

Fortgeschrittenenpraktikum der Physik
Universität Ulm

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Sabrina Brieger
sabrina.brieger@student.uni-ulm.de

Michael-Stefan Rill
michael-stefan.rill@student.uni-ulm.de

Gruppennummer: 534

Erstabgabe am 20. Januar 2003

Betreuer: Andreas Döring

Aktuelle Version vom 11. Februar 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	2
1.1	Prinzip eines Rasterkraftmikroskops	2
1.1.1	Rastersondenmikroskope	2
1.1.2	Rasterkraftmikroskope	2
1.2	Komponenten des Rasterkraftmikroskops	3
1.2.1	Lichtzeiger	3
1.2.2	Cantilever und Spitze	4
1.2.3	Piezoelektrische Kristalle	4
1.2.4	Elektronische Steuerung	5
1.3	Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche	6
1.4	Betriebsarten des Rasterkraftmikroskops	7
1.4.1	Kontaktmodus	7
1.4.2	Non-Contact-Mode	7
1.4.3	Pulsed-Force-Mode	8
1.5	Polymere	9
2	Versuchsbeschreibung und Auswertung	10
2.1	Bestimmung der Sensitivität	10
2.2	Variation von verschiedenen Regelparametern	10
2.2.1	Variation der Scan-Rate	10
2.2.2	Variation des Proportionalreglers	11
2.2.3	Variation des Integralreglers	12
2.3	Kalibrierung des z-Piezos mit Hilfe von Testgittern	12
2.4	Untersuchung des Polymers Polybutadien	13
2.4.1	Verschiedene Vernetzungsgrade	13
2.4.2	Verschiedene Temperzeiten	16
2.4.3	Verschiedene Scan-Geschwindigkeiten	20
2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	23

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Prinzip eines Rasterkraftmikroskops

1.1.1 Rastersondenmikroskope

Das Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope*: AFM) gehört zu den Rastersondenmikroskopen. Eine sehr feine, lokal mit der Probenoberfläche wechselwirkende Messsonde – die Spitze des Rastersondenmikroskops – tastet die Oberfläche in einem Rasterverfahren Zeile für Zeile ab. Die relative Bewegung wird zwischen Spitze und Probe über Piezo-Stellelemente realisiert. Dies sind Kristalle, die unter Druck ein Dipolmoment ausbilden. Grund hierfür ist, dass durch die mechanische Einwirkung Ladungen in den Elementarzellen verschoben werden. Dieser Effekt funktioniert auch in umgekehrter Weise, so dass piezoelektrische Materialien ihre Ausdehnung bei Anlegen einer Spannung je nach Polarität vergrößern oder verkleinern.

Die Punkt für Punkt von der Messsonde aufgenommenen Daten werden als Funktion des Ortes von einem Rechner erfasst und als Farbwert am Monitor angezeigt. Man erhält auf diese Weise eine Art „Landkarte“ für die gemessene Größe.

Zu den Rastersondenmikroskopen gehört neben dem AFM auch das Rastertunnelmikroskop (*scanning tunnel microscope*: STM). Beim Rastertunnelmikroskop wird die Spitze in geringem Abstand zur Oberfläche über eine leitende Probe geführt. Hierbei fließt ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Oberfläche, der exponentiell vom Abstand abhängt.

Je feiner die verwendete Messsonde und je lokaler die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist, desto höher ist auch die erzielbare Ortsauflösung. Im Falle des STM und AFM lassen sich selbst einzelne atomare Positionen auf der Probenoberfläche auflösen.

1.1.2 Rasterkraftmikroskope

Die Besonderheit der Rasterkraftmikroskopie liegt in der Möglichkeit, nicht nur Informationen über die Topographie einer Probe zu erhalten, sondern auch lokal mechanische Eigenschaften der Probe wie Reibung, Viskosität, E-Modul oder G-Modul bestimmen zu können. Zudem muss die Probe nicht, wie beim STM, elektrisch leitfähig sein.

Generell gibt es zwei Möglichkeiten, wie ein SXM¹ betrieben wird:

- Die Probe wird bewegt und die Sonde bleibt fest
- Die Sonde wird bewegt und die Probe bleibt fest

Die zweite Methode bietet den Vorteil, dass nur eine kleine Masse bewegt werden muss und somit wesentlich höhere Scangeschwindigkeiten erzielt werden, als im ersten Fall. Deshalb wird überwiegend mit bewegter Spitze gearbeitet.

Beim AFM befindet sich die Spitze an der Unterseite eines Federbalkens mit der Federkonstanten k , dem sogenannten *Cantilever*.

In der Regel wird das AFM im *Contact-Mode* betrieben, was bedeutet, dass die Spitze in direktem Kontakt mit der Probe steht. Sie wird elastisch an die Probenoberfläche gepresst, das

¹SXM steht für die Scan-Mikroskop-Typen SFM, STM und SNOM.

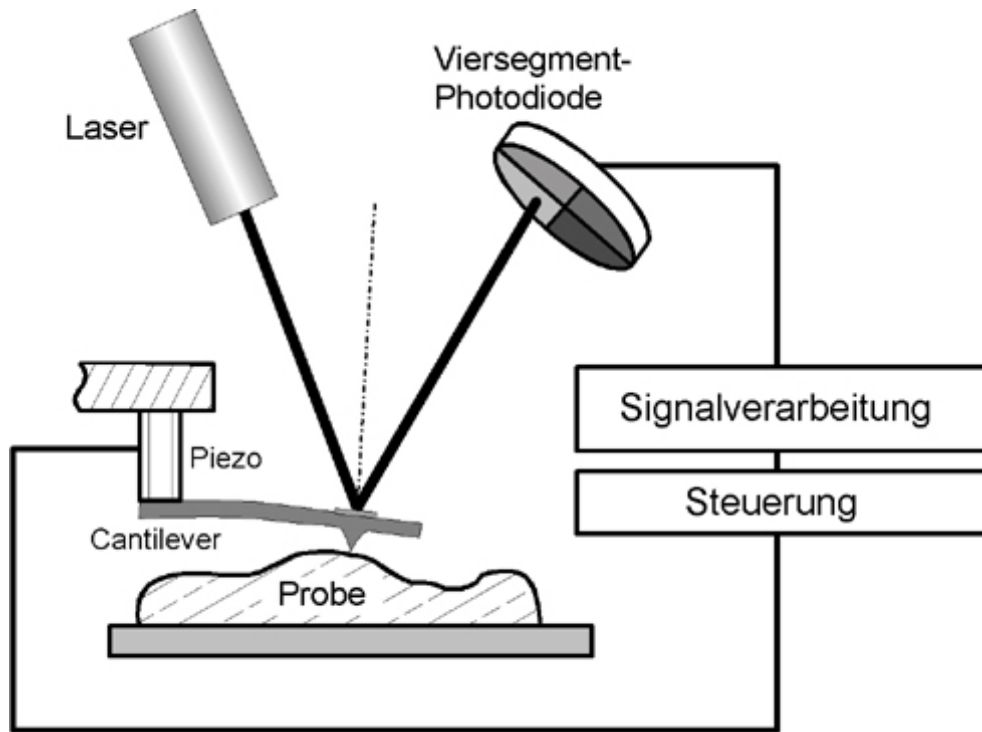


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines AFM (nicht maßstabsgetreu)

heißt, es liegt eine mechanische Wechselwirkung vor, und der Cantilever wird je nach Topographie in vertikaler Richtung ausgelenkt. Durch Reibung entstehen zusätzliche Lateralkräfte. Über diese Auslenkung und die Federkonstante k des Cantilevers lässt sich über das *Hook'sche Gesetz* die Kraft bestimmen, die zwischen Spitze und Probe wirkt. Die Rückseite des Cantilevers wirkt als Spiegel (z.B. durch Bedampfung mit Gold, Chrom oder Platin), an dem der Strahl eines Diodenlasers reflektiert wird. Die Auslenkung des Strahls wird mittels einer Viersegment-Photodiode detektiert. Dieses Verfahren wird als *Lichtzeigerprinzip* bezeichnet.

1.2 Komponenten des Rasterkraftmikroskops

1.2.1 Lichtzeiger

Das ursprüngliche Messsignal des Detektors ist der Photostrom I_{Diode} der Diode, der proportional zu dem Verfahrweg z des Piezos in z -Richtung ist.

$$I_{\text{Diode}} = \sigma \cdot z \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante σ heißt *Sensitivität*. Die Auslenkung des Piezos führt zu einer Kraft F_{Lever} am Federbalken. Für diese Kraft gilt dann

$$F_{\text{Lever}} = k \cdot z \quad (2)$$

$$= \frac{k}{\sigma} \cdot I \quad (3)$$

Aus messtechnischen Gründen wird der Photostrom durch einen I/U-Konverter in eine Spannung U umgewandelt

$$U = \phi \cdot I$$

ϕ ist dabei eine Gerätekonstante. Für die Kraft F_{Lever} folgt damit

$$F_{\text{Lever}} = \frac{k}{\sigma\phi} \cdot U \quad (4)$$

Die Viersegment-Diode ermöglicht es, zwei voneinander unabhängige Bewegungen des Cantilevers – die Auf- und Abbewegung, sowie die durch die Lateralkräfte verursachte Torsion des Federbalkens – zu registrieren. Dazu werden die Differenzspannungen zwischen den verschiedenen Feldern betrachtet. Die Spannung zwischen oberem und unterem Feld $\Delta U_{T-B} = U_{\text{Top}} - U_{\text{Bottom}}$ steht dabei für die vertikale Bewegung und ist proportional zu der Normalkraft, die auf die Spitze wirkt. Die Spannung zwischen linkem und rechtem Feld $\Delta U_{L-R} = U_{\text{Left}} - U_{\text{Right}}$ ist proportional zur Lateralkraft und steht für die Torsion.

