minimum der Topographie, das mit der Grenzlinie zwischen Kupfer und Epoxid zusammenfallen sollte.

Im Bereich des Epoxids liegen die Neigungswinkel α_z^x der Topographie im Mittel zwischen 0 und 4° und sind somit im Vergleich zur Kante klein. Wie man an den kontrastverstärkten Bildern von *Abb. 5.11 d*), *e*) und *f*) erkennt, fallen

Neigungswinkel und statische Auflagekraft in Richtung des Epoxids schwach ab, die dynamische Kraftkomponente steigt hingegen im Mittel leicht an. Die in Abb. 5.11 e) weiß eingezeichneten Linien in Richtung der Normalen zur lokalen Tangente begrenzen einen Bereich, innerhalb dessen der Neigungswinkel α_z^x im Mittel betragsmäßig kleiner als 3° ist und sich (bei nahezu linearem Verlauf) um weniger als $0,6^\circ$ pro 100 nm ändert. Dies gilt, von der geometrischen Epoxid-Begrenzungslinie aus gemessen, ab einem Abstand von etwa 10 nm. Die dynamische Kraftamplitude hingegen weist im markierten Bereich einen Gradienten über etwa 300 nm auf, der in guter Näherung einem Gauß-artigen Verlauf folgt (s. u.).

In Anbetracht der lateralen Ausdehnung des Anstieges der Amplitude P^{dyn} , des geringen Neigungswinkels der Oberfläche und der kleinen Änderungen dieses Winkels können topographisch bedingte Ursachen für den Anstieg der dynamischen Kraftamplitude in Richtung der Normalen weitgehend ausgeschlossen und die beobachteten Änderungen in P^{dyn} auf die lokale Oberflächensteifigkeit zurückgeführt werden.

Außerhalb dieses weiß markierten Bereiches sind die Neigungswinkel und ihre Änderungen größer. Hier liegt der von der Epoxid-Begrenzungslinie aus in Richtung der Normalen über etwa 350 nm gemessene Betrag der Winkel-

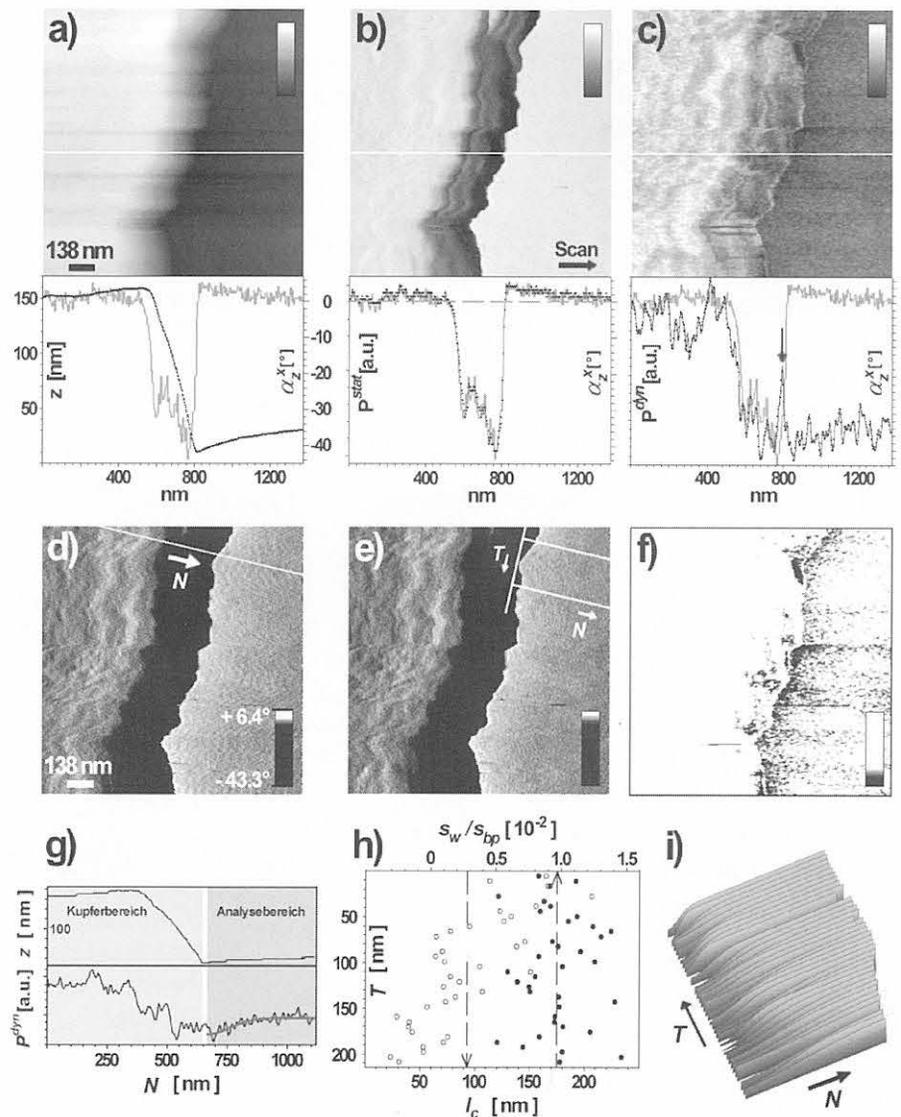


Abb. 5.11

Bilder der Topographie (a), der statischen Auflagekraft P^{stat} (b) und der dynamischen Auflagekraft P^{dyn} (c) einer SFM-Messung im Grenzbereich von Kupfer (links) und Epoxid (rechts; E828/F205). In der zugehörigen unteren Reihe sind die jeweiligen Querschnittsprofile entlang der weiß markierten Linie dargestellt. Als Referenz wurde in jedem Plot die Kurve der Topographiesteigung, ausgedrückt im Winkel α_z^x zur Horizontalen, eingezeichnet (graue Linie). In den Bildern d), e) und f) sind α_z^x , P^{stat} und P^{dyn} mit stark verstärktem Kontrast dargestellt. Die Steifigkeitsanalyse wurde in Richtung der Normalen N zur lokalen Tangente T an die Begrenzungslinie (weiß gekennzeichnet) zwischen Kupfer und Epoxid durchgeführt. Die in e) weiß eingezeichneten Normalen umranden das Gebiet, innerhalb dessen die Steifigkeitsanalyse durchgeführt wurde. In diesem Gebiet ist $|\alpha_z^x| < 3^\circ$. Als Beispiel sind in g) das Steifigkeitsprofil und das zugehörige Topographieprofil entlang der in d) weiß markierten Normalen dargestellt. h) Aus der Fitprozedur resultierende Parameter s_w/s_{bp} (unter Berücksichtigung des Amplitudenoffsets) und l_c . Die gestrichelten Linien geben den jeweiligen Mittelwert von s_w/s_{bp} bzw. von l_c an (s. Pfeilrichtung). i) Verlauf der Fitkurven, wobei für alle Kurven N_0 zu Null gesetzt wurde. Scanweite 1,38 μm bei 1,5 $\mu\text{m/s}$ Scangeschwindigkeit, maximale Höhendifferenz 179 nm; Cantilever FMR; DM: Frequenz 42,15 kHz, CDD-Modus.

änderungen zwischen $0,8^\circ/100 \text{ nm}$ und $1,2^\circ/100 \text{ nm}$. Der im Abstand von etwa 25 nm von der Epoxid-Begrenzungslinie gemessene mittlere Neigungswinkel beträgt $(3,9 \pm 0,4)^\circ$.

Bei Vorgabe eines Höchstwertes $|\alpha_{z, \max}^x|$ des Neigungswinkels $|\alpha_z^x|$ lässt sich dessen maximale Änderung abschätzen. Die Steigungsänderung $|\Delta\alpha_z^x|$, die der Topographie-Regelkreis des SFM pro Zeiteinheit Δt ausgleichen muss, soll über die Mittelungslänge $\Delta x = q \cdot L$ einen Anteil $p \cdot |\alpha_{z, \max}^x|$ nicht überschreiten. Dann gilt:

$$\frac{|\Delta\alpha_z^x|}{\Delta t} = \frac{|\Delta\alpha_z^x|}{\Delta x} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{|\Delta\alpha_z^x|}{\Delta x} \cdot v_{\text{Scan}} \leq \frac{p|\alpha_{z, \max}^x|}{qL} \cdot v_{\text{Scan}} = \frac{p}{q} \cdot |\alpha_{z, \max}^x| \cdot f_{\text{Scan}} \quad (5.2)$$

Hierbei sind v_{Scan} die Scangeschwindigkeit, L die Scanweite und f_{Scan} die Scanfrequenz. Die Mittelungslänge $\Delta x = q \cdot L$ legt den Längenbereich fest, über den die lokale Steigung des Höhenprofils bestimmt wird, um rauhigkeitsbedingte Fluktuationen auszumitteln.

Neben $|\alpha_{z, \max}^x|$ ist das Verhältnis p/q für die zugelassene Winkeländerung pro Zeiteinheit bestimmend. Die Wahl der Mittelungslänge Δx ist gebunden an die (*a priori* unbekannt) charakteristische Länge l_c des zu bestimmenden Steifigkeitsprofils. Bei einem flachen Verlauf dieses Profils ist im Prinzip ein entsprechend höherer Wert von Δx bzw. von q zulässig. Das Verhältnis $\Delta x/l_c$ sollte etwa den Wert $1/5$ nicht überschreiten. Andererseits sollte l_c nicht deutlich $1/10$ der Scanweite L unterschreiten, um für die Fitprozedur eine ausreichende Anzahl von Datenpunkten zu gewährleisten. Da sich der Neigungswinkel α_z^x zwischen zwei Mittelungslängen maximal um $2 \cdot |\alpha_{z, \max}^x|$ ändern und somit p höchstens den Wert 2 annehmen kann, ergibt sich mit $q = 1/50$ eine maximale Winkeländerung pro Zeiteinheit von $100 \cdot |\alpha_{z, \max}^x| \cdot f_{\text{Scan}}$. Bei $|\alpha_{z, \max}^x| = 3^\circ$ und $f_{\text{Scan}} = 1 \text{ Hz}$ erhält man für $|\Delta\alpha_z^x|/\Delta t$ eine Obergrenze von $300^\circ/\text{s}$. Verläuft das Höhenprofil monoton fallend oder steigend, so halbiert sich dieser Wert ($p = 1$).

Für die maximale Winkeländerung zwischen zwei Mittelungslängen $\Delta x = L/50$ findet man bei gemessenen Topographiebildern mit $|\alpha_{z, \max}^x| < 3^\circ$ Werte von etwa $\pm 3,5^\circ/\Delta x$ bzw. von $350^\circ/\text{s}$ (bei $f_{\text{Scan}} = 1 \text{ Hz}$). Dies gilt auch für Schnittproben, bei denen wegen der im Vergleich zu Replicaproben oder dünnen Filmen ausgeprägten Topographie die Regelung der statischen Auflagekraft nur mit begrenzter Empfindlichkeit betrieben werden kann, um oszillatorische Effekte zu vermeiden. Ein Ausgleich der Steigungsänderungen von weniger als $3^\circ/\Delta x$ ist also bei den üblichen Messbedingungen gewährleistet.

Bei höherer lateraler Auflösung und hinreichend glatter Topographie, wenn also der Neigungswinkel α_z^x über sehr viele Mittelungslängen Δx monoton steigt oder fällt, wird sich α_z^x zwischen zwei Mittelungslängen um weniger als $|\alpha_{z, \max}^x|/2$ ändern, so dass für p der Wert $0,5$ eingesetzt werden kann. Zusammen mit $\Delta\alpha_z^x/\Delta t = 300^\circ/\text{s}$ erhält man bei $f_{\text{Scan}} = 1 \text{ Hz}$ nach Gl. (5.2) für $|\alpha_{z, \max}^x|$ einen Wert von 12° . Diese Abschätzung ist konservativ, da die bei flacher Topographie mögliche Erhöhung der Regelpara-

meter eine schnellere Antwort der Rückkopplungsschleife auf Änderungen im Neigungswinkel und also der statischen Auflagekraft erlaubt.

Für die Datenanalyse ist es somit ausreichend, die Gebiete des Topographiebildes zu bestimmen, innerhalb derer die über Längen der ungefähren Größe $L/50$ gemittelten lokalen Neigungswinkel eine bestimmte Obergrenze $|\alpha_{z, \max}^x|$ nicht überschreiten.

Bei Messungen an (rauh)en Schnittproben mit Scanweiten L , die deutlich größer als etwa $1 \mu\text{m}$ sind, so dass Vorzeichenwechsel in der Steigung zwischen zwei Mittelungslängen nicht ausgeschlossen werden können, wird der Parameter p Werte oberhalb von 1 annehmen. In diesem Fall sollte $|\alpha_{z, \max}^x|$ kleiner als etwa 3° sein. Gebiete, für die dieses Kriterium (im folgenden kurz „Topographiekriterium für große Scanweiten“ genannt) erfüllt ist und die Datenanalyse durchgeführt werden kann („Analysegebiet“), sind in den Beispielen des folgenden Kap. 6 mit einer weißen Begrenzungslinie gekennzeichnet.

Bei Scanweiten, die in der Größenordnung der charakteristischen Längen des Höhenprofils liegen und somit im allgemeinen kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind, wird p niedriger als $0,5$ sein. Dementsprechend sind bei derartigen Scanweiten maximale Neigungswinkel $|\alpha_{z, \max}^x|$ zulässig, die um etwa den Faktor 4 höher liegen als im Grenzfall großer Scanweiten. In Analogie zur obigen Bezeichnung kann dieses Kriterium „Topographiekriterium für kleine Scanweiten“ genannt werden.

In Abb. 5.11 g) sind die Topographie und das Signal der dynamischen Kraftamplitude entlang der in Abb. 5.11 d) weiß markierten Linie dargestellt. Der Anstieg der dynamischen Kraftamplitude $P^{\text{dyn}}(N)$ in Richtung der Normalen \vec{N} zur Tangente \vec{T} an die mittlere lokale Epoxid-Begrenzungslinie wurde mit einem Gauß-artigen Steifigkeitsprofil $s(N)$ [5.5] angefitet:

$$s(N) = s_{bp} + v s_w e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{N - N_0}{l_c} \right)^2} \quad (5.3)$$

Hierbei sind s_{bp} der Steifigkeitswert in großem Abstand von der Begrenzungslinie bei N_0 , s_w der Gewichtungsfaktor für den ortsabhängigen Steifigkeitsanteil, v der in diesem Fall negative Vorzeichenfaktor ($v = -1$) und l_c die charakteristische Länge des Steifigkeitsgradienten, über den der ortsabhängige Term in Gl. (5.3) von $v s_w$ auf $v s_w / \sqrt{e}$ abfällt.

Unter der Annahme, dass die lokale Steifigkeit $s(N)$ linear mit der Konzentration einer diffundierenden Komponente zunimmt, ist der ortsabhängige Term in (5.3) proportional zu einem für Diffusionsprozesse typischen Konzentrationsprofil, das auftritt, wenn die Oberfläche des Körpers mit einer vorgegebenen Menge von Fremtteilchen belegt ist, die mit zunehmender Zeit t in das Innere des Körpers eindiffundieren. In diesem Fall ist die charakteristische Länge l_c durch den bei gegebener Temperatur T über den gesamten Diffusionsprozess als konstant angenommenen Diffusionskoeffizienten D_T und die Zeit t bestimmt, die seit dem Start des Diffusionsprozesses vergangen ist:

$$l_c = \sqrt{2 D_T t} \quad (5.4)$$

Der Wert von N_0 ist durch die Position der Kupfer-Begrenzungslinie gegeben. Der Sättigungswert s_{bp} wurde durch Mittelung über die Endwerte aller ausgewerteten Steifigkeitsprofile bestimmt. Dieser Mittelwert wurde bei allen Fits vorgegeben, so dass die Fitkurven über die beiden verbleibenden freien Parameter s_w und l_c an die Steifigkeitsprofile angepasst wurden. Die resultierenden Werte von s_w und l_c sind in *Abb. 5.11 h*) als Funktion der Koordinate T aufgetragen. Der üblicherweise in den Amplitudenbildern und den zugehörigen Linienprofilen unterdrückte Offset wurde bei der Berechnung von s_w/s_{bp} (*Abb. 5.11 h*) berücksichtigt. Der Verlauf der Fitkurven ist in *Abb. 5.11 i*) zu sehen, wobei der Wert von N_0 für alle Kurven zu Null gesetzt wurde.

Für das Verhältnis s_w/s_{bp} , das die relative, an der geometrischen Epoxid-Kante gemessene Steifigkeitserniedrigung angibt, erhält man den Wert $(9,7 \pm 2,4) \cdot 10^{-3}$. Bei einem angenommenen Wert des Elastizitätsmodules s_{bp} der Epoxid-Matrix von 3 GPa und bei einem linearen Verlauf der $P^{dyn}(E_s)$ -Kennlinie ergibt sich die lokale Reduktion der Steifigkeit bei der Epoxidkante zu etwa 29 MPa.

Die charakteristische Länge l_c fällt in Richtung der Tangenten von etwa 170 nm auf ungefähr 30 nm ab. Der Mittelwert von l_c beträgt 93 nm.

Der Steifigkeitsverlauf, der sich nach Gl. (5.3) mit einem Gaußschen Profil beschreiben lässt, weist auf diffusive Effekte hin, die vor der Gelierung der Mischung stattfinden können. Diese, vermutlich durch die nahegelegene Kupfer(oxid)fläche hervorgerufenen Diffusionsprozesse bewirken einen Gradienten in der lokalen Vernetzungsdichte und somit der lokalen Steifigkeit. Die Zone, deren Ursache folglich auf einen Grenzflächeneffekt zurückzuführen ist und der aufgrund ihrer Breite von etwa $3 l_c = 279$ nm ein Volumen zuzuordnen ist, kann als Interphase bezeichnet werden. Bei einer Dauer von etwa 10 Minuten zwischen Aufbringen des Harz-Härter-Gemisches und der Gelierung, bei der die Diffusionsprozesse zum Stillstand kommen, erhält man nach Gl. (5.4) für den über diese Zeit gemittelten Diffusionskoeffizienten D_T ($T \approx 323$ K) einen Wert von $7,2 \cdot 10^{-14}$ cm²/s.

Die hier anhand des Beispiels einer Kupfer-Epoxid-Replica-Probe eingeführten Topographiekriterien zur Auswahl eines Analysegebietes kommen im Kap. 6 zur Anwendung, in dem die Charakterisierung von über verschiedenen Längenskalen ausgedehnten Steifigkeitsgradienten dargestellt ist. Im folgenden Abschnitt 5.3.5 soll anhand einer Messung, die an einer Kupfer-Epoxid-Schnittprobe durchgeführt wurde, demonstriert werden, mit welchen Unsicherheiten die Interpretation eines Amplitudengradienten behaftet sein kann, wenn die statische Auflagekraft und die geometrische Grenzlinie mit unzureichender Genauigkeit festgelegt sind.

5.3.5 Beispiel eines Amplitudengradienten an der Kupfer-Epoxid-Grenzlinie einer Schnittprobe, der nicht eindeutig auf einen Steifigkeitsgradienten zurückgeführt werden kann

Zur Veranschaulichung der Auswirkung von Instabilitäten des Topographie-Regelkreises auf den Amplitudenkontrast soll hier der Fall einer Kupfer-Epoxid-Schnittprobe diskutiert werden, bei der das nach dem Topographiekriterium für große Scanweiten bestimmte Analysegebiet zum Teil unmittelbar an den Rand des Kupfer-Bereiches angrenzt (*Abb. 5.12*).

Innerhalb eines Gürtels von etwa 0,6 µm Breite entlang der Kupfer-Begrenzungslinie weist das Steifigkeitsbild *Abb. 5.12 c*) einen negativen Gradienten auf, also ein Abfallen der lokalen Steifigkeit in Richtung des Normalenvektors. Da die Topographie im Randbereich des Kupfers, der noch außerhalb des Analysegebietes liegt, jedoch stark abfällt (Neigungswinkel $\alpha_z^x \approx 14^\circ$), tritt noch im angrenzenden Analysegebiet (Scanrichtung im Bild von links nach rechts) eine Unterschreitung der vorgegebenen statischen Auflagekraft auf, die sich etwa über die gleiche Distanz erstreckt, über die auch der Abfall in der Amplitude P^{dyn} zu beobachten ist (*Abb. 5.12 e*).

Allerdings sind im Analysegebiet auch bei größeren Abständen von der Kupfer-Begrenzungslinie Schwankungen der lokalen Steifigkeit beobachtbar, deren Größe vergleichbar ist mit der Stärke des Steifigkeitsabfalles im Grenzbereich von Kupfer(oxid) und Epoxid. Wie im vorhergehenden Beispiel kann der Amplitudengradient innerhalb des in *Abb. 5.12 d*) gekennzeichneten Bereiches formal mit einer Funktion der Form (5.3) gefittet werden, wobei der Vorzeichenfaktor v jedoch in diesem Fall positiv ist ($v = +1$). Der Wert von s_{bp} wurde durch Mittelung des Amplitudensignales ab einem Abstand von 2 µm von der Kupfer-Begrenzungslinie bestimmt, so dass die beiden verbleibenden Parameter s_w und l_c zum Anpassen der Steifigkeitsfunktion (5.3) zur Verfügung standen. Die im Bereich der Epoxidmatrix vorhandenen Steifigkeitsschwankungen wurden also nicht näher berücksichtigt. Wie in *Abb. 5.12 f*) dargestellt, erhält man für l_c im Mittel einen Wert von 0,20 µm und für den relativen Amplitudenhub im Kupfer-Epoxid-Grenzbereich s_w/s_{bp} einen Mittelwert von 0,095.

