

**Bestimmung mechanischer Eigenschaften dünner Polymerfilme
mittels AFM-Kraft-Abstands-Kurven**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
Im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Dorothee Silbernagl

geb. in Freiburg im Breisgau

Mainz, den 27.07.2009

Erstgutachter: XXX

Zweitgutachter: XXX

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.07.2009

Danksagung

Bei Herrn Prof. XXX bedanke ich mich sehr herzlich für die Überlassung des Themas und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit. Ebenso gilt mein Dank Prof. XXX für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Brunero gilt mein besonderer Dank, da er während dieser Arbeit stets mit wachem Auge und offenem Ohr an meiner Seite war - als Wissenschaftler und als Freund. Ohne seine fachliche Kompetenz und sein didaktisches Vermögen wäre diese Arbeit nur schwer zu vollbringen gewesen.

Bei Heinz möchte ich mich für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen bedanken. Vor allem, da diese auf meine kryptisch formulierten Fragen folgten, die meist spontan und recht unvermittelt durch unser gemeinsames Büro schallten. Danke auch für den Tee.

Ich danke euch, Mama, Papa, Martin und Bernhard. Dafür, dass ihr immer für mich da seid und mich notfalls auf den Boden der Tatsachen bringt.

Danke Franzl und Ulla. Für euren Beistand und dass ihr mir seid 10 Jahren das Versprechen abringt, dass nächstes Semester alles besser wird.

Mein Dank gilt auch Martin. Unter anderem dafür, dass er mich seid drei Jahren mit Orchesternoten versorgt.

Verzeichnis der Abkürzungen

Symbole

\bar{A}	dimensionsloser Kontaktradius in der Maugis-Theorie
A	Konstante der van-der-Waals-Kraft
a	Kontaktradius
a_0	Kontaktradius bei null Auflagekraft
a_{DMT}	Kontaktradius der DMT-Theorie
a_{Hertz}	Kontaktradius der Hertz-Theorie
a_{JKR}	Kontaktradius der JKR-Theorie
a_t	Kontaktradius bei dem sich die Festkörper trennen
B	Konstante der abstoßenden Kraft
b	Breite des Federbalkens
c	ringförmige Region um die Kontaktfläche
c_0	Anfangskonzentration des Polymers in Lösung
c_t	Proportionalitätskonstante der Schichtdicken-Gleichung
\tilde{c}_t	Proportionalitätskonstante der angenäherten Schichtdicken-Gleichung
D	Deformation
\bar{D}	dimensionslose Deformation in der Maugis-Theorie
D^*	kritische Deformation bei schwach haftenden Filmen
D_{max}	maximale Deformation
d	Abstand zwischen Federbalken und Photodiode
E	Elastizitätsmodul der Probe
E^*	reduzierter Elastizitätsmodul der Probe
E^*_f	reduzierter Elastizitätsmodul des Polymers
E^*_s	reduzierter Elastizitätsmodul des Substrats
E_f	Elastizitätsmodul des Polymers
E_s	Elastizitätsmodul des Substrats
E_t	Elastizitätsmodul der AFM-Spitze und des Federbalkens
\bar{F}	dimensionslose Kraft in der Maugis-Theorie
F, f	Kraft
F_{2-3}	Wechselwirkungskraft, der zweiten und dritten Potenz des Abstands folgend
F_{adh}	Adhäsionskraft
F_{max}	maximale Auflagekraft
F_{rep}	Abstoßende Kraft

F_{vdW}	van-der-Waals-Kraft
F_{yield}	Auflagekraft bei der plastische Deformationen einsetzen
h	Höhe des Federbalkens
I_t	Trägheitsmoment des Federbalkens
J	Verhältnis E_f/E_s in der Tsukruk-Gleichung
k	Federkonstante der Probe
k	Anteil des Minimums der zweiten Ableitung der Hyperbel
k_B	Boltzmann Konstante
k_c	Federkonstante des Federbalkens
k_{eff}	effektive Elastizitätskonstante
L	Länge des Federbalkens
M	Masse des Federbalkens
M_N	Zahlenmittel der Molmasse
M_W	Gewichtsmittel der Molmasse
m	Verhältnis zwischen c und a in der Maugis-Theorie
p	Parameter der Hyperbel in der zweiten Hauptlage
q	Parameter der Hyperbel in der zweiten Hauptlage
R	Spitzenradius (auch Sphärenradius)
r	Asymptoten der Hyperbel
S	Steifigkeit
s	Schwellenwert des Regimewechsels der Hyperbel
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
t	Filmdicke
t_{fit}	Parameter der Schichtdicke einer Fit-Gleichung
t_{max}	maximal detektierbare Schichtdicke
U_O	Spannung des oberen Segment-Paares der Photodiode
U_U	Spannung des unteren Segment-Paares der Photodiode
$V(\delta)$	Potential eines eindimensionalen harmonischen Oszillators
W_{adh}	Adhäsionsarbeit
w	Breite der Übergangsregion der Hyperbel
x	Verhältnis D/t oder a/t
Z	Piezoversatz
z_0	typische atomare Länge
α	Fit-Parameter des hyperbolischen Fit
α_D	Fit-Parameter der Doerner-Gleichung

β	Fit-Parameter des hyperbolischen Fit
β_D	Parameter der Doerner-Gleichung, $\beta_D = t_{fit} \alpha_D$
Δ_{OPS}	Positionsdifferenz des Lichtflecks auf der Photodiode
ΔEN	Differenz der Elektronegativität
δ	Federbalkenverbiegung
$\bar{\delta}$	dimensionslose Federbalkenverbiegung in der Maugis-Theorie
δ_{max}	Maximale Federbalkenverbiegung
δ_{yield}	Federbalkenverbiegung, bei der das Fließen des Polymers einsetzt
ε	Fit-Parameter des hyperbolischen Fit
$\Phi(x)$	Gewichtungsfunktion
γ	Fit-Parameter des hyperbolischen Fit
η	Viskosität
λ_m	Maugis Parameter
λ	Proportionalitätsfaktor der Kovalev-Gleichung
ν	Querkontraktionszahl der Probe
ν_f	Querkontraktionszahl des <i>bulk</i> -Polymers
ν_s	Querkontraktionszahl des Substrats
ν_t	Querkontraktionszahl der AFM-Spitze
θ	Auslenkungswinkel der Federbalkenverbiegung
ρ	Krümmungsradius der Hyperbel
τ	Deformationstiefe der Kovalev-Gleichung
Ω	Sensitivität
ω	Winkelgeschwindigkeit beim Rotationsbeschichten
ω_0	Resonanzfrequenz des Federbalken
ζ	Abstand zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche

Akronyme

AFM	Rasterkraftmikroskop (<i>Atomic Force Microscope</i>)
DMT	Derjaguin-Müller-Toporov
HDPE	<i>high-density</i> -Polyethylen
JKR	Johnson-Kendall-Roberts
JTC	<i>jump to contact</i>
JOC	<i>jump off contact</i>
KFM	Kelvinkraftmikroskop (<i>Kelvin Force Microscope</i>)
MFM	Magnetkraftmikroskop (<i>Magnetic Force Microscope</i>)

OPS	optischer Positionssensor
PMMA	Polymethacrylat
PnBMA	Poly-(<i>n</i> -butylmetacrylat)
SFA	<i>Surface Force Apparatus</i>
SNOM	optisches Rasternahfeldmikroskop (<i>Near-Field Scanning Optical Microscope</i>)
SPM	Rastersondenmikroskopie (<i>Scanning Probe Microscopy</i>)
STM	Rastertunnelmikroskop (<i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

Inhaltsverzeichnis

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN	V
SYMBOLS	V
AKRONYME	VII
EINLEITUNG.....	1
1. RASTERKRAFTMIKROSKOPIE UND KRAFT-ABSTANDS-KURVEN	4
1.1. RASTERKRAFTMIKROSKOPIE.....	4
1.1.1. Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops.....	5
1.1.2. Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops	6
1.2. AFM KRAFT-ABSTANDS-KURVEN	8
1.2.1 Auswertung von Kraft-Abstands-Kurven	9
1.2.2. Das Kontaktregime	12
1.2.3. Theorien der Kontaktmechanik.....	13
1.3. KALIBRIERUNG	17
1.3.1. Messung der Federbalkenverbiegung mit dem Lichtzeiger-Prinzip.....	17
1.3.2. Kalibrierung der Federbalkenverbiegung.....	18
1.3.3. Kalibrierung der Federkonstante des Federbalkens.....	20
2. MECHANISCHE DOPPELSCHICHTEN.....	22
2.1. BESTEHENDE MODELLE.....	24
2.2. THEORETISCHE ANALYSE	25
2.3. EXPERIMENTELLE ANALYSE BESTEHENDER MODELLE.....	28
2.3.1. Probenpräparation und experimenteller Aufbau	28
2.3.2. Auswertung	30
3. THEORIE DES HYPERBOLISCHEN FIT.....	39
4. EXPERIMENTELLE BESTÄTIGUNG DES HYPERBOLISCHEN FIT.....	51
4.1. PROBENPRÄPARATION UND EXPERIMENTELLER AUFBAU	51
4.2. ZUORDNUNG DER SCHICHTDICKE DEN KRAFT-ABSTANDS-KURVEN	53
4.3. AUSWERTUNG UND ERGEBNIS	56
5. REKONSTRUKTION EINER VERDECKTEN TOPOGRAPHIE	68
5.1. REKONSTRUKTION EINES UNREGELMÄßIGEN POLYMERFILMS	68
5.2. REKONSTRUKTION EINES UNREGELMÄßIGEN SUBSTRATS	71
5.2.1. Probenpräparation und Experimentalaufbau	71
5.2.2. Zuordnung der Schichtdicke den Kraft-Abstands-Kurven	72
5.2.3 Auswertung und Ergebnis	74
6. EINFLUSS DER ADHÄSION.....	78
6.1. PROBENPRÄPARATION UND MESSAUFBAU.....	79
6.2. AUSWERTUNG.....	82
6.2.1. Messung der Adhäsion.....	82
6.2.2. Mechanische Eigenschaften von Doppelschichten mit unterschiedlicher Adhäsion.....	83
6.3. QUALITATIVE AUSWERTUNG EINZELNER KURVEN UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DER ADHÄSION	88
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	90
LITERATURVERZEICHNIS	93

Einleitung

Die Untersuchung mechanischer Eigenschaften ist eine der aufschlussreichsten und wohl die direkteste Methode der Materialcharakterisierung, da sie Aufschluss sowohl über die Struktur als auch über die Einsetzbarkeit eines Materials gibt. Auf makroskopischer Ebene sind Methoden wie die Thermische-Mechanische-Analyse (TMA) oder Dynamische-Mechanische-Analyse (DMA) wohl bekannt und etabliert ¹. In letzten Jahren hat jedoch die Materialcharakterisierung auf der Nanoskala zunehmend an Bedeutung gewonnen.

Das wachsende Interesse ist vor allem in der Miniaturisierung und Funktionalisierung von Werkstoffen begründet. Die Miniaturisierung von technischen Anwendungen erfordert das Erhalten der makroskopischen Eigenschaften eines Materials bei gleichzeitiger Verringerung von Gewicht und Volumen. Dies kann nur erreicht werden, indem die wirkenden Mechanismen in den Gebieten der Verbundwerkstoffe ²⁻⁸, Beschichtungen ⁹⁻¹³ oder Klebstoffe ¹⁴⁻¹⁷ auf der Nanoskala verstanden werden. Zudem wird eine gezielte Funktionalisierung von Materialien ¹⁸ angestrebt, z.B. funktionalisierte Polymere ^{19,20}, wobei ebenso Strukturen auf der Nanoskala charakterisiert werden müssen. Ein weiteres Gebiet von zunehmender Bedeutung ist der Einsatz von Materialien in der Medizin. Bei der Untersuchung von Biomaterialien ^{21,22} und biologischem Gewebe ²³⁻³⁰ sind Proben oft nur als Kolloide oder dünne Filme präparierbar. Es werden also Messmethoden benötigt, mit denen Materialien auf der Skala untersucht werden können, in der sie eingesetzt werden oder erhältlich sind.

Um die Auflösung der Untersuchungsmethoden auf die gewünschte Nanoskala zu verbessern, werden Nanoindenter und Rasterkraftmikroskop (AFM) eingesetzt.

Das grundlegende Prinzip der Untersuchung mechanischer Eigenschaften ist es, die Probe mittels einer Messsonde zu deformieren. Ist die Position der Messsonde relativ zur Probenoberfläche bekannt, so kann die Deformation als Funktion der Auflagekraft ermittelt werden. Durch die Auswertung der Deformation mit einer geeigneten Theorie der Kontaktmechanik können die mechanischen Eigenschaften einer homogenen Probe bestimmt werden, z.B. der Elastizitätsmodul. Das dabei gemessene Volumen ist der Bereich der Probe in dem sich das Kraftfeld der Sonde ausbreitet. Die Ausdehnung des Kraftfeldes hängt von der Auflagekraft und der Kontaktfläche der AFM-Spitze ab. Vergrößert man die Kontaktfläche, indem man eine größere Messsonde einsetzt, so wird der Druck verkleinert. Dadurch wird die Deformation vertikal reduziert, jedoch lateral vergrößert. Die vertikale Auflösung kann also nur auf Kosten der lateralen Auflösung verbessert werden. Eine bessere Art, das gemessene Volumen zu verkleinern, ist die Verringerung der Auflagekraft bei gleichzeitiger Benutzung einer Sonde mit einer kleinen Kontaktfläche. Mit dem AFM können Auflagekräfte von 1 nN bis 100 μ N erzeugt werden und AFM-Spitzen haben üblicherweise einen Radius in der Größenordnung von 10 nm. Das AFM ist also in der Lage vergleichsweise kleine Volumina einer Probe mit einer räumlichen Auflösung zu messen, die von keiner anderen Messmethode erreicht wird.

Es ergibt sich jedoch ein fundamentales Problem, wenn das gemessene Volumen nicht als homogen angenommen werden kann. Ein solcher Fall tritt bei dünnen Filmen mit einer

Schichtdicke von weniger als 100 nm auf, welche üblicherweise auf einem sehr viel steiferen Substrat präpariert sind und somit eine mechanische Doppelschicht bilden. Wenn die mechanischen Eigenschaften einer solchen Probe gemessen werden, überschreitet das Kraftfeld die Grenzfläche zwischen Film und Substrat, so dass das gemessene Volumen auch das Substrat beinhaltet und nicht homogen ist. Die entwickelten Theorien der Kontaktmechanik können nur dann zur Auswertung von Deformations-Kraft-Kurven benutzt werden, wenn das gemessene Volumen homogen ist und können somit nicht für die Auswertung von Messungen auf mechanischen Doppelschichten herangezogen werden.

Um dieses Problem zu lösen, muss entweder das gemessene Volumen weiter verringert werden oder es muss eine Theorie entwickelt werden, die es erlaubt, einer Messung auf einer Doppelschicht die mechanischen Eigenschaften des Films und des Substrats zu entnehmen. Eine weitere Verringerung des gemessenen Volumens kann erreicht werden, indem die Auflagekraft und damit die Deformation reduziert wird. Aufgrund der Abstandsauflösung des AFM würden aber diese Messungen kaum brauchbare Ergebnisse erbringen. Da der Einfluss des Substrats also nicht unterbunden werden kann, muss er quantifiziert werden. Auf diese Weise können die mechanischen Eigenschaften des Films zumindest indirekt bestimmt werden. Dafür wird die Probe als Materialsystem angenommen, dessen mechanische Eigenschaften eine Zusammensetzung der mechanischen Eigenschaften seiner Bestandteile sind. Es kann des Weiteren angenommen werden, dass das Maß des Einflusses der Bestandteile der Doppelschicht von der Schichtdicke und der Auflagekraft abhängt.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer semiempirischen Theorie, mit welcher AFM-Kraft-Abstands-Kurven auf inhomogenen Proben, d.h. mechanischen Doppelschichten, beschrieben werden können.

In **Kapitel 1** ist der Aufbau und die Funktionsweise eines AFM beschrieben. Ebenso werden AFM-Kraft-Abstands-Kurven im Detail erläutert und es wird auf die bestehenden Theorien der Kontaktmechanik eingegangen. Mechanische Doppelschichten und deren Deformation sind Thema des **Kapitels 2**. Dort werden auch bestehende Modelle zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften einer Doppelschicht beschrieben und anhand theoretischer Ansätze und experimenteller Ergebnisse überprüft. In **Kapitel 3** wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell, der hyperbolische Fit, theoretisch hergeleitet und erläutert. Die Überprüfung der Validität des hyperbolischen Fit anhand experimenteller Ergebnisse ist Gegenstand von **Kapitel 4**. In **Kapitel 5** werden einzelne Kraft-Abstands-Kurven benutzt, um die Topographie unregelmäßiger Doppelschichten zu rekonstruieren. Der Einfluss der Adhäsion an der Grenzfläche auf die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht wird in **Kapitel 6** untersucht.

Ein Großteil der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurde in begutachteten Fachzeitschriften veröffentlicht.

Der Artikel "Nanomechanical properties of polymer thin films measured by force-distance curves", erschienen in *Thin Solid Films* (2008, 516 (8), 1952-1960), präsentiert Ergebnisse aus Kapitel 2.

In dem Artikel "Nanomechanical properties of mechanical double-layers: A novel semiempirical analysis", erschienen in *Langmuir* (**2007**, 23 (21), 10779-10787), sind Teile der in Kapitel 3, 4 und 5 behandelten Experimente veröffentlicht worden.

Der Artikel "Reconstruction of a Hidden Topography by Single AFM Force-Distance Curves" ist von *Surface Science* akzeptiert worden und beinhaltet Ergebnisse aus Kapitel 5.

Gegenstand der Veröffentlichung "Influence of Film-Substrate Adhesion on the Mechanical Properties of Thin Polymer Films", erschienen in *Langmuir* (**2009**, 25, (9) 5091-5097), sind die in Kapitel 6 beschriebenen Ergebnisse.

1. Rasterkraftmikroskopie und Kraft-Abstands-Kurven

1.1. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope* AFM) ist ein vergleichsweise junges Messinstrument. Erst 1981 wurde sein Vorläufer, das Rastertunnelmikroskop (*Scanning Tunneling Microscope* STM), von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer erfunden^{31,32}. Mit dem STM konnten erstmals durch die orts aufgelöste, abstandsabhängige Messung des Tunnelstroms zwischen der Messsonde und der Probenoberfläche die Oberflächen von Metallen, Halbleitern und Supraleitern in atomarer Auflösung abgebildet werden. Eingeschränkt ist diese Methode dadurch, dass Sonde sowie Probe elektrisch leitfähig sein müssen.

Weitere Entwicklungen griffen im Laufe der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts das Grundprinzip des STM auf. Diese Mikroskope, die unter dem Sammelbegriff der Rastersondenmikroskopie (*Scanning Probe Microscopy* SPM) zusammengefasst werden, rastern die Oberfläche der Probe im Nahfeld einer jeweilig anderen physikalischen Größe mit einer Sonde ab, deren Dimensionen die erreichbare Auflösung bestimmt.

Auf das STM folgte 1984 das optische Rasternahfeldmikroskop (*Near-Field Scanning Optical Microscope* SNOM), welches Oberflächen durch die Messung von Licht unterhalb der Abbeschen Auflösungsgrenze abbilden kann^{33,34}. Im Jahr 1986 erfanden Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber das AFM, welches die Kraft zwischen Sonde und Oberfläche misst³⁵. Später kamen als "Nachkommen" des AFM das Magnetkraftmikroskop (*Magnetic Force Microscope* MFM)³⁶ und das Kelvinkraftmikroskop (*Kelvin Force Microscope* KFM) hinzu³⁷.

Das AFM hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten zu dem wichtigsten und nützlichsten Vertreter der SPM-Familie herausgestellt. Auch wenn die Auflösung des AFM schlechter ist als die des STM, hat das AFM keinerlei Einschränkungen, was das zu untersuchende Material betrifft, und ist somit für die nanoskalige Untersuchung organischer und biologischer Proben zu einem unentbehrlichen Instrument geworden³⁸⁻⁴². Verglichen mit dem SNOM, hat das AFM eine bessere Auflösung und bietet eine größere Vielfalt von Anwendungen an. Denn neben der Möglichkeit, die Topographie einer Probe abzubilden, ist das AFM ebenso wie das STM in der Lage Oberflächen durch Lithographietechniken zu modifizieren und zu funktionalisieren. Die wohl wichtigste Eigenschaft des AFM ist, unterschiedliche Oberflächenkräfte in der Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-4} N mit einer lateralen Auflösung im Ångströmbereich messen zu können^{43,44}.

Andere Methoden⁴⁵ können angewandt werden um Oberflächenkräfte zu messen, wie z. B. der *Surface Force Apparatus* (SFA)⁴⁶. Der Vorteil des SFA ist die Möglichkeit, eine sehr präzise Messung der Oberflächenkräfte zu erhalten. Diese Präzision rührt daher, dass die Kontaktfläche weitaus größer ist als beim AFM und die Geometrie der Probe exakt bekannt ist. Die Nachteile des SFA sind zum einen Einschränkungen in der Auswahl der Probenmaterialien, da das Material transparent und auf molekularer Ebene glatt sein muss, und zum andern die Einschränkung der Probencharakterisierung, da die Topographie der Probe nicht abgebildet werden kann und Indentationen nicht durchgeführt werden können.

1.1.1. Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops

Das AFM⁴⁷ ist ein Instrument, das eine lokale Sonde benutzt, um die Wechselwirkungen zwischen der Sonde, einer scharfen Spitze, und der Probenoberfläche zu messen. Der Aufbau eines AFM ist in Abb. 1.1 schematisch dargestellt. Das Kernstück eines AFM ist ein Federbalken, an dessen einem Ende rechtwinklig eine scharfe, einige Mikrometer lange Spitze angebracht ist. Das Ende dieser Spitze, die eigentliche Sonde, die mit der Probenoberfläche wechselwirkt, hat einen Durchmesser von 10-50 nm. Am anderen Ende ist der Federbalken an einem stabilen Träger fixiert, der parallel zur Probenoberfläche montiert wird.