1.2.2 Cantilever und Spitze

Der Cantilever wird in der Regel aus Si oder Si_3N_4 hergestellt. Seine Rückseite ist beispielsweise mit Gold, Platin oder Chrom beschichtet, um die Reflektion des Laserstrahls zu ermöglichen. Der Federbalken hat typischerweise eine Länge von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $350\text{ }\mu\text{m}$ und eine Breite von ca. $40\text{ }\mu\text{m}$. Die Cantilever haben Federkonstanten in der Größenordnung von $0,1\text{ }\frac{\text{N}}{\text{m}}$ bis $1\text{ }\frac{\text{N}}{\text{m}}$. Aus dem E-Modul und den Abmessungen Länge l , Breite b , sowie Dicke d der Balken lässt sich die Federkonstante k berechnen, wobei gilt

$$k = \frac{Eb}{4} \left(\frac{b}{l} \right)^3 \quad (5)$$

Für quantitative Berechnungen existieren verschiedene Modelle, um die Form der Spitze anzunähern. Neben Kugel und Zylinder wird häufig ein Kegel betrachtet mit einem Spitzenradius zwischen 10 nm und 15 nm und einer Höhe von $4\text{ }\mu\text{m}$.

1.2.3 Piezoelektrische Kristalle

Wie schon erwähnt, ist es möglich piezoelektrische Materialien durch Anlegen einer Spannung auszudehnen oder zusammen zu ziehen. Für Rastersondenmikroskope werden meist Röhrenpiezos zum Rastern der Probe verwendet. Typische Werte für die geometrischen Abmessungen eines solchen Piezos sind Länge $l = 3\text{ cm}$, Durchmesser $d = 1\text{ cm}$ und Wandstärke $h = 0,5\text{ mm}$. Diese Piezokeramiken besitzen innen und außen eine Metallbeschichtung als Elektroden, wobei die äußere Beschichtung in vier Segmente unterteilt ist. Diese zwei äußeren Elektrodenpaare steuern unabhängig voneinander die Bewegung in die x - bzw. y -Richtung. An gegenüberliegenden Segmenten werden dazu Spannungen mit entgegengesetztem Vorzeichen angelegt. Durch den piezoelektrischen Effekt biegt sich die Röhre um einen bestimmten Betrag Δx bzw. Δy . Für eine Bewegung in z -Richtung wird eine Spannung zwischen der inneren Elektroden und

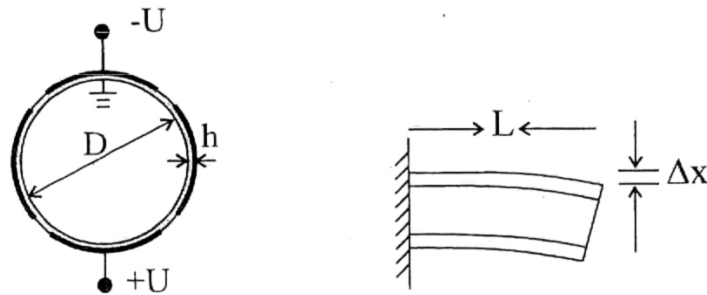


Abbildung 2: Röhrenpiezo mit Elektrodenpaaren [4].

den äußeren Elektroden angelegt. Der Scanbereich von Piezoröhren mit den obigen Abmessung beträgt in etwa $10 \mu\text{m}$.

Als Fehlerquellen beim Abtasten der Probe mit Hilfe der Piezos treten im wesentlichen drei Effekte auf: Intrinsische Nichtlinearität, Kriechen und Hysterese.

- **Intrinsische Nichtlinearität:** Die an den Piezokristall angelegte Spannung verhält sich nicht linear in der Längenausdehnung. Zwar kann das Spannungs-Ausdehnungsverhältnis im gesamten zeitlichen Mittel als linear betrachtet werden, sie schwankt jedoch im Verlauf unterschiedlich stark. Dies führt bei einer linearen Theorie zu einer fehlerhaften Positionsbestimmung der Spitze gegenüber der Probe.
- **Kriechen:** Bei einer sprunghaften Spannungsänderung, wenn also die Spitze beispielsweise auf eine Kante trifft, dehnt sich der Piezo innerhalb weniger Millisekunden auf ungefähr 85% der Endausdehnung aus. Für die verbleibenden 15% benötigt der Kristall äußerst lange, was bis zu einer halben Stunde oder länger dauern kann. Führt man während dieser Relaxation Messungen durch, so erscheint eine in Wirklichkeit gerade Kante als rund Kuppe.
- **Hysterese:** Legt man an einen unpolarisierten Piezokristall ein elektrisches Feld an, um ihn auszudehnen und polt anschließend das Feld um, so erreicht der Piezo nicht seine ursprüngliche Ausgangslage, sondern behält eine Restauslenkung bzw. Restpolarisation. Dies bedeutet, dass bei der nächsten Längenausdehnung bereits ein polarisierter Kristall vorliegt und somit ein Fehler in der Positionsbestimmung entsteht. Man muss deshalb vor der Messung die Hysteresekurve anhand einer Probe mit bekannten Ausmaßen, zum Beispiel einem holographischen Gitter mit definiertem Linienabstand, bestimmen und zur Berechnung der tatsächlichen Position heranziehen.

1.2.4 Elektronische Steuerung

Die elektronische Steuerung besteht aus folgenden modularen Komponenten.

- **Detektor:** Der Detektor verstärkt die Ausgangsspannungen der Viersegment-Photodiode.

- **Proportional-Integral-Regler:** Der PID-Regler wird verwendet, um mit konstanter Kraft zu messen. Am Eingang wird das Signal der Photodiode als Ist-Wert angeschlossen. Der Ausgang des Reglers wird mit dem Eingang des Piezo-HV-Verstärkers verbunden.
- **Piezo-HV-Verstärker:** Die x- und y-Eingänge werden von einem Funktionsgenerator mit Dreiecksspannungen versorgt, die die Rasterbewegung des Piezos erzeugt.

Die Ausgangssignale der Steuerungselektronik werden über eine A/D-Wandlerkarte vom Messrechner erfasst und grafisch dargestellt.

1.3 Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche

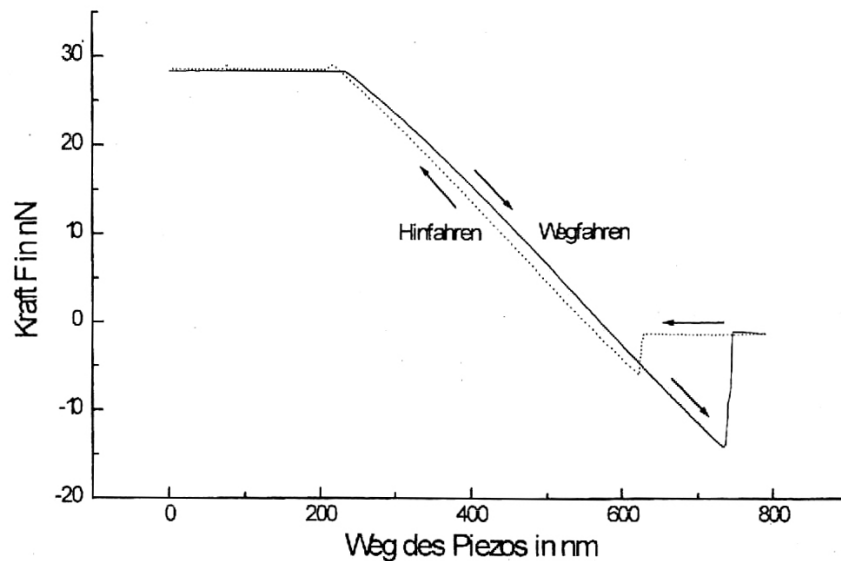


Abbildung 3: Kraft-Distanzkurve: Abhängigkeit der wirkenden Kraft vom Abstand [4].

Nähert man Spitze und Probe einander an, so müssen Wechselwirkungskräfte berücksichtigt werden. Dies sind im Wesentlichen Coulomb- und van-der-Waals-Wechselwirkungen, die für den Abstand r und die Ladungen q_1 und q_2 auf der Probe bzw. auf der Spitze, mit der Konstanten c_1 durch folgendes Potential beschrieben werden können

$$\phi(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{c_1}{r^6} \quad (6)$$

wobei der erste Term für die Coulomb- und der zweite Term für die van-der-Waals-Wechselwirkung steht. Wenn sowohl die Spitze als auch die Probe geerdet und somit elektrisch neutral sind, fällt der Coulomb-Term heraus und die Spitze erfährt eine anziehende Kraft, die von der Wechselwirkung der induzierten Dipolmomente herrührt.