In Übereinstimmung mit den in Kap. 5.3.2 dargestellten Ergebnissen geht die reduzierte statische Auflagekraft P^{stat} mit einer erhöhten Amplitude P^{dyn} einher. Die Auftragung $P^{dyn}(P^{stat})$ liefert jedoch nach Gl. (5.1) für χ einen Wert von etwa $1,3$ nA⁻¹ und ist damit um etwa zwei Ordnungen größer als der in Kap. 5.3.2 dargestellte Effekt. Der Amplitudengradient kann demzufolge nicht vollständig auf die Unterschreitung der statischen Auflagekraft zurückgeführt werden.

Die Größe der charakteristischen Länge l_c und insbesondere des relativen Amplitudenhubes s_w/s_{bp} werden andererseits von der Lage der Kupfer-Epoxid-Grenzlinie mitbe-

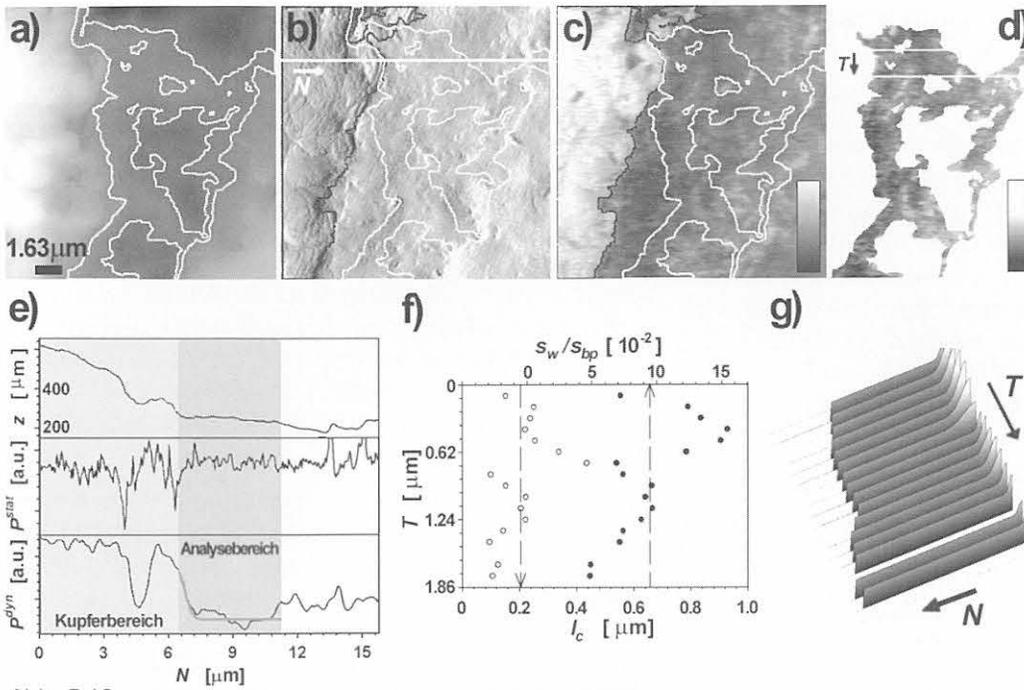


Abb. 5.12

a) Topographie, b) statische Auflagekraft, c) dynamische Kraftamplitude und d) kontrastverstärkte Darstellung des Analysebereiches von c), gemessen im Grenzbereich von Kupfer (links) und Epoxid (rechts; L180/H181). Scanweite $16,3 \mu\text{m}$ bei $18,1 \mu\text{m/s}$, maximaler Höhenunterschied 638 nm ; Cantilever vom Typ FMR; DM: Frequenz 130 kHz , Amplitudenoffset $50,3 \%$, CDD-Modus. Im mit einer Umrandung gekennzeichneten Analysebereich ist der Neigungswinkel α_z des gemittelten lokalen Höhenprofils geringer als 3° . Die Steifigkeitsanalyse wurde in Richtung der Normalen \vec{N} zur lokalen Tangente \vec{T} an die Begrenzungslinie (schwarz gekennzeichnet) zwischen Kupfer und Epoxid durchgeführt. In c) ist zum Vergleich mit der kontrastverstärkten Darstellung von d) der lineare Farbbalken eingezeichnet. Die in d) eingezeichneten Linien markieren den Ausschnitt des Analysebereiches, innerhalb dessen jede zweite Linie in \vec{N} -Richtung angefittet wurde. Als Beispiel sind in e) das Topographieprofil, das Profil der statischen Auflagekraft und das Steifigkeitsprofil entlang der in b) weiß markierten Normalen dargestellt. Die aus dieser Prozedur resultierenden Werte der Parameter s_w/s_{bp} (unter Berücksichtigung des Amplitudenoffsets) und l_c sind in f) als Funktion der Koordinate T aufgetragen. Der Verlauf der Fitkurven ist in g) dargestellt, wobei für alle Kurven N_0 zu Null gesetzt wurde.

stimmt, die aus dem Bild der statischen Auflagekraft bestimmt wurde. Dieser Einfluss ist in diesem Beispiel von besonderer Bedeutung, da sich der Amplitudengradient in Normalenrichtung nur über etwa 11 Datenpunkte erstreckt. Eine Unsicherheit von wenigen Datenpunkten in der Lage der Kupfer-Epoxid-Grenzlinie wirkt sich folglich schon stark auf die Größe des relativen Amplitudenhubes s_w/s_{bp} aus. Ein deutlich zu hoher Wert von s_w/s_{bp} ergibt sich besonders dann, wenn die vermeintliche Grenzlinie innerhalb des Kupferbereiches verläuft und die ersten Datenpunkte des Amplitudengradienten noch die Steifigkeit von Kupfer(oxid) widerspiegeln.

Diese Fehlerquelle kann vermieden werden, indem man die Scanweite deutlich reduziert, so dass für die Analyse eine ausreichende Anzahl von Datenpunkten zur Verfügung steht, und indem unter Umständen ein signifikanter Zusatzkontrast gemessen wird, der eine sichere Festlegung der geometrischen Kupfer-Epoxid-Grenzlinie erlaubt. Ein derartiger Zusatzkontrast kann im Fall stark unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit von Verstärkungskomponente und Matrix im elektrischen Strom über den Kontakt zwischen der Probe und einer elektrisch leitfähigen Spitze bestehen. Entsprechende Experimente sind in den Kapiteln 6.2 und 6.3 beschrieben.

Die Verletzung des Topographiekriteriums außerhalb des Analysegebietes kann sich noch auf die Messung im Analysegebiet selbst auswirken. Gradienten der Amplitude P^{dyn} , die nur über einen schmalen Bereich am Rand des Analysegebietes auftreten, müssen also im allgemeinen kritisch betrachtet werden, da sich starke Steigungsänderungen über die endliche Antwortzeit des Topographie-Regelkreises noch im Randbereich des Analysegebietes auf den Steifigkeitskontrast auswirken können. In einem derartigen Fall ist eine Messung mit angepasster Scanweite erforderlich, um den (vermeintlichen) Steifigkeitsgradienten mit geringerer Scangeschwindigkeit und erhöhter lateraler Auflösung abzutasten. Ferner empfiehlt sich ein Zusatzkontrast, der die zweifelsfreie Identifikation der Grenzlinie der verstärkenden Phase erlaubt. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn sich der Steifigkeitsgradient bzw. die Interphase (in Normalenrichtung betrachtet) über einen kleinen Längenbereich erstreckt. Im Fall einer elektrisch leitfähigen Verstärkungsphase kann der elektrische Strom über den Spitze-Probe-Kontakt als Referenzsignal eingesetzt werden.

6 Abbildung von Steifigkeitsprofilen

6.1 Das Diffusionsprofil von OsO_4 in Polyamid 6 (PA6) als Beispiel für einen sub-makroskopischen Steifigkeitsgradienten

Das Konzentrationsprofil einer in das Polymer eindiffundierten Substanz kann über den Steifigkeitskontrast abgebildet werden, sofern die lokale Steifigkeit der Probe mit der lokalen Konzentration der Substanz (eindeutig) korreliert. Im Falle einer makromolekularen Probe ist eine lokale Steifigkeitserhöhung z. B. über die Dichtezunahme beim Einbau von schweren Atomen oder über die Vernetzung von Makromolekülen möglich. In der Elektronenmikroskopie werden zur selektiven Fixierung und Kontrastierung von polymeren Proben schwermetallhaltige Substanzen eingesetzt, die benachbarte Hauptketten chemisch vernetzen können. Dabei erfolgt die Einlagerung der schweren Atome im allgemeinen bevorzugt in Bereichen reduzierter Packungsdichte, so dass etwa der Kontrast zwischen amorphen und kristallinen Bereichen verbessert werden kann, da die Elektronendichte in den weniger dicht gepackten amorphen Zonen durch die Schwermetall-Atome über diejenige der kristallinen Zonen erhöht wird. Zur Kontrastierung von gummiartigen Polymerblends wird Osmium-Tetroxid (OsO_4) verwendet [6.1]. OsO_4 reichert sich in den Gummi-Inklusionen an, so dass der elektronenmikroskopische Kontrast zwischen Gummi-Partikeln und Matrix umgekehrt und verstärkt wird. Ferner führt die Vernetzungsreaktion mit zwei Doppelbindungen verschiedener Polymermoleküle zu einer Versteifung der Gummi-Inklusionen. Verschmierungen beim Schneiden der Probe werden so weitestgehend vermieden. OsO_4 wurde etwa zur Kontrastierung von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und High-Impact Polystyrol (HIPS) eingesetzt [6.2].

Eine Serie von sechs Amplitudenbildern ist in *Abb. 6.1 a)* dargestellt. Ausgehend von einem Scanbereich in der Nähe des Probenrandes (links im Bild) wurde die Probe nach jeder Messung so verschoben, dass der folgende Scanbereich zum Probeninnern hin versetzt war. Zu Vergleichszwecken wurde die Translationsweite zu jeweils etwa $20\ \mu\text{m}$ in Richtung der Normalen zum Probenrand gewählt, so dass eine starke Überlappung aufeinanderfolgender Messungen gewährleistet war. Die Bilder wurden der Länge der jeweiligen Translationsvektoren entsprechend überlagert. Bei der gegebenen Auflösung von 300 Bildpunkten pro $100\ \mu\text{m}$ ist das Amplitudensignal eine über amorphe und kristalline Bereiche gemittelte Größe, da die selektive Anreicherung des OsO_4 in den amorphen Bereichen nicht aufgelöst werden kann. Ziel des dargestellten Experimentes war nicht die Untersuchung der Abhängigkeit des Steifigkeitskontrastes von der Morphologie, sondern die Charakterisierung des globalen Diffusionsprofiles auf der sub-makroskopischen Skala.

Die dynamische Kraftamplitude P^{dyn} des Cantilevers nimmt zum Innern der Probe hin monoton ab (*Abb. 6.1*). Wie man anhand der in *Abb. 6.1 a)* eingezeichneten Gradien-

ten $\partial z/\partial N$ und $\partial z/\partial T$ der Topographie erkennt, ist der Gradient in Richtung der Normalen sehr viel kleiner als derjenige in die dazu senkrechte Richtung (um den Faktor $1/10.4$). Die zugehörigen Neigungswinkel α_z^N und α_z^T der Oberfläche betragen $0,11^\circ$ bzw. $1,16^\circ$. Der Steifigkeitsgradient kann somit nicht auf die Neigung der Probenoberfläche in Richtung der N -Achse zurückgeführt werden, da bei einem von der Topographie induzierten Amplitudenkontrast auch ein entsprechend starkes Gefälle der Kraftamplitude in Richtung der T -Achse vorhanden sein müsste. Der über die gesamte Scanbreite (Bildhöhe) gemittelte Verlauf der Amplitude P^{dyn} in Abhängigkeit des Abstandes $N - N_0$ vom Probenrand (*Abb. 6.1 b)*) reflektiert also das Konzentrationsprofil des eindiffundierten OsO_4 . Über die mit der Anlagerung von Os-Atomen verbundene lokale Dichtezunahme und die Vernetzungsreaktionen erfolgt eine Zunahme der lokalen Probensteifigkeit, die mit der lokalen Konzentration von Osmium-Atomen steigen sollte.

Bei einem linearen Zusammenhang zwischen lokaler Os-Konzentration und lokaler Steifigkeit wird das Diffusionsprofil unverzerrt auf das Steifigkeitsprofil abgebildet. Weiter soll davon ausgegangen werden, dass die Empfindlichkeitskurve $P^{\text{dyn}}(E_s)$ der DM-Messung innerhalb der auftretenden Variationen von E_s (makroskopischer Wert des E -Moduls von PA6: $\approx 1,5 - 3\ \text{GPa}$, abhängig vom Wassergehalt [6.3]) in guter Näherung linear ist. Mit $E_s = k_1 c$ und $P^{\text{dyn}} \approx k_2 E_s$ kann geschrieben werden:

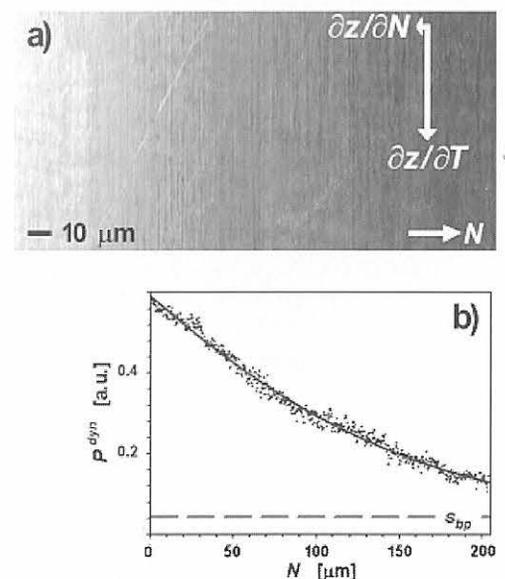


Abb. 6.1
DM-Messung im CDD-Mode an PA6 mit eindiffundiertem OsO_4 (Replica-Probe). a) Überlagerung von sechs Amplitudenbildern, die entlang der N -Achse gegeneinander jeweils um etwa $20\ \mu\text{m}$ verschoben sind. Die N -Achse ist vom Probenrand weg gerichtet. Zusätzlich sind die Steigungen $\partial z/\partial N$ und $\partial z/\partial T$ der Topographie eingezeichnet. Die zugehörigen Neigungswinkel α_z^N und α_z^T betragen $0,11^\circ$ bzw. $1,16^\circ$. b) Über die gesamte Scanbreite (Bildhöhe) gemitteltes Amplitudenprofil $P^{\text{dyn}}(N)$, gefittet mit der Funktion $s(N)$ nach Gl. (5.3) mit $\nu = +1$. Scanweite $100\ \mu\text{m}$, Scangeschwindigkeit $111,1\ \mu\text{m/s}$; Cantilever vom Typ FMR; DM: Modulationsfrequenz $130\ \text{kHz}$, CDD-Modus.

$$P^{dyn}(N) = P^{dyn}(E_s(c(N))) \approx k_2 k_1 c(N) \equiv s(N), \quad (6.1)$$

wenn $c(N)$ das Konzentrationsprofil bezeichnet.

Der Steifigkeitsverlauf $s(N) \equiv P^{dyn}(N)$ der Abb. 6.1 b) wurde mit einem Diffusionsprofil $s(N)$ der Form (5.3) mit positivem Vorzeichenfaktor ($\nu = +1$) angefitet. Die charakteristische Länge l_c ergibt sich zu $(203 \pm 29) \mu\text{m}$. Die gesamte Breite des Steifigkeitsprofils $s(N)$ beträgt damit etwa $3l_c = 609 \mu\text{m}$ und ist größenordnungsmäßig vergleichbar mit Ergebnissen von Elementaranalysen im Rasterelektronenmikroskop (EDAX) [6.4]. Aus Gl. (5.4) folgt bei $t \approx 24$ h eine Diffusionskonstante D_T von ca. $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Die beim Diffusionsexperiment herrschende Umgebungstemperatur betrug etwa 25°C . Das Maximum der Kurve, das mit dem Probenrand zusammenfallen sollte, liegt bei $N_0 = -274 \mu\text{m}$. Für den asymptotischen Wert s_{bp} in großer Entfernung vom Probenrand liefert die Fitprozedur 3,2 % des Wertes von $s(N)$ bei $N = N_0$.

Die Wahl des Konzentrationsprofils $c(N)$ und damit des Steifigkeitsprofils $s(N)$ ist im vorliegenden Fall nicht eindeutig, da die bei einer Vernetzungsreaktion umgesetzten OsO_4 -Moleküle immobilisiert sind. Ferner ist die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion eines eindiffundierten OsO_4 -Moleküls mit zwei PA6-Makromolekülen nicht bekannt. Die lokale Steifigkeitszunahme ist zum Teil auch auf die Dichtezunahme infolge des Einbaus der schweren Os-Atome zurückzuführen, so dass aus dieser Beobachtung alleine nicht auf eine hohe Vernetzungsdichte im PA6 geschlossen werden kann. Andererseits ist mit zunehmender Vernetzung eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten für nachströmende OsO_4 -Moleküle zu erwarten. Das komplexe Problem einer Diffusion, bei der mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit irreversible chemische Reaktionen ablaufen, die zu einer Immobilisierung der diffundierenden Moleküle und einer Zeitabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten führen, wird von dem einfachen Ansatz (5.3) vermutlich nur näherungsweise beschrieben [6.5].

Darüber hinaus kann eine Wasseraufnahme des PA6 in der wässrigen OsO_4 -Lösung nicht ausgeschlossen werden. In diesem Fall wäre die vom OsO_4 hervorgerufene Steifigkeitszunahme zum Teil durch den gegenläufigen Effekt der Weichmachung kompensiert. Um eine zusätzliche Wasseraufnahme beim Präparieren der zu untersuchenden Querschnittsfläche durch Schneiden und Polieren im wässrigen Medium zu vermeiden, wurde die Probe in Replica-Technik präpariert.

6.2 Die Interphase zwischen Kupfer(oxid) und amingehärtetem Epoxid als Beispiel für einen mesoskopischen Steifigkeitsgradienten

Zur mechanischen Charakterisierung der Interphase zwischen einer amingehärteten Epoxidmatrix und einer Kupfer(oxid)oberfläche wurden senkrecht zur Grenzfläche orientierte Schnittflächen untersucht. Den Scanweiten zwischen $16,3 \mu\text{m}$ und $50,0 \mu\text{m}$ entsprechend wurden für

die quantitative Datenanalyse wie in Kap. 5.3.4 begründet, nur Bereiche zugelassen, innerhalb derer der mittlere lokale Neigungswinkel α_x^* der Topographie betragsmäßig weniger als 3° beträgt (Topographiekriterium für große Scanweiten). Die Längenskala der Mittelung lag etwa bei $1/50$ der jeweiligen Scanweite L . Rauigkeiten mit deutlich kleinerer lateraler Ausdehnung als $L/50$ wurden also nicht berücksichtigt.

In Abb. 6.2 sind die Bilder der Topographie (Abb. 6.2 a), der statischen und der dynamischen Auflagekraft (Abb. 6.2 b) bzw. c) einer Messung an einer Kupfer-Epoxid-Probe dargestellt. Der erhabene und steife Kupfer-Bereich liegt in den Bildern links. Im Topographiebild ist der für die Datenanalyse nach obigem Kriterium zulässige Bereich mit einer weißen Umrandung gekennzeichnet. Im Bild der statischen Auflagekraft ist zusätzlich die Umrandung des Kupfer-Bereichs eingezeichnet (schwarze Linie), wie sie sich aus dem Bild der dynamischen Auflagekraft (c) ergibt. Überlappungen des zulässigen Analysebereiches mit dem Kupfer-Bereich sind in Abb. 6.2 c) aus dem weiß umrandeten Gebiet herausgeschnitten. Das Analysegebiet ist in Abb. 6.2 d) nochmals separat dargestellt, wobei der Kontrast über die Tonkurve (Abbildung der Messwerte auf die Grauwerteskala) verstärkt wurde. Dies wurde erreicht, indem nur der Bereich der Amplitudenwerte des Analysegebietes auf die Grauwerteskala (linear) abgebildet wird, so dass kleinere oder größere Werte schwarz bzw. weiß dargestellt sind.

Im Bereich des zulässigen Analysegebietes steigt die lokale Steifigkeit mit zunehmendem Abstand von der Grenzlinie Kupfer-Polymer an. Die Amplitudenprofile wurden innerhalb des in Abb. 6.2 d) mit zwei weißen Begrenzungslinien gekennzeichneten Bereiches in Normalenrichtung N zur mittleren lokalen Grenzlinie (parallel zu T) mit einer Steifigkeitsfunktion nach Gl. (5.3) gefittet, wobei der Vorzeichenfaktor in diesem Fall negativ ist ($\nu = -1$).