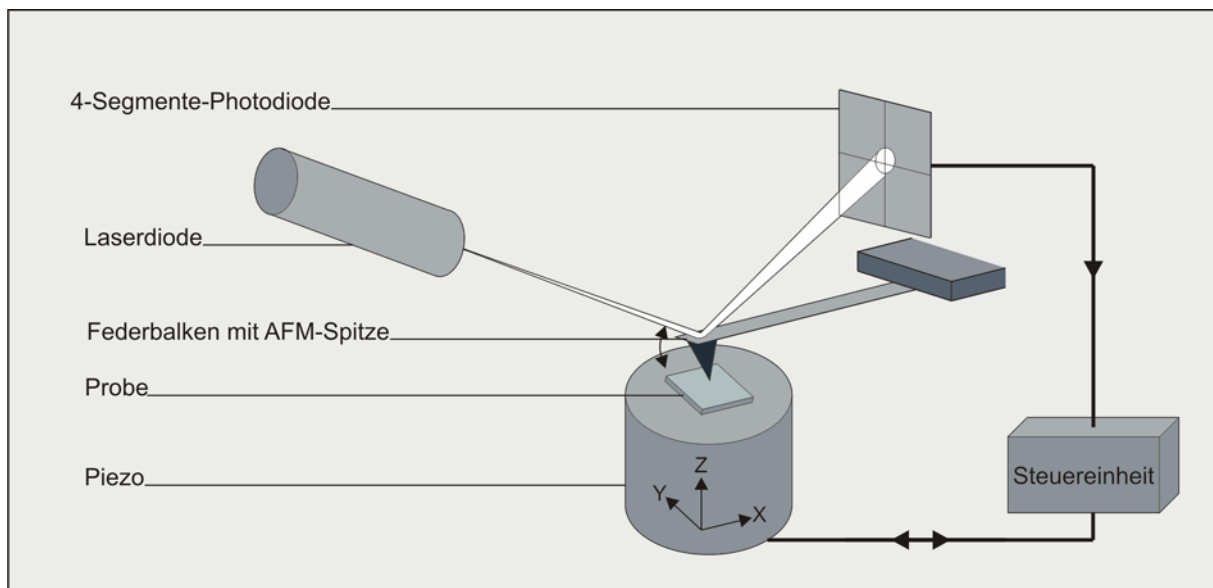


Abb. 1.1. Aufbau eines AFM. Gezeigt ist der Federbalken, an dem die Messsonde, die AFM-Spitze, angebracht ist. Wechselwirkt diese mit der Probe, verbiegt sich der Federbalken. Um die Verbiegung zu messen, wird ein Laserstrahl auf die Rückseite des Federbalkens gerichtet, welcher auf eine 4-Segmente-Photodiode reflektiert wird. Die Bewegung des Lichtflecks auf der Photodiode ist proportional zur Verbiegung des Federbalkens. Die Probe ist auf einem piezoelektrischen Verstellelement montiert, der mit einer Auflösung im Ångströmbereich die Probe in X-, Y- und Z-Richtung bewegen kann. Eine Steuereinheit sammelt und verarbeitet die Messdaten und regelt die Piezos.

Wechselwirkt die AFM-Spitze mit der Probenoberfläche, so biegt sich der Federbalken, bei abstoßenden Kräften von der Probenoberfläche weg, bei anziehenden darauf zu. Um diese Bewegung zu detektieren, wird ein Laserstrahl auf der Oberseite des Federbalkens fokussiert und auf eine 4-Segmente-Photodiode reflektiert. Biegt sich der Federbalken, so bewegt sich der reflektierte Lichtfleck auf der Photodiode proportional. Um den Abstand der AFM-Spitze zur Probenoberfläche zu steuern, wird der Federbalken mit Hilfe eines piezoelektrischen Verstellelements entlang der Z-Achse bewegt. Durch eine Rückkopplungsschleife wird der Abstand zwischen Probe und AFM-Spitze konstant gehalten, indem eine gemessene Größe angepasst wird. Üblicherweise wird dafür die Federbalkenverbiegung oder die Amplitude der Schwingungen des Federbalkens herangezogen, je nach Betriebsmodus des AFM.

Um eine Probenoberfläche abzurastern oder um einen Punkt der Oberfläche gezielt anzu- steuern, muss die Probe in X- und Y-Richtung um mehrere Mikrometer mit einer hohen

lateralen Auflösung (1 Å) bewegt werden. Dafür ist die Probe auf einem piezoelektrischen XY-Verstellelement montiert.

Eine Steuereinheit nimmt die Daten auf, verarbeitet sie und regelt die Piezos.

AFM-Messungen können in den unterschiedlichsten Umgebungen durchgeführt werden, wie z.B. in verschiedenen Gasatmosphären, im Vakuum oder in Flüssigkeiten. Die meisten kommerziellen AFM sind inzwischen mit Messzellen ausgerüstet, in denen die Temperatur und die Atmosphäre nach Bedarf eingestellt werden können.

1.1.2. Betriebsmodi des Rasterkraftmikroskops

Das AFM kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Diese Betriebsmodi unterscheiden sich durch den Betriebsabstand zwischen Spitze und Probe, die daraus resultierende Kraft, und dadurch, ob die Spitze oszilliert oder nicht. Der als erster angewandte Betriebsmodus ist der **Kontaktmodus**, bei dem die Spitze so nah an der Oberfläche gehalten wird, dass sie sich im abstoßenden Kräfte-Regime befindet. Fährt die Spitze im Kontakt mit der Oberfläche über die Probe, dann verbiegt sich der Federbalken entsprechend der Topographie der Probe, wie schematisch in Abb. 1.2 dargestellt. Um die Kraft im Kontaktmodus konstant zu halten (*constant force mode*), wird durch die Rückkopplungsschleife der Abstand der Spitze zur Probenoberfläche justiert, sodass die Federbalkenverbiegung (proportional zur Kraft) beibehalten wird. Die Änderungen der Z-Position der Probe, die nötig sind, um die Federbalkenverbiegung konstant zu halten, werden benutzt, um die Topographie der Probe zu rekonstruieren.

Der Nachteil des Kontaktmodus ist, dass Proben beschädigt werden können. Einerseits erfolgt dies durch die von der Spitze beim Rastern ausgeübten lateralen Kräfte, die insbesondere schwach adsorbierte Teile der Probe verschieben können. Andererseits werden vor allem weiche Proben von den relativ großen Auflagekräften beschädigt. Um dieses Problem zu umgehen wurden alternative Betriebsmodi entwickelt, bei denen der Federbalken oszillierend angeregt wird, die so genannten **AC-Modi**.

Zu dieser Gruppe von Modi gehört der *non-contact mode*^{48,49}. Im Fall des *non-contact mode* wird der minimal unterhalb seiner Resonanzfrequenz angeregte Federbalken in geringem Abstand zur Probenoberfläche gehalten, also im Regime anziehender Kräfte. Die Schwingungsamplitude ist aber so klein, dass die Probe nicht berührt wird, wie schematisch in Abb. 1.2 gezeigt. Trotzdem beeinflussen die dabei zwischen Spitze und Oberfläche wirkenden Kräfte im Bereich von pN die Amplitude und die Phase der Schwingungen sowie die Resonanzfrequenz des Federbalkens. Durch den Vergleich zwischen gedämpfter und freier Schwingung des Federbalkens lässt sich der Abstand zur Probe und daraus die Topographie der Probe bestimmen. Da die Frequenz mit einer hohen Genauigkeit gemessen werden kann, können sehr steife Federbalken benutzt werden, welche die benötigte Stabilität für eine Messung dicht an der Probenoberfläche bieten. Tatsächlich wurde in diesem Betriebsmodus erstmals mit einem AFM eine wahre atomare Auflösung im Hoch-Vakuum erreicht. Allerdings ist auch dieser Modus nicht unproblematisch, denn die Spitze muss innerhalb eines kleinen Abstandsintervalls schwingen. Der Abstand von der Probenoberfläche

muss klein genug sein, damit die Spitze mit der Probe wechselwirkt, muss aber gleichzeitig groß genug sein, damit die Spitze nicht in das Regime der abstoßenden Kräfte, also in Kontakt mit der Oberfläche, kommt.

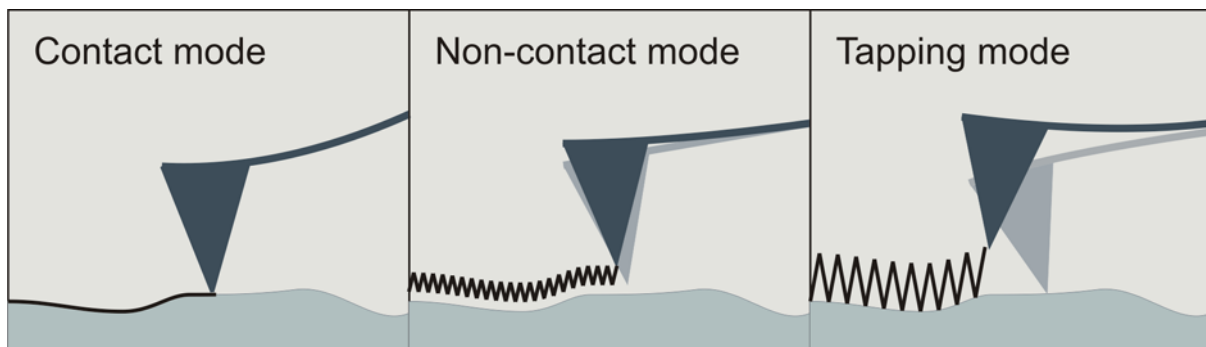


Abb. 1.2. Schematische Darstellung unterschiedlicher Betriebsmodi eines AFM: der *Contact mode*, der *Non-contact mode* und der *Tapping mode*. Beim *Contact mode* befindet sich die Spitze immerzu im Regime der abstoßenden Kräfte. Beim *Non-contact mode* schwingt der Federbalken mit einer kleinen Amplitude und die Spitze befindet sich immer im Regime der anziehenden Kräfte. Auch beim *Tapping mode* schwingt der Federbalken, jedoch mit einer größeren Amplitude, sodass die Spitze sich während einer Schwingung sowohl im Regime der abstoßenden als auch der anziehenden Kräfte befindet.

Ein weiterer Betriebsmodus ist der *intermittent contact mode*, üblicherweise *Tapping Mode*TM genannt⁵⁰. Auch bei diesem Modus wird der Federbalken knapp unterhalb seiner Resonanzfrequenz angeregt. Jedoch ist die Schwingungsamplitude so groß, dass die Spitze bei jeder Schwingung die Probe berührt und sich sowohl im Regime der abstoßenden als auch der anziehenden Kräfte befindet. Bildlich gesprochen "klopft" (*tapping*) die Spitze die Probenoberfläche ab, wie in Abb. 1.2 schematisch dargestellt. Hierfür werden typischerweise sehr steife und somit stabile Federbalken benutzt, da die Spitze sonst in der auf der Oberfläche absorbierten Wasserschicht "stecken" bleiben könnte. Die Durchführung einer Messung im *Tapping Mode* ist unproblematischer als im *non-contact mode*, da das Abstandsintervall, in dem die Spitze gehalten werden muss, einfacher eingestellt werden kann. Die Probleme des Kontaktmodus werden vom *Tapping Mode* behoben. Laterale Kräfte, die beim Kontaktmodus nachteilig in Erscheinung treten, werden vollständig unterbunden. Dies ist bei Probenmaterialien, die nur schwach auf einem Substrat adsorbiert sind, ein klarer Vorteil, da das Material nicht durch laterale Kräfte verschoben wird. Die Auflagekraft ist mit der des Kontaktmodus vergleichbar, wird jedoch sehr viel kürzer aufgebracht, sodass auch weiche Proben nicht beschädigt werden.

Eine weitere bedeutende Anwendung des AFM neben den oben beschriebenen bildgebenden Methoden ist die Messung von **Kraft-Abstands-Kurven**^{43,44}. Dabei wird eine Kraftauflösung von wenigen pN und eine Abstandsauflösung im Ångströmbereich erreicht. Mit Hilfe von Kraft-Abstands-Kurven können verschiedenartige Oberflächenkräfte gemessen und charakterisiert werden, wie die Meniskuskraft⁵¹, die Coulomb-Kraft⁵², die van-der-Waals-Kraft⁵³, die *double-layer*-Kraft⁵⁴⁻⁵⁶, die Solvationskraft⁵⁷, die Hydratationskraft⁵⁸ sowie hydrophobe⁵⁹, spezifische^{38,39,41} und sterische⁶⁰ Kräfte. Die detaillierte Beschreibung dieser Messmethode sowie der Auswertung von Kraft-Abstands-Kurven ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

1.2. AFM Kraft-Abstands-Kurven

Eine der Hauptanwendungen des AFM ist die Messung der Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche durch Kraft-Abstands Kurven. Eine Kraft-Abstands-Kurve^{43, 44} ist die Auftragung der Kräfte zwischen Probenoberfläche und Spitze gegen ihren Abstand ζ . Eine solche Auftragung erhält man, indem die Probe mittels des Z-Piezos auf die Spitze zu (Annäherung) und wieder weg (Rückzug) bewegt wird, und dabei die Federbalkenverbiegung δ als Funktion des Piezoversatzes Z aufgezeichnet wird.

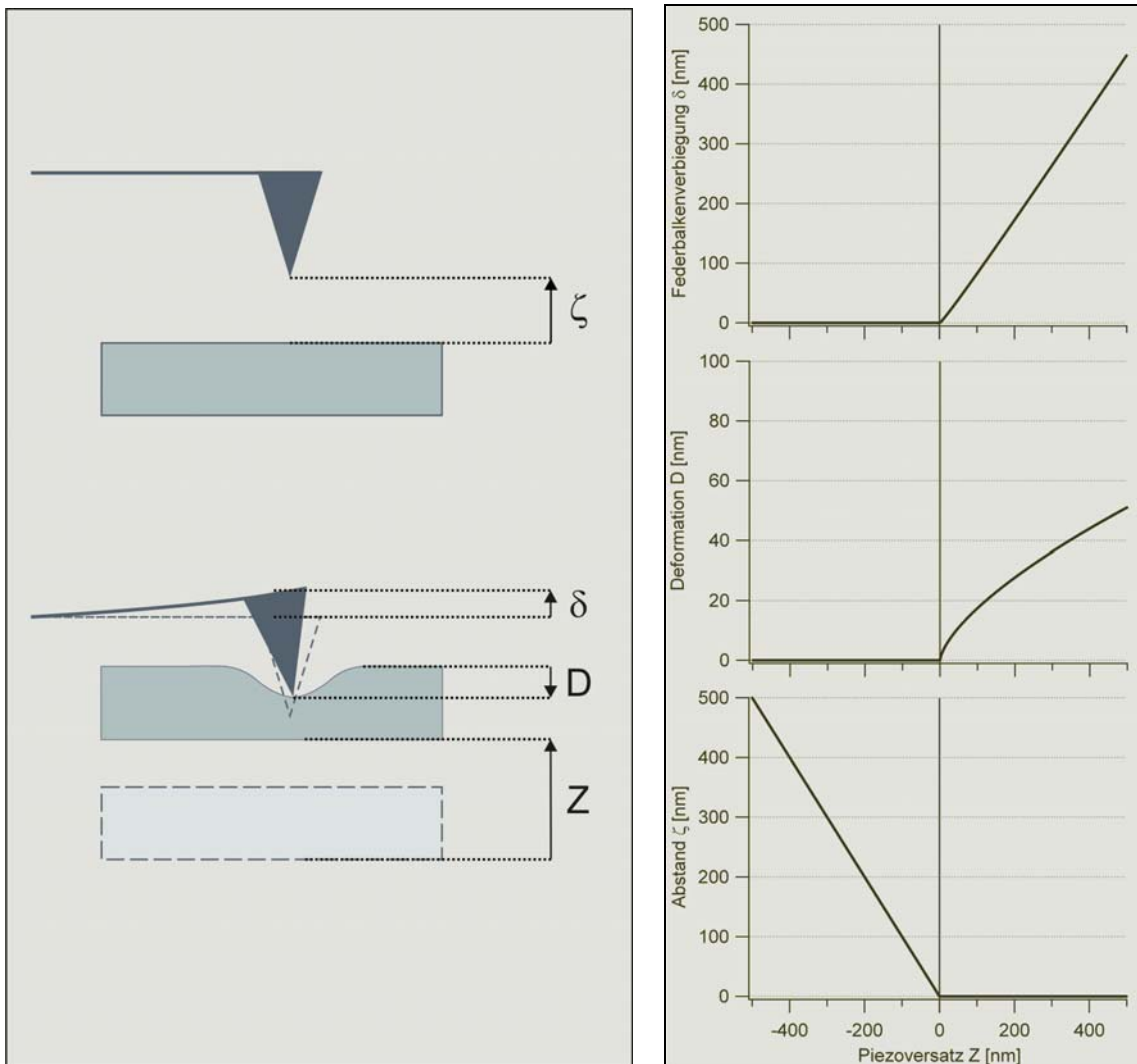


Abb. 1.3. (Links) Schematische Darstellung des Abstands ζ , der Deformation D , der Federbalkenverbiegung δ und des Piezoversatzes Z . Die Pfeile zeigen die positive Richtung der jeweiligen Werte an. (Rechts) Schematischer Verlauf des Abstands ζ , der Deformation D und der Federbalkenverbiegung δ gegen den Piezoversatz Z für den Annäherungsteil einer Kraft-Abstands-Kurve. Am Anfang der Kurve ist ζ maximal; wenn die Probe der Spitze angenähert wird, nimmt ζ ab. D und δ bleiben während der Annäherung bis zum Kontakt null. Wenn die Spitze in Kontakt mit der Probe kommt, ist $\zeta = 0$ und δ sowie D nehmen zu.

Um die Kraft F aus der Federbalkenverbiegung zu berechnen, muss die Federkonstante des Federbalkens k_c bekannt sein. Unter dieser Voraussetzung ist die Kraft F durch das Hooksche Gesetz gegeben:

$$F = -k_c \delta . \quad (1.1)$$

Um den Abstand ζ zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche zu erhalten, müssen die Federbalkenverbiegung δ und die Deformation der Probe D berücksichtigt werden:

$$\zeta(Z) = \delta + D - Z . \quad (1.2)$$

Diese vier Größen und deren Verlauf während des Annäherungsteils einer Kraft-Abstands-Kurve werden schematisch in Abbildung 1.3 gezeigt. Die Federbalkenverbiegung δ nimmt positive Werte an, wenn die Spitze von der Probe abgestoßen wird. Die Deformation D ist positiv, wenn die Probe konkav deformiert wird, also in die Probe hinein.

Am Anfang der Kurve ist ζ maximal. Wenn die Probe der Spitze angenähert wird, solange Spitze und Probe nicht wechselwirken bleiben D und δ null und $\zeta = Z$ nimmt ab. Wenn die Spitze in Kontakt mit der Probe kommt, ist $\zeta = 0$ und δ sowie D nehmen zu.

Wie bereits erwähnt, lässt sich während der Aufnahme einer Kraft-Abstands-Kurve lediglich der Piezoversatz Z regeln und nicht ζ , da die Deformation D nicht zuvor bekannt ist. Die Kurven, die direkt aus den Messdaten erstellt werden, werden somit zutreffender als Kraft-Versatz-Kurven anstatt Kraft-Abstands-Kurven bezeichnet. Nachträglich kann mittels der aufgenommenen Federbalkenverbiegung die Deformation aus Gl. 1.2 berechnet werden und somit kann die Kraft F gegen den Abstand ζ aufgetragen werden.

1.2.1 Auswertung von Kraft-Abstands-Kurven

Eine Kraft-Abstands-Kurve wird entsprechend der Richtung des Piezoversatzes in zwei Kurven unterteilt, die Annäherungskurve und die Rückzugskurve. Beide Kurven können wiederum in zwei Abschnitte grob unterteilt werden, nämlich die **Nulllinie**, wenn AFM-Spitze und Probe nicht wechselwirken, d.h. $\delta = 0$, und die **Kontaktlinie**, wenn AFM-Spitze und Probe in Kontakt sind, d.h. $\zeta = 0$ und $\delta > 0$. Diese zwei Abschnitte sind in der schematischen Darstellung in Abb. 1.3 zu erkennen. In einer realen Kraft-Abstands-Kurve kann sich kurz vor dem Kontakt ein Abschnitt befinden, wo die Spitze von der Probe angezogen wird, d.h. $\delta < 0$. Auch in Abwesenheit eines solchen Abschnitts wird die Nulllinie von der Kontaktlinie durch eine Diskontinuität getrennt, den **jump-to-contact** (JTC) in der Annäherungskurve und den **jump-off-contact** (JOC) in der Rückzugskurve. Um das Zustandekommen dieser Diskontinuitäten nachvollziehen zu können, muss die Kraft $F(\zeta)$ zwischen Messsonde und Probe näher betrachtet werden. Der Einfachheit halber nähern wir diese mit einer 2-3 Wechselwirkungskraft F_{2-3} als Funktion des Abstands ζ an:

$$F_{2-3}(\zeta) = F_{vdW}(\zeta) + F_{rep}(\zeta) = -\frac{A}{\zeta^2} + \frac{B}{\zeta^3} , \quad (1.3)$$

wobei A und B Konstanten sind.

Die Wechselwirkungen zwischen AFM-Sonde und Probenoberfläche sind eigentlich komplizierter. Der erste Term von Gl. 1.3, d.h. die anziehende Kraft zwischen zwei mikroskopischen Festkörpern, folgt je nach Geometrie des Systems dem Gesetz ζ^{-n} , mit $n \leq 3$. In diesem Fall wurde die anziehende Kraft mit der van-der-Waals-Kraft zwischen einer Kugel

und einer Ebene angenähert, d.h. mit $F_{\text{vdW}} \propto -\zeta^{-2}$. Die abstoßende Kraft F_{rep} ist wesentlich komplexer als ein Potenzgesetz, wird hier aber für eine rein qualitative Herleitung des Verlaufs einer Kraft-Abstand-Kurve mit ζ^{-3} angenähert. In der qualitativen geometrischen Konstruktion in Abb. 1.4 werden Probendeformationen vernachlässigt. Eine quantitative Beschreibung des abstoßenden Anteils der Kraft-Abstands-Kurve ist das Kernthema dieser Arbeit und wird in Kapitel 1.2.2 im Detail behandelt.