Bei weiterer Annäherung beginnen die Elektronenorbitale der Atome der Spitze sich mit denen der Probe zu überlappen, wodurch die Spitze auf Grund des *Pauli-Prinzips* eine stark abstoßende Kraft erfährt. Berücksichtigt man diese Kraft und die van-der-Waals-Wechselwirkung, so erhält man mit der Konstanten c_2 als Gesamtpotential das sogenannte *Lenard-Jones-Potential*

$$\phi(r) = -c_2 \cdot \left(\frac{1}{r^6} - \frac{1}{r^{12}} \right) \quad (7)$$

Bei Messungen an Luft ist die Probenoberfläche üblicherweise mit einem Wasserfilm bedeckt. Durch die daraus resultierenden Kapillarkräfte wird die gesamte anziehende Kraft größer. Die Kapillarkräfte bewirken beim Annähern der Spitze ein plötzliches Anschnappen an die Probe. Während der Cantilever von der Substratoberfläche weggezogen wird, tritt ein negatives Kraftsignal auf, das anzeigt, dass die Sondenspitze durch Adhäsion an der Substratoberfläche haften bleibt. Durch Messungen im Vakuum oder unter Wasser können solche Adhäsionskräfte vermieden werden. Der Kraftverlauf in Abhängigkeit vom Abstand ist in der *Kraft-Distanz-Kurve* in Abbildung 3 dargestellt.

1.4 Betriebsarten des Rasterkraftmikroskops

1.4.1 Kontaktmodus

Bei dieser Einstellung berührt die Spitze des Cantilevers die Probe. Dabei kann man folgende Variationen verwenden:

- **Constant-Force-Mode:** Die Höhe des Balkens über der Probe wird dabei so gesteuert, dass die Kraft auf den Cantilever konstant ist. Bei einer Höhenänderung der Probenoberfläche wird der Cantilever ausgelenkt und die Höhe über den Regelkreislauf entsprechend nachgeregelt. Das gemessene Signal (proportional zur Kraft) wird als Ist-Wert dem Regler zugeführt und kann so die Kraft durch Höhenänderung des Cantilevers an den Sollwert angepasst werden. Es wird also die Topographie der Probe bestimmt. Die Lateralkraft ist proportional zum Reibungskoeffizienten und zur Normalkraft. Dadurch können in diesem Modus auch Reibungskräfte bestimmt werden.
- **Constant-Height-Mode:** Bei diesem Modus wird der Balken in konstanter Höhe über die Probe geführt und die Auslenkung des Cantilevers gemessen. Dieser Modus ist für besonders flache Proben geeignet, während es bei unebenen Proben zu großen Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probenoberfläche kommt. Dies kann zu Schädigungen der feinen Sondenspitzen führen.

1.4.2 Non-Contact-Mode

Bei diesem Modus berührt die Spitze die Probe nicht. Die anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen reichen für diese Betriebsart aus. Man regt den Cantilever zu Resonanzschwingungen an und detektiert die vom Abstand Probe-Spitze abhängige Verschiebung der Resonanzfrequenz.

1.4.3 Pulsed-Force-Mode

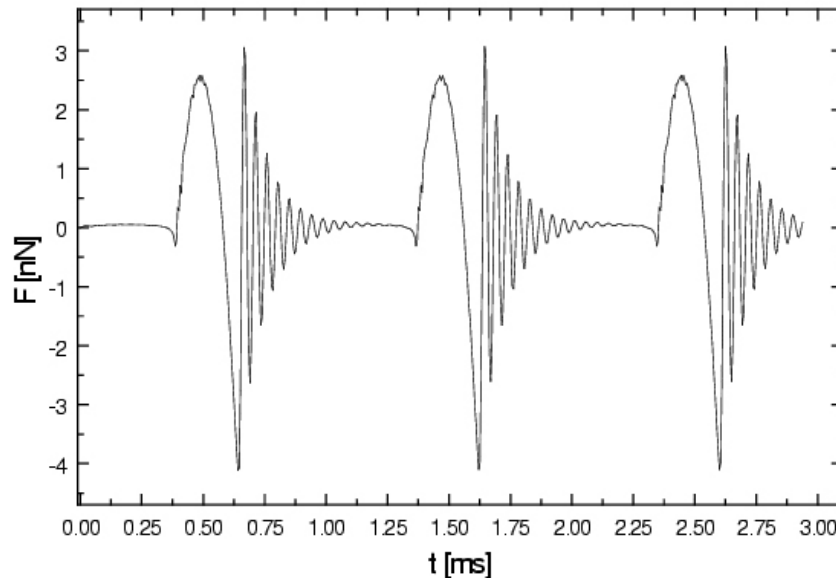


Abbildung 4: Experimentelle Kraft-Zeit-Kurve im Pulsed-Force-Mode [7].

In dieser Betriebsart wird der z-Piezo über einen zusätzlichen Offset-Eingang des Piezohochspannungsverstärkers mit einer sinusförmigen Spannung moduliert, so dass die Spitze nur beim Erreichen der Maximalauslenkung die Probe berührt. Diese Schwingungen sind weit von der Eigenfrequenz des Cantilevers entfernt (in einem Bereich von ca. 2 kHz). Die Probe wird also nicht mehr kontinuierlich, sondern nur punktuell berührt. Den größten Teil der Periode sind Spitze und Probe nicht in Kontakt. Die modulierende Sinusspannung triggert eine Schaltung, die den Wert des Kraftsignals zu einem bestimmten Zeitpunkt der Periode misst. Über einen Phasenschieber wird der Zeitpunkt auf den Moment der maximalen Auslenkung des Piezos eingestellt. Man erhält also die Maximalkraft, mit der der Balken auf die Probe drückt. Diese Maximalkraft wird nun zur Regelung verwendet.

Abbildung 4 stellt eine Kraft-Zeit-Kurve für den Pulsed-Force-Mode dar. Kurz bevor der Piezo seinen Umkehrpunkt erreicht, schnappt die Spitze an die Probe, die Kraft wächst bis zum Maximalwert an und der Piezo bewegt sich wieder nach oben. Nach dem Wegschnappen des Balkens ist noch ein leichtes Ausschwingen des Balkens mit seiner Resonanzfrequenz zu beobachten.

Der Pulsed-Force-Mode eignet sich besonders gut für weiche Proben, wie Polymere. Hier wird, im Gegensatz zum herkömmlichen Contact-Mode, vermieden, dass die Probe durch hohe laterale Kräfte verformt oder zerstört wird. Auch wird das Problem reduziert, dass Probenmaterial an der Spitze hängen bleibt und über die Probe geschoben wird.

1.5 Polymere

Polymere bestehen aus langen Kettenmolekülen, deren Gerüst hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. Die Kettenmoleküle sind aus einzelnen Bausteinen, den sogenannten *Monomeren* aufgebaut. Die Seitengruppen bzw. -ketten (aus C, H, O, F und N-Atomen) bestimmen die chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Atome in der Kette sind über homopolare Bindungen verbunden. Zwischen verschiedenen Ketten oder auch verschiedenen Teilen einer Kette wirken Van-der-Waals-Kräfte oder es liegen Wasserstoff-Brücken vor.

Unter Vulkanisierung versteht man den Vorgang der Vernetzung der linearen Ketten. Dies erreicht man zum Beispiel durch Zugabe eines sogenannten Vernetzers, der dafür sorgt, dass die linearen Ketten untereinander ein dreidimensionales Netzwerk bilden. Der Vernetzungsgrad eines Polymers ist maßgebend für die Elastizität des Materials.

2 Versuchsbeschreibung und Auswertung

2.1 Bestimmung der Sensitivität

Die Bestimmung der Sensitivität σ erfolgt über eine Silizium-Probe. Zunächst werden Cantilever und Probe ins Mikroskop eingesetzt. Mit Hilfe eines herkömmlichen Lichtmikroskops, das Probenoberfläche und Cantilever vergrößert darstellt, wird die Spitze grob per Hand angenähert. Anschließend wird die Spitze mit Hilfe der Computersoftware in Kontakt mit der Probe gebracht und gleichzeitig eine Kraft-Distanz-Kurve aufgenommen. Wie in Abschnitt 1.2.1 erwähnt, gilt

$$F_{\text{lever}} = \frac{k}{\sigma} \cdot I = \frac{k}{\sigma \phi} \cdot U$$

das heißt die Steigung der Kraft-Distanz-Kurve enthält die Sensitivität. Der vom Computer berechnete Wert war $\sigma = 0,066 \frac{\text{\AA}}{\text{m}}$. Da während der Kalibrierung des Piezos beim letzten Testgitter die Spitze abgebrochen war, musste die Sensitivität ein weiteres Mal bestimmt werden². Hier erhielten wir einen Wert von $\sigma = 0,027 \frac{\text{\AA}}{\text{m}}$. Auch am zweiten Versuchstag wurde eine andere Spitze benutzt, so dass man die Sensitivität nochmals bestimmen musste. Es ergab sich $\sigma = 0,159 \frac{\text{\AA}}{\text{m}}$.