Im Mittel ergibt sich für das Verhältnis s_w/s_{bp} ein Wert von 0,12. Nimmt man für den Elastizitätsmodul s_{bp} der Epoxid-Matrix einen Wert von 3 GPa an und geht man von einem linearen Verlauf der $P^{dyn}(E_s)$ -Kennlinie in diesem Bereich aus, so ist die lokale Steifigkeit bei der Faserkante um etwa 0,36 GPa gegenüber dem Wert von s_{bp} reduziert.

Die in Abb. 6.3 dargestellte Messung im Grenzbereich von Kupfer(oxid) und Epoxid (E828)-Matrix wurde im CDI-Modus durchgeführt. Die Kupferbereiche wurden über ihre elektrische Leitfähigkeit detektiert. Die Amplitude des Wechselstromes durch die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe, die die eindeutige Identifizierung von Kupfer und Polymer ermöglicht, ist in Abb. 6.3 b) dargestellt.

Wie im vorangegangenen Beispiel wurde ein Analysebereich bestimmt, innerhalb dessen der mittlere lokale Neigungswinkel der Topographie weniger als 3° beträgt. Die Ergebnisse der Fitprozedur nach Gl. (5.3) sind in Abb. 6.3 e) und h) zusammengefasst. Das Verhältnis s_w/s_{bp} beträgt im Mittel 0,038 und ist damit etwa um den Faktor 0,3 kleiner als im Fall der in Abb. 6.2 dargestellten Ergebnisse. Die charakteristische Länge l_c hingegen unterscheidet sich bei einem Mittelwert von $9,2 \mu\text{m}$ nur geringfügig

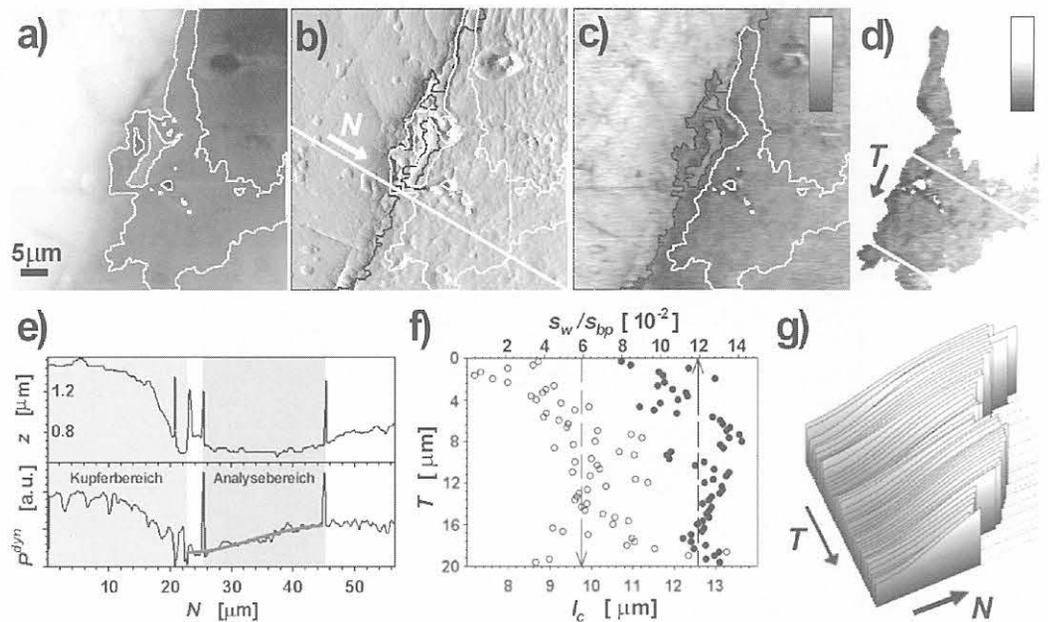


Abb. 6.2

a) Topographie, b) statische Auflagekraft, c) dynamische Kraftamplitude und d) kontrastverstärkte Darstellung des Analysebereiches von c), gemessen im Grenzbereich von Kupfer (links) und Epoxid (rechts; L180/H181). Scanweite $50\ \mu\text{m}$ bei $55,6\ \mu\text{m/s}$; maximale Höhendifferenz $1696\ \text{nm}$; Cantilever: $k_c \approx 20\text{--}40\ \text{N/m}$; DM: Frequenz $130\ \text{kHz}$, Amplitudenoffset $50,9\ \%$, CDD-Modus. Im mit einer Umrandung gekennzeichneten Analysebereich ist der Neigungswinkel α des gemittelten lokalen Höhenprofils geringer als 3° . Die Steifigkeitsanalyse wurde in Richtung der Normalen \vec{N} zur lokalen Tangente \vec{T} an die Begrenzungslinie (schwarz gekennzeichnet) zwischen Kupfer und Epoxid durchgeführt. In c) ist zum Vergleich mit der kontrastverstärkten Darstellung von d) der lineare Farbbalken eingezeichnet. Die in d) eingezeichneten Linien markieren den Ausschnitt des Analysebereiches, innerhalb dessen jede zweite Linie in N -Richtung angefittet wurde. Als Beispiel sind in e) das Steifigkeitsprofil und das zugehörige Topographieprofil entlang der in b) weiß markierten Normalen dargestellt. Die Peaks sind nicht gemessen, sondern resultieren aus den eingezeichneten weißen Begrenzungslinien des Analysegebietes. Die Fitkurve erstreckt sich über den Analysebereich hinaus bis zum Rand des Kupfers, dessen Position N_0 bei der Fitprozedur vorgegeben wurde. Die aus dieser Prozedur resultierenden Werte der Parameter s_w/s_{bp} (unter Berücksichtigung des Amplitudenoffsets) und l_c sind in f) als Funktion der Koordinate T aufgetragen. Der Wert von s_{bp} wurde aus den Fits an die Profile bestimmt, bei denen der Sättigungswert s_{bp} innerhalb des Analysebereiches erreicht wird und für alle weiteren Profile als konstant vorgegeben. Der Verlauf der Fitkurven ist in g) dargestellt, wobei für alle Kurven N_0 zu Null gesetzt wurde.

von dem entsprechenden Wert ($9,8\ \mu\text{m}$) der in Abb. 6.2 wiedergegebenen Messung. In beiden Fällen liegt also eine Abnahme der lokalen Matrix-Steifigkeit im kupfernahen Bereich vor, die jeweils mit einem Gaußartigen Profil nach Gl. (5.3) beschrieben werden kann und sich in Normalenrichtung über etwa $3l_c \approx 28,5\ \mu\text{m}$ erstreckt.

Die Notwendigkeit der Beschränkung der Datenanalyse auf Bereiche mit geringen topographischen Steigungen wird auch an den Kontrasten in den unteren Bildhälften der Abb. 6.3 a), c) und d) deutlich. Die in diesen Bildern schwarze (Abb. 6.3 a), c) bzw. weiße (Abb. 6.3 d), näherungsweise vertikal verlaufende, dicke Linie markiert zeilenweise die Maxima der Topographie. Die statische Auflagekraft P^{stat} (Abb. 6.3 c) weist in der Umgebung dieser Linie positive (links davon) und negative (rechts davon) Abweichungen vom Sollwert auf. Das Steifigkeitssignal zeigt in diesem Bereich analoge Kontraste. Die jeweiligen Profile entlang der Linie A sind in Abb. 6.3 f) dargestellt. Die in diesem Bereich zu beobachtenden qualitativen Abweichungen des Steifigkeitsprofils von demjenigen im Analysebereich sind zumindest zum Teil zurückzuführen auf die direkt (über die Neigung der Probenoberfläche) und indirekt (über Schwankungen in der statischen Auflagekraft) topographisch bedingten Variationen in der statischen Spitze-Probe-Kontaktfläche. Eine Analyse der Steifigkeits-

profile in diesem Bereich würde eine Berücksichtigung der topographisch bedingten Steifigkeitsvariationen über Korrekturrechnungen erfordern, die aber wegen fehlender Kenntnis der exakten Federkonstante des Cantilevers und der Geometrie des Apex der Spitze nur approximative Resultate liefern könnten.

Infolge des in unmittelbarer Nähe zur Kante der steifen Phase in der Regel zu beobachtenden Topographie-sprunges ist eine Auswertung des Steifigkeitsbildes unter Beachtung des Topographiekriteriums im allgemeinen nicht zulässig. Für die Anpassung der zugrunde gelegten Steifigkeitsfunktion an die Daten steht dieser Bereich wie in den beiden dargestellten Beispielen nicht oder nur in sehr kleinen Gebieten zur Verfügung. Mögliche grenznahe Abweichungen des Steifigkeitsgradienten von seinem Verlauf im Analysegebiet können deshalb nicht vollständig ausgeschlossen werden. Im oberen schmalen Teil des Analysegebietes der Abb. 6.2, der direkt an den Kupfer- rand angrenzt, ist zumindest kein Anwachsen der Polymer- steifigkeit zum Kupfer- rand hin erkennbar, so dass eine grenznahe Abweichung der Fitkurven von der in Normalen- richtung monoton steigenden Steifigkeit unwahrscheinlich ist.

Bei Probenoberflächen, die durch Schneiden und Polieren hergestellt wurden, können sich Steifigkeitsunterschiede

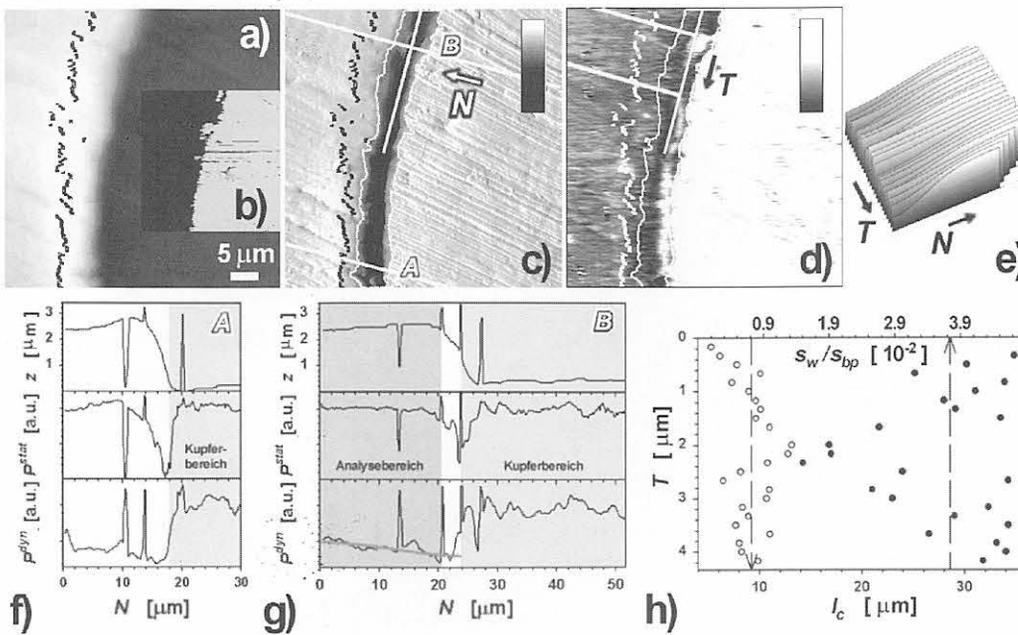


Abb. 6.3

a) Topographie, b) Stromamplitude, c) statische Auflagekraft und d) dynamische Kraftamplitude, gemessen im Grenzbereich von Epoxid (links; E828/H181) und Kupfer (rechts). Scanweite $50\ \mu\text{m}$ bei $16,7\ \mu\text{m/s}$, maximale Höhendifferenz $3\ 352\ \text{nm}$; Cantilever: $k_c \approx 7,0\text{-}8,5\ \text{N/m}$, Spitzen-Krümmungsradius $R \approx 20\text{-}25\ \text{nm}$; Spitze mit W_2C beschichtet; DM: Frequenz $50,0\ \text{kHz}$, Amplitudenoffset $70,0\ \%$, CDI-Modus; Strommessung: Frequenz $88,81\ \text{kHz}$, $3,34\ \text{V}_{pp}$. Die Profile entlang der Linien A (nicht senkrecht zur lokalen Tangente an die Epoxid-Kupfer-Grenzlinie) und B sind in f) bzw. g) dargestellt (beide Linien sind in c) weiß gekennzeichnet). Um das Maximum in der Topographie (die Orte der topographischen Maxima sind in a) schwarz gekennzeichnet) treten im Fall der Linie A starke Höhenunterschiede und Variationen in der statischen Auflagekraft P^{stat} auf. Der Analysebereich liegt zwischen den in d) eingezeichneten Normalen. Die Peaks und Dips in f) und g) sind nicht gemessen, sondern resultieren aus den eingezeichneten weißen Begrenzungslinien des Analysegebietes bzw. der schwarz gekennzeichneten Linie der Zeilenmaxima des Topographiebildes. Die aus der Fitprozedur resultierenden Werte der Parameter s_w/s_{bp} (unter Berücksichtigung des Amplitudenoffsets) und I_c sind in h) gegen die Koordinate T aufgetragen. Der Wert von s_{bp} wurde aus den Fits an die Profile bestimmt, bei denen der Sättigungswert s_{bp} innerhalb des Analysebereiches erreicht wird und für alle weiteren Profile als konstant vorgegeben. Die Fitkurven sind in e) dargestellt, wobei für alle Kurven N_0 zu Null gesetzt wurde.

auch in der Topographie abbilden. Wie bereits in Kap. 4.2.2 erläutert, werden Hartphasen wie Fasern oder Metalle i. d. R. mit einer geringeren Rate als die polymere Matrix abgetragen und sind im Topographiebild als erhabene Bereiche zu erkennen. Umgekehrt kann man gelegentlich auch beobachten, dass die Oberfläche sehr weicher Inklusionen gegenüber dem mittleren Niveau der steiferen Matrix etwas erhöht ist. Dies tritt z. B. bei Schnittflächen von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) auf. Die in der Styrol-Acrylnitril (SAN)-Grundmasse fein verteilten und weichen Butadienkautschuk-Teilchen werden offensichtlich bei Druck- und Scherbelastungen leicht deformiert, aber nur wenig abgetragen.

Bei der in Abb. 6.4 dargestellten Messung ist im Topographiebild ein wulstförmiger Gürtel entlang der Kupferkante zu erkennen, dessen lokale Steifigkeit geringer als diejenige der Epoxidmatrix ist. Die Breite des Wulstes beträgt etwa $(3,8 \pm 0,6)\ \mu\text{m}$. Zwar sind die statische Spitze-Probe-Kontaktfläche und die statische Auflagekraft in diesem Bereich von der starken Oberflächenkrümmung beeinflusst, so dass die DM-Kontraste nur für qualitative Betrachtungen geeignet sind, jedoch kann aus dem kleinen Amplitudensignal und der großen Phasenverschiebung geschlossen werden, dass der wulstförmige Bereich nicht aus Kupfer besteht. Es liegt somit eine an den Kupferbereich angrenzende Epoxidzone vor, deren lokale Stei-

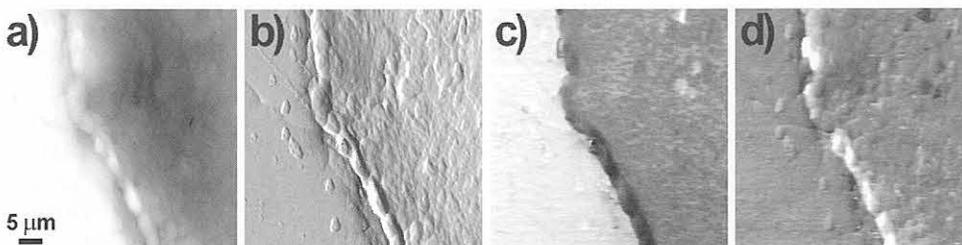


Abb. 6.4

a) Topographie, b) statische Auflagekraft, c) dynamische Kraftamplitude und d) Phasenverschiebung des dynamischen Signales, gemessen im Grenzbereich von Kupfer (links) und Epoxid (rechts; L180/H181). Scanweite $50\ \mu\text{m}$ bei $55,6\ \mu\text{m/s}$, maximaler Höhenunterschied $1,6\ \mu\text{m}$; Cantilever: $k_c \approx 20\text{-}40\ \text{N/m}$; DM: Frequenz $130\ \text{kHz}$, Amplitudenoffset $102,1\ \%$, CDD-Modus. Im Grenzbereich von Kupfer und Epoxid hat sich bei der Präparation der Schnittfläche eine wulstförmige Struktur herausgebildet, die aufgrund des niedrigen Steifigkeitssignales nicht aus Kupfer bestehen kann.

figkeit gegenüber derjenigen der Epoxidmatrix reduziert ist und bei der Probenpräparation mit verminderter Rate abgetragen wurde. Aufgrund dieser Beobachtungen kann diese Epoxidzone mit einer Interphase identifiziert werden.

Bei Berücksichtigung des Amplitudenoffsets erhält man ähnlich wie in den obigen Beispielen für das Verhältnis s_w/s_{op} (relative Differenz im Amplitudensignal zwischen Interphase und Matrix) einen Wert von etwa 0,06. Der Steifigkeitsunterschied ist also von der gleichen Größenordnung wie in den vorangegangenen Beispielen, bei denen sich die Variationen in der lokalen Epoxid-Steifigkeit jedoch nicht in der Topographie der Schnittfläche abbilden. Ob die verminderte Abtragung im Bereich der wulstförmigen Epoxidzone auf besondere Struktureigenschaften zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden, da dieser Bereich wegen der starken Oberflächenkrümmung für hochauflösende SFM-Messungen wenig geeignet ist.

Bei Untersuchungen zur Morphologie der Epoxidmatrix konnten an der gleichen Probe auf der Skala von etwa 150 nm bis zu einigen μm verschiedene Strukturen beobachtet werden, die insbesondere im Amplitudensignal starke Kontraste aufweisen. Derartige Heterogenitäten findet man sowohl entlang der Kupfer-Begrenzungslinie als auch in großer Entfernung davon. In *Abb. 6.5* sind charakteristische Amplitudenbilder zusammengefasst.

Im Amplitudenbild *Abb. 6.5 a)* ist unmittelbar an der von links unten nach rechts oben verlaufenden Begrenzungslinie zwischen Epoxid (links davon) und Kupfer (rechts davon) eine mehrteilige Struktur zu sehen, deren Amplitudensignal gegenüber der benachbarten Epoxidoberfläche reduziert ist. Dieses ist wiederum auf den einzelnen Subsegmenten unterschiedlich groß.

Die in Richtung des Normalenvektors zur Kupfer-Epoxid-Begrenzungslinie gemessene Breite dieser Struktur liegt zwischen 2,5 und 5,6 μm und ist damit ähnlich groß wie

die in *Abb. 6.4* identifizierte Interphase. Im zugehörigen Topographiebild (nicht dargestellt) ist die Struktur gegenüber der umliegenden Matrix etwas erhaben. Auch die in großem Abstand von der Kupferkante gemessenen Amplitudenbilder (*Abb. 6.5 b)* und *c)*) weisen deutlich erkennbare Heterogenitäten der Epoxidmatrix auf. Besonders augenfällig sind globuläre Bereiche, deren Steifigkeit gegenüber der umliegenden Oberfläche ähnlich der in *Abb. 6.5 a)* gefundenen Struktur reduziert ist. Umgekehrt ist das Phasensignal (nicht dargestellt) im Bereich der Globuln erhöht, deren Durchmesser zwischen etwa 150 und 460 nm liegt (typischer Wert ca. 260 nm). Die laterale Ausdehnung der Subsegmente von *Abb. 6.5 a)* ist mit 1,5 bis 3,9 μm um etwa eine Ordnung größer.

Im Amplitudenbild der *Abb. 6.5 d)* sind ebenfalls dunkle Bereiche vorhanden, deren Umriss aber weniger scharf definiert sind. Im zugehörigen Bild der statischen Auflagekraft findet man in diesen Bereichen feine adernförmige Strukturen, die durch die bei der Präparation der Probenoberfläche wirkenden Scherkräfte hervorgerufen sein könnten. Derartige Strukturen sind in den Auflagekraft-Bildern der *Abb. 6.5 a)-c)* nicht vorhanden. Eine lokal reduzierte Steifigkeit kann plastische Deformationen erleichtern, aber auch aus ihnen resultieren. Eine Scan-induzierte Oberflächenmodifikation kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da bei der Messung von *Abb. 6.5 d)* ein Cantilever mit deutlich geringerer Steifigkeit (Typ FMR: 2,8-5,7 N/m) eingesetzt wurde als in den Messungen a)-c) (20-40 N/m) und deshalb die statische Auflagekraft niedriger gewesen ist.