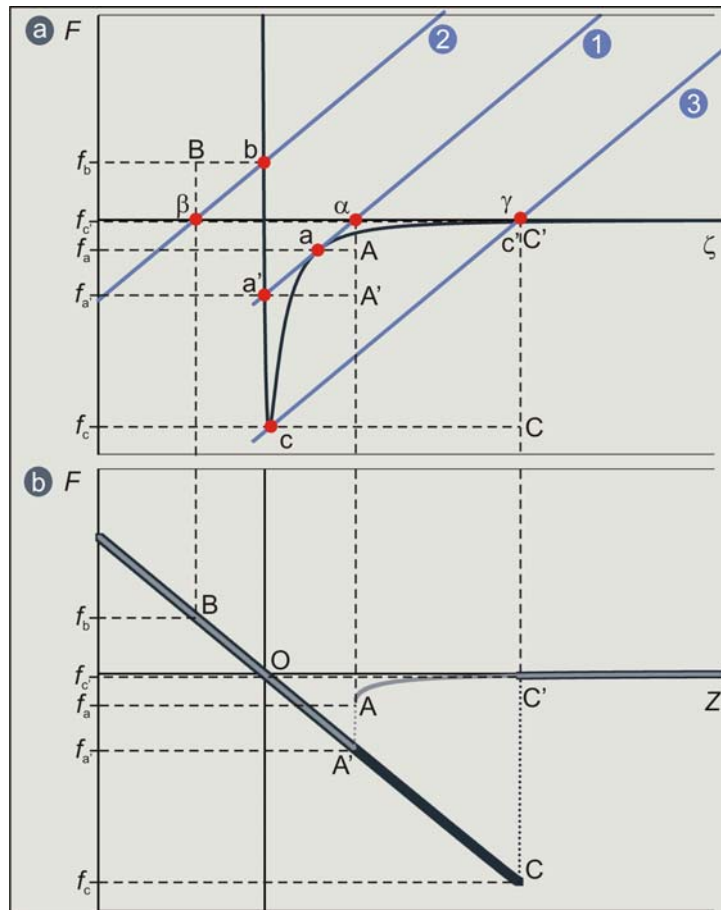


Abb. 1.4. Graphische Konstruktion einer Kraft-Abstands-Kurve. In Graph **a** ist die Kraft F als Funktion des Spitzen-Proben-Abstands ζ dargestellt. Die Geraden (1), (2) und (3) repräsentieren die elastische Kraft des Federbalkens. Bei jedem Abstand verbiegt sich der Federbalken, bis die elastische Kraft gleich der Wechselwirkungskraft ist und das System im Gleichgewicht ist. Die Gleichgewichtskräfte f_a , f_b und f_c sind die Ordinatenwerte der Schnittpunkte a , b und c der Funktion $F(\zeta)$ und der Geraden (1), (2) und (3). Um die Kraft-Abstands-Kurve in Graph **b** zu bekommen (Annäherungsteil hell, Rückzugsteil dunkel), müssen diese Gleichgewichtskräfte dem Piezoversatz Z zugeordnet werden. Diese erhält man durch den Schnittpunkt der Gerade (1), (2) und (3) mit der Abszisse ζ , d.h. α , β und γ . Es entstehen zwei Diskontinuitäten: während der Annäherung (Gerade 1) und des Rückzugs (Gerade 2). Hier überschreitet der Gradient der Wechselwirkungskraft die Steigung der elastischen Kraft des Federbalkens und ein Kräftegleichgewicht stellt sich erst wieder bei f_a und f_c ein.

Die Kraft $F_{2,3}(\zeta)$ ist in Abb. 1.4.a gezeigt. Ebenfalls in diesem Graphen ist die elastische Kraft des Federbalkens F (Gl. 1.1) für drei signifikante Abstände eingezeichnet (blaue Geraden). Man beachte, dass die elastische Kraft des Federbalkens gegen die Federbalkenverbiegung δ aufgetragen ist; nach Gl. 1.2 und in Abwesenheit von Probendeformationen ist die Differenz zwischen δ und ζ gleich Z , d.h. ein Verschiebungsfaktor. Für die vollständige Rekonstruktion einer Kraft-Abstands-Kurve stelle man sich vor, dass die die elastische Kraft

des Federbalkens wiedergebenden Geraden den Graphen von rechts nach links (Annäherungskurve) und wieder zurück (Rückzugskurve) durchlaufen.

Bei jedem Abstand ζ verbiegt sich der Federbalken bis sich die elastische Kraft des Federbalkens und die Kraft zwischen Spitze und Probe im Gleichgewicht befinden. Die Gleichgewichtskräfte f_a , f_b und f_c sind die Ordinatenwerte der Schnittpunkte $\zeta = a$, b und c . Diese Gleichgewichtskräfte müssen in der Kraft-Versatz-Kurve den Abszissenwerten $Z = \alpha$, β und γ zugeordnet werden. Die Werte $Z = \alpha$, β und γ sind die Schnittpunkte der Geraden 1, 2 und 3 mit der X -Achse, da $Z = \zeta$, wenn $\delta = 0$ und $D = 0$ (siehe Gl. 1.2). Durch das Zuordnen der Kräfte f_a , f_b und f_c zu den Abständen α , β und γ ergeben sich die Punkte der Kraft-Abstands-Kurve A, B und C, die in beiden Graphen der Abbildung 1.4 gezeigt werden. Alle Punkte der Kraft-Abstands-Kurve in Abb. 1.4.b (hell Annäherungskurve, dunkel Rückzugskurve) können durch diese geometrische Konstruktion bestimmt werden.

Betrachtet man Gerade 1, erkennt man, dass sie am Schnittpunkt a die Tangente der Kurve $F(\zeta)$ ist. Wird der Abstand infinitesimal verringert, d.h. wird die Linie in der geometrischen Konstruktion infinitesimal nach links verschoben, dann ergibt sich nach a erst wieder ein Kräftegleichgewicht beim Schnittpunkt a'. Die physikalische Bedeutung dieser Situation ist, dass die Federkonstante k_c kleiner wird als der Gradient der Wechselwirkungskraft und der Federbalken sich abrupt verbiegt, bis er wieder im Kräftegleichgewicht mit der Probe ist. Da der Wert des Piezoversatzes Z sich dabei nicht geändert hat, es aber einen Sprung in der Gleichgewichtskraft von f_a nach $f_{a'}$ gegeben hat, ergibt sich in der Auftragung der Kraft-Versatz-Kurve die Diskontinuität von A nach A'. Diese Diskontinuität wird *jump-to-contact* genannt und trennt die Nulllinie der Annäherungskurve von der Kontaktlinie der Annäherungskurve. Ähnliches geschieht in der Rückzugskurve beim Schnittpunkt c. Die Diskontinuität CC' wird *jump-off-contact* genannt und trennt die Nulllinie der Rückzugskurve von der Kontaktlinie der Rückzugskurve. Man sieht hier auch, dass nicht alle Punkte der Wechselwirkungskraft $F_{2,3}$ von einer Kraft-Abstands-Kurve abgetastet werden. Insbesondere wird das Intervall zwischen a und c weder in der Annäherungs- noch in der Rückzugskurve wiedergegeben. Will man die Kurve $F(\zeta)$ vollständig abbilden, muss ein sehr steifer Federbalken benutzt werden, da keine Diskontinuitäten auftreten, wenn die Elastizitätskonstante des Federbalkens größer ist als das Maximum der ersten Ableitung der Kraft $F(\zeta)$. Sehr steife Federbalken verbiegen sich aber sehr wenig und dadurch verschlechtert sich die Z - und Kraftauflösung des AFM.

Der Ursprung der Kraft-Versatz-Kurve, in Abb. 1.4.b durch O markiert, ist der Punkt der Annäherungs-Kontaktlinie mit $F=0$.

Die geometrische Konstruktion in Abb. 1.4.b veranschaulicht den prinzipiellen Verlauf einer Kraft-Versatz-Kurve: die Nulllinie, die Kontaktlinie und die Diskontinuitäten *jump-to-contact* und *jump-off-contact* sowie die Definition des Nullpunkts. Hierbei wurde die Deformation D vernachlässigt und eine Annäherung der Wechselwirkungskräfte benutzt. Um Kraft-Abstands-Kurven als Untersuchungsmethode der mechanischen Eigenschaften der Probe zu benutzen, muss auf die Kontaktlinie und die Deformation D näher eingegangen werden.

1.2.2. Das Kontaktregime

Bis jetzt haben wir angenommen, dass die wechselwirkenden Oberflächen nicht verformbar sind. In Wirklichkeit verformen sich alle Festkörper, wenn sie miteinander wechselwirken. Die elastischen Deformationen einer Probe, die im Kontaktregime einer Kraft-Abstands-Kurve auftreten, geben Aufschluss über die mechanischen Eigenschaften des Probenmaterials, insbesondere über den Elastizitätsmodul der Probe. Dafür muss zunächst die Deformation D aus der Kraft-Abstands-Kurve berechnet werden. Nach Gl. 1.2 ist der Abstand zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche $\zeta = \delta + D - Z$. Wenn Spitze und Probe in Kontakt sind, ist $\zeta = 0$. Die Deformation D kann also aus der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$D = Z - \delta, \quad (1.4)$$

da die Federbalkenverbiegung δ und der Piezoversatz Z gemessen werden.

Unter der Voraussetzung, dass der Federbalken und die Probe sich im Kräftegleichgewicht befinden, und dass die Probe als Hooksche Feder der Elastizitätskonstante k angenähert werden kann, kann mit Hilfe von Gl. 1.1 geschrieben werden:

$$k_c |\delta| = k |D|. \quad (1.5)$$

Aus Gl. 1.4 und Gl. 1.5 ergibt sich die Beziehung zwischen dem Piezoversatz Z und der Federbalkenverbiegung δ :

$$kZ = k\delta + kD = k\delta + k_c\delta \Rightarrow k_c\delta = \frac{k_c k}{k_c + k} Z = k_{\text{eff}} Z \quad (1.6)$$

Dieser Zusammenhang zeigt, dass die effektive Elastizitätskonstante k_{eff} , proportional zur Steigung der Kontaktlinie $\frac{k}{k_c + k}$, ein Maß für die Steifigkeit der Probe ist.

Betrachten wir nun die zwei Grenzfälle der effektiven Elastizitätskonstante $k_{\text{eff}} = \frac{k_c k}{k_c + k}$. Ist die Probe sehr viel steifer als der Federbalken, d.h. $k \gg k_c$, dann ist $k_{\text{eff}} \approx k_c$. Ist der Federbalken sehr viel steifer als die Probe, d.h. $k \ll k_c$, dann ist $k_{\text{eff}} \approx k$. In anderen Worten, ist die Federkonstante des Federbalkens k_c kleiner als die elastische Konstante der Probe k , dann werden mit einer Kraft-Abstands-Kurve vorrangig die mechanischen Eigenschaften des Federbalkens gemessen und nicht die der Probe.

Die Steifigkeit der Probe $S = \frac{\partial F}{\partial D}$ wird in Gl. 1.5 als eine Konstante k angenommen. Sie ist jedoch im Allgemeinen nicht konstant und von folgender Gleichung gegeben:

$$k = 2a(F) \left(\frac{E}{1 - \nu^2} \right), \quad (1.7)$$

wobei $a(F)$ der Radius der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe ist, ν die Querkontraktionszahl und E der Modul des Probenmaterials.

Die Steifigkeit der Probe ist also abhängig von der Auflagekraft F , da der Kontaktradius eine Funktion der Auflagekraft ist.

Um die Abhängigkeit des Kontaktradius a und der Deformation D von der Kraft F zu beschreiben, werden unterschiedliche Annahmen gemacht, die zu verschiedenen Theorien führen, welche im folgenden Kapitel erläutert werden.

1.2.3. Theorien der Kontaktmechanik

Es gibt mehrere Theorien, welche die elastischen Deformationen homogener Festkörper in Abhängigkeit von der Kraft beschreiben. In Anlehnung an das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Messsystem werden die Theorien für den Fall einer indentierenden Kugel (AFM-Spitze) im Kontakt mit einer ebenen und homogenen Probe eingeführt.

Grundlage für alle diese Theorien ist die Abhandlung des Kontakts zweier Festkörper von Heinrich Hertz⁶¹. In der Hertz-Theorie werden die Oberflächenkräfte und die Adhäsion vernachlässigt und lediglich die Auflagekraft F , welche die zwei Festkörper zusammendrückt, wird in Betracht gezogen. Der Kontaktradius a_{Hertz} einer Kugel des Radius R auf einer ebenen Probe ist in Abhängigkeit von der Auflagekraft F und vom reduzierten Elastizitätsmodul E^* durch die Hertz-Theorie folgendermaßen gegeben:

$$a_{\text{Hertz}} = \sqrt[3]{\frac{RF}{E^*}}. \quad (1.8)$$

Der reduzierte Elastizitätsmodul E^* ergibt sich aus den materialspezifischen Größen der zwei Festkörper im Kontakt:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_t^2}{E_t} + \frac{1 - \nu^2}{E} \right), \quad (1.9)$$

mit den Elastizitätsmoduln der Probe und der Kugel, E und E_t , und den entsprechenden Querkontraktionszahlen, ν und ν_t .

Die Deformation ist aus geometrischen Gründen wie folgt gegeben:

$$D = \frac{a_{\text{Hertz}}^2}{R} \Rightarrow D = \left(\frac{F}{\sqrt{RE^*}} \right)^{2/3}. \quad (1.10)$$

Aus diesem Zusammenhang lässt sich eine prinzipielle Gesetzmäßigkeit erkennen. Es gibt eine direkte Proportionalität zwischen $D^{3/2}$ und der Auflagekraft F .

In Abb. 1.5.A ist eine Deformation D einer ebenen Probe durch eine sehr viel steifere Sphäre des Radius R bei einer Auflagekraft F skizziert. Auch der Kontaktradius a_{Hertz} wird gezeigt. AFM-Messungen können durch die Hertz-Theorie beschrieben werden, nur wenn die Auflagekraft sehr viel höher ist als die Adhäsion zwischen Spitze und Probe und somit die Adhäsion vernachlässigt werden kann.

Die von Derjaguin-Müller-Toporov (DMT)^{62, 63} und Johnson-Kendall-Roberts (JKR)⁶⁴ entwickelten Theorien tragen im Unterschied zur Hertz-Theorie der Adhäsionskraft F_{adh} Rechnung, wenn auch auf unterschiedliche Weise.

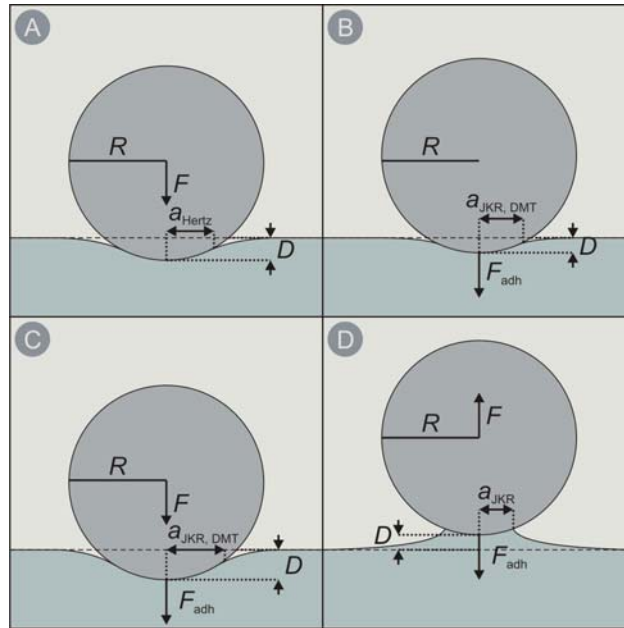


Abb. 1.5. Schematische Darstellung der Deformation D einer ebenen Probe durch eine steife Kugel des Radius R . Auch der Kontaktradius a der zwei Festkörper wird gezeigt. **A)** Hertz-Theorie mit der Auflagekraft F . **B)** JKR- oder DMT-Theorie mit Auflagekraft $F=0$. **C)** JKR- oder DMT-Theorie mit Auflagekraft F . **D)** JKR-Theorie mit negativer Auflagekraft F und negativer Deformation.

Eine Konsequenz aus der Einbeziehung der Adhäsion ist, dass beim Kontakt von zwei Festkörpern auch ohne eine zusätzliche Auflagekraft F eine endliche Kontaktfläche und eine Deformation entstehen. Dies ist in Abb. 1.5.B skizziert. Kommt die Auflagekraft F hinzu, vergrößert sich die Kontaktfläche, wie in Abb. 1.5.C gezeigt.

Bei der DMT-Theorie wird die Adhäsionskraft in einem ringförmigen Bereich außerhalb der Hertzschen Kontaktfläche angenommen. Bei einer negativen Auflagekraft verringert sich die Kontaktfläche, bis sie gleich Null ist. An diesem Punkt erreicht die *pull-off*-Kraft, d.h. die Kraft, die benötigt wird, um die zwei Festkörper zu trennen, ihr Maximum.

Die JKR-Theorie vernachlässigt im Gegensatz zur DMT-Theorie die weitreichenden anziehenden Oberflächenkräfte außerhalb der Kontaktfläche und zieht lediglich die kurzreichweitigen Kräfte innerhalb der Kontaktfläche in Betracht. Im Unterschied zur DMT-Theorie und zur Hertz-Theorie ergeben sich bei negativen Auflagekräften auch negative Deformationen, d.h., während der Entlastungsphase der zwei Festkörper bildet sich ein Hals (*neck*) aus, wie in Abb. 1.5.D gezeigt. Die JKR-Theorie verhält sich also hysteretisch und die Festkörper trennen sich erst abrupt, wenn die Kontaktfläche den Wert $a_t = 0.63a_0$ erreicht, wobei a_0 der Kontaktradius bei $F = 0$ ist⁴⁴.

Die Gleichungen für den Kontaktradius a und die Deformation D in Abhängigkeit von der Auflagekraft F sowie die Adhäsionskraft F_{adh} der DMT- und der JKR-Theorie sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst und den Gleichungen der Hertz-Theorie gegenübergestellt, wobei der Radius R , der reduzierte Elastizitätsmodul E^* und die Adhäsionsarbeit W_{adh} einbezogen werden.

	Hertz	DMT	JKR
a	$\sqrt[3]{\frac{RF}{E^*}}$	$\sqrt[3]{\frac{R}{E^*}(F + 2\pi RW_{adh})}$	$\sqrt[3]{\frac{R}{E^*}\left(F + 3\pi RW_{adh} + \sqrt{6\pi RW_{adh}F + (3\pi RW_{adh})^2}\right)}$
D	$\frac{a^2}{R} = \left(\frac{F}{\sqrt{RE^*}}\right)^{2/3}$	$\frac{a^2}{R} = \left(\frac{(F + 2\pi RW_{adh})}{\sqrt{RE^*}}\right)^{2/3}$	$\frac{a^2}{R} - \frac{2}{3}\sqrt{\frac{6\pi W_{adh}a}{E^*}}$
F_{adh}	0	$2\pi RW_{adh}$	$\frac{3\pi RW_{adh}}{2}$

Tabelle 1.1. Die Gleichungen der Hertz-Theorie, der DMT-Theorie und der JKR-Theorie für den Kontaktradius a und die Deformation D in Abhängigkeit von der Auflagekraft F sowie die Adhäsionskraft F_{adh} . R ist der Radius der Kugel, E^* der reduzierte Elastizitätsmodul (siehe Gl. 1.9) und W_{adh} die Adhäsionsarbeit.

Die DMT- und JKR-Theorie sind lediglich Annäherungen und können nur unter bestimmten Bedingungen angewandt werden. Die DMT-Theorie ist geeignet für Systeme mit einem steifen Probenmaterial, kleiner Adhäsion und kleinem Spitzenradius. Die JKR-Theorie hingegen ist angebracht bei Systemen mit nachgiebigem Probenmaterial, großer Adhäsion und großem Spitzenradius. Als Kriterium, wann die jeweilige Annäherung angebracht ist, kann der von Maugis⁶⁵ eingeführte Parameter λ_m benutzt werden:

$$\lambda_m = \frac{2.06}{z_0} \sqrt[3]{\frac{RW_{adh}^2}{\pi(E^*)^2}}, \quad (1.11)$$

wobei z_0 eine typische atomare Länge ist.

Hierbei gilt: Für $\lambda_m < 0.1$ ist die DMT-Theorie anzuwenden; für $\lambda_m > 1$ ist die JKR-Theorie geeignet. Für Messsysteme mit $0.1 < \lambda_m < 1$ ist keine der zwei Annäherungen geeignet⁴⁴.

Diese Lücke konnte Maugis mit seiner Theorie^{65,66} schließen und konnte ebenfalls zeigen, dass die DMT- und JKR-Theorie Grenzfälle seiner Theorie sind. Er beschrieb die elastischen Deformationen aller möglichen Systeme als eine Funktion des Parameters λ_m .

Die Maugis-Theorie folgt dem Dugdale-Modell ⁶⁷, bei dem die Adhäsion wie eine zusätzliche konstante Spannung in einer ringförmigen Region c um die Kontaktfläche behandelt wird. Das Verhältnis der ringförmigen Region c zum Kontaktradius a wird mit m bezeichnet. Mit Hilfe der dimensionslosen Parameter:

$$\bar{A} = \frac{a}{\sqrt[3]{\pi W_{adh} R^2 / K}}, \quad \bar{F} = \frac{F}{\pi W_{adh} R}, \quad \bar{D} = \frac{D}{\sqrt[3]{\pi^2 W_{adh}^2 R / K^2}} \quad (1.12)$$

kann man ein System von parametrischen Gleichungen schreiben. Die Deformation und der Kontaktradius sind demnach:

$$\bar{D} = \bar{A}^2 - \frac{4}{3} \lambda_m \bar{A} \sqrt{m^2 - 1} \quad (1.13)$$

mit

$$\frac{\lambda_m \bar{A}^2}{2} \left[\sqrt{m^2 - 1} + (m^2 - 2) \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right] + \frac{4 \lambda_m^2 \bar{A}}{3} \left(1 - m + \sqrt{m^2 - 1} \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right) = 1 \quad (1.14)$$

und

$$\bar{F} = \bar{A}^3 - \lambda_m \bar{A}^2 \left(\sqrt{m^2 - 1} + m^2 \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right) \quad (1.15)$$

Anhand Gl. 1.13 können die oben beschriebenen Grenzfälle der Maugis-Theorie, die DMT-Theorie und die JKR-Theorie, hergeleitet werden. Geht $\lambda_m \rightarrow 0$ ($\lambda_m \rightarrow \infty$) reduziert sich Gl. 1.13 zu der in Tabelle 1.1 gezeigten Gleichung der Deformation in der DMT-Theorie (JKR-Theorie).

Die Gleichungen 1.13 und 1.14 bilden ein Gleichungssystem, das die Berechnung von m , F und $\bar{\delta}$ (oder \bar{A}) ermöglicht, wenn \bar{A} (oder $\bar{\delta}$) bekannt sind.