2.2 Variation von verschiedenen Regelparametern

Die erste Messung wird die Wirkung von Integral- und Proportionalregler, sowie der Scan-Rate untersucht. Als Probe dient dazu eine CD-Oberfläche, an der der Ist-Wert des Sensor-Signals je nach Einstellung schlechter oder besser abgebildet wird.

2.2.1 Variation der Scan-Rate

Abbildung 5 zeigt drei Bildabschnitte, die mit verschiedener Scan-Rate v_{scan} aufgenommen wurden. Proportional- und Integralregler bleiben während der Aufnahme unverändert.

Abschnitt in Abbildung 5	v_{scan} in $\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$	Proportionalregler	Integralregler
1	40	3	0,5
2	80	3	0,5
3	20	3	0,5

Im folgenden werden alle Messungen mit einer Scan-Rate von $v_{\text{scan}} = 40 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ durchgeführt.

²Da die Sensitivität für jede Spitze einen spezifischen Wert hat, muss bei jedem Spitzenwechsel die Sensitivität erneut bestimmt werden.

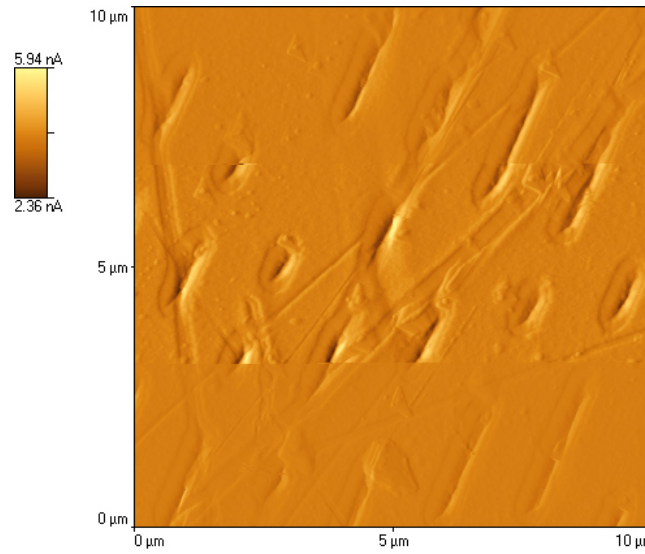


Abbildung 5: Variation der Scan-Rate v_{scan} . Im ersten Abschnitt ist $v_{\text{scan}} = 40 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, im zweiten $v_{\text{scan}} = 80 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ und im dritten $v_{\text{scan}} = 20 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$.

2.2.2 Variation des Proportionalreglers

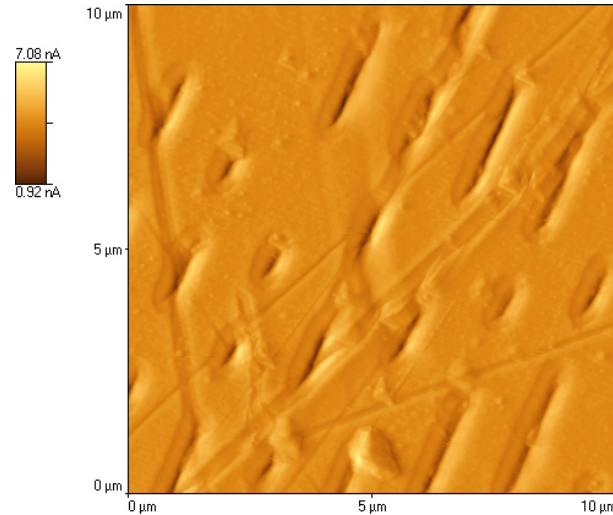


Abbildung 6: Variation des Proportionalreglers

In Abbildung 6 wird die CD mit vier verschiedenen Einstellungen des Proportionalreglers gescannt. Die Scangeschwindigkeit sowie der Integralregler werden konstant gehalten. Wie man in Abbildung 6 sieht, nimmt der Proportionalregler keinen großen Einfluss auf die Darstellung des Sensor-Signals. Für die folgenden Messungen wird der Wert 2 für den Proportionalregler gewählt.

Abschnitt in Abbildung 6	v_{scan} in $\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$	Proportionalregler	Integralregler
1	40	0,5	0,5
2	40	1,5	0,5
3	40	3,0	0,5
4	40	6,0	0,5

2.2.3 Variation des Integralreglers

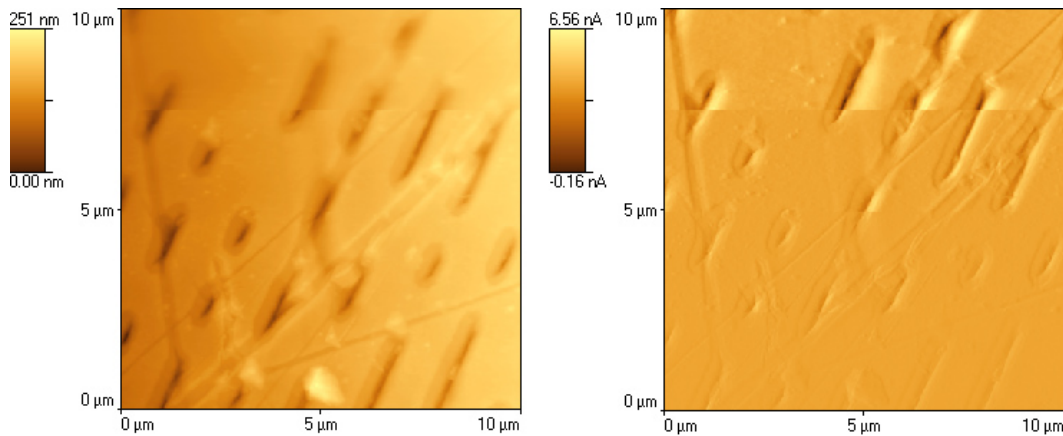


Abbildung 7: Variation des Integralreglers. Links: Topografie der Oberfläche; rechts: Auftragung des Sensor-Signals (Ist-Wert)

Für den Integralregler werden ebenfalls, wie in Abbildung 7 dargestellt, vier Einstellungen getestet. Auf der linken Seite der Abbildung sieht man die Topografie der Oberfläche und auf der rechten Seite die Auftragung des Sensor-Signals (Ist-Wert).

Abschnitt	v_{scan} in $\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$	Proportionalregler	Integralregler
1	40	2	0,05
2	40	2	0,2
3	40	2	0,5
4	40	2	1,0

Die folgenden Aufnahmen werden alle mit einem Wert von 0,5 für den Integralregler gemacht.

2.3 Kalibrierung des z-Piezos mit Hilfe von Testgittern

Wie schon erwähnt, muss der z -Piezo mit Hilfe einer Probe bekannten Ausmaßes kalibriert werden. Es lagen drei holographische Gitter mit Linien der Höhe 25,5 nm, 105 nm und 516 nm vor. Die mit dem AFM bestimmten Höhen h_{mess} werden gegen die vom Hersteller angegebenen Höhen h_{real} aufgetragen. Dazu wird h_{mess} jeweils dreimal gemessen und dann der Mittelwert bestimmt. Wie in **Datenblatt A** dargestellt, erhält man hierfür eine Gerade. Lineare Regression