Am Interface von Kupfer und den amingehärteten Epoxidsystemen L180/H181 bzw. E828/H181 wurden positive Steifigkeitsgradienten nachgewiesen, die sich in Normalenrichtung über etwa 28 μm erstrecken. Im Fall einer hinreichend ebenen Oberfläche konnten die Steifigkeitsprofile innerhalb von Analysegebieten, die über das Topographiekriterium für große Scanweiten bestimmt wurden, mit ei-

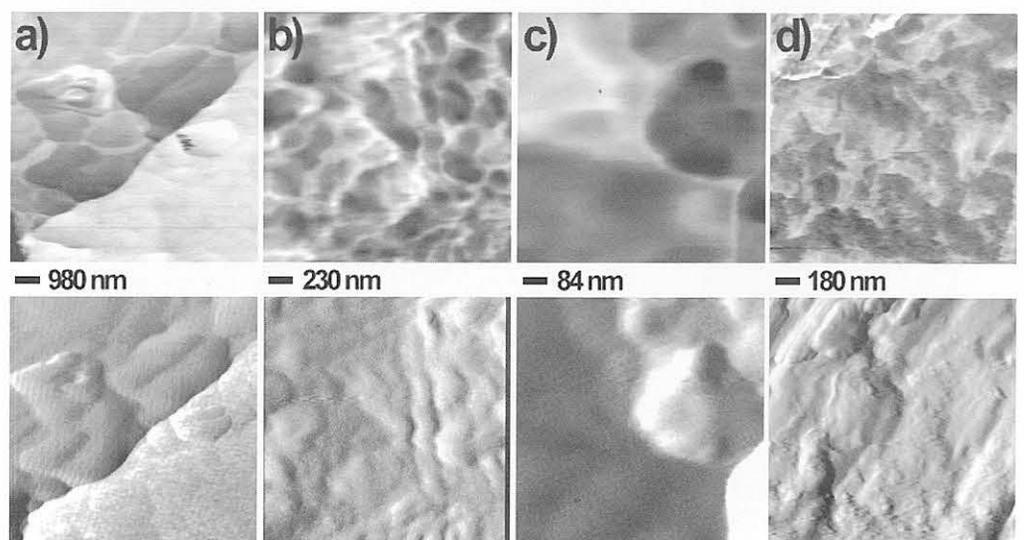


Abb. 6.5

Bilder der dynamischen Kraftamplitude P^{dyn} (obere Reihe) und der statischen Auflagekraft P^{stat} (untere Reihe) im Grenzbereich von Epoxid (L180/H181) und Kupfer (a, d) und in großem Abstand von der Kupferkante (b, c). Die Amplitudenbilder (a-c) weisen globuläre Strukturen mit reduzierter lokaler Steifigkeit auf. Innerhalb der dunklen Bereiche des Amplitudenbildes (d) findet man im zugehörigen Bild der statischen Auflagekraft feine Strukturen, die auf eine plastische Deformation hinweisen. Derartige Strukturen, die durch die Präparation der Probenoberfläche verursacht sein könnten, sind in den anderen P^{stat} -Bildern nicht vorhanden.

ner für Diffusionsprozesse typischen Gaußartigen Exponentialfunktion gefittet werden.

An einer weiteren Probe (L180/H181) wurde eine ca. 3,8 µm breite Zone beim Interface gefunden, innerhalb derer die lokale Steifigkeit gegenüber der sonstigen Epoxidmatrix erniedrigt ist. Wegen der ausgeprägten Topographie ist eine quantitative Charakterisierung der Steifigkeitsänderungen in diesem Fall aber nicht möglich. Globuläre Strukturen, die im Bereich der Interphase vorhanden sind, konnten auch in großem Abstand von der Kupferkante detektiert werden, sind dort aber i. d. R. von deutlich geringerer lateraler Ausdehnung.

6.3 Die Interphase zwischen einer C-Faser und Polyphenylensulfid (PPS) als Beispiel für einen nanoskopischen Steifigkeitsgradienten

Wie bereits in Kap. 5.3.5 erwähnt, kann die zweifelsfreie Detektion einer Interphase im SFM nur gelingen, wenn die Querschnittsfläche der Probe im Grenzbereich von Füllstoff und Matrix keine stufenartigen Höhengsprünge aufweist. Umgekehrt tritt gerade bei sehr glatten Füllstoff-Matrix-Grenzbereichen das Problem auf, dass sich die geometrische Grenzlinie zwischen beiden Komponenten anhand des Topographiebildes nicht exakt ablesen lässt. Für

die Bestimmung des Steifigkeitsprofiles und einer damit korrelierten Breite der Interphase ist jedoch die genaue Kenntnis dieser Grenzlinie erforderlich. Dies gilt insbesondere, wenn die Breite der Interphase nur wenige Vielfache des Krümmungsradius R der Spitze beträgt. In diesem Fall ist ein Referenzsignal sinnvoll, das an der Grenzlinie einen scharfen Kontrast liefert. Als derartiges Referenzsignal kann der elektrische Strom über den Spitze-Probe-Kontakt dienen, der aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit von C-Fasern einen signifikanten Sprung beim Übergang zum nichtleitenden Polymer aufweist. Derartige Messungen wurden an einer Probe aus Polyphenylensulfid (PPS) durchgeführt, die mit C-Fasern vom HM-Typ verstärkt ist.

In Abb. 6.6 sind die Topographie und die zugehörigen Amplitudenbilder des Wechselstromes als Funktion des Spitze-Probe-Kontaktes bzw. der Verbiegungsamplitude des Cantilevers dargestellt. Die Scanweite L beträgt jeweils 500 nm bei einer Pixelauflösung von 1 nm/Pixel. Die Topographie variiert auf einer Längenskala, die mit der Scanweite vergleichbar ist, so dass wie in Kap. 5.3.4 erläutert, das Topographiekriterium für kleine Scanweiten angewandt werden kann. Die Beträge der Neigungswinkel des in Abb. 6.6 a) dargestellten Topographiebildes und der anderen bei der Datenanalyse berücksichtigten Messungen liegen mit maximal 11,3° unterhalb des zulässigen Höchstwertes von etwa 12°. Ein Analysegebiet, auf das die quantitative Auswertung beschränkt bleibt, musste also nicht bestimmt werden.

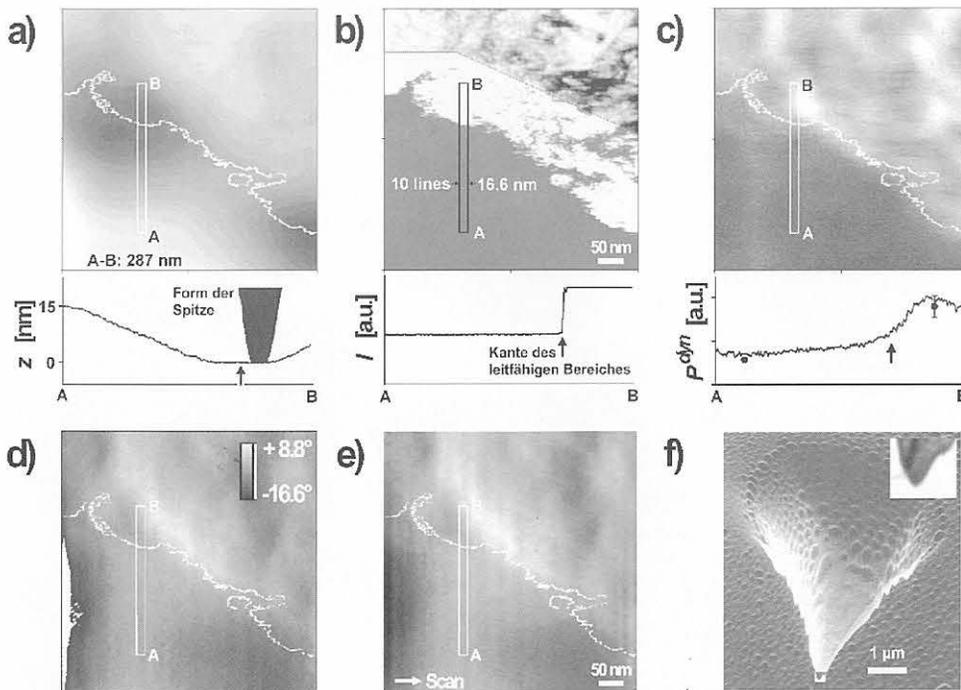


Abb. 6.6 Simultan gemessene Topographie (a), Stromamplitude (b) und Kraftamplitude (c) des Cantilevers. Die elektrisch leitfähige und steife Faser (obere Bildhälfte) erscheint in beiden Amplitudenbildern hell. Die aus dem Strombild abgeleitete Grenzlinie wurde in das Topographie- und das mechanische Amplitudenbild übertragen (weiße Linie). Scanweite 500 nm bei 500 nm/s Scangeschwindigkeit, maximale Höhendifferenz 35 nm; Cantilever: $k_c \approx 2,5 - 6,0$ N/m, Höhe der Spitze 7 µm, halber Öffnungswinkel der Spitze $< 10^\circ$; DM: Frequenz 74,89 kHz, Amplitudenoffset 74,5 %, CDD-Modus; Strommessung: Frequenz 42,61 kHz. In die zum Topographiebild zugehörige Querschnittsline AB (gemittelt über das eingezeichnete Rechteck) wurde zum Vergleich die Kontur der verwendeten Spitze eingetragen, die aus der in f) dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme bestimmt wurde. d) Aus dem Topographiebild berechnetes Bild der Neigungswinkel α_z . Pixelpunkte, für die $|\alpha_z| > 11,3^\circ$ gilt, sind weiß gezeichnet (s. linker Bildrand). e) Zum Vergleich das Bild der statischen Auflagekraft.

Wie man anhand von *Abb. 6.6 b)* und *c)* erkennt, verläuft der Rand einer elektrisch leitenden und steifen C-Faser im Bild von links oben nach rechts unten. Das isolierende und weichere PPS erscheint in beiden Amplitudenbildern dunkel. Die anhand der Stromamplitude, die beim Übergang von der Faser zum Polymer signifikant abfällt, identifizierte Grenzlinie ist als weiße Linie in die *Abb. 6.6 a)* und *c)* eingezeichnet. Das Topographiebild weist nur Höhenunterschiede unterhalb von 35 nm auf und liefert selbst keine Informationen zum Verlauf der Grenzlinie. Für den oberen Bildteil von *Abb. 6.6 b)* wurde eine logarithmische Grauwertskala verwendet, die die Amplitudenvariationen des detektierten Stromes auf der Faser deutlich macht. Mögliche Ursachen sind Inhomogenitäten der Faser-Stirnfläche, die durch den fibrillären Aufbau der Faser hervorgerufen werden, oder rauhigkeitsbedingte Schwankungen der lokalen Kontaktfläche zwischen Spitze und Faser.

Die in *Abb. 6.6* dargestellten Querschnitte ergaben sich aus der Mittelung über 10 Pixel-Reihen, die innerhalb der rechteckigen Fläche der Größe 287 nm x 16,6 nm liegen. Die Querschnittslinien verlaufen senkrecht zur lokalen Tangente an die Grenzlinie. Zum Vergleich wurde in die Querschnittslinie des Topographiebildes der Umriss der SFM-Spitze eingezeichnet, wie er sich aus *Abb. 6.6 f)* ergibt, nachdem die Skalierung an diejenige des Topographie-Querschnittes angepasst wurde. Der mittlere Krümmungsradius R des Apex der Spitze wurde anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (*Abb. 6.6 f)*) zu etwa 23 nm bestimmt. Dieser Wert ist als oberer Grenzwert des in der SFM-Messung wirksamen Krümmungsradius zu verstehen, da möglicherweise vorhandene, nur wenige Nanometer große Asperiten mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht aufgelöst werden können.

Die Eindringtiefe der Spitze in die PPS-Oberfläche wurde unter Annahme einer kugelförmigen Apexfläche über die JKR-Formeln (3.12) und (3.15) zu etwa 5 nm abgeschätzt ($P^{stat} = 90$ nN, $E(PPS) = 3,31$ GPa [6.3], $\gamma \approx 30$ mJ/m²). Der zugehörige Kontaktradius beträgt etwa 11 nm und ist offensichtlich klein im Vergleich zur lateralen Längenskala, über die das gemessene Oberflächenprofil variiert. Eine relevante Abweichung der gemessenen Topographie von der tatsächlichen (infolge der Faltung des tatsächlichen Oberflächenprofils mit dem Apexprofil) kann daher ausgeschlossen werden. Der steile Sprung in der Stromamplitude zwischen PPS und C-Faser erlaubt die Festlegung der gemessenen Grenzlinie mit einer Unsicherheit von $\pm 1,7$ nm. Die Position des Stromsprunges ist in den Querschnittsdiagrammen jeweils mit einem senkrechten Pfeil gekennzeichnet. Die Kraftamplitude P^{dyn} des Cantilevers steigt offensichtlich schon mehrere 10 nm vor dem Stromsprung an, bevor sie im Bereich hoher Stromamplitude der hohen Fasersteifigkeit entsprechend stärker ansteigt. Der Bereich des vergleichsweise „sanften“ Anstiegs der mechanischen Amplitude kann mit der polymeren Interphase identifiziert werden, entlang derer der Übergang von der mittleren Steifigkeit der von Grenzflächeneffekten unbeeinflussten PPS-Matrix zur mittleren Steifigkeit des Faser-Querschnittes stattfindet. Die in großem Abstand vom Interface über mindestens 12 780 Daten-

punkte gemittelten P^{dyn} -Bulkwerte von PPS und C-Faser sind im Querschnittsdiagramm von *Abb. 6.6 c)* eingezeichnet. Im Fall des PPS-Mittelwertes liegt der Fehler innerhalb der Dicke des Datenpunktes.

Die aus dem Amplitudenbild des gemessenen Stromes abgeleitete Grenzlinie stimmt nicht notwendig mit der echten Begrenzung der elektrisch leitenden Fasern überein, wie in *Abb. 6.7* skizziert ist. Selbst im Fall einer ideal flachen Topographie ist eine Verschiebung der gemessenen Grenzlinie Z gegenüber der echten Grenzlinie D denkbar, da Tunnelströme I_T zwischen der Spitze und dem Faserrand fließen können, selbst wenn kein mechanischer Kontakt des Apex der SFM-Spitze mit Fasermaterial mehr besteht (*Abb. 6.7 b)*).

Die Breite d der toten Zone \overline{DZ} zwischen echtem und scheinbarem Faserrand liegt bei ausschließlichem Vorhandensein von Tunnelströmen I_T unterhalb von etwa 3 nm. Über größere Distanzen treten praktisch keine Tunnelströme auf [6.6]. Der effektive Radius des Kreises um den Berührungspunkt zwischen Probenoberfläche und Mittelachse der Spitze, über den elektrische Ströme zwischen Spitze und Probe auftreten können, ist somit größer als der geometrische Kontaktradius a . Dies ist ähnlich zu dem Maugis-Dugdale-Modell (M-D) für die mechanischen Wechselwirkungen, nach dem die externen Kräfte über einen Kreis vom Radius a und die Oberflächenkräfte über einen peripheren Kreisring vom Radius c ($c > a$) wirken (s. *Abb. 3.7*). Bei Experimenten unter Umgebungsbedingungen sind zusätzlich zu den Tunnelströmen auch periphere elektrische Ströme über den dünnen, auf Spitze und Probenoberfläche kondensierten Wasserfilm möglich [6.7].

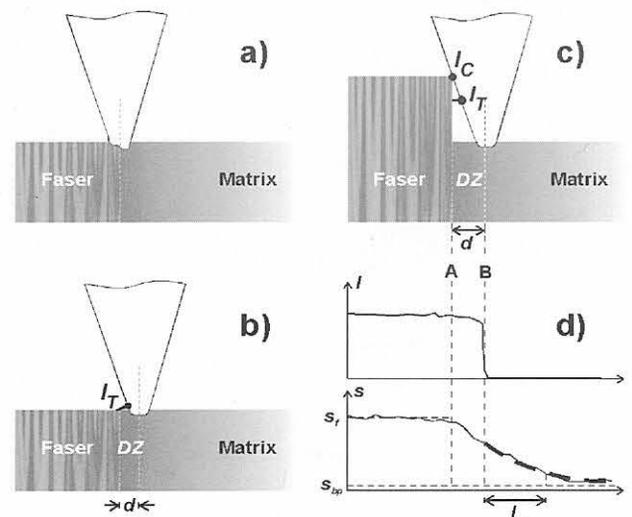


Abb. 6.7
Schematische Darstellung der Kontaktsituation an der Faserkante. a) Der Mittelpunkt des Spitze-Probe-Kontaktes fällt mit dem Faserrand zusammen. Infolge der unterschiedlichen Steifigkeiten von Faser und Polymer ist eine asymmetrische Deformation des Apex der Spitze zu erwarten. b) Tunnelströme I_T zwischen dem Faserrand und der Spitze. c) Im Fall einer Topographiestufe können auch mechanische Kontakte der Spitze mit dem Faserrand auftreten, über die elektrische Ströme I_C fließen. d) Zur Datenanalyse werden nur Datenpunkte berücksichtigt, bei denen der elektrische Spitze-Faser-Strom schon zusammengebrochen ist.

Im entgegengesetzten Fall einer Höhenstufe zwischen Faser und Matrix können neben den Tunnelströmen auch Ströme I_c über mechanische Kontakte zwischen der Spitze und dem Faserrand auftreten. Die Breite d der toten Zone \overline{DZ} hängt somit vom Öffnungswinkel der Spitze sowie vom Höhenunterschied zwischen Faser und Matrix und im allgemeinen Fall von der Steilheit der Topographieflanke ab. Die in *Abb. 6.7* dargestellte Spitze hat einen halben Öffnungswinkel von 20° , ähnlich der im Experiment verwendeten Spitze. Unter der Annahme, dass die Spitze nicht gegen die Flächennormale geneigt ist, erhält man im Fall einer senkrechten Höhenstufe von 50 nm eine Breite d der toten Zone \overline{DZ} von 18,2 nm. Nimmt man an, dass die Tunnelströme nach dem Verschwinden des letzten Stromkontaktes der Spitze mit dem Faserrand noch über einen Luftspalt von etwa 3 nm fließen, so ergibt sich für die Breite d der toten Zone \overline{DZ} ein Wert von etwa 21 nm.

Definiert man die Faserkante über den Zusammenbruch des Stromsignales, so bleiben die in einer ungefähr 21 nm breiten Zone um den tatsächlichen Faserrand befindlichen Datenpunkte unberücksichtigt. Ausschließlich innerhalb dieser Zone auftretende Schwankungen der lokalen Steifigkeit können mit der gegebenen Spitzengeometrie somit nicht erfasst werden.

Selbst für den Fall, dass die wahre Faserkante exakt bestimmbar wäre, müsste jedoch bei einer Interpretation der Datenpunkte, die dem tatsächlichen Faserrand unmittelbar benachbart sind, der Einfluss des steifen Faserrandes auf die Mechanik des Spitze-Polymer-Kontaktes berücksichtigt werden. Dies ist schematisch in *Abb. 6.7 a)* angedeutet. Wenn sich die Mittelachse der Spitze genau über

dem wahren Faserrand befindet, wird der Spitzenapex infolge des großen Steifigkeitsunterschiedes zwischen Faser und Polymer asymmetrisch deformiert. Das in dieser Position gemessene Steifigkeitssignal wird vom (Interphasen-) Fasermaterial und dem (Interphasen-) Polymer beeinflusst. Auch in einer Position, in der die Grenzlinie der Spitze-Polymer-Kontaktfläche die Faserkante gerade nicht mehr berührt, ist zu erwarten, dass das Steifigkeitssignal noch von der Faser mitbeeinflusst wird, da die lateral ausgedehnte Spannungsverteilung (s. Kap. 3.2.2) um die Kontaktfläche noch in das Fasermaterial hineingreift. Erst bei einem Abstand von der Faserkante, bei dem die Spannungsverteilung nicht mehr von der benachbarten steifen Faser beeinflusst wird, reflektiert das Spannungssignal ausschließlich die lokale Steifigkeit des (Interphasen-) Polymers. Wie in Kap. 3.2.2 dargestellt, ist die maximale laterale Ausdehnung der Spannungsverteilung etwa durch den doppelten, von der Mittelachse der Spitze aus gemessenen Kontaktradius gegeben. Bei dem nach der JKR-Theorie berechneten Kontaktradius ist also eine Auswertung der Datenpunkte ab einem Abstand von etwa 22 nm vom Faserrand zulässig, wenn man dem Einfluss des steifen Fasermaterials nicht durch eine geeignete Korrektur der Messdaten Rechnung trägt. Die Breite des Gürtels um den Faserrand, der mit messtechnischen Unsicherheiten behaftet ist, entspricht also etwa der Breite d der toten Zone \overline{DZ} , die sich bei der gegebenen Spitzengeometrie für eine senkrechte Topographiestufe der Höhe 50 nm ergibt. Mit der Verwendung der Stromamplitude als Referenzsignal zur Detektion der Faserkante werden somit gleichzeitig Datenpunkte abgeschnitten, bei deren Messung der Mittelpunkt der Spitze-Probe-Kontaktfläche

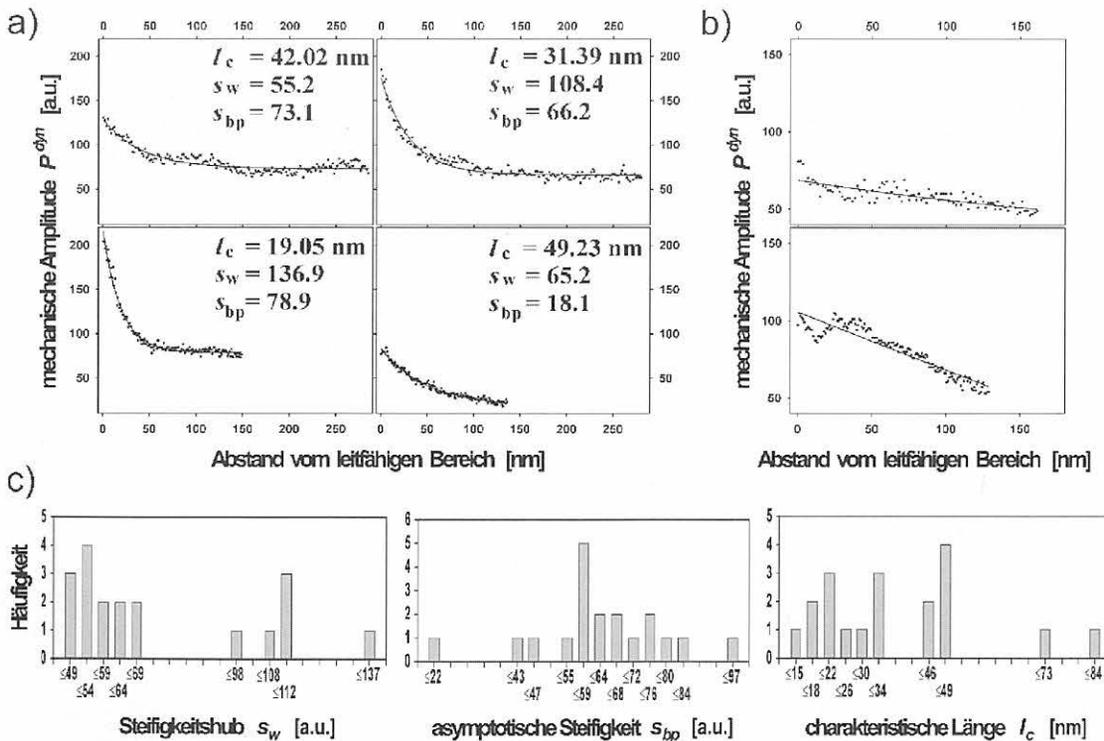


Abb. 6.8

a) Querschnittslinien des mechanischen Amplitudenbildes und zugehörige Fits nach Gl. (6.2). b) Zwei Beispiele für Querschnittslinien, die einen oszillatorischen Verlauf zeigen und bei der Datenanalyse nicht weiter berücksichtigt wurden. c) Häufigkeitsverteilungen der drei Fitgrößen s_w , s_{bp} und I_c . Der Amplitudenoffset von 74,5 % wurde bei dieser Darstellung unterdrückt.

zwar auf polymerem (Interphasen-) Material ist, aber das Steifigkeitssignal noch durch die Verstärkungsphase beeinflusst wird.