Die Maugis-Theorie zeigt, dass eine exakte Bestimmung des Elastizitätsmoduls der Probe und der Adhäsionsarbeit nur durch Kraft-Abstands-Kurven nicht in allen Fällen möglich ist. Wie in Gl. 1.7 zu sehen, kann der Elastizitätsmodul aus der Steifigkeit der Probe berechnet werden, wenn der Kontaktradius a bekannt ist. Dies ist nicht möglich, da der Kontaktradius a auch von der Adhäsionsarbeit abhängig ist, welche aus der *pull-off*-Kraft bestimmt werden kann, nur wenn der Elastizitätsmodul bekannt ist, also die ursprünglich gesuchte Größe.

Um den Elastizitätsmodul einer Probe nur durch Kraft-Abstands-Kurven bestimmen zu können, muss ein Messsystem angestrebt werden, das mit einer der drei Annäherungen (Hertz-, DMT-, JKR-Theorie) beschrieben werden kann.

1.3. Kalibrierung

Bis jetzt wurde vorausgesetzt, dass die Federkonstante des Federbalkens, der Radius der AFM-Spitze und die Federbalkenverbiegung bekannt sind. Diese Werte sind allerdings erst zugänglich, nachdem das Messsystem kalibriert wurde. In dem für die Experimente dieser Arbeit verwendeten AFM ist der Piezoversatz in Z-Richtung kalibriert und induktiv gesteuert. Damit werden seine üblichen Fehlerquellen, d.h. die Hysterese und das Kriechen, korrigiert⁶⁸. Im folgenden Abschnitt wird die Kalibrierung der oben genannten Werte beschrieben.

1.3.1. Messung der Federbalkenverbiegung mit dem Lichtzeiger-Prinzip

Die am häufigsten verwendete Methode zur Messung der Federbalkenverbiegung ist das Lichtzeiger-Prinzip^{69, 70}. Um mit dieser Methode die Federbalkenverbiegung zu messen, wird ein Laserstrahl auf der Rückseite des Federbalkens fokussiert, wie bereits in Abb.1.1 gezeigt. Der Laserstrahl wird vom Federbalken auf eine 4-Segmente-Diode, einen optischen Positionssensor (OPS), reflektiert. Der Aufbau ist in Abb. 1.6. schematisch dargestellt.

Bei einer Verbiegung oder Torsion des Federbalkens ändert sich der Reflektionswinkel des Laserstrahls um das Zweifache der Auslenkung des Federbalkens $\theta = d\delta/dX$. Ist der Abstand zwischen Detektor und Federbalken d , dann bewegt sich der Lichtfleck des Lasers auf der Photodiode um die Strecke Δ_{OPS} , gegeben durch:

$$\Delta_{OPS} \approx 2d \tan \theta = \frac{FL^2 d}{E_t I_t}, \quad (1.16)$$

wobei E_t und I_t der Elastizitätsmodul und das Trägheitsmoment des Federbalkens sind und L seine Länge; der rechte Ausdruck in Gl. 1.16 wird aus geometrischen und mechanischen Betrachtungen hergeleitet⁴³.

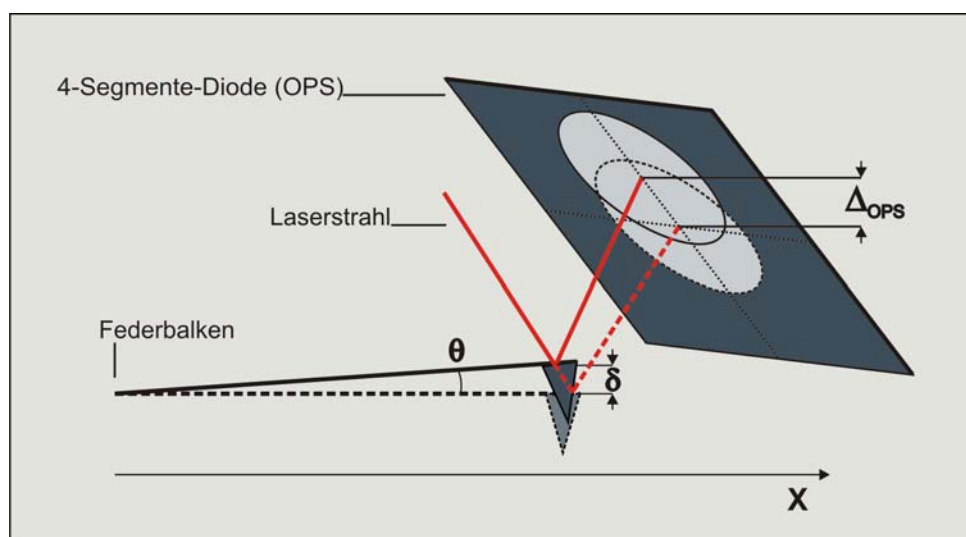


Abb. 1.6. Schematische Darstellung der Messung der Federbalkenverbiegung mittels eines Lichtzeigers und einer 4-Segmente-Photodiode (OPS). X ist die Abszisse mit dem Ursprung am Punkt, wo der Federbalken befestigt ist, δ die Verbiegung, θ der Verbiegungswinkel, Δ_{OPS} die Verschiebung des Lichtflecks.

Die Verbiegung eines Federbalkens ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{FL^3}{3E_t I_t} = \Delta_{OPS} \frac{L}{3d}. \quad (1.17)$$

Aus Gl. 1.17 kann man schließen, dass die Empfindlichkeit dieser Methode von dem Verhältnis der Federbalkenlänge zum Abstand zwischen Federbalken und Detektor L/d abhängt. Daher wird diese Methode auch "optischer Hebel" genannt. Bei den üblichen Dimensionen eines Federbalkens und eines AFM wird eine Auflösung in der Größenordnung von 0.1 \AA erreicht ⁴³.

Die Position des reflektierten Laserstrahls wird mit Hilfe einer segmentierten Photodiode bestimmt. Für die Messung einer Verbiegung in Z-Richtung betrachte man die oberen und unteren Segment-Paare der Photodiode. Die in den oberen (unteren) Segment-Paaren gemessene Spannung, proportional zur Fläche des Lichtflecks auf den jeweiligen Segment-Paaren, wird U_O (U_U) genannt. Das gemessene Signal ist $(U_O - U_U)/(U_O + U_U)$. Ist der Federbalken in seiner Ruheposition, wird die Photodiode so justiert, dass $\Delta U = U_O - U_U = 0$. Wenn der Federbalken sich verbiegt, legt der Lichtfleck eine Distanz auf der Photodiode zurück, die nach Gl. 1.17 proportional zur Federbalkenverbiegung ist. Damit verändern sich auch die vom Lichtfleck beleuchtete Flächen auf den jeweiligen Segmenten, sowie die resultierenden Spannungen U_O und U_U . Die Differenz der Spannungen ΔU wird also als Maß für den zurückgelegten Weg herangezogen. Die Summe der Spannungen $(U_O + U_U)$ bleibt gleich und wird zur Normierung der Spannungsdifferenz benutzt. Für laterale Auslenkungen gilt das gleiche Prinzip mit einer vertikalen Zweiteilung der Photodiode. Diese Methode ist sehr empfindlich, wenngleich einfach, allerdings ist der lineare Bereich begrenzt. Bei zu großen Federbalkenverbiegungen ist die Proportionalität zwischen Δ_{OPS} und δ nicht mehr gegeben, was mit der Form und der Position des Lichtflecks zusammenhängt. Um auch größere Verbiegungen messen zu können, werden statt segmentierten Photodioden lineare optische Positionssensoren benutzt.

1.3.2. Kalibrierung der Federbalkenverbiegung

Die Photodiode liefert den Wert ΔU , der proportional zu Δ_{OPS} und somit zur Federbalkenverbiegung δ ist:

$$\delta = \Delta_{OPS} \frac{L}{3d} = \frac{\Delta U}{\Omega}. \quad (1.18)$$

Der zur Umrechnung benötigte Proportionalitätsfaktor, die Sensitivität Ω hängt nicht nur, wie oben gezeigt, mit der Länge des Federbalkens und dem Abstand zwischen Federbalken und Photodiode zusammen. Zusätzlich beeinflussen auch die Form und Größe des Lichtflecks auf der Photodiode diesen Faktor. Die Sensitivität muss also für jeden Federbalken neu bestimmt werden.

Die Rohdaten der Photodiode ΔU werden beim Drücken der Spitze auf die Probe als Funktion des Piezoversatzes ΔZ gemessen. Ist das Verhältnis zwischen dem Piezoversatz Z

und der Federbalkenverbiegung δ bei einer bestimmten Probe bekannt, kann die Sensitivität bestimmt werden. Wie in Abschnitt 1.2.2 erläutert, kann der Zusammenhang zwischen

Federbalkenverbiegung und Piezoversatz als $\delta = \frac{k_{eff}}{k_c} Z$ geschrieben werden, wobei

$k_{eff} = \frac{k_c k}{k_c + k}$. Ist die Federkonstante der Probe k im Vergleich zur Federkonstante des Feder-

balken k_c sehr groß, d.h. $k \gg k_c$, dann ist $\frac{k_{eff}}{k_c} \cong 1$ und somit $\delta \cong Z$, d.h. die Deformation der

Probe $D = Z - \delta$ ist null. Die Sensitivität ist also in diesem Fall $\Omega = \frac{\Delta U}{\Delta Z}$, die Steigung der

Auftragung ΔU gegen ΔZ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für Referenzmessungen zur Bestimmung der Sensitivität die Substratmaterialien herangezogen, also gläserne Objektträger oder Siliziumwafer (siehe Kapitel 2 und 3). Obwohl diese Proben sehr viel steifer sind als der Federbalken, kann in den

Experimenten dieser Arbeit nicht angenommen werden, dass $\frac{k_{eff}}{k_c} \cong 1$. In anderen Worten

kann die Deformation der Substrate, wenngleich sehr klein, nicht vernachlässigt werden. In allen Experimenten dieser Arbeit wurde die Sensitivität Ω so gesetzt, dass der aus den Kraft-Abstands-Kurven berechnete Elastizitätsmodul den Literaturwerten des jeweiligen Substratmaterials entspricht. Dafür wurde folgende aus der Hertz-Theorie hergeleitete Gleichung verwendet (siehe Gl. 1.10):

$$D = Z - \delta = \left(\frac{k_c \delta}{\sqrt{RE^*}} \right)^{2/3} = \left(\frac{k_c}{\sqrt{RE^*}} \frac{\Delta U}{\Omega} \right)^{2/3}. \quad (1.19)$$

In Gl. 1.19 werden ΔU und D gemessen, k_c ist bekannt (siehe 1.3.3) und E^* wird der Literatur entnommen. Die einzige Unbekannte (außer dem zu bestimmenden Parameter Ω) ist R .

Der Spitzenradius ist schwer zu bestimmen. In der Literatur sind Methoden zur Bestimmung des Spitzenradius zu finden, z.B. kann das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) genutzt werden, um unbeschichtete AFM-Spitzen abzubilden und ihre Geometrie zu vermessen⁷¹. Bei einer anderen Methode wird die Messung der Coulomb-Kraft oder der *double-layer*-Kraft mittels Kraft-Abstands-Kurven zur Bestimmung des Spitzenradius benutzt⁴⁴. Der Nachteil dieser Methoden ist, dass sie den Spitzenradius mit einem erheblichen Fehler bestimmen, d.h. $\Delta R > 10$ nm. Da die Spitzenradien der in dieser Arbeit verwendeten Federbalken in einer Größenordnung von 20 ± 10 nm liegen, sind von den existierenden Methoden keine befriedigenden Ergebnisse zu erwarten. Anstatt also den Spitzenradius zu messen, wurde dieser bei allen Experimenten auf einen plausiblen Wert gesetzt, d.h. 15 bis 30 nm.

Die Sensitivität ändert sich mit der Zeit wegen thermischer Abdrift der einzelnen Komponenten des Mikroskops. Zudem hat der Federbalken wegen der reflektierenden

Beschichtung einen Bimetallcharakter und seine Ruheposition verändert sich bei Temperaturschwankungen. Deshalb muss die Kalibrierung der Sensitivität regelmäßig vor Messungen wiederholt werden.

1.3.3. Kalibrierung der Federkonstante des Federbalkens

Es ist nun möglich die Federbalkenverbiegung δ aus den Rohdaten des Mikroskops zu bestimmen. Um daraus nach Gl. 1.1, $F = -k_c \delta$, die Auflagekraft F zwischen Spitze und Probe zu ermitteln, muss die Federkonstante k_c des Federbalkens bekannt sein.

Um diese zu ermitteln, betrachten wir zunächst die Geometrie der im Rahmen dieser Arbeit benutzten Federbalken.

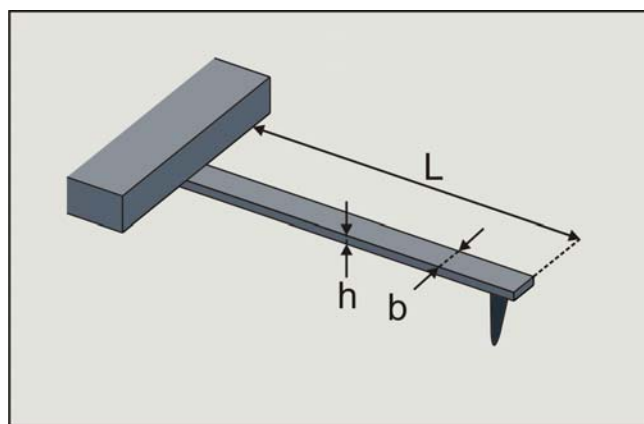


Abb. 1.7. Skizze eines Federbalkens der Länge L , der Breite b und der Höhe h .

Die Federkonstante k_c eines rechteckigen Federbalkens kann wie folgt berechnet werden:

$$k_c = \frac{E_t h^3 b}{4L^3}, \quad (1.20)$$

wobei E_t der Elastizitätsmodul des Federbalkens und h die Höhe, b die Breite und L die Länge des Federbalkens ist, wie in Abb. 1.7 gezeigt.

Diese Größen sind jedoch bei mikroverfertigten Federbalken schwer zugänglich. Um die Reflexionseigenschaften des Federbalkens zu verbessern, wird seine Oberseite beschichtet. Dadurch hat der Federbalken den Charakter eines Verbundmaterials und der resultierende Elastizitätsmodul ist schwer abzuschätzen. Hinzu kommen Abweichungen in der Geometrie des Federbalkens oder Defekte bei der Zusammensetzung des Materials einzelner Federbalken, welche die Federkonstante maßgeblich beeinflussen.

Hutter und Bechhoefer⁷² stellten eine Methode vor, mit der die Federkonstante des Federbalkens direkt mit Hilfe des Mikroskops und zerstörungsfrei gemessen werden kann. Wechselwirkt die Messsonde nicht mit der Probe, d.h., wenn die AFM-Spitze weit von der Probenoberfläche entfernt ist, zeigt der Federbalken aufgrund des thermischen Rauschens Schwankungen in der Federbalkenverbiegung. Wird der Federbalken als harmonischer Oszillator betrachtet, hängen die Masse M und die Resonanzfrequenz ω_0 wie folgt mit der Federkonstante k_c zusammen:

$$\omega_0^2 = \frac{k_c}{M}. \quad (1.21)$$

Das Potential V eines eindimensionalen harmonischen Oszillators als Funktion der Federbalkenverbiegung δ ist:

$$V(\delta) = \frac{1}{2} M \omega_0^2 \delta^2. \quad (1.22)$$

Da der Federbalken im Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht, kann der Effektivwert der potentiellen Energie mit der kinetischen Energie gleichgesetzt werden:

$$\left\langle \frac{1}{2} M \omega_0^2 \delta^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (1.23)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur ist.

Mit Gl. 1.21 kann die Federkonstante k_c wie folgt ausgedrückt werden:

$$k_c = \frac{k_B T}{\langle \delta^2 \rangle}. \quad (1.24)$$

Um den Beitrag der thermischen Schwingungen auszuwerten, wird das Leistungsdichtespektrum der Schwankungen der Federbalkenverbiegung nahe der Resonanzfrequenz ω_0 aufgenommen. In Abwesenheit anderer Rauschquellen nimmt das Leistungsdichtespektrum die Form einer Lorentz-Kurve an. Die Fläche der Leistungsdichte P ist ein Maß der Leistung der thermischen Federschwingungen. Da P dem quadratischen Mittel der Federbalkenverbiegung $\langle \delta^2 \rangle$ gleicht, kann Gl. 1.24 umformuliert werden zu:

$$k_c = \frac{k_B T}{P}. \quad (1.25)$$

2. Mechanische Doppelschichten

In Abschnitt 1.2 wurde das Prinzip der Messung der mechanischen Eigenschaften einer Probe mittels AFM-Kraft-Abstands-Kurven erläutert. Über eine Messsonde, die AFM-Spitze, wird eine Kraft auf die zu untersuchende Probe ausgeübt und der Widerstand des Festkörpers über die Position der Messsonde ermittelt. Das gemessene Volumen des Probekörpers ist der Bereich, in dem sich das Kraftfeld der Sonde ausbreitet und ist von der Größe der Kontaktfläche zwischen Sonde und Probe sowie von der aufgewendeten Kraft abhängig.

Ebenso in Kapitel 1.2 wurden die Theorien der Kontaktmechanik beschrieben, die für die Auswertung der Messung der mechanischen Eigenschaften von Bedeutung sind, namentlich die Hertz-, die DMT- und die JKR-Theorie. Diese Theorien sind nur gültig, wenn das gemessene Volumen homogen ist, d.h. wenn die Probe keine Grenzfläche beinhaltet. Umfasst das gemessene Volumen zwei Phasen der Probe mit unterschiedlichen Elastizitätsmoduln, können nur die mechanischen Eigenschaften der gesamten Probe und nicht ihrer Bestandteile gemessen werden. Eine solche Probe bezeichnet man als **mechanische Doppelschicht**⁷³. Es gibt keine Theorie, die ermöglicht, die Elastizitätsmoduln der Bestandteile über die Geometrie der mechanischen Doppelschicht zu bestimmen.

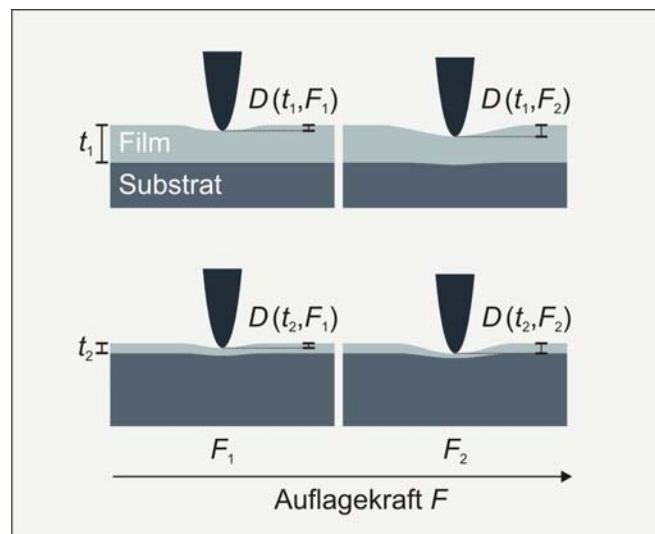


Abb. 2.1. Schematische Darstellung der Messung der mechanischen Eigenschaften einer Doppelschicht, bestehend aus Substrat (mit dem Elastizitätsmodul E_s) und Polymerfilm (E_f), am Beispiel zweier Schichtdicken t_1 und t_2 , wobei $t_1 > t_2$. Die Messung wird bei zwei Auflagekräften skizziert, wobei $F_1 < F_2$. Im Fall des dicken Films und der kleineren Auflagekraft (t_1, F_1) liegt das gemessene Volumen innerhalb des Films, und das Substrat hat keinen Einfluss auf die Messung. Wird die Auflagekraft erhöht (t_1, F_2) beinhaltet das gemessene Volumen die Grenzfläche Film/Substrat und das Substrat beeinflusst die Messung. Im Fall des dünneren Films beinhaltet das gemessene Volumen das Substrat auch bei kleinen Auflagekräften (t_2, F_1). Nimmt die Auflagekraft weiter zu (t_2, F_2), wird der Anteil des Substrats im gemessenen Volumen größer und die Eigenschaften der Doppelschicht werden denen des Substrats ähnlicher.

Um mechanische Doppelschichten quantitativ zu untersuchen, wurde zunächst der einfachste Probenaufbau gewählt: ein nachgiebiger dünner Polymerfilm mit dem Elastizitätsmodul E_f auf einem steifen, ebenem Trägermaterial mit dem Elastizitätsmodul E_s ($E_f < E_s$). Da die Grenzfläche in diesem Fall senkrecht zur Auflagekraft ist, reduziert sich die Beschreibung der Probengeometrie auf einen Parameter, die Filmdicke t . Die

Probengeometrie im Querschnitt ist am Beispiel von zwei Schichtdicken t_1 und t_2 in Abb. 2.1 skizziert, wobei $t_1 > t_2$ ist.

Ebenfalls in Abb. 2.1 ist die Deformation der mechanischen Doppelschicht für zwei verschiedene Auflagekräfte, F_1 und F_2 , skizziert, wobei $F_1 < F_2$ ist. Betrachtet man den Fall einer dicken Schicht und einer kleinen Auflagekraft (t_1, F_1), sieht man, dass lediglich der Film deformiert wird und dass das gemessene Volumen die Polymer/Substrat-Grenzfläche nicht beinhaltet. Der Film ist also so dick und die Auflagekraft so klein, dass der Film das Substrat vollständig mechanisch abschirmen kann und es werden lediglich die mechanischen

Eigenschaften des Films gemessen, d.h. nach Gl. 1.10 $D \propto \left(\frac{F_1}{E_f^*} \right)^{2/3}$. Nimmt die Kraft jedoch

zu (t_1, F_2), reicht das gemessene Volumen in das Substrat hinein. Der Film schirmt also das Substrat nicht mehr vollständig ab, und die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht resultieren aus denen beider Bestandteile. Die Gewichtung der Beiträge hängt von der Auflagekraft, von der Dicke des Films und von den mechanischen Eigenschaften der Bestandteile selbst ab. Auch die Wechselwirkung zwischen den zwei Phasen an der Grenzfläche, d.h. ihre Adhäsion, bestimmt, in wie fern die Kraft zum Substrat weitergeleitet wird. Dieser Faktor wird erst im letzten Kapitel dieser Arbeit untersucht.