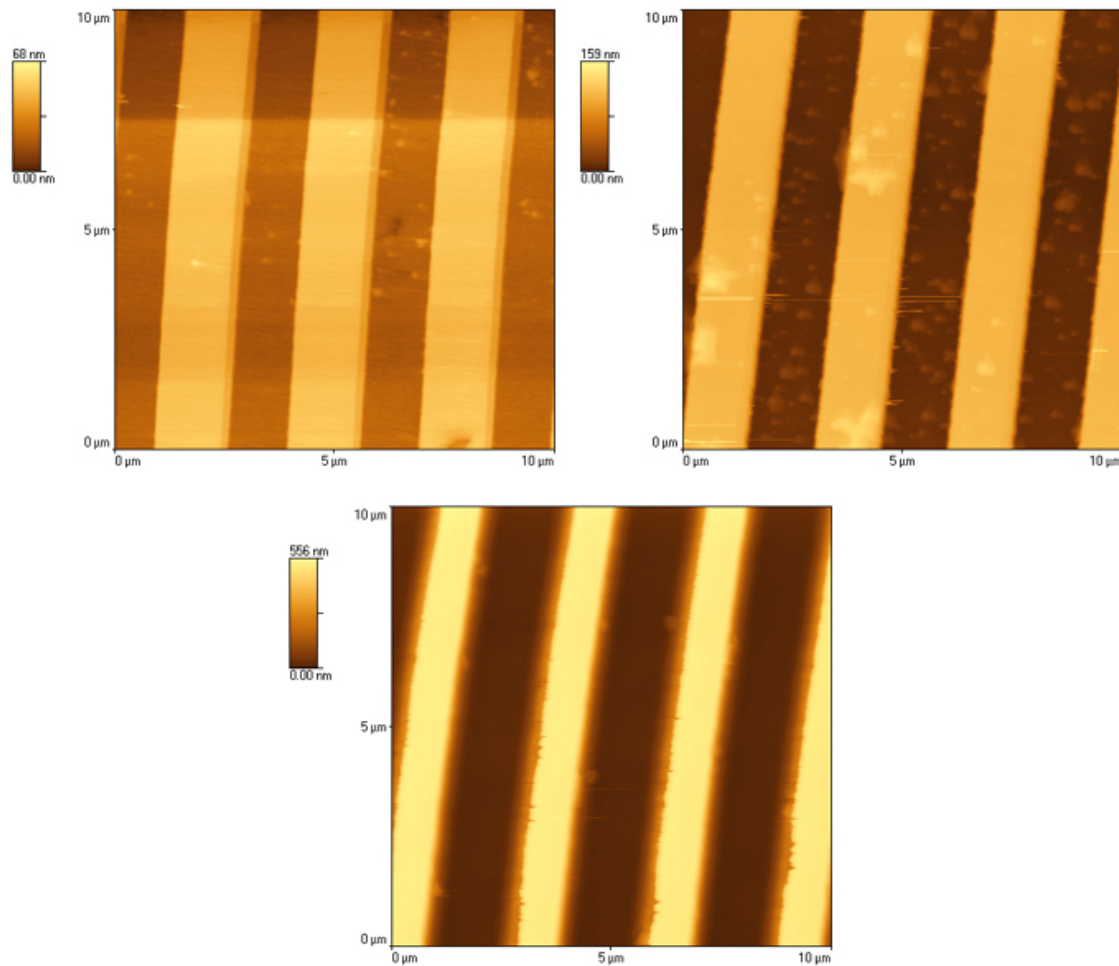


Abbildung 8: Testgitter mit 25,5 nm Höhe (links oben), 105 nm Höhe (rechts oben) und 516 nm Höhe (unten).

ergibt eine Steigung bzw. einen Umrechnungsfaktor von realer in gemessene Höhe von 0,9883. Die Regression müsste eigentlich eine Ursprungsgerade ergeben. Der Offset von 2,6682 nm ist allerdings sehr klein und deshalb vernachlässigbar. Für die Ausmessung des letzten Gitters mit 516 nm Höhe musste eine neue Spitze benutzt und die Sensitivität noch einmal bestimmt werden, wobei sich $\sigma = 0,027 \frac{\text{\AA}}{\text{m}}$ ergab. Die Abbildung 8 zeigt Aufnahmen von den Testgittern.

2.4 Untersuchung des Polymers Polybutadien

2.4.1 Verschiedene Vernetzungsgrade

Untersucht wird eine Probe Polybutadien (PB) der Firma Aldrich unter Zugabe verschiedener Massenprozentanteile des Vernetzers Dicumylperoxid (DCP). Die Volumen- und Prozentangaben sind in Tabelle 1 dargestellt. Abbildung 9 zeigt die chemische Strukturformel von DCP. Die entsprechenden Mengen werden mit einer Pipette abgemessen und in kleine Bechergläser

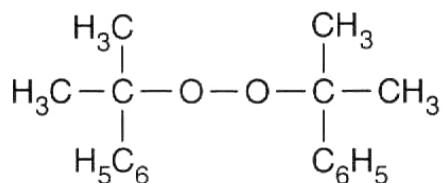


Abbildung 9: Strukturformel des Vernetzers

Probennummer	V_{PB} in ml	V_{DCP} in ml	PHR
1	3	0,15	0,05
2	3	0,30	0,10
3	3	1,50	0,50
4	3	3,00	1,00
0	3	0,00	0,00

Tabelle 1: Mischungsverhältnisse von Dicumylperoxid und Polybutadien

gegeben. Nachdem man sie einige Minuten mit einem elektrischen Rührer durchmischt, gibt man eine kleine Menge der Lösung auf einen zuvor mit Aceton gereinigten, halbierten Objektträger und verteilt sie mit einer Lackschleuder. Anschließend werden die Proben 120 min bei 150 °C im Ofen getempert.

Nun soll der E-Modul E der verschiedenen Proben mit dem AFM bestimmt werden. Dazu wird zunächst im Pulsed-Force-Mode eine Kraft-Distanz-Kurve mit folgenden Einstellungen aufgenommen: Scan Rate = 10 $\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, Proportionalregler = 1, Integralregler = 0,2. Die Kraft-Distanz-Kurve wird dann mit Hilfe des PC-Programms X-Act im Bereich des Heranfahrens durch eine quadratische Funktion $f(x) = a + c(x - b)^2$ angepasst. Aus Quelle [5] stammt folgende Formel, die unter der Annahme einer Kegelform der Spitze einen Zusammenhang zwischen Kraft F und Eindringtiefe D liefert

$$F = \frac{4E \cot \alpha}{\pi(1 - \eta)} D^2 \quad (8)$$

Hierbei ist α der halbe Öffnungswinkel des Kegels und η die Poisson-Zahl von PB.

$$\begin{aligned}
 \alpha &= 19^\circ \\
 \eta &= 0,5
 \end{aligned}$$

Der Vergleich der quadratischen Funktion mit Formel (8) liefert

$$c = \frac{4E \cot \alpha}{\pi(1 - \eta)} \quad (9)$$

$$\Rightarrow E = \frac{c \cdot \pi(1 - \eta)}{4 \cot \alpha} \quad (10)$$

Probe 4: Abbildung 10 zeigt die Kraft-Distanz-Kurve von Probe 4 (3 ml PB und 3 ml DCP).

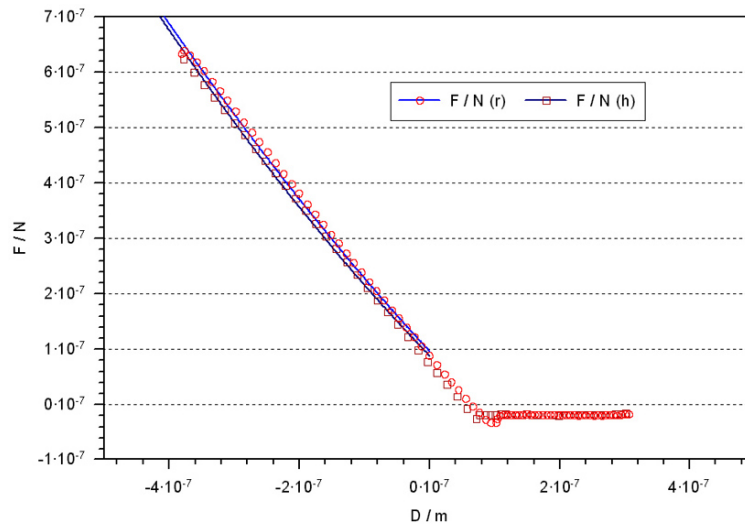


Abbildung 10: Kraft-Distanz-Kurve von Probe 4 nach 120 min Temperzeit

Die Kurvenanpassung ergibt $c = 6,4677 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ und damit $E = 0,8758 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Probe 0: Um zu überprüfen, ob der Vernetzer überhaupt einen merklichen Einfluss auf den E-Modul ausübt, wird zunächst Probe 0 untersucht (3 ml PB und 0 ml DCP). Die Kraft-Distanz-Kurve ist in Abbildung 11 dargestellt.

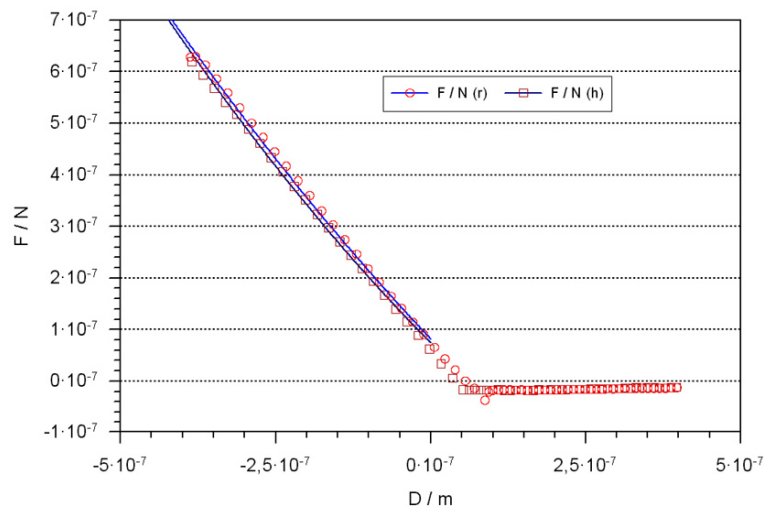


Abbildung 11: Kraft-Distanz-Kurve von Probe 0 nach 120 min Temperzeit

Es ergibt sich mit $c = 8,4641 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ ein E-Modul von $E = 1,1462 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Da sich der E-Modul der beiden Proben nicht wesentlich unterscheidet, wird das PB vermutlich durch den im Ofen vorhandenen Sauerstoff vernetzt, was den Einfluss des zugegebenen Vernetzers DCP

in der Wirkung überdeckt. Aus diesem Grund ist es nicht sinnvoll, die anderen Proben weiter zu untersuchen.