In Abb. 6.8 sind 6 der insgesamt 25 ausgewerteten Steifigkeitsprofile dargestellt. Über das Stromkriterium dem Fasermaterial zugeordnete Datenpunkte wurden abgeschnitten und die Position N_0 des ersten Pixels mit verschwindendem Strom wurde auf Null gesetzt. Die in Abb. 6.8 a) gezeigten Kurven fallen monoton mit zunehmendem Abstand $N-N_0$ von der Faser ab und konnten mit einer einfachen exponentiellen Funktion $s(N)$ gefittet werden, die mit der charakteristischen Länge l_c abklingt:

$$s(N) = s_{bp} + s_w e^{-\frac{N-N_0}{l_c}} \quad (6.2)$$

Hierbei bezeichnet s_{bp} wie in Gl. (5.3) den mittleren Wert der gemessenen Steifigkeit des Spitze-Polymer-Kontaktes in großem Abstand vom Faserrand (Abb. 6.7 d)) und s_w ist der Steifigkeitshub bei $N = N_0$. Wie man an Abb. 6.8 a) sieht, fällt die Verbiegungsamplitude P^{dyn} des Cantilevers über eine Distanz von etwa 75 bis 150 nm vom Anfangswert auf den PPS-Volumenwert s_{bp} ab. Die Werte von l_c , die sich aus den Fits ergeben, liegen zwischen 15 und 84 nm ($l_c = (35,8 \pm 18,8)$ nm). Die Fitergebnisse für s_w , s_{bp} und l_c sind in Abb. 6.8 c) zusammengefasst. Infolge der starken Streuung in s_{bp} ist es hier nicht sinnvoll, den Mit-

telwert von s_{bp} bei der Fitprozedur vorzugeben und die Anpassung nur über die verbleibenden Parameter s_w und l_c zu vollziehen. Die Variationen in s_{bp} sind möglicherweise auf die teilkristalline Struktur von PPS zurückzuführen, da kristalline Regionen eine größere Steifigkeit aufweisen sollten als solche ohne kristalline Packungsordnung (amorphe Regionen). Zwei Steifigkeitsprofile mit oszillatorischem Verlauf, die hiervon beeinflusst sein könnten und bei der Datenanalyse nicht weiter berücksichtigt wurden, sind in Abb. 6.8 b) zu sehen.

Instabilitäten der Rückkopplungsschleife für die statische Auflagekraft P^{stat} können als Ursache für den nicht-monotonen Verlauf dieser Steifigkeitsprofile ausgeschlossen werden, da das Topographiekriterium in den für die Datenanalyse relevanten Bereichen erfüllt ist und das P^{stat} -Bild auch keine Strukturen aufweist, die auf derartige Instabilitäten hindeuten.

Für das Verhältnis s_w/s_{bp} erhält man (bei Berücksichtigung des Amplitudenoffsets) einen Wert von $1,3 \pm 0,6$. Die relative Steifigkeitsänderung ist also deutlich größer als bei den Messungen an der Kupfer-Epoxid-Grenzlinie (Kap. 6.2). Zusammen mit der sehr viel kleineren charakteristischen Länge ergibt sich ein Wert für den Betrag des (negativen) relativen Steifigkeitsgradienten, der um etwa den Faktor 70 größer ist als bei den Steifigkeitsgradienten von Kap. 6.2.

7 Diskussion der Steifigkeitsprofile

Wie in Kap. 2 anhand von Abb. 2.5 dargestellt, kann die chemische Reaktion zwischen Epoxidharz und Härter von einer Entmischung überlagert sein, die durch die Oberfläche der Verstärkungsphase induziert ist.

Die an der Kupfer(oxid)-Epoxid-Grenzfläche beobachteten Steifigkeitsgradienten (Kap. 5.3.4 und 6.2) haben einen für Diffusionseffekte typischen Gaußförmigen Verlauf und erstrecken sich über Längenbereiche (280 nm bzw. etwa $28,5 \mu\text{m}$), die größer sind als die bei Thermoplasten in der Nähe steifer Phasen auftretenden Ordnungseffekte (im allgemeinen über weniger als 150 nm). Um aufzuklären, ob sich die mit einer Entmischung einhergehenden Abweichungen vom stöchiometrischen Mischungsverhältnis von Harz und Härter auf die Höhe des E -Moduls auswirken, wurden mikromechanische Indentationsexperimente an Epoxidproben definierter Zusammensetzung durchgeführt, die als Replica von Glimmer-Spaltflächen hergestellt wurden (Abb. 7.1).

Die Ausdehnungen des in der Epoxid-Oberfläche verbliebenen Eindruckes wurden anhand von SFM-Messungen zu etwa $16,5 \times 5,0 \mu\text{m}^2$ bestimmt; die Eindrucktiefe betrug etwa $8,4 \mu\text{m}$. Der Wendepunkt der S-förmigen Fitkurve liegt bei 14,3 Gew% Härteranteil c_H . Die auf diesen Punkt bezogene Gesamtänderung der Kontaktsteifigkeit (d. h. über den gesamten Konzentrationsbereich) beträgt 7,9 %. Nimmt man an, dass der zugehörige Wert des E -Moduls 3 GPa beträgt, so erhält man für die entsprechende E -Modul-Änderung 0,24 GPa. Unter Berücksichtigung der

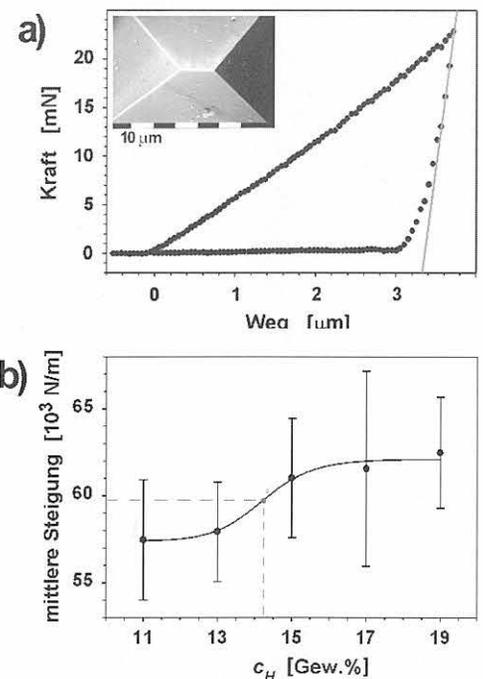


Abb. 7.1

a) Beispiel einer mit dem Mikroindenter durchgeführten Be- und Entlastungsmessung an Epikote 828, gehärtet mit 15 Gew.% des Härter L181. Die anfängliche Steigung des Entlastungsastes ist ein Maß für den Elastizitätsmodul des Epoxids. Im Inset ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des verwendeten Indenters aus Saphir dargestellt. b) Änderung der Steigung des Entlastungsastes in Abhängigkeit vom massebezogenen Härteranteil c_H im flüssigen Harz-Härter-Gemisch.

Kontaktfläche ergibt sich aus der in *Abb. 7.1 b*) zusammengefassten Messserie eine Eichkurve $E_s(c_H)$, aus der die Abhängigkeit $P^{dyn}(E_s(c_H(N)))$ bestimmt werden kann. Die Abbildung eines Gradienten $c_H(N)$ über die Eichkurve $E_s(c_H)$ und die Kennlinie $P^{dyn}(E_s)$ (berechnet für den CSF-CDI-Modus) ist in *Abb. 7.2* veranschaulicht. Da die $P^{dyn}(E_s)$ -Kennlinie im vorliegenden Wertebereich von E_s einen linearen Verlauf hat, sind nur dann Verzerrungen des gemessenen Gradienten $P^{dyn}(N)$ gegenüber dem chemischen Gradienten $c_H(N)$ zu erwarten, wenn die auftretenden Konzentrationen $c_H(N)$ außerhalb des linearen Bereiches der $E_s(c_H)$ -Eichkurve liegen. Der lineare Bereich der $E_s(c_H)$ -Eichkurve erstreckt sich zwischen ca. 13,5 und 15,0 Gew% des Härteranteiles.

Der Gaußartige Verlauf des Steifigkeitsprofils der PA6-Probe mit eindiffundiertem OsO_4 (s. Kap. 6.1), für die keine Eichkurve $E(c)$ vorhanden ist, deutet darauf hin, dass der E -Modul von PA6 linear mit der OsO_4 -Konzentration anwächst und somit das Konzentrationsprofil unverzerrt auf das im SFM gemessene Steifigkeitsprofil abgebildet wird.

Bei dem in *Abb. 7.2* veranschaulichten Abbildungsverfahren ist vorausgesetzt, dass die aus mikromechanischen Messungen an Replica-Proben bestimmten Modulwerte mit dem in der nanomechanischen SFM-Messung erfassten Oberflächenmodul E_s übereinstimmen.

Im SFM-Experiment wird jedoch ein sehr viel kleineres Volumen (Kontaktradius und Eindringtiefe in der Größenordnung von Nanometern) abgefragt, so dass die Wahrscheinlichkeit, mit der Messung Stellen lokal reduzierter Dichte (Defekte) zu erfassen, geringer ist. Sofern die Dichte derartiger Defekte an der Probenoberfläche nicht deutlich erhöht ist, sollte die nanoskopische SFM-Messung also Elastizitätsmoduln E_s liefern, die eher größer als diejenigen sind, die aus Indentationsmessungen auf mikroskopischer

Skala resultieren. Andererseits ist zu erwarten, dass innerhalb einer dünnen Oberflächenschicht des Polymers Abweichungen von der mittleren Konfiguration des Volumens auftreten, die i.d.R. mit einer Zunahme des freien Volumens und einer Anreicherung von Kettenendgruppen einhergehen [7.1]. Die erhöhte Mobilität der oberflächennahen Ketten führt zu einer Erniedrigung der lokalen Glastemperatur T_G . Nach den Ergebnissen von *Keddie et al.* [7.2] beträgt die Dicke der Oberflächenschicht von PS, deren T_G unterhalb der Raumtemperatur liegt, etwa 7,8 nm, was ungefähr dessen Gyrationradius entspricht [7.3]. Da die Abfragetiefe etwa das Zehnfache der Indentationstiefe beträgt (s. Kap. 3.2.1), bedürfte es in diesem Falle einer Indentationstiefe von mehr als 0,78 nm, um die mechanischen Eigenschaften des glasartigen Volumens zu erfassen. Demzufolge muss davon ausgegangen werden, dass die SFM-Messung von mechanischen Oberflächeneigenschaften beeinflusst wird, die von denen der Bulkphase abweichen können. Dies wird durch Untersuchungen von *Meyers et al.* [7.3] bestätigt, die zeigen, dass die beim Scannen zwischen der SFM-Spitze und der PS-Oberfläche wirkenden Kräfte zu einer Veränderung der Morphologie führen können. Während bei niedrigen Molekulargewichten (Zahlenmittel kleiner $2,4 \cdot 10^4$) hauptsächlich abrasive Effekte beobachtet wurden, finden *Meyers et al.* bei hohen Molekulargewichten (Zahlenmittel größer 10^5) vorwiegend senkrecht zur Scanrichtung orientierte wellenförmige Strukturen, die denen bei makroskopischen Experimenten an Gummi beobachteten plastischen Verformungen ähnlich sind. Das vom Molekulargewicht abhängige Verhalten wird auf Verschlaufungen zurückgeführt, die bei genügend hohem Molekulargewicht des Polymers dem Ablösen von Molekülfragmenten durch die SFM-Spitze entgegenwirken.

Für den Steifigkeitskontrast zwischen verschiedenen Phasen spielen derartige Oberflächeneffekte dann eine Rolle, wenn sie in den einzelnen Phasen unterschiedlich stark ausgeprägt sind, so dass sich die Verläufe der jeweiligen $T_G(u)$ -Kurven (wenn u die in diesem Fall zum Probeninnern hin gerichtete Normalkoordinate der Oberfläche ist) schneiden. Dies ist ein denkbarer Grund für die in Kap. 5.1.2 beschriebene Abweichung zwischen dem an PS und PMMA gemessenen DM-Kontrast und dem anhand mikromechanischer Indentationsmessungen ermittelten Steifigkeitsverhältnis. Allerdings zeigen die temperaturabhängigen XPS-Messungen von *Kajiyama et al.* [7.4] an monodispersen Poly(styrol-*block*-methacrylat)-Copolymer-Filmen ($M_n \approx 4,6 \cdot 10^4$), dass die Glastemperatur T_G von PS innerhalb einer Oberflächenschicht von 7,4 nm im Mittel um 27 K unterhalb derjenigen von PMMA liegt. *Kajiyama et al.* ordnen die Temperaturen, bei denen sich die Copolymerblöcke in lamellaren Strukturen anordnen, den jeweiligen Glastemperaturen zu. Die in den DM-Messungen beobachtete größere Steifigkeit des PS kann also nicht auf eine im Vergleich zu PMMA erhöhte Oberflächen-Glastemperatur zurückgeführt werden, sofern beide Polymere eine vergleichbare Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Ist das mittlere Molekulargewicht von PMMA im Bereich der obersten 10 nm jedoch sehr viel kleiner als

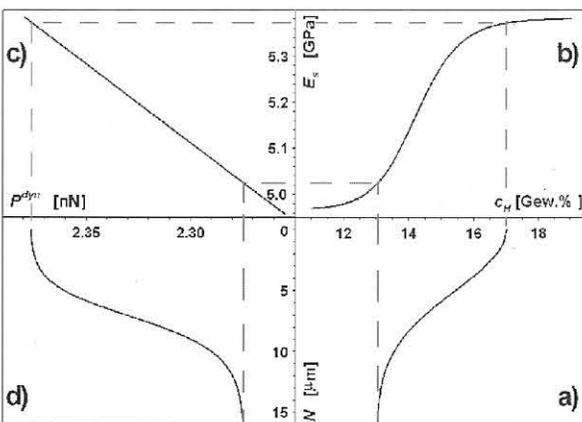


Abb. 7.2
Graphische Darstellung der Abbildung eines Gradienten der Härterkonzentration $c_H(N)$ (a) über die $E_s(c_H)$ -Kurve (b) und die $P^{dyn}(E_s)$ -Kennlinie im CSF-CDI-Modus auf einen im SFM gemessenen Steifigkeitsgradienten (d). Die $E_s(c_H)$ -Kurve wurde aus der in *Abb. 7.1 b*) dargestellten Eichmessung berechnet (nach Hertz ist $k_{ts} = 2E_s \sqrt{(A/\pi)}$), wobei eine Kontaktfläche von $16,5 \times 5,0 \mu\text{m}^2$ zugrunde gelegt wurde. Die $P^{dyn}(E_s)$ -Kennlinie wurde anhand von Gl. (3.29) berechnet, mit $P^{stat} = 50 \text{ nN}$, $\gamma = 30 \text{ mJ/m}^2$, $k_c = 2 \text{ N/m}$, $R = 10 \text{ nm}$ und $\delta^{dyn} = 0,051 \text{ nm}$.

dasjenige von PS, so sollte dies über die Anreicherung von Kettenenden an der freien Oberfläche zu einem erhöhten freien und damit größeren spezifischen Volumen führen [7.5], was in einer entsprechenden Erniedrigung der Oberflächen-Glastemperatur und der Oberflächen-Steifigkeit resultiert. Das geringe Molekulargewicht an der PMMA-Oberfläche könnte durch thermisch bedingten Kettenabbau hervorgerufen worden sein, da die Zeit für das Aufschmelzen und Aufbringen auf die NaCl-Spaltfläche einige Minuten betrug.

Die zunächst naheliegende Lösung, die DM-Messung bei einer höheren statischen Auflagekraft zu betreiben, um das Abfragevolumen zu erhöhen und damit sicherzustellen, dass hauptsächlich Volumeigenschaften erfasst werden, ist wegen der damit verbundenen höheren Scherkräfte, die im Spitze-Probe-Kontakt wirken, nicht akzeptabel. Diese Lateralkräfte, die mit der Größe des Kontaktradius ansteigen, können zu Veränderungen der Morphologie führen und sich somit auf die mechanische Messung auswirken. Wie das in Kap. 5.2 dargestellte Experiment zeigt, können auch Scan-induzierte Modifikationen auftreten, die sich in den mechanischen Kontrasten, aber nicht in der Topographie abbilden. Zur Kontrolle einer möglichen Oberflächendegradation sollte in einem wiederholten Scan also auch das Steifigkeitssignal auf Kontraste zwischen nativen und bereits abgerasterten Gebieten überprüft werden.

Darüber hinaus limitiert der statische Kontaktradius, der mit der statischen Auflagekraft bzw. der Indentationstiefe anwächst, die laterale Auflösung und folglich die minimale Interphasenbreite, die mit dem SFM detektiert werden kann (s. Kap. 6.3). Dies zeigen auch in einem punktuellen Verfahren durchgeführte nanomechanische Indentationsexperimente, bei denen die Steifigkeit k_c der verwendeten Cantilever zwischen 200 und 500 N/m lag und die Auflagekräfte 5 bis 10 μN betragen [7.6]. Messungen innerhalb einer etwa 200 nm breiten Zone um den Rand der Faser wurden von deren mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Die Breite dieses Bereiches entspricht etwa dem Durchmesser der plastischen Deformationen, die im untersuchten Epoxidharz durch die Indentationen erzeugt wurden. Interphasen, deren Breite größer als 200 nm ist, sind bei thermoplastischen Systemen jedoch im allgemeinen nicht zu erwarten (außer bei Vorhandensein transkristalliner Zonen), so dass die Methode auf spezielle Systeme beschränkt ist.

Die in den Kap. 5.3.4 (Replica-Probe) und 6.2 (Schnittproben) beschriebenen DM-Messungen an der Kupfer(oxid)-Epoxid-Grenzfläche weisen einen Anstieg der lokalen Steifigkeit mit zunehmendem Abstand von der Kupfer(oxid)-Grenzlinie auf. Die Anwendung des Schemas von Abb. 7.1 führt zu dem Schluss, dass der grenzflächennahe Bereich des Epoxids an Aminen verarmt ist. Nach dem in Kap. 2.2 vorgestellten Reaktions-Diffusions-Modell (Abb. 2.5) ist somit die Adsorption von Epoxidmolekülen an der Kupfer(oxid)-Oberfläche gegenüber derjenigen der Amine bevorzugt, so dass sich die Epoxidmoleküle aus dem flüssigen Harz-Härter-Gemisch in der Nähe der Kupfer(oxid)-Oberfläche anreichern.