Betrachtet man nun den Fall einer dünnen Schicht (t_2), wird deutlich, dass die Auflagekraft, ab der das Substrat zur Gesamtdeformation beiträgt, kleiner ist als im Fall einer dicken Schicht.

Da Größe und Form des gemessenen Volumens als Funktion der Auflagekraft nicht bestimmbar sind, muss eine bestimmbare Größe herangezogen werden, mit deren Hilfe man den Anteil der einzelnen Elastizitätsmoduln am resultierenden Modul bemessen kann. Als Größe eignet sich hierfür das Verhältnis der Deformation zur Schichtdicke, D/t , oder das Verhältnis des Kontaktradius zur Schichtdicke, a/t .

Diese Wahl wird nachvollziehbar, wenn man sich den Polymerfilm als mechanische Abschirmung des Substrats vorstellt. Die Wirksamkeit dieser Abschirmung nimmt mit zunehmender Deformation oder mit abnehmender Filmdicke ab.

Ist das Verhältnis D/t groß, dominiert das Substrat die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht, d.h. $E \approx E_s$, und man spricht von Substrat-dominierten Messungen. Beim Grenzfall $t \rightarrow 0$, d.h. blankes Substrat, geht $D/t \rightarrow \infty$ und $E = E_s$.

Ist das Verhältnis D/t klein, dominiert das Polymer die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht, d.h. $E \approx E_f$, und man spricht von Polymer-dominierten Messungen. Beim Grenzfall $t \rightarrow \infty$, d.h. *bulk*-Polymer, geht $D/t \rightarrow 0$ und $E = E_f$.

2.1. Bestehende Modelle

Um die Deformation einer Doppelschicht quantitativ zu bestimmen und sie mit den mechanischen Eigenschaften der Bestandteile E_s und E_f und mit der Schichtdicke t in Beziehung zu bringen, wurden bereits einige semiempirische Gleichungen entwickelt.

Einer dieser Gleichungen wurde von **Tsukruk**⁷⁴ präsentiert. Die Tsukruk-Gleichung drückt das Verhältnis des gemessenen Kontaktradius a zu dem Hertz Radius a_{Hertz} als eine Funktion der Elastizitätsmoduln der Bestandteile der mechanischen Doppelschicht und der Schichtdicke t aus:

$$\frac{a}{a_{\text{Hertz}}} = \left[\frac{J^{4/3} + 0.8t/a_{\text{Hertz}}}{\sqrt{1 + (0.8t/a_{\text{Hertz}})^2}} \right]^{1/4}, \quad (2.1)$$

wobei J das Verhältnis der reduzierten Elastizitätsmoduln der Bestandteile ist ($J = E_f^* / E_s^*$). Der Hertz-Radius a_{Hertz} ist der Kontaktradius der nach der Hertz-Theorie in Abwesenheit des Substrats entstehen würde und ist durch Gl. 1.8 gegeben ($a_{\text{Hertz}} = \sqrt[3]{\frac{RF}{E^*}}$).

Da der Zusammenhang $D = a^2/R$ (siehe Gl. 1.10) nur von der Geometrie der Messsonde abhängt, ist er auch für Messungen von mechanischen Doppelschichten gültig. Also kann Gl. 2.1 umgeschrieben werden zu:

$$\frac{D}{D_{\text{Hertz}}} = \left[\frac{J^{4/3} + 0.8t/\sqrt{RD_{\text{Hertz}}}}{\sqrt{1 + (0.8t/\sqrt{RD_{\text{Hertz}}})^2}} \right]^{1/2}, \quad (2.2)$$

mit $D_{\text{Hertz}} = \left(\frac{F}{\sqrt{RE^*}} \right)^{2/3}$.

Eine weitere Gleichung wurde von **Doerner und Nix**⁷⁵ für spezielle Doppelschichten vorgeschlagen, und später von King⁷⁶ verallgemeinert. Die grundsätzliche Idee dieses Ansatzes ist es, den Elastizitätsmodul einer mechanischen Doppelschicht als Summe der gewichteten Elastizitätsmoduln des Films E_f und des Substrats E_s auszudrücken. Der Gewichtungsfaktor ist in diesem Fall $\exp\left(-\frac{\alpha_D t}{D}\right)$, so dass der Kehrwert des Moduls wie folgt geschrieben wird:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_f^*} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_D t}{D}\right) \right] + \frac{1}{E_s^*} \exp\left(-\frac{\alpha_D t}{D}\right). \quad (2.3)$$

Der Parameter α_D berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen dem Film und dem Substrat. Je stärker der Film auf dem Substrat adsorbiert ist, desto effektiver wird die Kraft an das Substrat weitergeleitet, und desto kleiner ist α_D . Dieser Parameter wird für ein

Materialpaar als konstant angenommen, muss allerdings experimentell bestimmt werden, da es keine Theorie gibt, die den Wert des Parameters α_D zu bestimmen ermöglicht.

Weitere Gleichungen sind in der Literatur zu finden, die ebenfalls den Elastizitätsmodul E der Doppelschicht als Kombination der Moduln E_f und E_s beschreiben^{77,78}. Sie folgen alle der Form:

$$E^* = E_s^* + (E_f^* - E_s^*)\Phi(x), \quad (2.4)$$

wobei $\Phi(x)$ eine Gewichtungsfunktion ist, und x entweder das Verhältnis D/t oder a/t ist. Hier werden drei exemplarische Funktionen dieser Form eingeführt.

Die einfachste ist die **lineare** Funktion mit $\Phi(x) = (1-x)$:

$$E^* = E_s^* + (E_f^* - E_s^*)(1-x). \quad (2.5)$$

Die zweite ist die so genannte **Gao-Funktion**⁷⁹ mit der Gewichtungsfunktion $\Phi_{\text{Gao}}(x)$:

$$\Phi_{\text{Gao}} = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{1}{x}\right) + \frac{1-2\nu}{2\pi(1-\nu)} \ln(1+x^2) - \frac{x}{1+x^2}, \quad (2.6)$$

wobei ν die Querkontraktionszahl ist.

Die dritte Funktion ist die von **Kovalev**⁸⁰:

$$E^* = E_f^* + \frac{(E_s^* + E_f^*)}{1 + \exp\left(-\lambda \frac{E_s^* - E_f^*}{E_f^*} \frac{x - \tau}{\tau}\right)}. \quad (2.7)$$

Diese Funktion hängt von zwei Parametern ab, λ und τ , die experimentell bestimmt werden müssen und durch keine physikalische Größe, wie z.B. die Schichtdicke t , bestimmbar sind.

Die Benutzung vieler freier Parameter ist eine häufig festgestellte Beeinträchtigung anderer vorgeschlagenen Gleichungen^{81,82}. Sie werden in dieser Arbeit nicht näher untersucht, weil sie ähnliche Nachteile wie die Doerner- bzw. Kovalev-Gleichung aufweisen.

2.2. Theoretische Analyse

Im vorherigen Abschnitt wurden die wichtigsten bestehenden Gleichungen zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Doppelschichten erläutert. Ihre Validität wird in dieser Arbeit sowohl experimentell als auch theoretisch überprüft. Letztere Überprüfung ist Thema dieses Abschnitts.

Die einfachste Voraussetzung, die von einer geeigneten Gleichung berücksichtigt werden muss, ist, dass der Wert des Elastizitätsmoduls der Doppelschicht immer zwischen den Werten der Elastizitätsmoduln der Bestandteile liegen muss, d.h. $E_s \geq E \geq E_f$.

Des Weiteren müssen von einer geeigneten Gleichung die Grenzfälle einer mechanischen Doppelschicht berücksichtigt werden. Geht die Filmdicke t des Films gegen Null, dann tendieren die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht zu denen des Substrats. Geht

die Filmdicke gegen Unendlich, dann tendieren die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht zu denen des Filmmaterials, d.h. $E \rightarrow E_f$ für $t \rightarrow \infty$ und $E \rightarrow E_s$ für $t \rightarrow 0$. Diese Grenzfälle muss jede geeignete Gleichung ergeben.

Betrachtet man die Lineare Gleichung (Gl. 2.5) und deren Gewichtungsfunktion

$$\Phi\left(\frac{D}{t}\right) = \left(1 - \frac{D}{t}\right), \text{ wird folgendes klar:}$$

1. Für $t \rightarrow \infty$ oder $D \rightarrow 0$ geht $\Phi \rightarrow 1$ und $E \rightarrow E_f$.
2. Für $t \rightarrow 0$ oder $D \rightarrow \infty$ geht $\Phi \rightarrow -\infty$ und $E \rightarrow \infty$, sollte aber $\Phi \rightarrow 0$ und $E \rightarrow E_s$.

Dieses Verhalten lässt sich in Abb. 2.2 erkennen, wo der von der linearen bzw. Gao-Gleichung ergebene Elastizitätsmodul gegen das Verhältnis D/t aufgetragen ist.

Damit kann diese Gleichung die Deformationen einer Doppelschicht mit einem sehr dünnen Film oder bei sehr großen Deformationen nicht beschreiben.

Das Gleiche gilt für die Gao-Gleichung (Gl. 2.4 mit 2.6), welche die richtige Tendenz nur dann zeigt, wenn die Filmdicke t sehr viel größer ist als die Deformation. Für den Grenzfall $D/t \rightarrow \infty$ wird der Elastizitätsmodul unendlich, wie in Abb. 2.2 zu sehen.

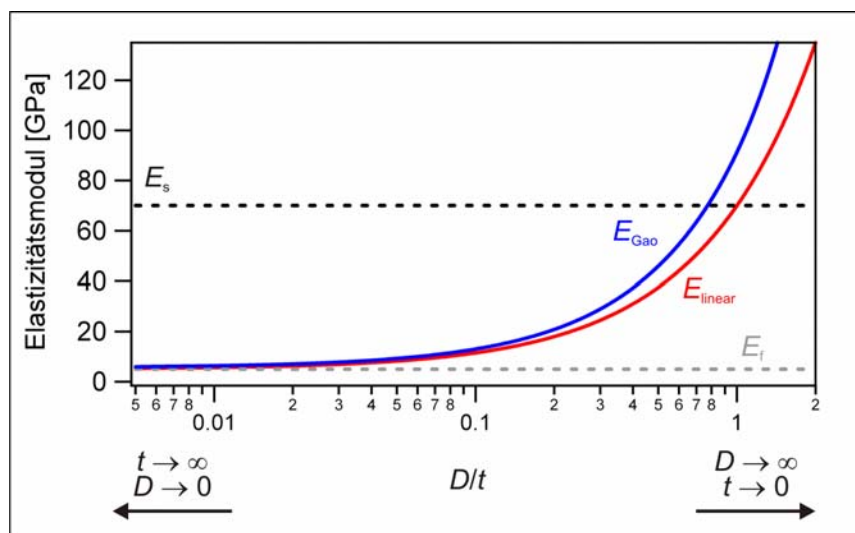


Abb. 2.2. Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Verhältnis der Deformation zur Schichtdicke D/t nach der linearen und der Gao-Gleichung. Der Grenzfall $D/t \rightarrow 0$ wird von beiden Gleichungen physikalisch richtig beschrieben ($E \rightarrow E_f$). Der Grenzfall $D/t \rightarrow \infty$ ergibt bei beiden Gleichungen $E \rightarrow \infty$, was physikalisch sinnlos ist, da $E \rightarrow E_s$ muss.

Wird die Tsukruk-Gleichung (Gl. 2.1 und 2.2) in den oben genannten Grenzfällen betrachtet, stellt man fest, dass sie die Randbedingungen erfüllt, jedoch nur in einem beschränkten Bereich. Die Gleichung wurde aus Messungen auf mechanischen Doppelschichten hergeleitet, die aus Materialien mit sehr unterschiedlichen Elastizitätsmoduln ($0.01 < E_f / E_s < 0.1$) bestanden. In Abb. 2.3 wird das Verhältnis a/a_{Hertz} bei verschiedenen Filmdicken und für Werte von E_f / E_s zwischen 10^{-3} und 1 gezeigt.

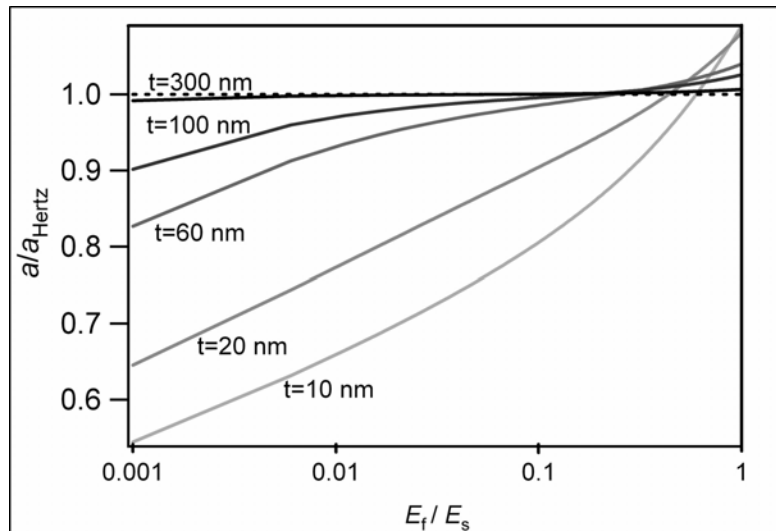


Abb. 2.3. Die durch die Tsukruk-Gleichung berechneten Verhältnisse der Kontaktradii a/a_{Hertz} in Abhängigkeit des Verhältnisses der Elastizitätsmodul der beteiligten Materialien, E_f/E_s . Das Ergebnis, dass $a/a_{\text{Hertz}} > 1$, ist physikalisch sinnlos, da die Doppelschicht nicht nachgiebiger als das Polymer sein kann.

Da E_s größer ist als E_f , muss der Kontaktradius a immer kleiner als a_{Hertz} sein, da das steifere Substrat die Deformation und damit den Kontaktradius a herabsetzt. Mit steigender Filmdicke steigt der Wert von a/a_{Hertz} , da der Einfluss des Substrats bei dickeren Schichten nachlässt. Ist der Film sehr dick, wird das Substrat vollständig abgeschirmt und a ist gleich a_{Hertz} . Für $E_f/E_s \rightarrow 1$ zeigt aber die Tsukruk-Gleichung nicht die oben beschriebene Tendenz und a/a_{Hertz} wird größer als 1, d.h. der Einfluss des Substrats würde die Probe nachgiebiger machen, was unphysikalisch ist. Zusammenfassend ist die Tsukruk-Gleichung nützlich nur für kleine E_f/E_s Verhältnisse und ergibt keinen physikalischen Sinn für $E_f/E_s > 0.1$. Deswegen kann sie nicht als allgemein gültiger Ansatz angesehen werden.

Die Gleichungen von Dörner und Kovalev zeigen das geforderte Verhalten für die Grenzfälle $D/t \rightarrow \infty$ und $D/t \rightarrow 0$ bei allen Verhältnissen von E_f und E_s und können somit uneingeschränkt zum Fitten experimenteller Daten benutzt werden.

Für die Doerner-Gleichung (Gl. 2.3) wird allerdings ein zusätzlicher Parameter α_D eingeführt, der die Adhäsion zwischen Film und Substrat berücksichtigt und muss für jedes Film/Substrat-Paar experimentell bestimmt werden. Will man den Fit zur Bestimmung einer der Eigenschaften der Probe verwenden, d.h. E_f , E_s oder t , so kann die Doerner-Gleichung nicht direkt angewendet werden. Um den zusätzlichen Parameter zu bestimmen, muss zuvor eine Referenzmessung auf einer Probe mit bekannter Geometrie und bekannten Elastizitätsmoduln der Bestandteile gemacht werden. Ist dies nicht möglich, so kann die Doerner-Gleichung nicht verwendet werden, da es keine Möglichkeit gibt, α_D theoretisch zu bestimmen.

Ein ähnliches Problem ergibt sich bei der Kovalev-Gleichung. Durch die Einführung von zwei zusätzlichen Parametern λ und τ , die ebenso nur experimentell bestimmt werden können, ist der Nutzen der Gleichung stark reduziert.

2.3. Experimentelle Analyse bestehender Modelle

Um bestehende Gleichungen zur Auswertung von Doppelschichtmessungen zu überprüfen, wurden 10 Proben präpariert und mittels AFM-Kraft-Abstands-Kurven untersucht. Da in erster Linie die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Schichtdicke untersucht werden sollte, wurde nur die Filmdicke t variiert und nicht die Elastizitätsmoduln der Bestandteile. Die 10 Proben decken den relevanten Filmdickenbereich von 10 nm bis über 400 nm ab.

2.3.1. Probenpräparation und experimenteller Aufbau

Als Präparationstechnik wurde die Rotationsbeschichtung (*spin coating*) aus Lösung gewählt. Bei dieser Technik lässt sich die wichtigste Größe in diesem Experiment, die Schichtdicke t , direkt und reproduzierbar über die Konzentration des Polymers in Lösung c_0 und über den Zusammenhang $t \sim \omega^{-1/2} \eta^{1/3} c_0$ kontrollieren, wobei ω die Winkelgeschwindigkeit und η die Viskosität der Lösung ist⁸³.

Als Polymer für den nachgiebigen Film wurde aus mehreren Gründen Poly(*n*-butylmethacrylat) (PnBMA) gewählt:

1. Dünne (10 - 100 nm) und ultradünne (1 - 10 nm) gut adsorbierte Filme lassen sich durch Rotationsbeschichtung aus Lösung reproduzierbar bilden.
2. Ein geringer Elastizitätsmodul des Polymers ist beabsichtigt, um die mechanischen Eigenschaften des Films und des Substrats so unterscheidbar wie möglich zu machen. Ein Polymer, das sich bei Raumtemperatur im glasigen Zustand befindet ($T_g \gg 25^\circ \text{C}$), wäre dafür zu steif. Ein Polymer, das sich bei Raumtemperatur im gummielastischen Zustand befindet ($T_g \ll 25^\circ \text{C}$), würde schon bei sehr kleinen Auflagekräften plastisch deformiert werden^{84, 85}, was in diesen Experimenten zu vermeiden ist, da nur elastische Deformationen untersucht werden. Da die Glasübergangstemperatur von PnBMA 22°C beträgt, befindet sich das Polymer bei Raumtemperatur im Übergangsbereich und hat den gewünschten niedrigen Elastizitätsmodul, ohne bei geringen Auflagekräften plastisch deformiert zu werden.
3. Zusätzlich hat PnBMA einen sehr breiten Übergangsbereich⁸⁴ ($\Delta T \approx 70 \text{K}$) und Änderungen des Elastizitätsmoduls aufgrund von Temperaturschwankungen ($\pm 3 \text{K}$) können vernachlässigt werden.
4. Die mechanischen Eigenschaften von *bulk*-PnBMA sind wohl bekannt und wurden zudem bereits im Detail mittels AFM-Kraft-Abstands-Kurven untersucht^{84, 86}.

Das Polymergranulat wurde von Scientific Polymer Products (Ontario, NY, USA) bezogen. Nach Angaben des Herstellers ist das Molekulargewicht $M_W = 319 \text{ kg/mol}$, die Polydispersität $M_W/M_N \leq 2.58$ und die Glasübergangstemperatur $T_g = 22^\circ \text{C}$. Das Lösungsmittel Toluol wurde von Merck (KgaA, Darmstadt) bezogen (Uvasol, Reinheit $\geq 99,9 \%$).

Als Substrat wurden Deckgläser des Herstellers Menzel-Gläser (Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Braunschweig) verwendet ($20 \times 20 \times 0.15 \text{ mm}^3$), mit dem Elastizitätsmodul $E_s = 72 \text{ GPa}$, der Querkontraktionszahl $\nu_s = 0.27$ (siehe Ref. 43) und einer Rauigkeit von 2 nm.

Für die Herstellung der Doppelschichtproben wurden zunächst die Substrate gereinigt und mit Toluol abgespült. PnBMA wurde in Toluol gelöst mit einer Anfangskonzentration von $c_0 = 0.08 \text{ g/ml}$. Ein Polymerfilm wurde aus 100 μl dieser Lösung durch Rotationsbeschichtung mit einer Winkelgeschwindigkeit $\omega = 2400 \text{ rpm}$ für 1 min auf ein Substrat abgeschieden. Es wurde darauf geachtet, dass der Film das Substrat gleichmäßig bedeckt. Um weitere Proben mit einer schrittweise abnehmenden Filmdicke zu erhalten, wurde die Lösung nach jeder Rotationsbeschichtung um 10 % verdünnt. Von den 40 so entstandenen Proben wurden für die Messungen 10 ausgewählt, welche folgende Schichtdicken hatten: 10, 18, 26, 38, 50, 60, 67, 110, 190 und 430 nm.

Um sicher zu sein, dass die Proben frei von inneren Spannungen und Lösungsmittel sind, wurden sie eine Woche unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Auf ein zusätzliches Auslagern der Probe bei erhöhten Temperaturen wurde verzichtet, da sich das Polymer bei Raumtemperatur bereits im Übergang zum gummielastischen Zustand befindet.

Um die Filmdicke t zu bestimmen, wurde eine Topographieaufnahme über einen Kratzer im Polymerfilm durchgeführt. Um sich der Gleichmäßigkeit des Films zu vergewissern, wurde diese Messung an verschiedenen Stellen der Probe wiederholt. Die Filmdicke konnte mit einem Fehler von $\pm 3 \text{ nm}$ festgestellt werden.

Für alle Messungen wurde derselbe Federbalken verwendet (Pointprobe NCL von Nanosensor, Wetzlar-Blankenfeld). Die Federkonstante betrug $k_c = 37 \text{ N/m}$ und die Siliziumnitridspitze mit $E_t = 245 \text{ GPa}$ und $\nu_t = 0.27$ (siehe Ref. 43) hatte einen abgeschätzten Spitzenradius R von $25 \pm 5 \text{ nm}$. Es wurden auf jeder Probe 100 Kurven auf einer Fläche von $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ mit einer Frequenz von 1 Hz aufgenommen. Die maximale Auflagekraft betrug $5.5 \mu\text{N}$, was einer Federbalkenverbiegung von 150 nm entspricht. Einzelne zu unregelmäßige Kurven mussten verworfen werden. Für die hier gezeigten Durchschnittskurven wurden mindestens 80 Kurven einer Messung gemittelt.

Zusätzlich zu den Doppelschichtproben wurden unter gleichen Messbedingungen Referenzmessungen auf blankem Substrat durchgeführt. Mit den Literaturwerten der mechanischen Eigenschaften der AFM-Spitze und des Substrats kann der reduzierte Modul des Substrats auf 80 GPa festgesetzt werden. Da nun der reduzierte Elastizitätsmodul bekannt ist, kann die Sensitivität Ω , wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben, nach Gl. 1.19 bestimmt werden.