2.4.2 Verschiedene Temperzeiten

Von der Lösung mit 3ml PB und 3ml DCP (Probe 4) wird nicht nur ein Objektträger betropft, sondern fünf. Anhand dieser fünf Proben soll der Einfluss der Temperzeit auf den E-Modul untersucht werden. Dazu bleiben die Objektträger unterschiedlich lange bei ebenfalls 150 °C im Ofen (0 min, 15 min, 29 min, 30 min und 120 min) und anschließend wird wieder der E-Modul bestimmt. Die Aufnahmen wurden mit folgenden Einstellungen gemacht: Scan Rate $10 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, Proportionalregler = 1, Integralregler = 0,2. Die Abbildungen 13 bis 17 zeigen die jeweiligen Kraft-Distanz-Kurven und in der unteren Tabelle sind die Ergebnisse aufgelistet.

Temperzeit in min	c in $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$	E in Pa
0	$2,31 \cdot 10^5$	$3,13 \cdot 10^4$
15	$3,13 \cdot 10^5$	$4,24 \cdot 10^4$
29	$2,39 \cdot 10^5$	$3,24 \cdot 10^4$
60	$7,75 \cdot 10^5$	$10,5 \cdot 10^4$
120	$6,47 \cdot 10^5$	$8,76 \cdot 10^4$

Eigentlich sollte man erwarten, dass die Probe mit zunehmender Temperzeit auch härter wird. Der Wert des E-Modul bei 29 min und 120 min bestätigen diesen Zusammenhang nicht, allerdings sollte berücksichtigt werden, dass nur fünf Proben vorliegen. Mit so wenig Ergebnissen ist es schwierig eine Tendenz aufzuzeigen. Immerhin nimmt bei den drei anderen Proben der E-Modul mit der Temperzeit zu. Abbildung 12 zeigt eine Auftragung des E-Modul über der Temperzeit.