Die deutlich größere charakteristische Länge l_c von etwa 9,5 μm der bei den Schnittproben nachgewiesenen Steifigkeitsgradienten (im Vergleich zu $l_c \approx 93 \text{ nm}$ bei der Replica-Probe) muss im Rahmen eines Reaktions-Diffusions-Modells auf ein anderes Verhältnis der charakteristischen Zeiten für Reaktion (t_r) und Diffusion (t_d), eine höhere Diffusionskonstante oder eine größere treibende Kraft zurückgeführt werden. Unterschiede in der letzteren können durch unterschiedliche Oxidationszustände oder Morphologien der Kupfer(oxid)-Oberfläche bedingt sein. Eine temperaturbedingte Abweichung in der Diffusionskonstante kann weitgehend ausgeschlossen werden, da die Proben jeweils bei etwa 50 °C präpariert wurden. Für die Kupfer(oxid)-Schnittproben (DM-Messungen s. Kap. 6.2) wurden zwei verschiedene Epoxidharze eingesetzt (L180 bzw. E828; Härter H181), so dass Differenzen in der Diffusionskonstanten wahrscheinlich sind. Die Epoxidmatrix der Replica-Probe von Abb. 5.11 (Kap. 5.3.4) wurde aus den Komponenten E828 und F205 hergestellt.

Nach *Palmese et al.* [7.7] beträgt die mittlere Dauer für einen Diffusionsweg von 1 μm des kommerziellen aminbasierten Härters PACM-20 in Epikote 828 weniger als 1 s (bei 60 °C). Die Übertragbarkeit dieser Werte auf die in dieser Arbeit verwendeten Harz-Härter-Systeme vorausgesetzt, sind Diffusionswege von etwa 30 μm (bei den Schnittproben ist $3l_c \approx 28,5 \mu\text{m}$) über eine Zeitdauer von etwa 10 Minuten zwischen Benetzung der Kupfer(oxid)-Oberfläche und der Gelierung möglich.

Wie in Kap. 2.2 erläutert, ist die kinetische Voraussetzung für die Ausbildung einer Interphase über Diffusionseffekte, dass die charakteristischen Zeiten t_d und t_r in ihrer Größenordnung vergleichbar sind. Falls t_r nicht deutlich kleiner als t_d ist ($t_r < t_d$), kann bis zur Gelierung zwar eine Entmischung stattfinden, der vernetzungsbedingte Viskositätsanstieg erfolgt aber so schnell, dass die Diffusionsströme nur über relativ kurze Abstände fließen können. Umgekehrt sind im Fall $t_d < t_r$ größere Diffusionswege möglich, so dass eine breitere Interphase zu erwarten ist. Die Breite der Interphase wird folglich durch das Verhältnis t_d/t_r mitbestimmt. Neben t_d (Viskositätsanstieg) ist auch t_r zeitabhängig, da die Konversion von Epoxidgruppen nach Reaktionsbeginn zunehmend langsamer wird [7.8]. Schließlich ist wegen der Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Amingehalt [7.7] eine Ortsabhängigkeit des Verhältnisses t_d/t_r zu erwarten, sobald ein Konzentrationsgradient aufgetreten ist. In Anbetracht der Komplexität der Reaktions-Diffusions-Prozesse muss davon ausgegangen werden, dass bei verschiedenen Grenzflächen-Epoxidharz-Härter-Systemen in ihrer Breite variierende Interphasen auftreten können, auch wenn der zugrunde liegende Entmischungsmechanismus identisch ist.

Wie in Abb. 2.5 angedeutet, ist bei einem Entmischungseffekt jedoch eine Verarmungszone zu erwarten, die sich an die der Grenzfläche unmittelbar benachbarten Anreicherungszone anschließt. Bei der in Kap. 5.3.4 dargestellten Messung ist eine derartige Zone jedoch nicht erkennbar. Auch die Ergebnisse von Kap. 6.2 weisen in Normalenrichtung einen monoton steigenden Verlauf der lokalen Steifigkeit auf, jedoch kann wegen der Lücke zwi-

schen Interface und Analysegebiet ein entgegengesetztes Verhalten in unmittelbarer Nähe zur Kupfer(oxid)-Epoxid-Grenzlinie nicht vollständig ausgeschlossen werden. Bei Vorhandensein einer schmalen Anreicherungszone wären die nachgewiesenen Steifigkeitsgradienten der Verarmungszone zuzuordnen. In diesem Fall wäre die lokale Steifigkeit in unmittelbarer Nähe zum Interface gegenüber derjenigen des Bulk-Polymers erhöht, was nach *Abb. 7.1* eine Anreicherung des Härterers bedeutet.

Im Gegensatz zu den diskutierten Entmischungseffekten ist bei einem Temperaturgradienten, der sich während der Vernetzungsprozesse einstellt und die Dichte der Vernetzungsstellen beeinflusst, jedoch ein monotoner Verlauf des Steifigkeitsprofils zu erwarten.

Abweichungen der lokalen Temperatur von der mittleren Proben temperatur sind infolge der vom Epoxidharz-Härter-Gemisch verschiedenen Wärmeleitfähigkeit der Verstärkungsphase möglich [7.9]. Bei einem metallischen und zum Probenrand hin durchgehenden Substrat wird die bei der exothermen Reaktion freigesetzte Wärme aus dem grenzflächennahen Volumen abgeleitet. Infolge der im Vergleich zu Metallen (Kupfer: 384 W/mK [7.10]) deutlich geringeren Wärmeleitfähigkeit von Polymeren (Epoxidharze: bei Raumtemperatur 0,19 W/mK [7.11]) sollte sich auch in der Umgebung innerer Grenzflächen ein Temperaturgradient ausbilden. Die gegenüber der sonstigen Epoxidmatrix etwas niedrigere Temperatur wird sich wiederum auf die lokale Reaktionskinetik auswirken, so dass eine Beeinflussung der späteren lokalen Netzwerkdicke und der lokalen mechanischen Eigenschaften nicht ausgeschlossen werden kann. Auch das für die Entmischungskinetik wichtige Verhältnis t_g/t_r wird sich im allgemeinen mit der Temperatur ändern. Folglich wird auch die Breite einer segregationsbedingten Interphase vom Abfluss der Wärmeenergie über die Verstärkungsphase beeinflusst.

Neben den Entmischungs- und den Wärmeleitungseffekten ist eine degradierende Wirkung der Kupfer(oxid)-Oberfläche auf das nahegelegene Epoxid möglich. Bei den oxidativen Prozessen an der Kupfer-Polymer-Grenzfläche können etwa lösliche Metallsalze oder -komplexe entstehen, die in die Polymermatrix eindiffundieren und zu einer

Verschlechterung der Grenzflächenfestigkeit führen [7.12]. Insbesondere bei hohen Temperaturen ist am Kupfer(oxid)-Epoxid-Interface eine deutliche Festigkeitsabnahme zu beobachten. Ferner gibt es Hinweise, dass die Kupferoberfläche die Polymerisation von unkatalysiertem Diglycidylether des Bisphenol-A (DGEBA) induzieren kann [7.12]. Eine wichtige Rolle bei diesen Effekten spielen vermutlich die beiden Oxide CuO und Cu₂O.

Die DM-Messungen am System C-Faser – PPS (Kap. 6.3) ergaben im Gegensatz zu den Kupfer(oxid)-Epoxid-Proben einen Abfall der lokalen Steifigkeit mit zunehmendem Abstand vom Faser-Epoxid-Interface (negativer Steifigkeitsgradient). Die mittlere Breite $3l_c$ des exponentiellen Steifigkeitsprofils beträgt 107 nm und ist damit um einen Faktor 2,6 kleiner als die Breite des an der Kupfer(oxid)-Epoxid-Replicaprobe detektierten positiven Steifigkeitsgradienten. Ferner ist der relative Steifigkeitshub bei der C-Faser – PPS – Probe um etwa zwei Größenordnungen stärker.

Der Steifigkeitszuwachs kann auf den in der Nähe der steifen Grenzfläche zu erwartenden Verlust an langreichweitiger Kettenflexibilität und -mobilität zurückgeführt werden. Die Einschränkung der Zahl möglicher Kettenkonformationen ist bei langen Ketten stärker, so dass die Anreicherung kürzerer Ketten in der Nähe der steifen Oberfläche entropisch begünstigt wird. Nach den Berechnungen von *Pangelinan et al.* [7.13] beträgt die Breite der sich infolge dieser Molekulargewichtssegregation bildenden Interphase etwa 3,5 mal den Gyrationradius der Komponente mit dem höchsten Molekulargewicht. Für typische Thermoplaste ergibt sich damit eine Interphasenbreite von etwa 100 nm, was in guter Übereinstimmung mit der im DM-Experiment ermittelten Ausdehnung des Steifigkeitsgradienten ist. Bei teilkristallinen Polymeren wie PPS ist innerhalb der Interphase ein höherer Anteil „kristalliner“ Bereiche zu erwarten, da Umordnungsprozesse bei Molekülen mit geringerem Molekulargewicht erleichtert sind. Der im Vergleich zu den Epoxidproben große Steifigkeitshub kann somit nicht nur auf die in der Umgebung der Faseroberfläche reduzierte Kettenflexibilität, sondern womöglich auch auf einen lokal erhöhten Kristallisationsgrad zurückgeführt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels eines Rasterkraftmikroskopes nanomechanische Experimente zur Charakterisierung des Grenzbereichs (Interphase) zwischen polymerer Matrix und anorganischen Verstärkungskomponenten durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, mit Hilfe einer sinusförmigen Modulation der Auflagekraft zwischen SFM-Spitze und Probe innerhalb der polymerseitigen Interphase vorhandene Steifigkeitsgradienten zu detektieren sowie ihren Verlauf zu charakterisieren.

Unter Verwendung der Technik der Displacement Modulation, bei der eine indirekte Modulation der Auflagekraft der mikroskopischen SFM-Spitze erzeugt wird, können mit einer hohen lateralen Auflösung lokale Steifigkeitsunterschiede der untersuchten Probenoberfläche nachgewiesen und somit grenzflächeninduzierte Steifigkeitsgradienten detektiert werden, deren laterale Ausdehnung ein Maß für die Breite der Interphase ist. Die Empfindlichkeit der Messtechnik ist einerseits für den Nachweis im Bereich der Interphase auftretender schwacher Steifigkeitsänderungen ausschlaggebend. Andererseits besteht im allgemeinen ein großer Steifigkeitsunterschied zwischen der weichen Polymermatrix und der sehr viel steiferen Verstärkungsphase.

Deshalb wurde anhand einer auf dem *Johnson-Kendall-Roberts-Kontaktmodell* (*JKR-Modell*) beruhenden Gleichung für die dynamische Verbiegungsamplitude des Cantilevers die Abhängigkeit dieser Messgröße vom Elastizitätsmodul der Probenoberfläche, d. h. der Verlauf der Kennlinie $P^{dyn}(E_s)$, für verschiedene existierende und hypothetische Varianten des Messverfahrens analysiert. Die dynamische Kraftamplitude $P^{dyn}(E_s)$ hängt über die Kontaktsteifigkeit k_{ts} von der Größe der Kontaktfläche zwischen SFM-Spitze und Probe und somit von der statischen Auflagekraft und den wirksamen Oberflächenkräften ab. Die im konventionellen Betrieb (geregelter statische Auflagekraft und fest vorgegebene Modulationsamplitude) bei hohen Werten von E_s auftretende starke Empfindlichkeitsabnahme für Steifigkeitsunterschiede (Abflachen der $P^{dyn}(E_s)$ -Kurve), kann deutlich reduziert werden, wenn zusätzlich zur statischen Auflagekraft die dynamische Komponente des Kontaktradius bzw. der Kontaktdeformation konstant gehalten wird. Die $P^{dyn}(E_s)$ -Kennlinie dieser Betriebsart bei geregelter dynamischer Deformationsamplitude und statischer Auflagekraft weist nach dem dargestellten Modell nur eine wenig stärkere Abflachung auf als die Kennlinie des kontaktmechanisch idealen, aber bislang technisch nicht realisierten Modus, bei dem die statische und die dynamische Komponente des Kontaktradius geregelt würden.

Da unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers die Modulationsamplitude exakt in die Verbiegungsamplitude des Cantilevers und die vorgegebene Deformationsamplitude des Spitze-Probe-Kontaktes zerlegt werden kann, ist es möglich, die letztere aus den zugehörigen Si-

gnalen zu berechnen und über einen zusätzlichen Regelkreis konstant zu halten. In diesem, als *Constant Dynamic Indentation Mode* (*CDIM*) bezeichneten und im Rahmen dieser Arbeit realisierten Betriebsmodus wird die Modulationsamplitude so an die lokale Nachgiebigkeit der Probenoberfläche angepasst, dass die in Normalenrichtung gemessene Deformationsamplitude des Spitze-Probe-Kontaktes unverändert bleibt. An weichen Stellen, an denen sich eine größere Deformationsamplitude einstellt, ist eine geringere Modulationsamplitude als an härteren, weniger nachgiebigen Stellen erforderlich. Die statische Auflagekraft wird dabei wie bisher konstant gehalten (*Constant Static Force* (*CSF*) – *Constant Dynamic Indentation* (*CDI*) – *Mode*).

Die zum Nachweis gradueller Steifigkeitsunterschiede – wie sie innerhalb von polymerseitigen Interphasen zu erwarten sind – wichtige Empfindlichkeitsverbesserung im Bereich einiger GPa wurde am Beispiel einer Polystyrol(PS)-Polymethylmethacrylat(PMMA)-Probe nachgewiesen. Der relative Signalabstand zwischen der PS- und der PMMA-Oberfläche ist im CSF-CDI-Modus um den Faktor 1,6 gegenüber demjenigen im CSF-CDD-Modus erhöht; das Amplitudenverhältnis zwischen PS und PMMA ist im CSF-CDI-Modus um den Faktor 1,09 größer. Diese Werte sind ähnlich den an einer Epoxidprobe erzielten *Kontrastverbesserungen* zwischen den Phasen unterschiedlichen Härteranteiles.

Zur Untersuchung des an der Polymer-Hartphase auftretenden Steifigkeitsgradienten wurden Schnittflächen präpariert, die so orientiert sind, dass der Normalenvektor des Interface innerhalb der Schnittebene liegt. Da infolge der großen mechanischen Unterschiede zwischen Hartphase und polymerer Matrix Topographiestufen im interessierenden Bereich nur schwierig zu vermeiden sind und somit Regelabweichungen vom Sollwert der statischen Auflagekraft auftreten können, die ihrerseits einen (schwachen) Einfluss auf das Steifigkeitssignal zeigen, wurde die Datenanalyse auf Bereiche beschränkt, die nur geringe Änderungen des Neigungswinkels der Topographie aufweisen. Bei Scanweiten, die deutlich größer sind als die charakteristischen (Wellen-) Längen des Höhenprofils, wurden derartige Analysegebiete durch die Anforderung definiert, dass der in Scanrichtung gemessene Neigungswinkel der Topographie kleiner als 3° ist (*Topographiekriterium für große Scanweiten*). Im Fall von Scanweiten, die mit den charakteristischen Längen des Höhenprofils vergleichbar sind, wurden um den Faktor 4 höhere Neigungswinkel zugelassen (*Topographiekriterium für kleine Scanweiten*).

Für den Fall sehr glatter Probenoberflächen, bei denen die geometrische Grenzlinie zwischen Hartphase und Polymer am Topographiebild oder am Bild der statischen Auflagekraft nicht oder nur sehr unsicher abgelesen werden kann, ist ein zusätzliches Signal erforderlich, das einen möglichst starken Materialkontrast zwischen beiden Phasen liefern sollte. Bei elektrisch leitfähiger Verstärkungsphase kann der elektrische Strom über den Spitze-Pro-

be-Kontakt als derartiges Referenzsignal dienen. Die Datenanalyse wurde bei solchen Messungen auf Bereiche beschränkt, bei denen das Stromsignal verschwindet (*Stromkriterium*) und das betreffende Topographiekriterium erfüllt ist.

Die an verschiedenen Proben nachgewiesenen *Steifigkeitsgradienten* erstrecken sich über Längenbereiche zwischen etwa 110 nm und 610 μm :

- Der an einer Polyamid 6 (PA6) -Schnittprobe mit ein diffundiertem OsO_4 von der Probenoberfläche hin zum Probeninnern nachgewiesene Steifigkeitsabfall folgt einem für Diffusionsprozesse typischen Gaußartigen Profil. Die charakteristische Länge l_c des Steifigkeitsgefälles, die ungefähr ein Drittel der Länge ist, über die die Steifigkeitsänderungen auftreten, beträgt $(203 \pm 29) \mu\text{m}$.
- An der Grenzfläche von Kupfer(oxid) und amingehärteten Epoxiden wurden Steifigkeitsprofile beobachtet, die ebenfalls einem Gaußförmigen Profil folgen, aber mit zunehmendem Abstand von der Grenzlinie ansteigen. Die charakteristischen Längen l_c der an den Schnittproben gemessenen Steifigkeitsprofile betragen im Mittel 9.2 bzw. 9,8 μm . Die zugehörigen, auf den in großem Abstand von der Grenzlinie gemessenen Wert des Steifigkeitssignales bezogenen Steifigkeitshübe liegen zwischen 4 % und 12 %. Ferner wurde bei einer Schnittprobe ein etwa 3.8 μm breiter Bereich entlang der Kupfer-Kante beobachtet, dessen Steifigkeit gegenüber der sonstigen Epoxidmatrix reduziert ist. Dieser Bereich zeichnet sich in der Topographie als wulstförmiger Gürtel ab, so dass wegen der starken Oberflächenkrümmung eine quantitative Analyse des Steifigkeitsprofils nicht zulässig ist. Der relative Steifigkeitsunterschied zum Bulk-Epoxid wurde zu etwa 6 % bestimmt.

Da bei den Schnittproben ein Einfluss der Präparation der Schnittflächen auf die mechanischen Oberflächeneigenschaften der untersuchten Proben nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, wurden entsprechende Untersuchungen auch an Kupfer-Loch-Filmen durchgeführt. Die auf Glimmer aufgedampften Cu-Filme mit Lochätzungen weisen an der Kupfer(oxid)-Epoxid-Grenzlinie ebenfalls ein Gaußförmiges und in Normalenrichtung ansteigendes Steifigkeitsprofil auf, dessen mittlere charakteristische Länge l_c von 93 nm um etwa den Faktor 100 kleiner ist als die bei den Schnittproben nachgewiesene charakteristische Länge. Der relative Steifigkeitshub ist hingegen ähnlich groß ($\approx 1\%$). Eine Beeinflussung dieses Steifigkeitsprofils durch die Glimmeroberfläche kann ausgeschlossen werden, da das Epoxid-Härter-Gemisch in der Nähe der Kupfer(oxid)-Grenzlinie nicht an die Glimmeroberfläche herangeflossen ist. Ferner ist der in Scanrichtung gemessene Neigungswinkel der Topographie im Analysegebiet kleiner als 3° , so dass aus der Oberflächenkrümmung resultierende Einflüsse auf den Härungsprozess unwahrscheinlich sind.

- Die Messungen im Grenzbereich von C-Fasern und dem Thermoplasten Polyphenylsulfid (PPS) ergaben einen exponentiellen Steifigkeitsabfall, dessen charakteristische Länge im Mittel 36 nm beträgt. Bei der Auswertung wurden nur solche Datenpunkte berücksichtigt, bei

denen der elektrische Strom über die leitfähige SFM-Spitze zusammengebrochen ist. Dies sollte nur dann der Fall sein, wenn die (intakte) Spitze keinen mechanischen Kontakt zur Faseroberfläche hat und wenn der Spitze-Faser-Abstand für Ströme in der Peripherie des mechanischen Spitze-Probe-Kontaktes (Tunnelströme) zu groß ist. Der relative Steifigkeitshub zwischen dem PPS an der mittels Strom-Referenzsignal detektierten Faser-PPS-Grenzlinie und dem PPS in großem Abstand vom Interface liegt bei 130 % und ist somit betragsmäßig deutlich größer als bei den Kupfer(oxid)-Epoxid-Interphasen.

Während die bei den Kupfer(oxid)-Epoxid-Proben detektierten Steifigkeitsprofile auf diffusive Effekte hindeuten, sind bei den C-Faser – PPS – Proben durch die Anwesenheit der steifen Grenzfläche bedingte Beweglichkeitseinschränkungen der PPS-Ketten für die beobachtete Versteifung verantwortlich zu machen. Die an der Faseroberfläche zu erwartende entropisch bedingte Anreicherung von PPS-Ketten geringeren Molekulargewichts begünstigt die Ausbildung hochgeordneter Bereiche, so dass der im Vergleich zu den Beobachtungen an Proben mit Epoxid-Matrix betragsmäßig große Steifigkeitshub mit einem lokal erhöhten Kristallisationsgrad begründet werden kann. Die an den Kupfer(oxid)-Epoxid-Proben gemessenen Steifigkeitsprofile wurden im Zusammenhang mit grenzflächeninduzierten Entmischungseffekten (Teilchendiffusion) und Temperaturgradienten (Diffusion von Wärmeenergie) diskutiert, die beide vor der Gelierung des Harz-Härter-Gemisches auftreten und die Netzwerkstruktur beeinflussen können.