2.3.2. Auswertung

Auf den 10 Proben, die im vorherigen Abschnitt beschrieben worden sind, wurden Kraft-Abstands-Kurven aufgenommen und gemittelt. Mit Hilfe von Gl. 1.4 wurden aus den gemittelten Kraft-Abstands-Kurven die Deformation-Verbiegungs-Kurven berechnet, die in Abb. 2.4 zusammen mit einer Referenzmessung auf Glas gezeigt sind. Der Hertz-Fit der Referenzkurve auf Glas ist in Abb. 2.4 als blaue Linie gezeigt.

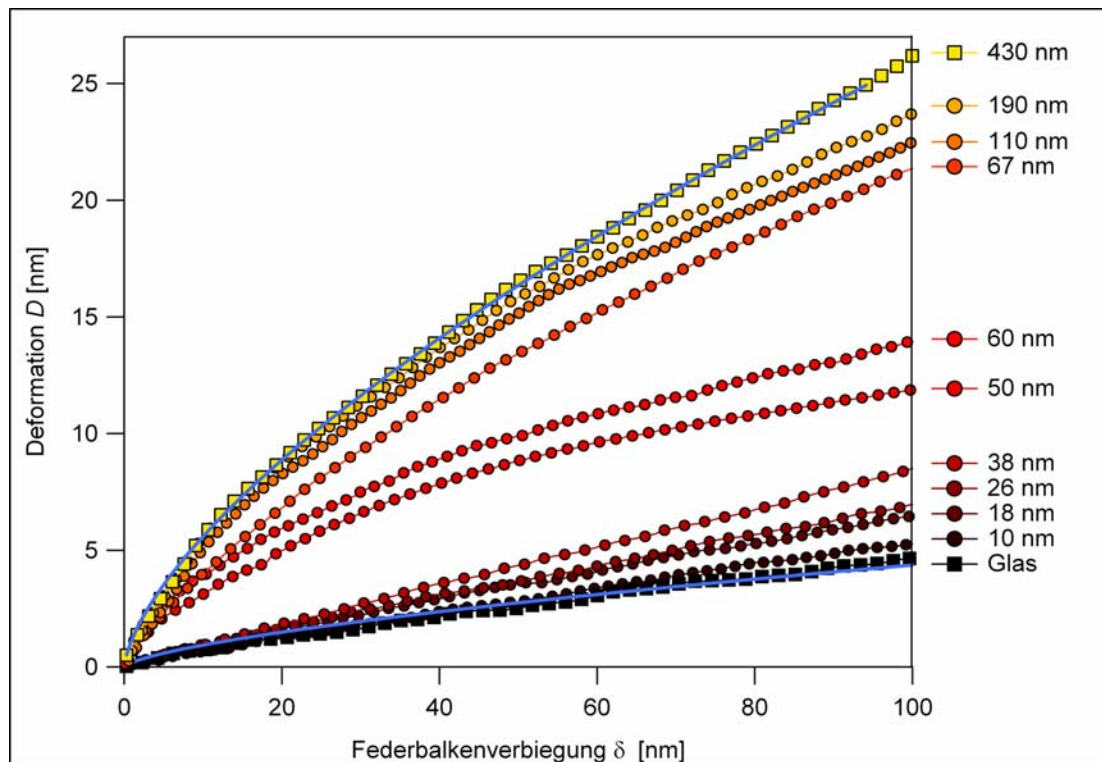


Abb. 2.4. Auftragung der gemittelten experimentellen Deformation-Verbiegungs-Kurven, wobei Messkurven auf homogenen Proben, d.h. auf Glas (schwarze Quadrate) und auf der Probe mit $t = 430$ nm (gelbe Quadrate) mit der Hertz-Gleichung gefittet wurden (blaue Linien). Doppelschichtmessungen (Kreise, siehe Farblegende für die Schichtdicke t) ergeben Deformationen, die zwischen denen von Glas und *bulk*-PnBMA liegen, zeigen also ein mechanisches Mischverhalten.

Die Deformationskurven zeigen den erwarteten Verlauf in Abhängigkeit von der Schichtdicke t . Bis 40 nm Filmdicke sind die mechanischen Eigenschaften des Substrats dominant und die Deformation ist dementsprechend immer klein. Bei dickeren Filmen ($t > 40$ nm) verlieren die mechanischen Eigenschaften des Substrats an Dominanz und der nachgiebige Polymerfilm kann tiefer deformiert werden. Bei zunehmender Filmdicke wird das Substrat stärker abgeschirmt, bis das Polymer so dick ist ($t = 430$ nm), dass das Substrat die mechanischen Eigenschaften der Probe nicht mehr beeinflusst und die Probe als homogen betrachtet werden kann. Unerwartet hingegen, und somit ein beachtenswertes Ergebnis dieser Messung, ist die Lücke in der Abfolge der Kurven. Bis zu einer Schichtdicke von 40 nm nimmt die Deformation mit der Auflagekraft nur in geringem Maße zu, da die mechanische Abschirmung des Substrats durch den Film in diesem Schichtdickenbereich kaum stattfindet. Ab einer Schichtdicke von 70 nm ist diese Abschirmung wirksam und das Substrat beeinflusst

erst bei sehr großen Auflagekräften die mechanischen Eigenschaften der Probe, allerdings in geringem Maße. Bei Schichtdicken zwischen 40 und 70 nm ist der Verlauf der Kurve und insbesondere ihre Steigung bei kleinen Auflagekräften sehr stark von der Schichtdicke abhängig und die Deformationen unterscheiden sich stark von denen auf Substrat- bzw. Polymer-dominierten Proben. In diesen Messungen haben kleine Schichtdickenvariationen innerhalb einer Probe zu einer starken Streuung der Messkurven geführt.

Die Probe mit dem dicksten Polymerfilm ($t = 430$ nm) verhält sich bis zu einer maximalen Deformation von 25 nm wie homogenes Polymer und kann als Referenzmessung auf *bulk*-Polymer herangezogen werden. Wird sie nach der Hertz-Theorie (Gl. 1.10) gefittet, ergibt sich der reduzierte Elastizitätsmodul des Polymers $E_f^* = 5.6 \pm 0.3$ GPa, was einem Elastizitätsmodul $E_f = 3.14 \pm 0.2$ GPa entspricht, wenn als Querkontaktionszahl des Polymers $\nu_f = 0.5$ angenommen wird. Der Hertz-Fit ist in Abb. 2.4 als blaue Linie gezeigt. Die gute Übereinstimmung des Hertz-Fits mit der experimentellen Kurve bestätigt, dass die Hertz-Theorie für die Messungen auf homogenen Proben gültig ist. Insbesondere kann die Adhäsion zwischen Spitze und Probe vernachlässigt werden und die Messsonde kann als eine Halbkugel angenommen werden. Der in diesem Experiment gemessene Elastizitätsmodul liegt über 1 GPa, dem Wert, der von Cappella et al.^{84, 86} gemessen wurde. Dieser höhere Elastizitätsmodul ist aber nachvollziehbar, wenn die Probenpräparation in Betracht gezogen wird. Scheidet man einen Polymerfilm durch Rotationsbeschichtung ab, werden die Polymer-segmente durch die Zentrifugalkraft ausgerichtet und verstreckt. Opdahl et al. führten Messungen des Elastizitätsmoduls von elastisch verstrecktem (bis 10 % Dehnung) *high-density*-Polyethylen (HDPE) durch und konnte eine Steigerung des Moduls um 300 % zeigen⁸⁷. Eine Versteifung des Polymers in dieser Größenordnung durch die Rotationsbeschichtung ist also nachvollziehbar.

Da nun alle Größen (E_f , E_s und t) bekannt sind, welche für die in Abschnitt 2.1 eingeführten Gleichungen benötigt werden, können diese Gleichungen anhand der experimentellen Kurven überprüft werden. Die theoretischen Nachteile der Gao- und der linearen Gleichung konnten bereits im vorhergehenden Abschnitt gezeigt werden. Die Tsukruk-Gleichung ist zwar für bestimmte Verhältnisse von E_f und E_s nicht sinnvoll ($E_f/E_s > 0.1$), kann aber für dieses Experiment benutzt werden, da $E_f/E_s = 0.05$.

Zunächst müssen die auf verschiedenen Proben gemessenen Deformationen (Abb. 2.4) nach Gl. 1.10 in die Kontaktradien a umgerechnet werden. In Abb. 2.5 sind die Kontaktradii der Messungen auf Proben mit 10 nm (braun), 67 nm (orange) und 430 nm (gelb) dicken Filmen gegen die Federbalkenverbiegung aufgetragen. Zudem sind dort die mit der Tsukruk-Gleichung berechneten Kurven des Kontaktradius a gegen die Federbalkenverbiegung δ für $t_{\text{fit}} = 10$ nm (braune durchgezogene Linie) und $t_{\text{fit}} = 67$ nm (orangene durchgezogene Linie) gezeigt.

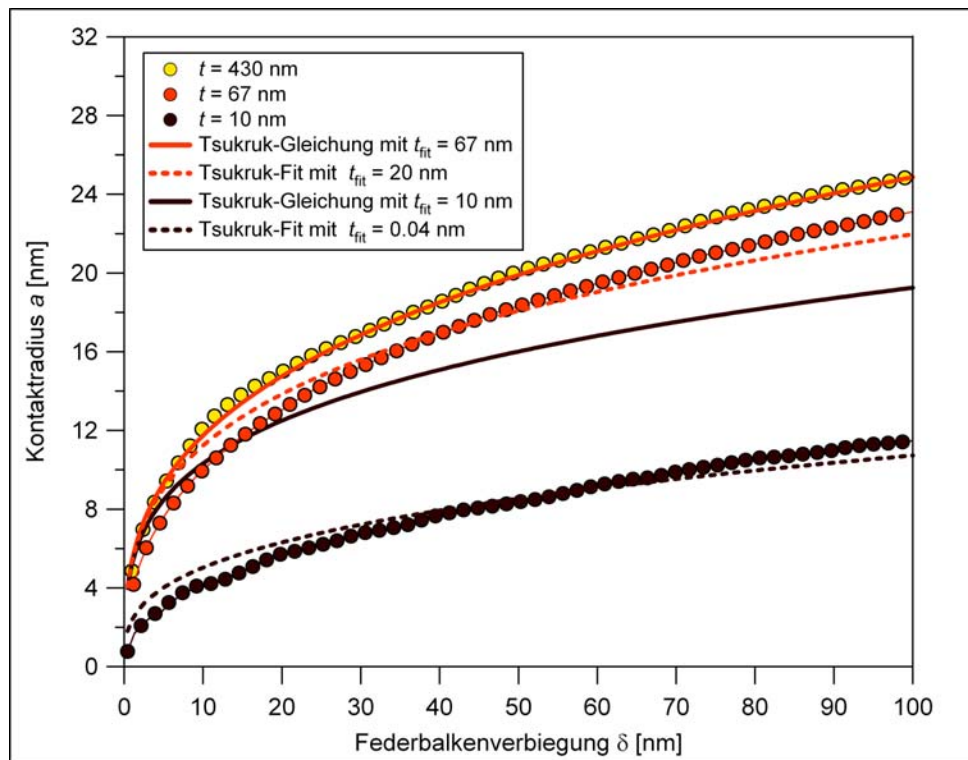


Abb. 2.5. Experimentell bestimmter Kontaktradius a der Doppelschichten mit $t = 18$ nm (braun), $t = 67$ nm (orange) und $t = 430$ nm (gelb) gegen die Federbalkenverbiegung δ . Die Kontaktradii der Proben mit $t = 18$ nm und $t = 67$ nm wurden mit der Tsukruk-Gleichung gefittet (gestrichelte Linien), wobei t_{fit} freier Parameter war. Dazu ist die Tsukruk-Gleichung für $t_{\text{fit}} = t$ aufgetragen (durchgezogene Linien).

Es ist offensichtlich, dass die Tsukruk-Gleichung den Kontaktradius überschätzt, was bereits von Tsukruk festgestellt wurde⁸⁰. Die berechnete Kurve mit $t_{\text{fit}} = 10$ nm liegt näher bei der experimentellen Kurve mit $t = 67$ nm. Die berechnete Kurve mit $t_{\text{fit}} = 67$ nm deckt sich mit der experimentellen Kurve mit $t = 430$ nm. Die berechnete Kurve mit $t_{\text{fit}} = 430$ nm deckt sich ebenfalls mit der experimentellen Kurve mit $t = 430$ nm, was zugunsten der Übersichtlichkeit nicht gezeigt wird.

Ebenfalls in Abb. 2.5 ist der Fit mit der Tsukruk-Gleichung (gestrichelte Linien) und mit dem freien Fit-Parameter t_{fit} für die experimentellen Kurven mit $t = 10$ nm (braun) und $t = 67$ nm (orange) gezeigt. Der Fit ergibt für die experimentelle Kurve mit $t = 10$ nm die Dicke $t_{\text{fit}} = 0.04$ nm und für die experimentelle Kurve mit $t = 67$ nm die Dicke $t_{\text{fit}} = 20$ nm. Die Schichtdicke wird also erheblich unterschätzt.

Hinzu kommt, dass der Fit mit der Tsukruk-Gleichung nicht in der Lage ist, den Verlauf der experimentellen Kurve wiederzugeben. Entweder wird der Kontaktradius bei kleinen Auflagekräften überschätzt oder bei großen Auflagekräften unterschätzt und ein Fit der ganzen Kurve ist unmöglich.

Nachdem alle experimentellen Kurven mit der Tsukruk-Gleichung gefittet wurden, konnten die Verhältnisse t_{fit}/t gegen die Schichtdicke t aufgetragen werden, wobei t_{fit} die vom Fit ergebene Schichtdicke und t die experimentell bekannte Schichtdicke ist. Das Ergebnis ist in Abb. 2.6 gezeigt. Die experimentellen Kurven wurden einmal im Abschnitt $0 < \delta < 100$ nm (schwarz) und ein zweites mal im Abschnitt $0 < \delta < 50$ nm (grau) gefittet. Da sich die experimentelle Kurve der Probe mit $t = 190$ nm bis $\delta = 50$ nm nicht von einer Kurve auf

homogenem Polymer unterscheidet, wurde diese nur einmal bis $\delta = 100$ nm gefittet. Wäre die Tsukruk-Gleichung in der Lage, die richtigen Werte für die Schichtdicke zu ermitteln, dann wären die Punkte in Abb. 2.6 konstant bei 1.

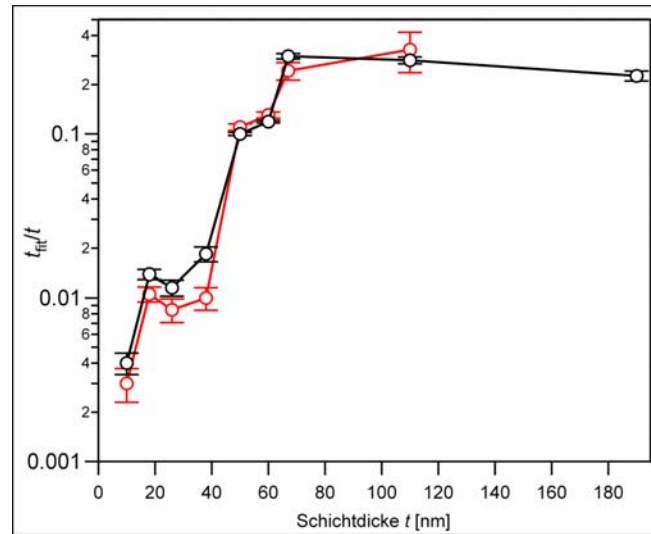


Abb. 2.6. Verhältnis t_{fit}/t gegen die experimentelle Schichtdicke t . Die jeweiligen Werte von t_{fit} entstammen dem Fit der experimentellen Kurven auf Proben mit der Schichtdicke t mit der Tsukruk-Gleichung. Der Fit wurde für zwei verschiedene Abschnitte der experimentellen Kurven, $0 < \delta < 50$ nm (grau) und $0 < \delta < 100$ nm (schwarz), durchgeführt. Die Fehlerbalken zeigen das Intervall, in dem t_{fit} variiert werden muss, um 90 % der Messpunkte durch den Fit beschreiben zu können.

Die Fehlerbalken entsprechen den Werten $\pm \Delta t_{\text{fit}}/t$, wobei $2\Delta t_{\text{fit}}$ eine Intervallbreite angibt, in der sich t_{fit} bewegen muss, damit 90 % der Messpunkte sich zwischen den Kurven befinden, die mit $t_{\text{fit}} + \Delta t_{\text{fit}}$ und $t_{\text{fit}} - \Delta t_{\text{fit}}$ berechnet werden. Die Fehlerbalken spiegeln also wieder, wie gut die Form der experimentellen Kurve durch den Fit beschrieben werden kann: Wenn die Kurve sehr gut wiedergegeben werden kann, ist Δt_{fit} sehr klein. Betrachtet man den Fehler Δt_{fit} in diesem Experiment, welcher bis zu 7 % beträgt, ist erkennbar, dass die Tsukruk-Gleichung selbst kleinere Abschnitte der experimentellen Kurve nicht gut wiederzugeben vermag.

Zusammenfassend ist die Tsukruk-Gleichung keine zuverlässige Methode, um Messungen auf mechanischen Doppelschichten auszuwerten.

Um alle anderen, in Abschnitt 2.1 erwähnten Gleichungen anhand der experimentellen Ergebnisse zu überprüfen, müssen die Kraft-Abstands-Kurven in Modul-Verbiegungs-Kurven umgerechnet werden. Der reduzierte Elastizitätsmodul von Messungen auf homogenen

Proben (Substrat und $t = 430$ nm) konnte mit Hilfe von $E^* = \frac{F}{\sqrt{RD^{3/2}}}$ (vgl. Gl. 1.10)

berechnet werden. Um den reduzierten Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Verbiegung δ für inhomogene Proben zu berechnen, wurde mit Hilfe von Gl. 1.10 der folgende Ausdruck benutzt:

$$E^*(\delta) = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\partial \delta}{\partial (D^{3/2})}. \quad (2.8)$$

Da die Ableitung der Federbalkenverbiegung δ nach der Deformation D sehr stark mit Rauschen behaftet ist, mussten die Rohdaten vor dem Ableiten geglättet werden. Dazu wurde die Verbiegung in gleichmäßigen Deformationsintervallen ΔD gemittelt. Dies führt zu einer Minderung des Rauschens, aber auch zu einer Verminderung der Messpunkte, d.h. zu einer Verschlechterung der Auflösung. Dies wird zu einem schwerwiegenden Problem bei den experimentellen Kurven sehr dünner Proben (Substrat und $t = 10$ nm) mit einer sehr kleinen maximalen Deformation ($D_{\max} < 5$ nm), da die Anzahl der verbleibenden Messpunkte durch $\frac{D_{\max}}{\Delta D}$ gegeben ist und das Deformationsintervall ΔD nicht beliebig klein werden kann.

In Abb. 2.7 ist der reduzierte Elastizitätsmodul E^* als Funktion der Federbalkenverbiegung δ der Proben mit $t = 18, 50, 60$ und 430 nm gezeigt, wobei letzterer annähernd konstant bei $E^*_f = 5.6$ GPa liegt. Der zuvor bestimmte reduzierte Elastizitätsmodul $E^*_s = 80$ GPa des Substrats ist als gestrichelte Linie gezeigt.

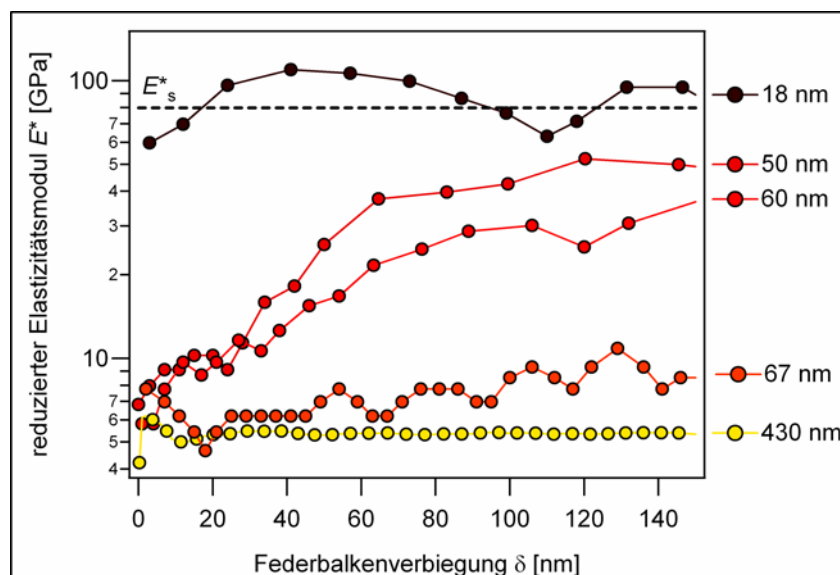


Abb. 2.7. Reduzierter Elastizitätsmodul E^* gegen die Federbalkenverbiegung δ . Experimentelle Werte (Kreissymbole) der Proben mit $t = 18, 50, 60$ und 67 nm sind gezeigt. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte der Doppelschicht mit 430 nm (gelb) und der theoretische Wert des reduzierten Elastizitätsmoduls des Substrats E^*_s (gestrichelte Linie) gezeigt.

Anhand der oben gezeigten Kurven lässt sich nochmals der Einfluss der Schichtdicke auf die mechanischen Eigenschaften der Probe veranschaulichen.

Im Fall der steifsten Probe, deren Messdaten noch geglättet und abgeleitet werden konnten, d.h. $t = 18$ nm, ist der Elastizitätsmodul in der Größenordnung des Elastizitätsmoduls von Glas (80 GPa). Die mechanischen Eigenschaften dieser Doppelschicht werden von denen des Substrats dominiert.

Hingegen werden die mechanischen Eigenschaften der Probe mit $t = 67$ nm von den Eigenschaften des Polymers dominiert. Bei zunehmenden Auflagekräften nimmt zwar auch der Substratanteil am gemessenen Volumen zu und der Elastizitätsmodul nimmt stetig zu, überschreitet jedoch nicht 10 GPa.