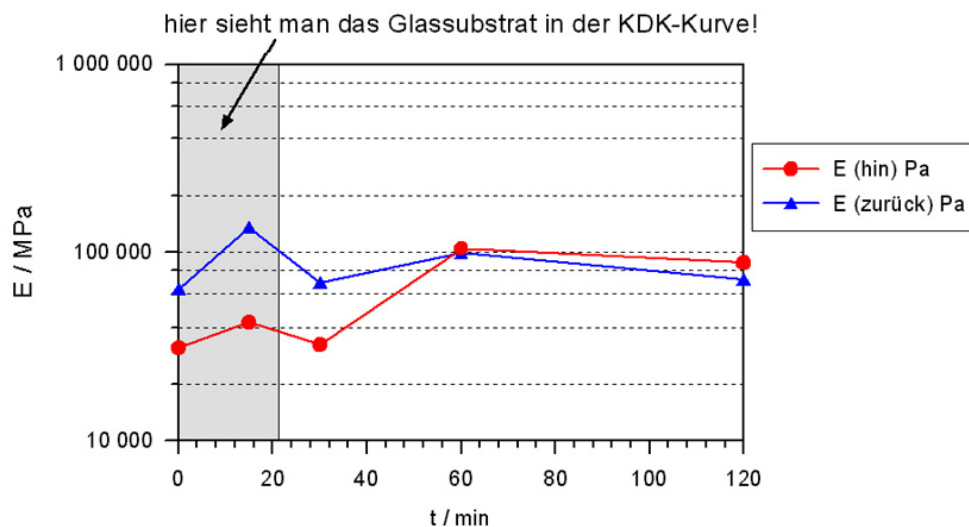


Abbildung 12: E-Modul in Abhängigkeit von der Temperzeit

2 VERSUCHSBESCHREIBUNG UND AUSWERTUNG

17

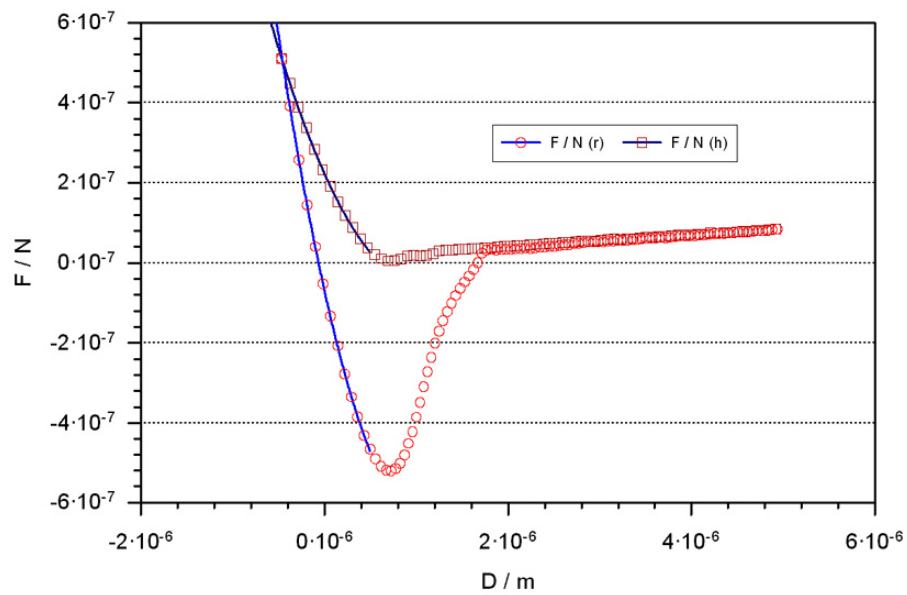


Abbildung 13: Kraft-Distanz-Kurve von Probe 4 nach 0 min Temperzeit

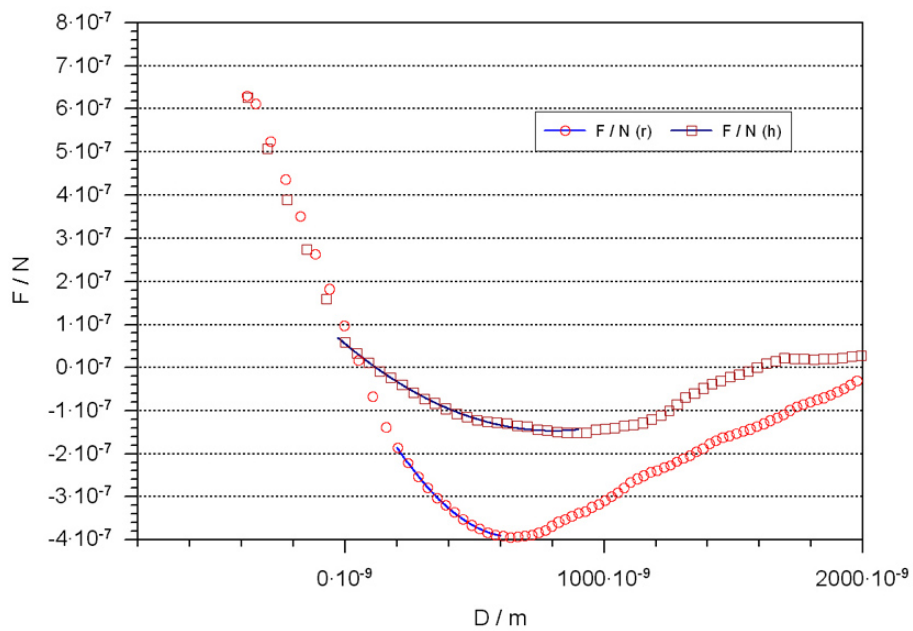


Abbildung 14: Kraft-Distanz-Kurve von Probe 4 nach 15 min Temperzeit

2 VERSUCHSBESCHREIBUNG UND AUSWERTUNG

18

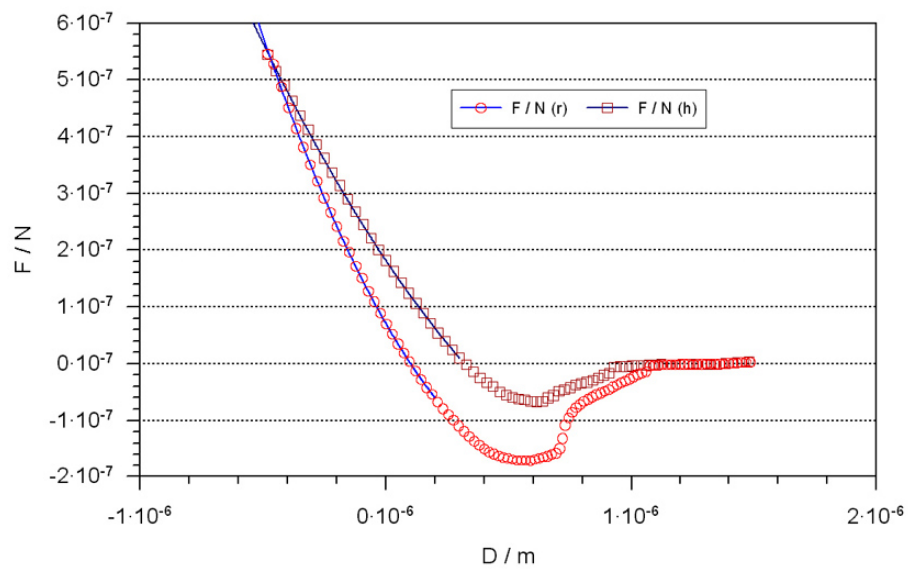


Abbildung 15: Kraft-Distanz-Kurve von Probe 4 nach 29 min Temperzeit

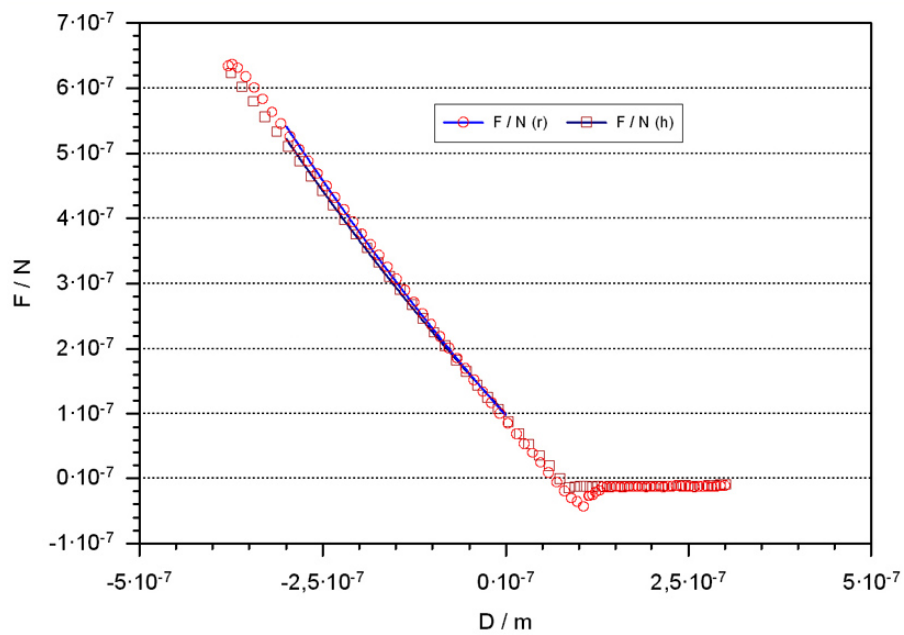


Abbildung 16: Kraft-Distanz-Kurve von Probe 4 nach 60 min Temperzeit

2 VERSUCHSBESCHREIBUNG UND AUSWERTUNG

19

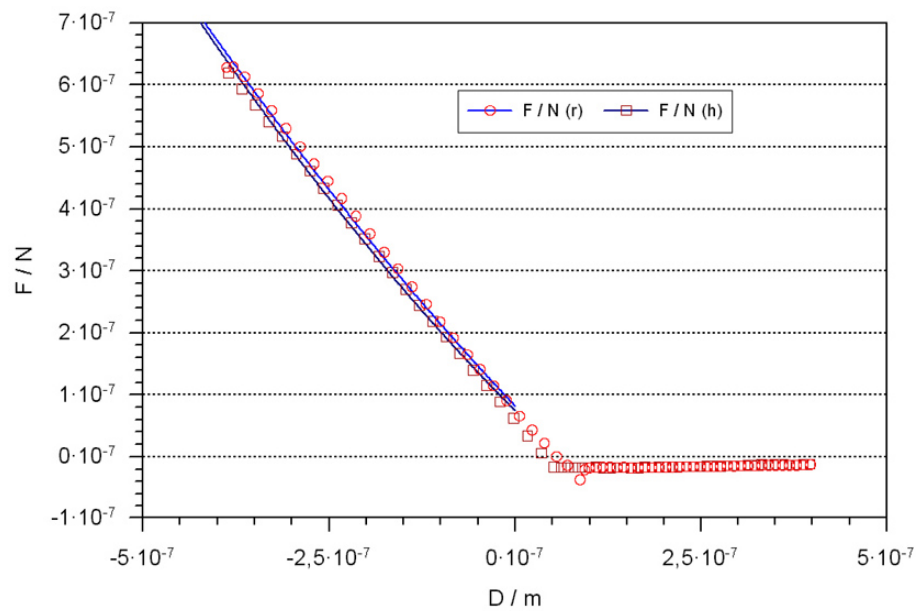


Abbildung 17: Kraft-Distanz-Kurve von Probe 4 nach 120 min Temperzeit

2.4.3 Verschiedene Scan-Geschwindigkeiten

Im letzten Versuchsteil soll noch der Einfluss der Scan-Geschwindigkeit auf die Kraft-Distanz-Kurve überprüft werden. Dazu wird zuerst eine Silizium-Probe mit den Geschwindigkeiten $10^{-1} \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, $10^0 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, $10^1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, $10^2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ und $10^3 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, gescannt. Die zugehörigen Kraft-Distanz-Kurven zeigen die Abbildungen 18 bis 22.

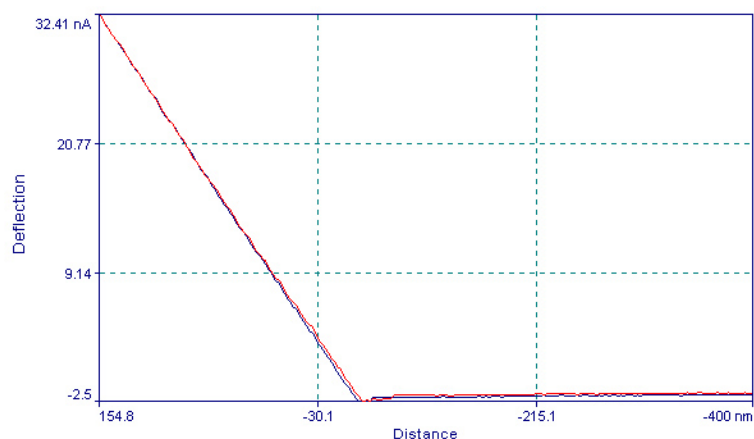


Abbildung 18: Kraft-Distanz-Kurve auf Silizium mit einer Scan-Geschwindigkeit von $10^{-1} \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$

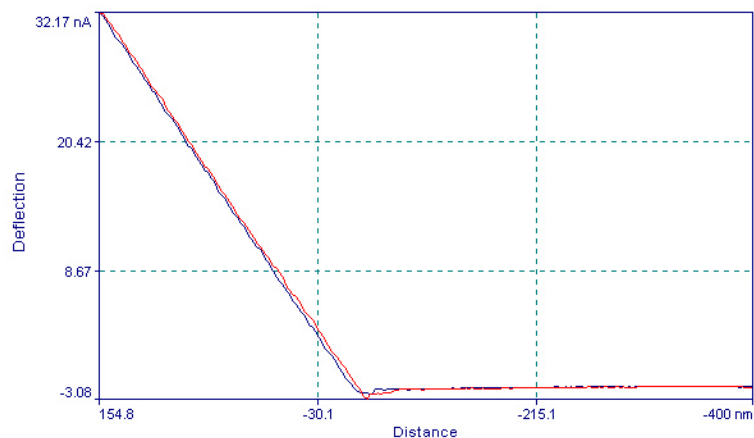


Abbildung 19: Kraft-Distanz-Kurve auf Silizium mit einer Scan-Geschwindigkeit von $10^0 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$

2 VERSUCHSBESCHREIBUNG UND AUSWERTUNG

21

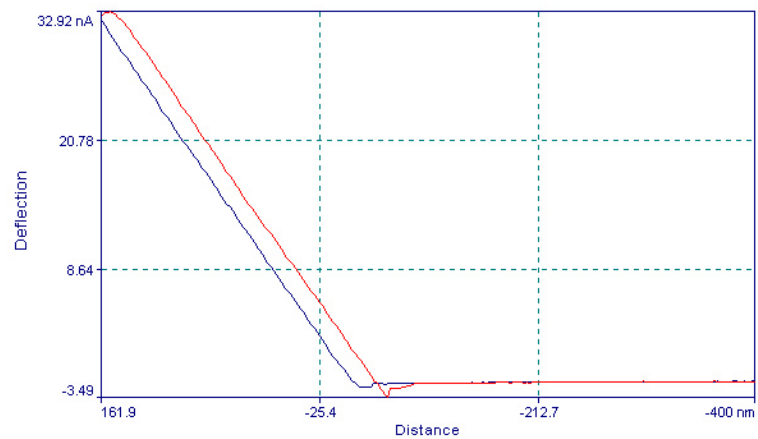


Abbildung 20: Kraft-Distanz-Kurve auf Silizium mit einer Scan-Geschwindigkeit von $10^1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$

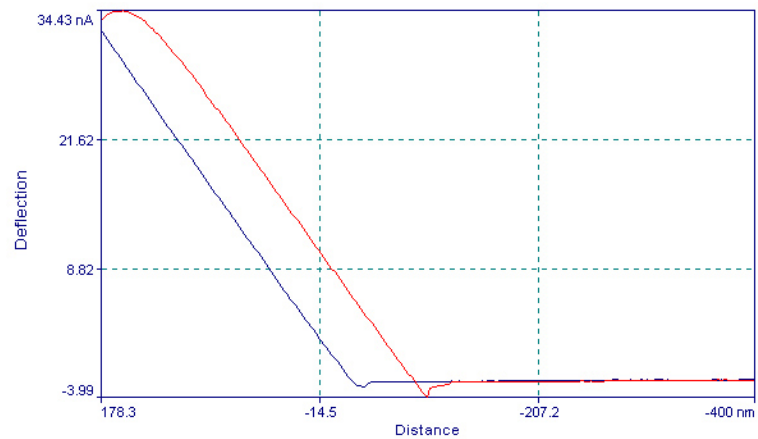


Abbildung 21: Kraft-Distanz-Kurve auf Silizium mit einer Scan-Geschwindigkeit von $10^2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$