Die Steifigkeitsmessung im SFM bietet die Möglichkeit, Grenzphasen über die lokalen Änderungen im Elastizitätsmodul zu charakterisieren. Dabei kann die Breite der Interphasen, die mit dieser Methode erfasst werden können, zwischen einigen hundert Mikrometern und einigen zehn Nanometern variieren, wobei die letztere Auflösungsgrenze durch den Krümmungsradius der verwendeten Spitze, die gewählte statische Auflagekraft und die Höhe der Topographiestufe (soweit vorhanden) zwischen Verstärkungsphase und Matrix gegeben ist. Eine ausreichend ebene Topographie vorausgesetzt, kann die am Interface erzielbare laterale Auflösung über den Kontaktradius zwischen Spitze und Probe abgeschätzt werden. Geht man davon aus, dass die Steifigkeitsdaten ab einem Abstand des Mittelpunktes der Spitze-Probe-Kontaktfläche zum Interface vom zweifachen Kontaktradius auswertbar sind, so erhält man für die gerade noch auflösbare Breite eines monoton verlaufenden Steifigkeitsprofils einen sechsfachen Wert des Kontaktradius, wenn man für die Fitprozedur verlangt, dass mindestens $2/3$ des Steifigkeitsverlaufes erfasst werden müssen. Bei einem Kontaktradius von 2 Nanometern beträgt die kleinste nachweisbare Interphasenbreite somit 12 Nanometer. Mit dem SFM sind also prinzipiell sowohl sehr scharfe als auch diffuse Interphasen zugänglich.

8.2 Ausblick

Spektroskopische Methoden hingegen, bei denen die jeweilige Messgröße Konzentrationsunterschiede widerspiegelt und die zur ergänzenden chemischen Charakterisierung der im SFM über physikalische Eigenschaften detektierten Interphasen herangezogen werden könnten, sind in ihrer Ortsauflösung im allgemeinen auf einen relativ engen Längenbereich begrenzt.

Verfahren wie die Neutronen- und die Röntgenstrahreflektion, die insbesondere zum Studium der Interphase zwischen Polymeren eingesetzt werden, beruhen auf lokalen Unterschieden im Deuterierungsgrad bzw. der Elektronendichte. Bei der dynamischen Sekundärionen-Massenspektrometrie (D-SIMS) beruht der Kontrast auf den Massenunterschieden der sukzessive abgetragenen Schichten der Probenoberfläche. Mit diesen Methoden der Tiefenprofilanalyse können jeweils nur Interphasenbreiten in einem bestimmten Wertebereich nachgewiesen werden (bei der Neutronenreflektometrie etwa zwischen 2 und 50 nm [8.1]). Ferner sind diese Verfahren auf planare Geometrien und geringe Schichtdicken beschränkt. Methoden, die bei Fokussierung der Anregungsquelle betrieben werden können und somit eine Korrelation des Messsignals mit der Position des Fokus auf der Probenoberfläche erlauben, sind in ihrer lateralen Auflösung (aus technischen Gründen) noch auf Längenbereiche beschränkt, die oberhalb der an Polymer-Grenzflächen zu erwartenden Interphasen-Breiten liegen. So beträgt die laterale Auflösung bei statischer Sekundärionen-Massenspektrometrie (S-SIMS) und bei der fokussierten Elektronen-Spektroskopie für Chemische Analyse (Small-Spot ESCA) zur Zeit etwa 10 μm [8.1].

Zu den Methoden der SFM ergänzende spektroskopische Verfahren, die eine vergleichbare laterale Auflösung ermöglichen, sind also nur in Sonderfällen vorhanden. Zudem erfordern die oben genannten Techniken im allgemeinen eine planare Probengeometrie, so dass bei Untersuchungen an gekrümmten Faseroberflächen Intensitäts- und Interpretationsprobleme zu erwarten sind.

Andererseits sind im SFM zusätzliche Kontraste realisierbar, die zusammen mit dem Steifigkeitssignal ausgewertet werden können. So ist etwa die gleichzeitige Messung der zwischen Spitze und Probe wirkenden Reibungskräfte denkbar, die vom Schermodul und den Adhäsionseigenschaften der untersuchten Probenoberfläche abhängen. Derartige Simultanexperimente erfordern allerdings eine ausreichende Anzahl von Datenkanälen, die bei den kommerziellen SFM-Mikroskopen im allgemeinen zu niedrig ist.

Um zwischen dem Matrixvolumen und der Interphase vorhandene Unterschiede in der lokalen Glastemperatur T_g zu detektieren, könnten temperaturabhängige Displacement Modulation-Messungen durchgeführt werden. Existiert ein ausreichend großes Temperaturintervall zwischen der (mittleren) Glastemperatur T_g der Interphase und der des Matrixvolumens, so ist bei Messungen in diesem Temperaturbereich ein starker Steifigkeitsunterschied

zwischen der noch glasartigen Phase und der bereits gummiartigen Phase zu erwarten. Ein Vergleich mit temperaturabhängigen spektroskopischen oder makroskopisch-mechanischen Messungen sollte zum besseren Verständnis und der Modellierung des (Schadens-) Verhaltens von Verbundmaterialien beitragen.

Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Steifigkeitsmessungen wäre eine genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Federsteifigkeit des Cantilevers. Eine entsprechende Kalibration vorausgesetzt, kann die statische Auflagekraft zwar über den gesamten Temperaturgang konstant gehalten werden, jedoch ändert sich mit der (temperaturabhängigen) Steifigkeit der Probenoberfläche auch der statische Kontaktradius zwischen Spitze und Probe. Diese Änderungen beeinflussen sowohl die laterale Auflösung als auch den Steifigkeitskontrast.

Eine Reduktion der durch den Kontaktradius bedingten Änderungen in der $P^{dyn}(E_s)$ -Kurve ist zu erwarten, wenn anstelle der statischen Auflagekraft der statische Kontaktradius oder die statische Kontaktdeformation konstant gehalten wird. Letztere kann nicht analog zur dynamischen Komponente der Kontaktdeformation aus der Differenz von statischem Piezohub und statischer Verbiegung des Cantilevers bestimmt werden, da die Topographieänderungen, die im allgemeinen den größten Beitrag zu den Verbiegungsänderungen des Cantilevers leisten, *a priori* unbekannt sind. Eine Lösung des Problems könnte darin bestehen, dass man für jede Zeile nach einem ersten Scan bei konstanter statischer Auflagekraft und konstanter dynamischer Deformation (CSF-CDI) in einem wiederholten Scan die bereits vorhandenen (approximativen) Kenntnisse über die Topographie- und die Steifigkeitsunterschiede dazu verwendet, die statische Auflagekraft an die lokal unterschiedlichen Steifigkeiten so anzupassen, dass die statische Kontaktdeformation näherungsweise konstant bleibt. Setzt man die Gültigkeit etwa des JKR-Modelles voraus, so könnte die statische Komponente des Kontaktradius anhand seiner JKR-Bestimmungsgleichung geregelt werden.

Neben der Abnahme der Empfindlichkeitsänderungen für Unterschiede des Elastizitätsmoduls würde ein konstanter Kontaktradius auch eine laterale Ortsauflösung garantieren, die von Änderungen des Elastizitätsmoduls, wie sie gerade im Bereich der Interphase zu erwarten sind, unabhängig ist.

Neben diesen apparativen Verbesserungen sind alternative Methoden der Präparation glatter Schnittflächen denkbar, um die topographisch bedingten Probleme bei der DM-Messung und der Datenanalyse zu reduzieren. Mittels selektiver Ätztechniken könnten die im allgemeinen erhaltenen Faserenden abgetragen werden, bis ihr Höhenniveau mit dem der polymeren Matrix übereinstimmt. So ließen sich die Stirnflächen von C-Fasern durch anodische Oxidation abtragen. Über die angelegte Spannung und die Behandlungsdauer könnte der Abtrag variiert werden.

Eine Ätztechnik, die mit gleichzeitiger mikroskopischer Kontrolle verbunden ist, ist das Ionenstrahlätzen. Diese

Methode wäre nicht auf C-Fasern beschränkt, so dass beliebige Materialkombinationen bearbeitet werden könnten. Zwar ist mit dieser Technik auch ein lokaler Abtrag der polymeren Matrix möglich, jedoch wäre zunächst zu untersuchen, ob und inwiefern die mechanischen Oberflächeneigenschaften des Polymers von den Prozessparametern abhängen. Erste eigene Versuche zum selektiven Ätzen von C-Faser – PP – Querschnittsflächen mittels fokussierter Ionenstrahlen (Focused Ion Beam, FIB) lieferten eine sehr glatte Topographie.

Ein geringerer Präparationsaufwand ist bei Materialkombinationen zu erwarten, die sich in ihren mechanischen

Eigenschaften weniger drastisch unterscheiden. Kryomikrotomisch angefertigte Schnittflächen von Polymer-Polymer-Kompositproben, die je nach Kompatibilität Interphasenbreiten zwischen wenigen Nanometern und einigen hundert Nanometern aufweisen können [8.1], sollten mit einer für SFM-Messungen ausreichend glatten Topographie herstellbar sein. Gerade breitere Interphasen kompatibler Polymerkombinationen, die mit üblichen SFM-Spitzen gut aufgelöst werden können und die wegen der stärkeren Interdiffusion eine höhere Festigkeit aufweisen, sollten den beim Schnittprozess wirkenden Scherkräften standhalten und nicht delaminieren.

Glossar der Symbole

Die angegebene Kapitelnummer kennzeichnet jeweils das Kapitel der ersten Nennung.

a	Kontaktradius zwischen SFM-Spitze und Probe; 3.1.2	D_{cr}	kritischer Wert von D ; 2.1
a_0	Kontaktradius bei verschwindender äußerer Auflagekraft (JKR-Modell); 3.2.1	δ_{DMA}	Verlustwinkel bei dynamisch-mechanischen Messungen; 2.1
A_0	Amplitude des frei schwingenden Cantilevers (Tapping-Mode); 3.1.2	δ^{dyn}	dynamische Komponente von δ (Displacement Modulation); 3.1.2
α_0	konstruktionsbedingte Verkippung des Cantilevers zur Horizontalen; 5.3.2	δ_H	aus der Auflagekraft P_H resultierende Kontaktdeformation δ ; 3.2.1
a^{dyn}	dynamische Komponente von a (Displacement Modulation); 3.3.2	δ^{stat}	statische Komponente von δ ; 3.1.2
A_{sp}	vorgegebene Modulationsamplitude (Tapping-Mode); 3.1.2	D_T	Diffusionskoeffizient bei der in Kelvin gemessenen Temperatur T ; 5.3.4
a^{stat}	statische Komponente von a ; 3.3.2	Δx	Mittelungslänge bei der Bestimmung von α_z^x ; 5.3.4
α_z^N	in Normalenrichtung gemessener Neigungswinkel der Topographie; 6.1	\overline{DZ}	tote Zone zwischen echtem und scheinbarem Faserrand; 6.3
α_z^T	in Tangentenrichtung gemessener Neigungswinkel der Topographie; 6.1	Δz	Abstandsverringerung zwischen Cantileveraufhängung und Probenoberfläche; 3.3.1
α_z^x	in x-Richtung gemessener Neigungswinkel der Topographie; 5.3.4	Δz_{piezo}	Hub des Topographie-Piezostellelementes; 3.3.1
$\alpha_{z,max}^x$	vorgegebener Höchstwert von α_z^x ; 5.3.4	Δz_{topo}	Höhe einer Topographiestufe; 3.3.1
b	aus der Kraft P_{ts} resultierende Verbiegung des Cantilevers; 3.1.2	E_0	Wert des E -Moduls im Grenzfall sehr schneller Belastungen; 3.2.3
b_c	Breite eines balkenförmigen Cantilevers; 3.1.2	E_1	Elastizitätsmodul des Materials 1; 3.2.1
b^{dyn}	dynamische Komponente von b (Displacement Modulation); 3.3.2	E_∞	Wert des E -Moduls im Grenzfall sehr langsamer Belastungen; 3.2.3
b^{stat}	statische Komponente von b ; 3.3.2	E_c	Elastizitätsmodul des Cantilever-Materials; 3.1.2
c	äußerer Radius der ringförmigen Zone des DMT-Modells; 3.2.2	E_s	Elastizitätsmodul der Probe an der Stelle des Spitze-Probe-Kontaktes; 3.3.2
c_H	Härteranteil in Gew%; 7.	E_t	Elastizitätsmodul der SFM-Spitze; 3.3.2
$c(N)$	Konzentrationsprofil in Abhängigkeit der Normalkoordinate N ; 6.1	ε_{ws}	attraktive Wechselwirkung zwischen Kettensegmenten u. Substrat; 2.1
C_n	Proportionalitätskonstante bei der Berechnung von f_n ; 3.1.2	f	Verstärkungsfaktor für die Modulationsamplitude (CDI-Modus); 3.3.3
χ	relative Amplitudenänderung bei Irregularitäten der Topographie-Regelung; 5.3.3	F	Differenz von P_H und P ; 3.2.1
d	Breite der toten Zone zwischen echtem und scheinbarem Faserrand; 6.3	f_n	n -te Eigenfrequenz eines rechteckigen Federbalkens; 3.1.2
D	mittlerer Abstand der Füllteilchen; 2.1	f_{scan}	Scanfrequenz; 5.3.4
δ	in Normalenrichtung gemessene Deformation des Spitze-Probe-Kontaktes; 3.1.2	G	Energiefreisetzungsrate pro Rissflächenzuwachs dA ; 3.2.1
δ_a	elastische Oberflächen-Deformation im Pull-off (M-D); 3.2.2	γ	Flächendichte der Oberflächenenergie; 3.2.1
d_c	Dicke eines balkenförmigen Cantilevers; 3.1.2	γ_1	Grenzflächenenergie des Materials 1; 3.2.1
		γ_{12}	Grenzflächenenergie zwischen den Materialien 1 und 2; 3.2.1
		h_0	Reichweite der attraktiven Kräfte (M-D); 3.2.2

I_c	Trägheitsmoment des Cantilevers; 3.1.2	P	Auflagekraft zum Kontaktradius a (nach dem JKR-Modell); 3.2.1
I_C	elektrische Kontaktströme zwischen SFM-Spitze und Füllermedium; 6.3	\bar{P}	Verhältnis von Kontaktkraft P und Adhäsionskraft P_a ; 3.2.2
I_T	elektrische Tunnelströme zwischen SFM-Spitze und Füllermedium; 6.3	P_a	Adhäsionskraft; 3.2.2
$J(t)$	Kriechfunktion; 3.2.3	P^{dyn}	aus b^{dyn} resultierende dynamische Kraftamplitude; 3.3.2
K	reduzierter E -Modul des Spitze-Probe-Kontaktes; 3.2.1	P_H	Auflagekraft zum Kontaktradius a (nach dem Hertz-Modell); 3.2.1
κ	Verhältnis von E_0 und E_{∞} ; 3.2.3	P_{max}^{stat}	maximale statische Auflagekraft einer Kraft-Distanz-Kurve; 5.3.2
k_1	Proportionalitätskonstante zwischen $E_s(N)$ und $c(N)$; 6.1	$P_{Pull-off}$	statische Spitze-Probe-Kraft im Pull-off; 3.2.1
k_2	Proportionalitätskonstante zwischen P^{dyn} und E_s ; 6.1	$P_{Pull-off}^{stat}$	statische Spitze-Probe-Kraft im Pull-off; 5.3.2
K_{∞}	reduzierter E -Modul im Grenzfall sehr langsamer Belastungen; 3.2.3	P^{stat}	aus b^{stat} resultierende statische Auflagekraft; 3.3.2
k_c	Federkonstante des Cantilevers; 3.1.2	P_{ts}	zwischen SFM-Spitze und Probe wirkende Kraft; 3.1.2
k_c^{eff}	effektive Federkonstante des Cantilevers; 3.1.2	φ	Phasenverschiebung bei der DM; 3.3.2
k_{ts}	Federkonstante des Spitze-Probe-Kontaktes; 3.1.2	Φ	Phasenverschiebung beim Intermittent Contact Mode; 3.1.2
l	effektive Risslänge; 3.2.3	$\Psi(x, t)$	Auslenkung einzelner Volumenelemente des Cantilevers aus der Ruhelage; 3.1.2
L	Scanweite; 4.1.5	q	Verhältnis von Δx zu L ; 5.3.4
λ	Materialparameter nach dem Maugis-Dugdale – Modell; 3.2.2	R	Krümmungsradius der SFM-Spitze; 3.1.2
L_c	Länge des Cantilevers; 3.1.2	σ	Indentationstiefe; 3.1.2
l_c	charakteristische Länge des Steifigkeitsprofils; 5.3.4	σ_0	Größe der Spannungen in der ringförmigen Zone des M-D-Modells; 3.2.2
m	lokale Steigung des Cantilevers an der Stelle des Laserfokus; 5.3.2	S_b	Kalibrationsfaktor für die Verbiegungsamplitude b^{dyn} ; 4.1.6
μ	Cantilever-Masse pro Längeneinheit; 3.1.2	S_{bp}	außerhalb der Interphase gemessene Steifigkeit des Bulk-Polymers; 5.3.4
m_c	Cantilever-Masse; 3.1.2	$\sigma_H(f)$	mechanischer Spannungsverlauf nach Hertz; 3.2.1
\vec{N}	zum Polymer hin gerichteter Normalenvektor zu \vec{T} ; 5.3.4	$\sigma_{JKR}(f)$	mechanischer Spannungsverlauf nach JKR; 3.2.1
N_0	Normalkoordinate der Füllermedium-Polymer-Grenzlinie; 5.3.4	S_{LS}	Position des am nicht-tordierten Cantilever reflektierten LS auf der sPd; 5.3.2
N_I	mechanischer Spannungsintensitätsfaktor für einen Riss im Modus I; 3.2.1	$\sigma_{M-D}(f)$	mechanischer Spannungsverlauf nach M-D; 3.2.2
N_{kr}	kritischer Spannungsintensitätsfaktor; 3.2.3	$s(N)$	gemessene Steifigkeit in Abhängigkeit der Normalkoordinate N ; 5.3.4
N_{is}	aus den Oberflächenkräften resultierender Spannungsintensitätsfaktor; 3.2.3	S_w	Steifigkeitshub an der Füllermedium-Polymer-Grenzlinie; 5.3.4
N_{is}^{ve}	N_{is} für viskoelastisches statt elastisches Material; 3.2.3	S_z	Kalibrationsfaktor für die Modulationsamplitude z^{dyn} ; 4.1.6
v	Vorzeichenfaktor für das Steifigkeitsprofil; 5.3.4	t	Zeit; 3.3.2
ν_1	Poisson-Verhältnis des Materials 1; 3.2.1	t^*	repräsentative Zeit l/v ; 3.2.3
ω	Kreisfrequenz; 3.3.2		
ρ	relativer Anteil von $\alpha_{z,max}^x$ den die Topogr.-Regelg. pro Zeit ausgleichen soll; 5.3.4		

\vec{T}	lokale Tangente an die Grenzlinie zwischen Füllermedium und Polymer; 5.3.4	U_0	Amplituden-Modulations-Spannung; 4.1.5
τ	Abplattung der SFM-Spitze durch repulsive Kräfte; 3.1.2	U_A	Amplitudensignal des Lock-In-Verstärkers; 4.1.5
T_2	in der NMR gemessene Spin-Spin-Relaxationszeit; 2.1	U_ϕ	Phasensignal des Lock-In-Verstärkers; 4.1.5
t_d	charakteristische Diffusionszeit; 2.2	V	Rissfortschrittsgeschwindigkeit; 3.2.1
T_G	Glastemperatur; 2.1	V_{Scan}	Scangeschwindigkeit; 5.3.4
T_{G1}	Glastemperatur des Bulkpolymers; 2.1	W	Flächendichte der thermodynamischen Adhäsionsenergie; 3.2.1
T_{G2}	Glastemperatur der grenzflächennahen Polymermoleküle; 2.1	W	thermodynamische Adhäsionsenergie; 3.2.1
τ_U	Integrationsdauer des Lock-In-Verstärkers; 4.1.5	x	Lateralkoordinate der untersuchten Oberfläche, senkrecht zum Cantilever; 3.1.2
t_r	charakteristische Zeit für die Vernetzungsreaktion; 2.2	x_F	Abstand von der Rissspitze; 3.2.3
Θ	Winkel der Ablenkung des reflektierten Laserstrahles; 3.3.1	y	Lateralkoordinate der untersuchten Oberfläche, parallel zum Cantilever; 3.1.2
u	zum Probeninnern hin gerichteter Normalenvektor der Probenoberfläche; 7.	z	Koordinate in Normalenrichtung der untersuchten Oberfläche; 3.1.2
		z^{dyn}	Amplitude der Positionsmodulation (Displacement Modulation); 3.1.2

Glossar der Abkürzungen

Die angegebene Kapitelnummer kennzeichnet jeweils das Kapitel der ersten Nennung. Nennungen im 1. Kap. (*Einleitung*) wurden nur dann berücksichtigt, wenn keine weiteren erfolgen.