Der Verlauf des Elastizitätsmoduls der Proben mit $t = 50$ nm und $t = 60$ nm zeigt die typischen gemischten mechanischen Eigenschaften einer Doppelschicht. Bei kleinen Auflagekräften ist der Elastizitätsmodul ungefähr gleich dem des Polymers, d.h. das gemessene Volumen umschließt zum überwiegenden Teil nur die Polymerphase. Bei höheren Auflagekräften vergrößert sich das gemessene Volumen und reicht weiter über die Grenzfläche Polymer/Substrat. Im Gegensatz zur vom Polymer dominierten Probe mit $t = 67$ nm steigt das Elastizitätsmodul bis zu 40 GPa, bzw. 50 GPa, kommt also dem des Substrats näher.

Will man den reduzierten Elastizitätsmodul der Doppelschichten mit der Doerner- oder Kovalev-Gleichung (Gl. 2.3 und 2.7) fitten, muss dieser gegen die Deformation D aufgetragen werden. In Abb. 2.8 sind die reduzierten Elastizitätsmoduln der Proben mit $t = 18, 50, 60, 67$ und 430 nm als Funktion der Deformation aufgetragen. In dieser Auftragung werden auch die Unterschiede der maximalen Deformation D_{\max} deutlich.

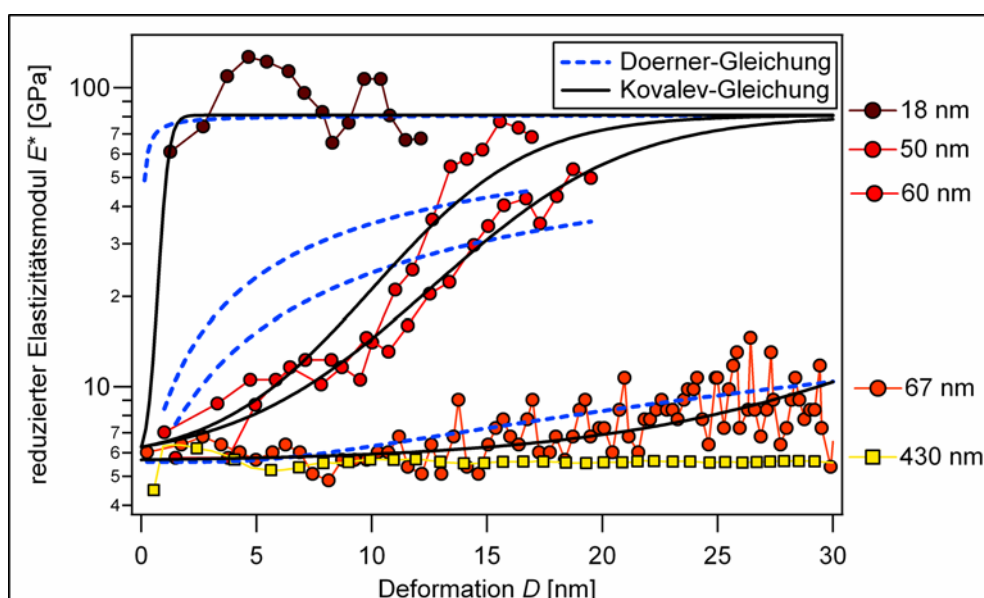


Abb. 2.8 Reduzierter Elastizitätsmodul E^* gegen die Deformation D . Es werden die experimentelle Werte (Kreissymbole) der Proben mit mit $t = 18, 50, 60$ und 67 nm gezeigt. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte der Doppelschicht mit 430 nm (gelbe Quadrate) gezeigt. Die Fits der einzelnen experimentellen Kurven mit der Doerner-Gleichung (blaue gestrichelte Linien) und der Kovalev-Gleichung (schwarze Linie) sind ebenso aufgetragen.

Neben den experimentellen Kurven sind in Abb. 2.8 die Fits durch die Doerner-Gleichung (blau gestrichelte Linie) und die Kovalev-Gleichung (schwarze Linie) gezeigt. Für beide Fits wurden die einzelnen reduzierten Elastizitätsmoduln $E^*_s = 80$ GPa und $E^*_f = 5.6$ GPa als feste Parameter und die Schichtdicke t_{fit} als freier Parameter benutzt.

Bei der Doerner-Gleichung gibt es zusätzlich zur Schichtdicke einen weiteren freien Parameter α_D . Da, wie in Abschnitt 2.2 bereits erwähnt, dieser Parameter nicht bekannt ist, wird die Schichtdicke t_{fit} und der zusätzliche Parameter α_D zu einem freien Parameter der Form $\beta_D = \alpha_D t_{\text{fit}}$ zusammengefasst. Betrachtet man die Fits mit der Doerner-Gleichung in Abb. 2.8, kann man feststellen, dass die Gleichung die Messkurven auf sehr dünnen, Substratdominierten ($t = 18$ nm) und auf sehr dicken, Polymer-dominierten ($t = 67$ nm) Proben gut

beschreiben kann. Die Kurven, die mechanische Mischeigenschaften zeigen ($t = 50$ nm und $t = 60$ nm), können dagegen nicht wiedergegeben werden. Der Fit wurde für alle 10 experimentellen Kurven durchgeführt. Die sich ergebenden Werte des freien Fit-Parameters β_D sind in Abb. 2.9 in der Form $\beta_D/t = \alpha_D t_{\text{fit}}/t$ gegen die Schichtdicke t aufgetragen. Die Standardabweichung des Fit ist durch Fehlerbalken gezeigt.

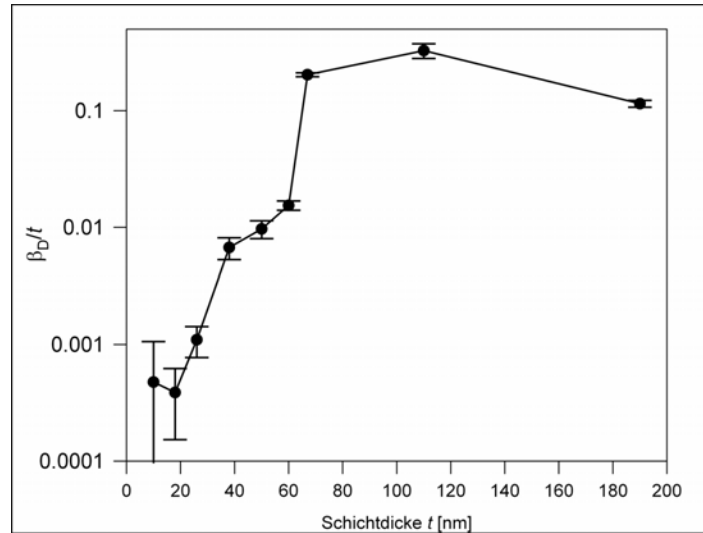


Abb. 2.9. Verhältnis β_D/t gegen die experimentelle Schichtdicke t . Der freie Parameter β_D wurde durch den Fit aller experimentellen Kurven mit der Doerner-Gleichung erhalten. Der Fehlerbalken zeigt die Standardabweichung des Fits. Da $\beta_D = \alpha_D t_{\text{fit}}$ und α_D bei unveränderten Bestandteilen der Doppelschicht konstant ist, sollte bei korrekter Bestimmung der Schichtdicke, also $t_{\text{fit}} = t$, auch $\beta_D t$ konstant sein.

Hätte die Doerner-Gleichung den korrekten Wert der Schichtdicke zum Resultat, also $t = t_{\text{fit}}$, so wäre $\beta_D/t = \alpha_D$. Der Parameter α_D wird von Doerner als konstant angenommen, wenn die Bestandteile der Doppelschicht nicht geändert werden. Betrachtet man Abb. 2.9, sieht man, dass β_D/t keine Konstante ist, sondern stark von der Schichtdicke abhängt und von 10^{-3} für Schichtdicken unter 40 nm bis 10^{-1} für Schichtdicken oberhalb von 70 nm reicht. Würde man die experimentellen Kurven mit einem gemittelten Wert für α_D fitten, so würden kleine (große) Schichtdicken um bis zu einem Faktor 10 unterschätzt (überschätzt).

Betrachtet man nun in Abb. 2.8 die Fits der Kovalev-Gleichung, stellt man fest, dass diese Gleichung die experimentellen Kurven sehr gut beschreibt. Dies ist jedoch darin begründet, dass diese Gleichung zwei freie Parameter hat, λ und τ , wobei λ ein nicht näher definierter Proportionalitätsfaktor ist und frei gewählt werden kann, und τ eine unbekannte Schichttiefe ist. Die Parameter können nicht theoretisch bestimmt werden und nur schwer durch ein Vorexperiment mit bekannten Bedingungen eindeutig geschätzt werden. Damit ist die Kovalev-Gleichung von einem sehr beschränkten praktischen Nutzen.

Um die verschiedenen Gleichungen zur Auswertung von Messungen auf mechanischen Doppelschichten im Vergleich zu sehen, wird eine übersichtlichere Darstellungsform des reduzierten Elastizitätsmoduls gewählt. Dazu wird, wie in Abb. 2.10 gezeigt, der reduzierte Elastizitätsmodul der einzelnen Proben gegen das Verhältnis a/t aufgetragen. Wie zu erkennen ist, werden auf diese Art alle Messpunkte zu einer Leitkurve (Kreissymbole in Abb. 2.10) zusammengeführt, wobei der Farbcode der vorhergehenden Darstellungen zur

Unterscheidung der Schichtdicken beibehalten wurde. In dieser Darstellung sieht man, dass die Leitkurve eine Sigmoidfunktion ist, die bis etwa $a/t = 0.2$ den Wert des reduzierten Elastizitätsmoduls des Polymers E^*_f und ab etwa $a/t = 0.4$ den des Substrats E^*_s annimmt. Diese zwei Abschnitte bestehen hauptsächlich aus Messpunkten der Polymer- bzw. Substratdominierten Proben. Messpunkte der Proben mit mechanischen Mischeigenschaften bilden den Übergangsbereich der Leitkurve dazwischen.

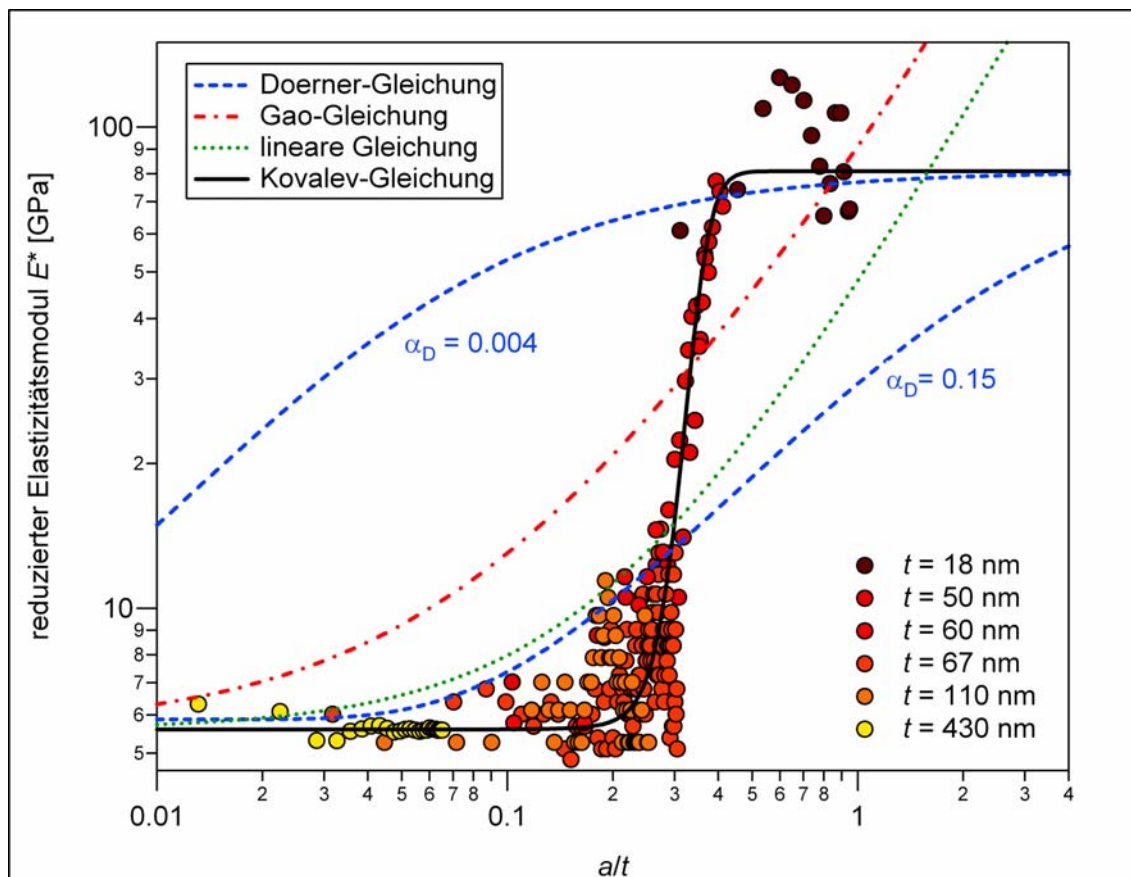


Abb. 2.10. Zusammenstellung der experimentellen Werte (Kreissymbole) des reduzierten Elastizitätsmoduls E^* zu einer Leitkurve gegen das Verhältnis a/t . Zusätzlich werden die Fits der Leitkurve durch die Doerner-Gleichung (blau gestrichelte Linie), die Gao-Gleichung (rote Punkt-Strich-Linie), die lineare Gleichung (grüne gepunktete Linie) und die Kovalev-Gleichung (schwarze Linie) gezeigt.

Die Doerner-Gleichung ist mit zwei verschiedenen Werten für α_D gezeigt (blaue gestrichelte Linie). Mit $\alpha_D = 0.15$ ($\alpha_D = 0.004$) können Messungen auf Schichtdicken bis 40 nm (ab 70 nm) gefittet werden (vergleiche Abb. 2.9). Es ist klar zu erkennen, dass die Doerner-Gleichung nur als Annäherung für Messungen auf Proben mit entweder sehr großen oder sehr kleinen Filmdicken herangezogen werden kann. Messwerte, die stark von den Elastizitätsmoduln E_f und E_s abweichen und sich im Übergangsbereich der Leitkurve befinden, können von der Doerner-Gleichung nicht beschrieben werden.

In Abb. 2.10 ist auch die lineare Gleichung (grüne gepunktete Linie) sowie die Gao-Gleichung (rote Strich-Punkt-Linie) zu sehen. Wie schon im vorherigen Abschnitt gezeigt, können beide Gleichungen den Grenzfall für $a/t \rightarrow \infty$ nicht beschreiben. In diesem Graph wird allerdings ersichtlich, dass die lineare Gleichung als Annäherung zur Beschreibung von

Messungen auf sehr dicken Schichten verwendet werden kann. Die Gao-Gleichung hingegen ist nicht geeignet, um Messungen auf mechanischen Doppelschichten auszuwerten.

Wie bereits erwähnt, beschreibt die Kovalev-Gleichung einzelne Messkurven und somit auch die Leitkurve sehr gut. Leider ist das Ergebnis des Fits nicht aufschlussreich, da die Fit-Parameter mit keiner bekannten physikalischen Größe, wie etwa der Schichtdicke, korrelieren.

3. Theorie des hyperbolischen Fit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, bei Messungen der mechanischen Eigenschaften von Doppelschichten einen allgemeinen Ausdruck für die Kontaktfläche bzw. für die Deformation als Funktion der Auflagekraft zu formulieren. In diese Gleichung fließen als Parameter die Dicke der Doppelschicht sowie die Elastizitätsmoduln der beteiligten Materialien ein. Die bereits existierenden empirischen Gleichungen sind im vorhergehenden Kapitel überprüft worden, einerseits anhand theoretischer Argumente (Abschnitt 2.2), andererseits auf ihre Fähigkeit, experimentelle Daten zu beschreiben (Abschnitt 2.3). Diese Analyse hat gezeigt, dass diese in der Literatur zu findenden empirischen Gleichungen von stark limitiertem Nutzen bzw. nicht adäquat sind.

Es konnten ebenfalls im Rahmen des vorherigen Kapitels Bedingungen für eine physikalisch sinnvolle und praktikable semiempirische Theorie zur Analyse mechanischer Doppelschichten formuliert werden, die im Folgenden zusammengefasst sind.

Um eine Gleichung möglichst nützlich und aufschlussreich zu gestalten, sollte sie die Deformation in Abhängigkeit von der Kraft ausdrücken, d.h. $D(F)$. Eine Gleichung der Form $E(D)$, d.h. das Elastizitätsmodul als Funktion der Deformation, bringt wegen einer notwendigen Ableitung der Messkurven eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses und der Auflösung mit sich.

Zweitens sollten alle Parameter mit physikalischen Größen, wie z.B. der Geometrie der Doppelschicht, verbunden sein.

Zusätzlich muss eine geeignete Gleichung für jeden Wert von E_s und E_f folgende mathematische Bedingungen erfüllen.

1. $E_s \geq E \geq E_f$.
2. Wenn $t \rightarrow 0$ oder $D \rightarrow \infty$, dann $E \rightarrow E_s$; wenn $t \rightarrow \infty$ oder $D \rightarrow 0$, dann $E \rightarrow E_f$. Da $\frac{1}{E} \propto \frac{\partial(D^{3/2})}{\partial \delta}$, muss $D^{3/2}$ für die Grenzfälle $D/t \rightarrow \infty$ bzw. $D/t \rightarrow 0$ eine Gerade sein, deren Steigung proportional zu $1/E_s$ bzw. $1/E_f$ ist.

Bei der Betrachtung der zuletzt genannten Bedingung bietet sich als geeignete Funktion zur Beschreibung der Funktion $D^{3/2}(F)$ eine konkave Hyperbel an, deren allgemeine Gleichung der zweiten Hauptlage lautet:

$$\frac{Y^2}{p^2} - \frac{X^2}{q^2} = 1, \text{ oder } Y = -\frac{p}{q} \sqrt{X^2 + q^2}. \quad (3.1)$$

In dieser Form fällt die Nebenachse der Hyperbel mit der X-Achse zusammen und die Asymptoten sind $Y = \pm \frac{p}{q} X$. Der konkave Ast einer solchen Hyperbel ist in Abb. 3.1 gezeigt (rot). Sie selbst und ihre Asymptoten (rot gestrichelte Linien) sind symmetrisch zur Y-Achse. Da bei den Grenzfällen die erste Ableitung der Hyperbel proportional zum Kehrwert der Elastizitätsmoduln der Bestandteile der Doppelschicht sein soll, müssen die Steigungen der

Asymptoten $\frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{1}{E_f^*}$ und $\frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{1}{E_s^*}$ sein. Um diese Bedingung zu erfüllen, muss erstens das Verhältnis p/q festgelegt werden und zweitens die Hyperbel gedreht werden. Das Verhältnis p/q wird auf α gesetzt, wobei α die halbe Differenz der Steigungen der Asymptoten ist:

$$\alpha = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} - \frac{1}{E_s^*} \right). \quad (3.2)$$

Die Asymptoten werden also $Y = \pm\alpha X$ und die Hyperbel kann geschrieben werden als

$$Y = -\alpha \sqrt{X^2 + \frac{p^2}{\alpha^2}} = -\sqrt{\alpha^2 X^2 + p^2}.$$

Die Hyperbel muss jetzt so gedreht werden, dass die neue Nebenachse die Gerade $Y = \beta X$ ist, wobei β der Mittelwert der Steigungen der Asymptoten ist:

$$\beta = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} + \frac{1}{E_s^*} \right). \quad (3.3)$$

Die gedrehte Hyperbel (schwarz) ist ebenso in Abb. 3.1 zu sehen.

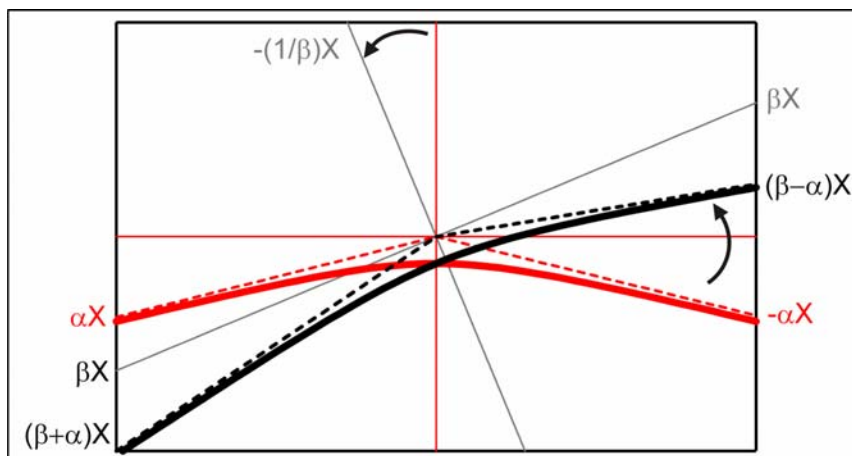


Abb. 3.1. Konkaver Ast einer Hyperbel in der zweiten Hauptlage (rot), deren Nebenachse die X-Achse ist. Die Steigungen der Asymptoten (rot gestrichelt) sind $\pm\alpha$. Konkaver Ast der gedrehten Hyperbel (schwarz), deren Nebenachse die Gerade βX ist. Die Steigungen der Asymptoten (schwarz gestrichelt) sind $\beta \pm \alpha$.

Die Drehung der Hyperbel wird durch die Transformation $Y \rightarrow y = Y + \beta X$ bewerkstelligt und man erhält dadurch aus Gl. 3.1 folgenden Ausdruck für die Hyperbel:

$$y = \beta X - \sqrt{\alpha^2 X^2 + a^2}. \quad (3.4)$$

Mit dieser Transformation werden die Asymptoten $Y = \pm\alpha X$ zu $y = (\beta \pm \alpha) X$, wobei

$$\beta + \alpha = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{1}{E_f^*} \quad \text{und} \quad \beta - \alpha = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{1}{E_s^*}.$$

Da des Weiteren bekannt ist, dass die Deformation $D^{3/2}(0) = 0$ ist, d.h., die Hyperbelfunktion geht durch den Ursprung, wird die Hyperbel um $\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix}$ verschoben. Für eine allgemeine Verschiebung müssen die Transformationen $y \rightarrow D^{3/2} = y - y_0$ und $X \rightarrow \delta = X - x_0$ vorgenommen werden. Die Hyperbel 3.4 schreibt sich durch die Verschiebung wie folgt:

$$D^{3/2} = \beta\delta + \varepsilon - \sqrt{\alpha^2\delta^2 + 2\alpha^2x_0\delta + \alpha^2x_0^2 + p^2}, \quad (3.5)$$

wobei $\varepsilon \equiv \beta x_0 - y_0$.