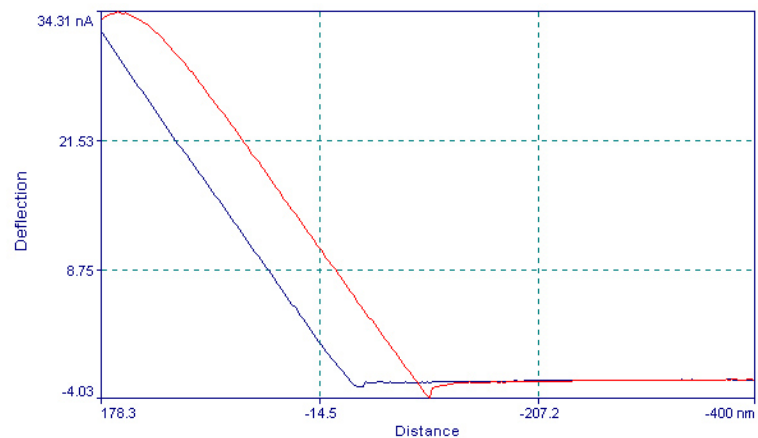


Abbildung 22: Kraft-Distanz-Kurve auf Silizium mit einer Scan-Geschwindigkeit von $10^3 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$

2 VERSUCHSBESCHREIBUNG UND AUSWERTUNG

22

Anschließend wird die nicht getemperte Probe, die ebenso viel Vernetzer wie PB enthielt (Probe 4) mit den Geschwindigkeiten $10^1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$, $10^2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ und $10^3 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ gescannt, wie die Abbildungen 23, 24 und 25 zeigen.

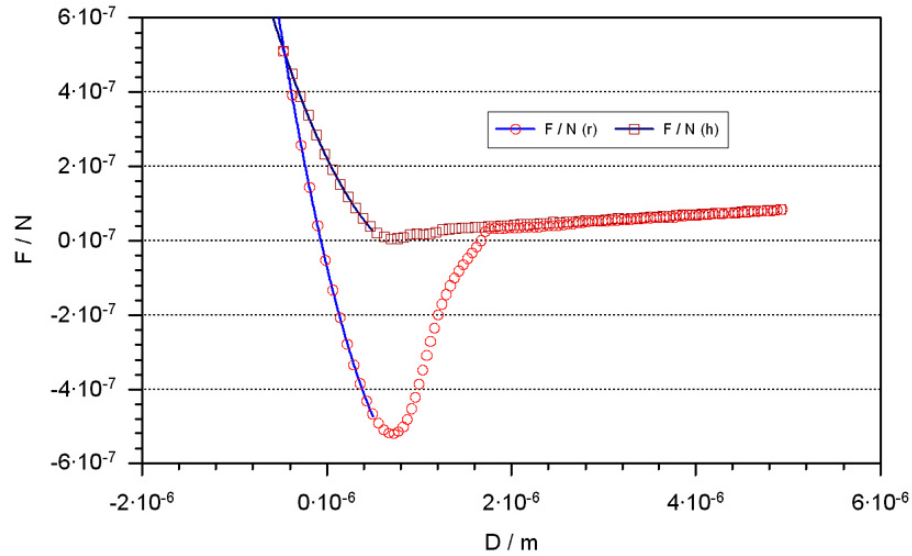


Abbildung 23: Kraft-Distanz-Kurve auf Probe 4 mit einer Scan-Geschwindigkeit von $10^1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$

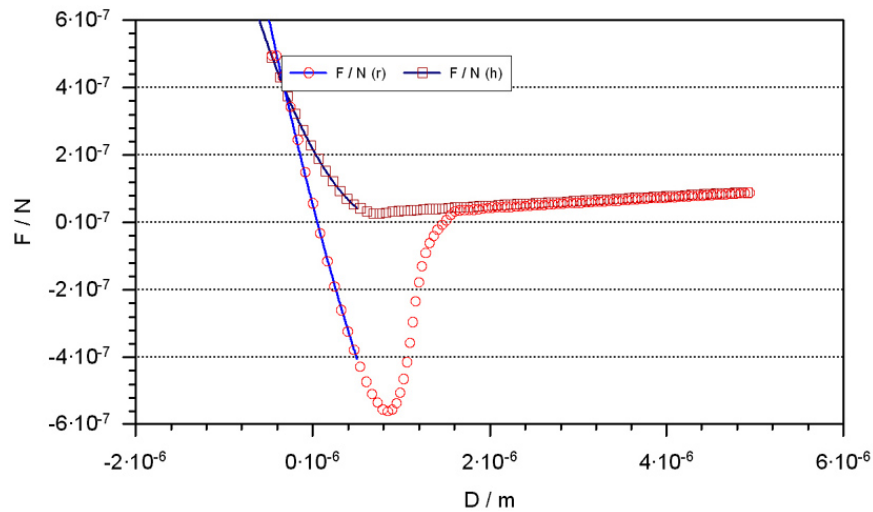


Abbildung 24: Kraft-Distanz-Kurve auf Probe 4 mit einer Scan-Geschwindigkeit von $10^2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$

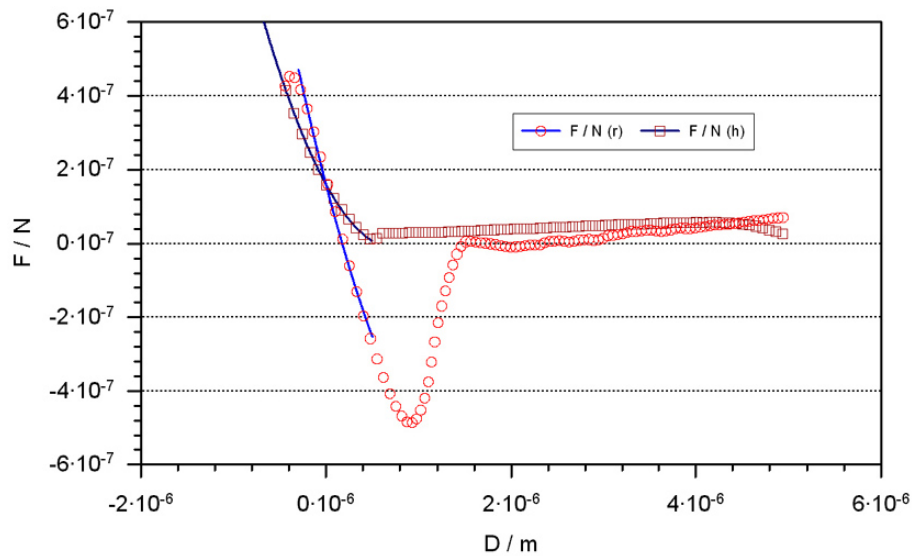


Abbildung 25: Kraft-Distanz-Kurve auf Probe 4 mit einer Scan-Geschwindigkeit von $10^3 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$

2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Nachdem die optimalen Messparameter³ des Rasterkraftmikroskops gefunden wurden, sollte der Einfluss des Vernetzers Dicumylperoxid auf den E-Modul von Polybutadien-Proben gemessen werden. Es hat sich gezeigt, dass der Einfluss des Vernetzers nur unwesentlich war. Vielmehr führte das Tempern (120 min) der Proben zur Zunahme des E-Moduls, da vermutlich der im Ofen vorhandene Sauerstoff das Polymer veränderte.

Als nächstes wurde dann der Einfluss der Temperzeit auf den E-Modul untersucht. Jedoch konnten wir hierbei keine direkte Abhängigkeit erkennen. Allerdings konnte eine Tendenz erkannt werden: Eine längere Temperzeit führt zu höheren E-Modul-Werten. Dieses Ergebnis ist auch konsistent zur vorigen Vermutung.

³Sensitivität σ , Scan-Rate v_{scan} , Proportional- und Integralregelung.

Literatur

- [1] Andreas Döring: *Rasterkraftmikroskopie*, Anleitung für das Sommersemester 2002
- [2] H. Stöcker: *Taschenbuch der Physik*, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch
- [3] Stephanus Fengler und Jochen Fuchs: Protokoll *Atomic-Force-Microscopy*, Dezember 2002
- [4] Jürgen Staud: *Untersuchung von Polymeroberflächen mit Krafmikroskopie unter kontrollierten Umgebungsbedingungen*, Diplomarbeit, Mai 1995
- [5] Ian N. Sneddon: *The Relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*, Pergamon Press 1965
- [6] Forschungszentrum Karlsruhe: *Nachrichten-Nanotechnologie*, Jahrgang 31*2-3/99
- [7] O. Marti und S. HiId: *Kräfte auf Nanostrukturen im Elektrolyten: wissenschaftlicher Schlussbericht*; <http://wwwex.physik.uni-ulm.de/afmweb/forschung/elektrochemie>; Universität Ulm