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol; 6.1	LEFM	Linear-elastische Bruchmechanik; 3.2.1
CDD(M)	Constant Dynamic Displacement (Mode); 3.3.5	LS	Laserstrahl; 3.3.1
CDI(M)	Constant Dynamic Indentation (Mode); 3.3.4	M-D	mechanisches Kontaktmodell nach Maugis und Dugdale; 3.2.2
CDR(M)	Constant Dynamic Radius (Mode); 3.3.4	MFM	Magnetic Force Microscope; 3.1.1
CSF(M)	Constant Static Force (Mode); 3.3.5	MPDA	Metaphenyldiamin; 2.2
CSI(M)	Constant Static Indentation (Mode); 3.3.5	NMR	Magnetische Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance); 2.1
CSR(M)	Constant Static Radius (Mode); 3.3.5	P4VP	Poly(4-vinylpyridin); 2.1
CTI(M)	Constant Total Indentation (Mode); 3.3.5	PA6	Polyamid 6; 4.2.1
CTR(M)	Constant Total Radius (Mode); 3.3.5	PAN	Polyacrylnitril; 2.2
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol A; 4.2.1	PDMS	Polydimethylsiloxan; 2.1
DM	Displacement Modulation, 3.1.2	PE	Polyethylen; 3.1.2
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse; 2.1	PID	Regler nach dem Proportional-Integral-Differential - Prinzip; 4.1.6
DMT	mechanisches Kontaktmodell nach Derjaguin, Müller und Toporow; 3.2.2	PMMA	Polymethylmethacrylat; 2.1
DSC	Differential Scanning Calorimetry; 2.1	PP	Polypropylen; 4.2.2
D-SIMS	dynamische Sekundärionen-Massenspektrometrie; 8.2	PPS	Polyphenylsulfid; 4.2.2
E828	Epoxidharz Epikote 828; 4.2.1	PS	Polystyrol; 2.1
EDAX	energiedispersive Röntgenanalyse; 6.1	P(S-4VP)	Poly(styrol-xmol% 4-vinyl-pyridin); 2.1
ESCA	Elektronen-Spektroskopie für Chemische Analyse; 8.2	PVAc	Polyvinylacetat; 2.1
F205	Härter auf Aminbasis; 4.2.1	PZT	Blei-Zirkonium-Titanat; 4.1.5
FFM	Friction Force Microscope; 3.1.1	SAN	Styrol-Acrylnitril; 6.2
FIB	Focused Ion Beam; 8.2	SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk; 2.1
FMR	bestimmter Typ eines balkenförmigen Cantilevers; 4.1.4	SCM	Scanning Capacitance Microscope; 3.1.1
FWHM	Peakbreite bei halber Amplitude; 5.1.1	SFA	Surface Force Apparatus; 3.2.2
H181	Härter auf Aminbasis; 4.2.2	SFM	Scanning Force Microscope; 3.1.1
HIPS	High-Impact Polystyrol; 6.1	SNOM	Scanning Near Field Optical Microscope; 1.
JKR	mechanisches Kontaktmodell nach Johnson, Kendall und Roberts; 3.2.1	sPd	segmentierte Photodiode; 3.3.1
L180	Epoxidharz; 4.2.2	SPM	Scanning Probe Microscope; 1.
		S-SIMS	statische Sekundärionen-Massenspektrometrie; 8.2
		STM	Scanning Tunneling Microscopy; 3.1.1
		UV	ultraviolett; 5.1.1
		XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie; 7.

Literaturverzeichnis

Kapitel 2

- 2.1 O'Brien J., Cashell E., Wardell G. E., McBrierty V. J.:
An NMR investigation of the interaction between carbon black and *cis*-Polybutadiene.
Macromolecules **9** (1976) 653.
- 2.2 Granick S.:
Motions and relaxations of confined liquids.
Science **253** (1991) 1374.
- 2.3 Schüller J., Mel'nichenko Y. B., Richert R., Fischer E. W.:
Dielectric studies of the glass-transition in porous-media.
Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 2224.
- 2.4 Bitsanis I. A., Pan C. J.:
The origin of 'glassy' dynamics at solid-oligomer interfaces.
Chem. Phys. **99** (1993) 5520.
- 2.5 Tsagaropoulos G., Eisenberg A.:
Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers.
Macromolecules **28** (1995) 6067.
- 2.6 Kosmas M. K.:
Ideal polymer chains of various architectures at a surface.
Macromolecules **23** (1990) 2061.
- 2.7 Garton A., Daly J. H.:
Characterization of the aramid:epoxy and carbon: epoxy interphases.
Polymer Comp. **6** (4) (1985) 195.
- 2.8 Ko Y.S., Forsman W.C., Dziemianowicz T.S.:
Carbon fibre-reinforced composites: effect of fiber surface on polymer properties.
Polymer Eng. and Sci. **22** (13) (1982) 805.
- 2.9 Racich J. L., Koutsky J. A.:
Boundary layers in thermosets.
In *Chemistry and properties of crosslinked polymers*; ed. Labana S. (Academic Press) 1977, S. 303
- 2.10 Mijovic J., Koutsky J. A.:
Correlation between nodular morphology and fracture properties of cured epoxy resins.
Polymer **20** (1979) 1095.
- 2.11 Fitzer E., Geigl K. H., Hüttner W., Weiss R.,
Carbon **18** (1980) 389.
- 2.12 Palmese G. R., McCullough R. L.:
Kinetic and thermodynamic considerations regarding interphase formation in thermosetting composite systems.
J. Adhesion **44** (1994) 29.
- 2.13 Zhang S. Y.:
Debonding and cracking energy release rate of the fiber/matrix interface.
Comp. Sci. and Technol. **58** (1998) 331.
- 2.14 Theocaris P. S., Sideridis E. P., Papanicolaou G. C.:
The elastic longitudinal modulus and Poisson's ratio of fibre composites.
J. of Reinf. Plast. Comp. **4** (1983) 396.
- 2.15 Stamm M., Schubert D. W.:
Interfaces between incompatible polymers.
Annu. Rev. Mater. Sci. **25** (1995) 325.
- 2.16 Drzal L. T.:
The Interphase in Epoxy Composites.
Adv. Polymer Sci. **75** (1986) 1.
- 2.17 Williams J. G., Donnellan M. E., James M. R., Morris W. L.:
Properties of the interphase in organic matrix composites.
Mat. Sci. and Eng. A **126** (1990) 305.
- 2.18 Sottos N. R., McCullough R. L., Scott W. R.:
The influence of interphase regions on local thermal displacements in composites.
Comp. Sci. Tech. **44** (1992) 319.

Kapitel 3

- 3.1 Wickramasinghe H. K.:
Scanned-probe microscopes.
Scientific American **261**(4) (1989) 98.
- 3.2 Binnig G., Rohrer H.:
Vacuum tunnel microscope.
Helv. Phys. Acta **55** (1982) 128.
- 3.3 Binnig G., Quate C. F., Gerber C.:
Atomic force microscope.
Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930.
- 3.4 Binnig G., Gerber Ch., Stoll E., Albrecht T. R., Quate C. F.:
Atomic resolution with Atomic Force Microscope.
Europhys. Lett. **3** (1987) 1281.
- 3.5 Albrecht T.R., Quate C. F.:
Atomic resolution imaging of a nonconductor by Atomic Force Microscopy.
J. Appl. Phys. **62** (1987) 2599.
- 3.6 Fujihira M., Kawate H.:
Structural study of Langmuir-Blodgett films by scanning surface potential microscopy.
J. Vac. Sci. Technol. B **12** (1994) 1604.
- 3.7 Müller D. J., Fotiadis D., Scheuring S., Müller S. A.; Engel A.:
Electrostatically balanced subnanometer imaging of biological specimens by Atomic Force Microscope.
Biophysical Journal **76** (1999) 1101.

- 3.8 Meyer E.:
Atomic Force Microscopy.
Progr. Surf. Sci. **41** (1992) 3.
- 3.9 Mazeran P. E., Loubet J. L.:
Force modulation with a Scanning Force
Microscope: an analysis.
Tribol. Lett. **3** (1997) 125.
- 3.10 Magonov S. N., Reneker D. H.:
Characterization of polymer surfaces with Atomic
Force Microscopy.
Annu. Rev. Mater. Sci. **27** (1997) 175.
- 3.11 Rosa A., Weilandt E., Hild S., Marti O.:
The simultaneous measurement of elastic, elec-
trostatic and adhesive properties by scanning
force microscopy: pulsed-force mode operation.
Meas. Sci. Technol. **8 (11)** (1997) 1333.
- 3.12 Florin E.-L., Radmacher M., Fleck B., Gaub H. E.:
Atomic force microscope with magnetic force
modulation.
Rev. Sci. Instrum. **65 (3)** (1994) 639.
- 3.13 O'Shea S. J., Welland M. E., Pethica J. B.:
Atomic force microscopy of local compliance at
solid liquid interfaces.
Chem. Phys. Lett. **223** (1994) 336.
- 3.14 Radmacher M., Tillmann R. W., Fritz M., Gaub H. E.:
From molecules to cells: Imaging soft samples with
the Atomic Force Microscope.
Science **257** (1992) 1900.
- 3.15 Troyon M., Wang Z., Pastre D., Lei H. N.,
Hazotte A.:
Force modulation microscopy for the study of stiff
materials.
Nanotechnology **8** (1997) 163.
- 3.16 Rabe U., Janser K., Arnold W.:
Vibrations of free and surface-coupled atomic force
microscope cantilevers: Theory and experiment.
Rev. Sci. Instrum. **67** (1996) 3281.
- 3.17 Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D.:
Surface energy and the contact of elastic solids.
Proc. R. Soc. Lond. A **324** (1971) 301.
- 3.18 Gross D.:
Bruchmechanik, (Springer, Berlin) 1996
- 3.19 Chechenin N. G., Bottiger J., Krog J. P.:
Nanoindentation of amorphous aluminum oxide
films. - III. The influence of the substrate on the
elastic properties.
Thin Solid Films **304** (1997) 70.
- 3.20 Deruelle M., Hivet H., Jandeau G., Leger L.:
Some remarks on JKR experiments.
J. Adhesion Sci. Technol. **12(2)** (1998) 225.
- 3.21 Müller V. M., Yushchenko V. S., Derjaguin B. V.:
On the influence of molecular forces on the
deformation of an elastic sphere and its sticking
to a rigid plane.
J. Colloid Interface Sci. **77** (1980) 91.
- 3.22 Maugis D.:
Adhesion of Spheres: The JKR-DMT transition
using a Dugdale model.
J. Colloid Interface Sci. **150 (1)** (1992) 243.
- 3.23 Johnson K. L., Greenwood J. A.:
An adhesion map for the contact of elastic spheres.
J. Colloid Interface Sci. **192** (1997) 326.
- 3.24 D. Krüger,
*Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe
und Kontrastentstehung beim Rasterkraftmikros-
kop*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Prof. H. Fuchs,
Physikalisches Institut, Universität Münster, 1995
- 3.25 Ting T. C. T.:
The contact stresses between a rigid indenter
and a viscoelastic half-space.
J. Appl. Mech. **33** (1966) 845.
- 3.26 Roberts A. D., Thomas A. G.:
The adhesion and friction of smooth rubber
surfaces.
Wear **33** (1975) 45.
- 3.27 Maugis D., Barquins M.:
Fracture mechanics and adherence of visco-
elastic bodies.
J. Phys. D **11** (1978) 1989.
- 3.28 Schapery R. A.:
A theory of crack initiation and growth in visco-
elastic media- II. Approximate methods of analysis.
Int. J. Fracture **11** (1975) 369.
- 3.29 Greenwood J. A., Johnson K. L.:
The mechanics of adhesion of viscoelastic solids.
Philosoph. Mag. A **43 (3)** (1981) 697.
- 3.30 Fritzsche W., Henderson E.:
Mapping elasticity of rehydrated metaphase
chromosomes by SFM.
Ultramicroscopy **69** (1997) 191.
- 3.31 Stroup E. W., Pungor A., Hlady V.:
A constant compliance force modulation techni-
que for SFM imaging of polymer surface elasticity.
Ultramicroscopy **66** (1996) 237.
- 3.32 Overney R. M., Meyer E., Frommer J.,
Güntherodt H.-J., Fujihira M., Takano H., Gotoh Y.:
Force microscopy study of friction and elastic
compliance of phase-separated organic thin films.
Langmuir **10** (1994) 1281.
- 3.33 Lantz M. A., O'Shea S. J., Welland M. E.:
Characterization of tips for conducting atomic
force microscopy in ultrahigh vacuum.
Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 1757.

- 3.34 Hammiche A., Pollock H. M., Song M., Hourston D. J.:
Sub-surface imaging by scanning thermal microscopy.
Meas. Sci. Technol. **7** (1996) 142.

Kapitel 4

- 4.1 Heyde M., Sturm H., Rademann K.:
A New Application for the Calibration of Scanning Force Microscopy Piezos.
Surf. Interface Anal. **27** (1999) 291.
- 4.2 Troyon M., Wang Z., Pastre D., Lei H. N., Hazotte A.:
Force modulation microscopy for the study of stiff materials.
Nanotechnology **8** (1997) 163.
- 4.3 Wilken R.,
Untersuchungen zur Oberflächenmodifizierung ausgewählter Modell-polymere durch VUV-Photolyse, Dissertation, Lehrstuhl Prof. Peter, Inst. für Org. Chemie und Strukturanalytik, Universität Potsdam, 1998

Kapitel 5

- 5.1 Wilken R.,
Untersuchungen zur Oberflächenmodifizierung ausgewählter Modell-polymere durch VUV-Photolyse, Dissertation, Lehrstuhl Prof. Peter, Inst. für Org. Chemie und Strukturanalytik, Universität Potsdam, 1998
- 5.2 Brostow W., Kubait J., Kubait M. M.:
Mechanical properties.
In *Physical Properties of Polymers Handbook*; ed. James E. Mark (Springer, New York) 1996, S. 313
- 5.3 Butt H.-J., Jaschke M.:
Calculation of thermal noise in atomic force microscopy.
Nanotechnology **6** (1995) 1.
- 5.4 Bhushan B., Kulkarni A. V., Bonin W., Wyrobek J. T.:
Nanoindentation and picoindentation measurements using a capacitive transducer system in atomic force microscopy.
Philosoph. Mag. A **74** (5) (1996) 1117.
- 5.5 J. Crank,
The mathematics of diffusion, (Clarendon Press, Oxford) 1975

Kapitel 6

- 6.1 Kato K.:
The osmium tetroxide procedure for light and electron microscopy of ABS plastics.
Polym. Eng. Sci. **7** (1967) 38.
- 6.2 Gedde U. W.:
Polymer Physics (Chapman & Hall, London) 1995, S. 239

- 6.3 Brostow W., Kubait J., Kubait M. M.:
Mechanical properties.
In *Physical Properties of Polymers Handbook*; ed. James E. Mark (Springer, New York) 1996, S. 313
- 6.4 private Mitteilung von Schaper A.,
Fachbereich Geowiss., Universität Marburg
- 6.5 J. Crank,
The mathematics of diffusion, (Clarendon Press, Oxford) 1975
- 6.6 Gomez-Herrero J., Gomez-Rodriguez J. M., Garcia R., Baro A.M.:
High Φ values in STM: Field emission and tunnel regimes.
J. Vac. Sci. Technol. A **8** (1) (1990) 445.
- 6.7 Lantz M. A., O'Shea S. J., Welland M. E.:
Simultaneous force and conduction measurements in atomic force microscopy.
Phys. Rev. B **56** (1997) 15345.

Kapitel 7

- 7.1 Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A.:
Surface molecular motion of the monodisperse polystyrene films.
Macromolecules **30** (1997) 280.
- 7.2 Keddie J. L., Jones R. A. L., Corie R. A.:
Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films.
Europhys. Lett. **27** (1994) 59.
- 7.3 Meyers G. F., DeKoven B. M., Seitz J. T.:
Is the molecular surface of Polystyrene really glassy?
Langmuir **8** (1992) 2330.
- 7.4 Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A.:
Depth dependence of the surface glass transition temperature of a Poly(styrene-*block*-methyl-methacrylate) diblock copolymer film on the basis of temperature-dependent X-ray Photoelectron Spectroscopy.
Macromolecules **28** (1995) 3482.
- 7.5 Mayes A. M.:
Glass transition of amorphous polymer surfaces.
Macromolecules **27** (1994) 3114.
- 7.6 VanLandingham M. R., Dagastine R. R., Eduljee R.F., McCullough R.L., Gillespie Jr. J.W.:
Characterization of nanoscale property variations in polymer composite systems: 1. Experimental results.
Composites A **30** (1999) 75.
- 7.7 Palmese G. R., McCullough R. L.:
Kinetic and thermodynamic considerations regarding interphase formation in thermosetting composite systems.
J. Adhesion **44** (1994) 29.

- 7.8 Sanford W. M., McCullough R. L.:
A free-volume-based approach to modeling
thermoset cure behaviour.
J. Polym. Sci. B **28** (1990) 973.
- 7.9 private Mitteilung von Prof. J. Springer,
Institut für Technische Chemie, TU Berlin
- 7.10 Kuchling H.:
Taschenbuch der Physik,
(Harri Deutsch, Thun u. Frankfurt/Main) 1985
- 7.11 Yang Y.:
Thermal conductivity.
In *Physical Properties of Polymers Handbook*;
ed. James E. Mark
(Springer, New York) 1996, S. 111
- 7.12 Hong S. G., Wang T. C.:
Effect of copper oxides on the thermal oxidative
degradation of the epoxy resin.
J. Appl. Polym. Sci. **52** (1994) 1339.
- 7.13 Pangelinan A. B., McCullough R. L., Kelley M. J.:
Analytic model for surface-induced molecular
weight segregation in thermoplastic composites.
J. Polymer Sci. **B 32** (1994) 2383.

Kapitel 8

- 8.1 Stamm M., Schubert D. W.:
Interfaces between incompatible polymers.
Annu. Rev. Mater. Sci. **25** (1995) 325.

Die Entwicklung der BAM in Daten und Stichworten

- 1870** Das Preußische Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten veranlasst die Errichtung einer Mechanisch-technischen Versuchsanstalt mit der Aufgabe, Versuche im allgemeinen wissenschaftlichen und öffentlichen Interesse sowie Festigkeitsprüfungen durchzuführen.
- 1904** Das Königliche Materialprüfungsamt wird durch Vereinigung der Königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt mit der Königlichen Prüfungsstation für Baumaterialien (gegr. 1875) und der Königlichen chemisch-technischen Versuchsanstalt (gegr. 1877) in Berlin-Dahlem errichtet.
- 1919** Das neu benannte Staatliche Materialprüfungsamt (MPA) ressortiert beim Preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung; ab 1936 wird die Reichs-Röntgenstelle in das MPA einbezogen.
- 1920** Die Chemisch-Technische Reichsanstalt (CTR) wird beim Reichsministerium des Innern errichtet; sie ging hervor aus dem 1889 als Zentralversuchsstelle für Explosivstoffe geschaffenen Militärversuchsanstalt.
- 1945** MPA und CTR werden unter Betreuung durch den Magistrat von Berlin zusammengefasst.
- 1954** MPA/CTR werden als Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung (BAM) – ab 1956 Bundesanstalt für Materialprüfung – von der Bundesrepublik Deutschland übernommen. Die BAM wird zusätzlich mit der Wahrnehmung amtlicher Materialprüfungsaufgaben für das Land Berlin beauftragt.
- 1969** Die BAM wird durch das Gesetz über explosionsgefährliche Stoffe (Sprengstoffgesetz) Bundesoberbehörde; bei der Gesetzesnovellierung 1986 wird der Begriff Forschung in den Namen der BAM aufgenommen.
- 1975** Durch das Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter werden der BAM weitere Aufgaben im Bereich der öffentlichen technischen Sicherheit übertragen.
- 1990** Mit der deutschen Vereinigung wird entsprechend einer Empfehlung des Wissenschaftsrates die Funktion der BAM als chemisch-technische Bundesanstalt verstärkt. Dazu wird Personal des aufgelösten Amtes für Standardisierung, Meßwesen und Warenprüfung (ASMW) und der aufgelösten Akademie der Wissenschaften der DDR eingestellt. Die amtlichen Materialprüfungsaufgaben für das Land Berlin werden schrittweise aufgegeben.
- 1995** Die BAM erhält nach umfassender Reorganisation durch Erlass des Bundesministeriums für Wirtschaft ein neues Statut, neue Managementinstrumente und ein zukunftsorientiertes Profil als Bestandteil der technisch-wissenschaftlichen Infrastruktur der Bundesrepublik Deutschland.
- 1998** Die Europäische Explosivstoffrichtlinie von 1993 wird durch Novellierung des Gesetzes über explosionsgefährliche Stoffe in deutsches Recht umgesetzt und die BAM als zuständige Institution benannt. Mit bestätigter Rechtsstellung als Bundesoberbehörde wird die BAM Notified Body im europäischen Konformitätsbewertungssystem.
- 1999** Die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) und die BAM schließen eine Rahmenvereinbarung über die Zusammenarbeit im Bereich der Metrologie in der Analytischen Chemie. Die BAM wird einbezogen in die globale Kooperation der Meterkonvention und das „Arrangement for mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes“.