Setzt man die Bedingung $D^{3/2}(0) = 0$ in Gl. 3.5 ein, so ergibt sich für den Parameter p der Ausdruck $p^2 = \varepsilon^2 - \alpha^2x_0^2$. Durch Substitution des Parameters p lautet die Hyperbelgleichung $D^{3/2} = \beta\delta + \varepsilon - \sqrt{\alpha^2\delta^2 + 2\alpha^2x_0\delta + \varepsilon^2}$.

Ein sehr aussagekräftiger Wert ist die Steigung der Hyperbel bei $\delta = 0$, da sie proportional zum Kehrwert des Elastizitätsmoduls der undeformierten Doppelschicht ist. Dieser Wert wird als Parameter γ definiert, d.h. $\left. \frac{\partial D^{3/2}}{\partial \delta} \right|_0 = \beta - \frac{\alpha^2x_0}{\varepsilon} \equiv \gamma$.

Durch die Definition des Parameters γ kann x_0 bestimmt werden als $x_0 = \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma)$. Daraus folgt: $y_0 = \frac{\beta\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma) - \varepsilon$ und $p = \varepsilon\sqrt{1 - \left(\frac{\beta - \gamma}{\alpha}\right)^2}$. Durch die Substitution von x_0 nimmt die Hyperbelgleichung folgende Form an:

$$D^{3/2}(\delta) = \beta\delta + \varepsilon - \sqrt{\alpha^2\delta^2 + 2\varepsilon(\beta - \gamma)\delta + \varepsilon^2}, \quad (3.6)$$

mit den Fit-Parametern α , β , γ und ε .

Mit dieser Wahl der Parameter kann die Hyperbel in der zweiten Hauptlage (Gl. 3.1) wie folgt geschrieben werden:

$$Y = -\sqrt{\alpha^2X^2 + \varepsilon^2\left(1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}\right)}. \quad (3.7)$$

Die Transformation von Gl. 3.6 zu Gl. 3.7 ist:

$$\begin{cases} X \rightarrow \delta = X - \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma) \\ Y \rightarrow D^{3/2} = Y + \beta\delta + \varepsilon = Y + \beta\left[X - \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma)\right] + \varepsilon \end{cases} \quad (3.8)$$

Die Asymptoten der Hyperbel 3.6 sind gegeben durch:

$$r_{\pm} = (\beta \mp \alpha)\delta + \frac{\varepsilon}{\alpha}[\alpha \mp (\beta - \gamma)]. \quad (3.9)$$

Die erste Ableitung der Hyperbel ist eine monoton fallende Sigmoidfunktion:

$$\frac{\partial D^{3/2}}{\partial \delta} = \beta - \alpha \frac{\delta + \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma)}{\sqrt{\delta^2 + 2\frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma)\delta + \frac{\varepsilon^2}{\alpha^2}}}. \quad (3.10)$$

Die Sigmoidfunktion tendiert im Unendlichen zu den Plateauwerten $\beta - \alpha = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{1}{E_s^*}$

(Substrat-Plateau) und $\beta + \alpha = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{1}{E_f^*}$ (Polymer-Plateau). Da die Funktion monoton fallend

ist, gilt für jede Kraft $\frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{1}{E_s^*} \leq \frac{\partial D^{3/2}}{\partial \delta} \leq \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{1}{E_f^*}$. Indem das Elastizitätsmodul der

Doppelschicht $E^*(\delta) = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\partial \delta}{\partial (D^{3/2})}$ ist, erfüllt die Hyperbelfunktion die Bedingung

$$E_s \geq E \geq E_f.$$

Wie bereits eingeführt, ist $\left. \frac{\partial D^{3/2}}{\partial \delta} \right|_0 = \gamma$ und somit muss für γ ebenso gelten

$\beta - \alpha \leq \gamma \leq \beta + \alpha$. Diese Einschränkung resultiert auch aus der Bedingung, dass der Wurzelterm der Hyperbel (Gl. 3.6), $\alpha^2 \delta^2 - 2\varepsilon(\beta - \gamma)\delta + \varepsilon^2$, positiv sein muss.

Ist $\gamma = \beta \pm \alpha$, degeneriert die Hyperbel zu einer Zusammensetzung zweier Geraden:

$$\gamma = \beta - \alpha \rightarrow D^{3/2} = \begin{cases} (\beta - \alpha)\delta & \text{für } \delta > -\varepsilon/\alpha \\ (\beta + \alpha)\delta + 2\varepsilon & \text{für } \delta < -\varepsilon/\alpha \end{cases}$$

$$\gamma = \beta + \alpha \rightarrow D^{3/2} = \begin{cases} (\beta + \alpha)\delta & \text{für } \delta < \varepsilon/\alpha \\ (\beta - \alpha)\delta + 2\varepsilon & \text{für } \delta > \varepsilon/\alpha \end{cases}$$

Die Geraden mit den Steigungen $\beta + \alpha = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\delta}{E_f^*}$ bzw. $\beta - \alpha = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\delta}{E_s^*}$ sind die Hertz-

Kurven (Gl. 1.10), welche die Deformation des *bulk*-Polymers bzw. des Substrats beschreiben und werden im Folgenden als Polymer- bzw. Substrat-Asymptote bezeichnet. Für $\gamma = \beta - \alpha$,

da $-\varepsilon/\alpha$ negativ ist und Federbalkenverbiegungen immer positiv sind, fällt $D^{3/2}$ mit der Substrat-Asymptote zusammen. Wenn $\gamma = \beta + \alpha$, fällt $D^{3/2}$ mit der Polymer-Asymptote nur für $\delta < \varepsilon/\alpha$ zusammen. Wie später gezeigt werden wird, tendiert ε zum Unendlichen, wenn $\gamma \rightarrow \beta + \alpha$. Somit fällt $D^{3/2}$ mit der Polymer-Asymptote für jeden Wert von δ zusammen. Dies

zeigt, dass auch die zweite gestellte Bedingung erfüllt wird, wenn γ mit der Schichtdicke verbunden ist, wie am Ende des Kapitels dargelegt wird. Wenn die Hyperbel zu einer Zusammensetzung der Asymptoten degeneriert, wird die erste Ableitung (Gl. 3.10) eine

Heaviside-Sprungfunktion $\Theta(\delta) = \beta - \alpha \operatorname{sgn}\left[\delta + \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma)\right]$, und die zweite Ableitung (siehe

unten Gl. 3.13) wird eine negative Dirac-Funktion.

Der Parameter γ ist ein Indikator für die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht bei kleinen Deformationen und zeigt, ob diese vom Substrat bzw. Polymer dominiert werden oder mechanische Mischeigenschaften aufweisen. Wenn $\gamma \rightarrow \beta + \alpha = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\delta}{E_f^*}$, zeigt die Probe für kleine Auflagekräfte ein mechanisches Verhalten, das dem des *bulk*-Polymers sehr ähnlich ist, d.h. die Kurve ist **polymerdominiert**. Wenn $\gamma \rightarrow \beta - \alpha = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\delta}{E_s^*}$, verhält sich die Probe bei kleinen Auflagekräften annähernd wie das Substrat, d.h. die Kurve ist **substratdominiert**.

Wenn $\gamma \rightarrow \beta = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\frac{1}{E_f^*} + \frac{1}{E_s^*}}{2}$, dann unterscheidet sich das mechanische Verhalten der Probe maximal von dem der Bestandteile. In diesem Fall zeigt die Kurve mechanische Mischeigenschaften, die sich stark mit der Deformation und Auflagekraft ändern.

In Abbildung 3.2.A sind Hyperbeln für fünf verschiedene Werte von γ zur Veranschaulichung zusammen mit den Polymer- und Substrat-Asymptoten (schwarz gestrichelte Linien) dargestellt. Der Parameter γ wurde von $\beta - 0.9\alpha$ (1) bis $\beta + 0.9\alpha$ (5) über $\beta - 0.5\alpha$ (2), β (3) und $\beta + 0.5\alpha$ (4) variiert.

Es ist deutlich zu erkennen, wie γ die Lage der Hyperbel bestimmt und dadurch den mechanischen Charakter der Probe erkennbar macht. Zu diesem Zweck, anstatt γ mit β und α zu vergleichen, kann man direkt das Verhältnis $\frac{\beta - \gamma}{\alpha}$ benutzen, das zwischen -1 (*bulk*-Polymer) und 1 (Substrat) liegt. Die Kurven mit $\gamma = \beta \pm \alpha$, d.h. $\frac{\beta - \gamma}{\alpha} = \mp 1$, liegen sehr nah an den Hertz-Kurven $D^{3/2} = (\beta \pm \alpha)\delta$. Die Kurve mit $\gamma = \beta$, d.h. $\frac{\beta - \gamma}{\alpha} = 0$, zeigt hingegen ein deutliches Mischverhalten.

Auch die Auftragung der ersten Ableitung, Abb. 3.2.B, veranschaulicht die Rolle des Parameters γ . Die Kurve 1 hat schon bei $\delta = 0$ eine sehr niedrige Nachgiebigkeit, die mit steigender Auflagekraft nur abnehmen kann. Sie ist also substratdominiert. Dagegen zeigt Kurve 5 für $\delta \rightarrow 0$ eine hohe Nachgiebigkeit. Obwohl die Nachgiebigkeit bei ausreichend großen Auflagekräften stark reduziert wird, ist diese Kurve polymerdominiert. In Abb. 3.2.A sind ebenso die Asymptotenpaare der einzelnen Hyperbeln (in den entsprechenden Farben gestrichelte Linien) mit ihren Schnittpunkten $C = [\delta_c, D_c^{3/2}]$ gezeigt. Der Schnittpunkt der Asymptoten ist der verschobene Ursprung der Hyperbel in der zweiten Hauptlage und somit ihr Symmetriezentrum:

$$(x_0, y_0) = \left(-\frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma), \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\alpha^2 + \beta\gamma - \beta^2) \right). \quad (3.11)$$

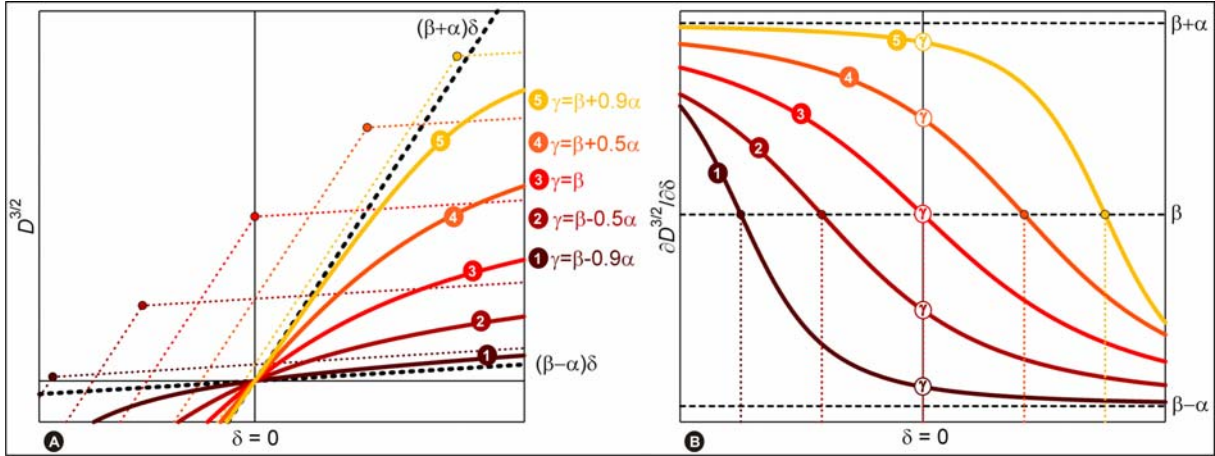


Abb. 3.2. A) Fünf verschiedene Hyperbel-Äste (Gl. 3.6) mit dem Verhältnis $(\beta-\gamma)/\alpha$, das zwischen -0.9 (1) und 0.9 (5) variiert wurde. Die Asymptotenpaare der einzelnen Hyperbeln sind in den entsprechenden Farben als gestrichelte Linien eingezeichnet und der Schnittpunkt der Asymptoten $C = [\delta_c, D_c^{3/2}]$ hervorgehoben. Zusätzlich sind die Hertz-Kurven des Substrats und des *bulk*-Polymers gezeigt, $D^{3/2} = (\beta \pm \alpha)\delta$. B) Erste Ableitungen der in A) gezeigten Hyperbeln. Neben den Grenzfällen der Ableitungen, d.h. den Plateaus $\partial D^{3/2} / \partial \delta = \beta \pm \alpha$, ist die Gerade β gezeigt (schwarz gestrichelt). Dazu sind die jeweiligen Punkte der Ableitungen bei $\delta = \delta_c$ hervorgehoben. An diesen Punkten beträgt die erste Ableitung immer β .

Der Schnittpunkt der Asymptoten ist der verschobene Ursprung der Hyperbel in der zweiten Hauptlage und somit ihr Symmetriezentrum:

$$(x_0, y_0) = \left(-\frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma), \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\alpha^2 + \beta\gamma - \beta^2) \right). \quad (3.12)$$

Das Symmetriezentrum der Hyperbel ist zugleich der Mittelpunkt der Übergangsregion, wo sich die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht stark von denen ihrer Bestandteile unterscheiden. Damit ist auch $\left. \frac{\partial D^{3/2}}{\partial \delta} \right|_{\delta_c} = \beta$, wie in Abb. 3.2.B zu sehen ist. Die Abszisse des

Schnittpunkts C steigt mit steigendem γ und kann somit ebenso zur Charakterisierung der Kurve herangezogen werden. Wenn $\gamma \rightarrow \beta \mp \alpha$, oder auch $\frac{\beta - \gamma}{\alpha} \rightarrow \pm 1$, dann

$$\delta_c = -\frac{\varepsilon}{\alpha} \left(\frac{\beta - \gamma}{\alpha} \right) \rightarrow \mp \frac{\varepsilon}{\alpha}, \text{ d.h. } \delta_c \text{ liegt immer zwischen } -\frac{\varepsilon}{\alpha}, \text{ dem Grenzwert des Substrats,}$$

und $\frac{\varepsilon}{\alpha}$, dem Grenzwert des *bulk*-Polymers. Ist δ_c negativ, wie in den Kurven 1 und 2 der Abb. 3.2, befindet sich die Übergangsregion im III. Quadranten und die gemessene Kurve ($\delta > 0$) befindet sich im substratdominierten Teil der Hyperbel. Ist $\delta_c = 0$, d.h. $\gamma = \beta$, so befindet sich die Kurve in der Übergangsregion, wie Kurve 3 in Abb. 3.2. Bei sehr großen positiven Werten von δ_c befindet sich die Übergangsregion im I. Quadranten und die gemessene Kurve ($0 < \delta < \delta_{\max}$) befindet sich im polymerdominierten Teil der Hyperbel, z.B. Kurve 5. Im Grenzfall $\gamma = \beta + \alpha$ ist $\delta_c = \varepsilon/\alpha$. Dieser Fall entspricht aber einem *bulk*-Polymer, das beliebig tief indentiert werden kann, ohne dass seine Deformationen vom Substrat beeinflusst werden. Die Deformation des *bulk*-Polymers muss also für jede Kraft mit

$D^{3/2} = (\beta + \alpha)\delta$ zu beschreiben sein, und deswegen muss der Parameter ε mit steigender Schichtdicke zum Unendlichen tendieren.

Zur Veranschaulichung der experimentellen Ergebnisse können nach Gl. 3.8 transformierte Messkurven mit Hyperbeln in der zweiten Hauptlage gefittet werden. In dieser Darstellung liegt der Schnittpunkt der Asymptoten im Ursprung des Koordinatensystems und alle Fit-Hyperbeln haben die gleichen Asymptoten $Y = \pm\alpha X$, unabhängig von der Schichtdicke. Dadurch können sie direkt miteinander verglichen werden.

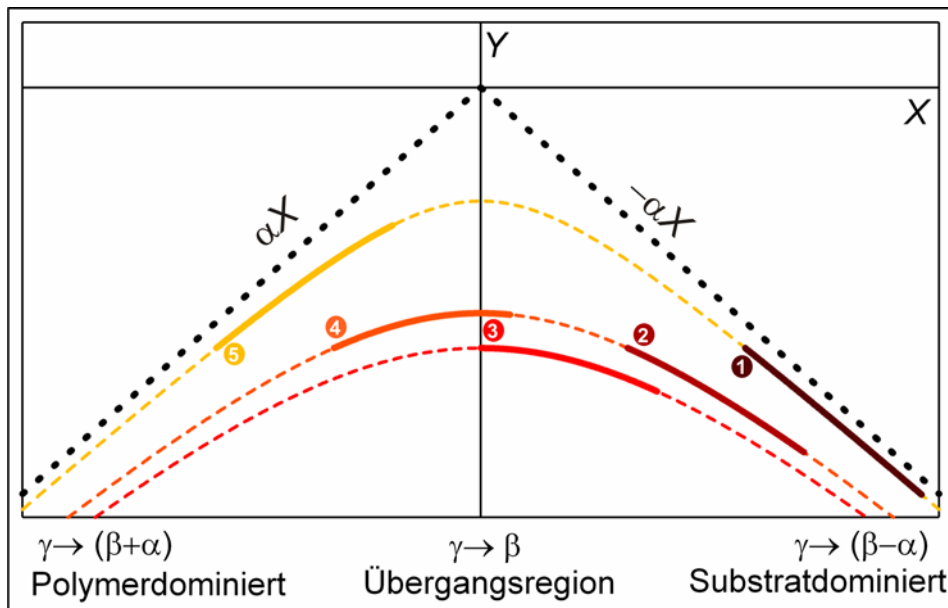


Abb. 3.3. Die in Abb. 3.2.A gezeigten Hyperbeln mit dem Verhältnis $(\beta - \gamma)/\alpha$ von 1) -0.9, 2) -0.5, 3) 0, 4) 0.5 und 5) 0.9 wurden für diese Darstellung in die zweite Hauptlage verschoben und gedreht, d.h. im Gegensatz zu den in 3.2.A gezeigten Hyperbeln sind diese in einem XY-Koordinatensystem aufgetragen. Die Asymptoten $Y = \pm\alpha X$ sind als schwarze gepunktete Linien aufgetragen. Die gestrichelten Kurven stellen die ganze Hyperbel dar, wobei die durchgezogenen Kurven die Hyperbel im Messbereich $(0, \delta_{\max})$ repräsentieren. Da die Gleichung der Hyperbel in der zweiten Hauptlage nur von der Differenz $(\beta - \gamma)^2$ abhängt, fallen die Kurven 1) und 5) bzw. 2) und 4) zusammen. Die Hyperbelabschnitte im Messbereich durchwandern die drei mechanischen Regime: das **substratdominierte** Regime (Kurve 1), das Regime der **Mischeigenschaften** (Kurven 2, 3 und 4) und das **polymerdominierte** Regime (Kurve 5). Zusätzlich bestimmt γ die Breite der Übergangsregion.

In Abb. 3.3 werden die in Abb. 3.2.A gezeigten Hyperbeln in die zweite Hauptlage gedreht und verschoben. Die gestrichelten Kurven stellen die vollständige Hyperbel dar, wobei die durchgezogenen Kurven die Hyperbel im Messbereich repräsentieren, d.h. zwischen $\delta = 0$ und $\delta = \delta_{\max}$. Da die Gleichung der Hyperbel in der zweiten Hauptlage nur von der Differenz $(\beta - \gamma)^2$ abhängt, fallen in Abb. 3.3 die Kurven 1) und 5) bzw. 2) und 4) zusammen. Dies veranschaulicht, dass die Deformationen zweier Proben aus den gleichen Bestandteilen, aber mit unterschiedlicher Dicke, von der gleichen in der zweiten Hauptlage beschrieben werden können; die zwei Kurven unterscheiden sich lediglich durch den Anfang des Messbereichs, d.h. der gemessenen Kurve. Der Anfang des Messbereichs ist der Punkt $(\delta = 0, D^{3/2}(0)) = (-\delta_c, -D_c^{3/2})$. Bei den Hyperbeln in der zweiten Hauptlage beträgt die Abszisse dieses Punktes $X = \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma)$. Darin zeigt sich noch einmal, dass das Verhältnis $\frac{\beta - \gamma}{\alpha}$ ein Indikator für den

mechanischen Charakter der Kurven ist. Wenn $\gamma = \beta + \alpha$, d.h. $\frac{\beta - \gamma}{\alpha} = -1$ (Kurve 5), fängt die gemessene Kurve im III. Quadranten an, d.h. in dem polymerdominierten Quadranten. Wenn $\gamma = \beta - \alpha$, d.h. $\frac{\beta - \gamma}{\alpha} = 1$ (Kurve 1), fängt die gemessene Kurve im IV. Quadranten an, d.h. in dem substratdominierten Quadranten. Die anderen Kurven liegen in beiden Quadranten bzw. sehr dicht an der Y -Achse. Sie befinden sich also in dem Regime der Mischeigenschaften. An dieser Darstellung erkennt man die fundamentale Rolle des Parameters γ , der die Position des Anfangs des Messbereichs bestimmt, und dadurch die Kurven auf der gleichen Hyperbel, z.B. 1 und 5 oder 2 und 4, nach rechts, d.h. in die Richtung des Substrats, oder nach links, d.h. in die Richtung des Polymers, verschiebt.

An der Darstellung der Hyperbeln in der zweiten Hauptlage wird ersichtlich, dass sie sich in der Breite ihrer Übergangsregion, d.h. des Intervalls um den Schnittpunkt der Asymptoten, wo die Hyperbel von der einen zur anderen Asymptote übergeht, unterscheiden. Um die Breite der Übergangsregion abschätzen zu können, wird folgende Form der Hyperbel 3.7 betrachtet:

$$Y = -\sqrt{\alpha^2 X^2 + \varepsilon^2 \left(1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}\right)} = -\alpha |X| \sqrt{1 + \frac{\frac{\varepsilon^2}{\alpha^2} \left[1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}\right]}{X^2}}. \quad (3.13)$$

In dieser Form wird klar, dass die Hyperbel zu ihren Asymptoten $Y = \pm \alpha X$ degeneriert,

wenn $\frac{\frac{\varepsilon^2}{\alpha^2} \left[1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}\right]}{X^2} \rightarrow 0$. Diese Bedingung beinhaltet noch einmal das Verhältnis $\frac{\beta - \gamma}{\alpha}$

und ist damit eine weitere Formulierung der Erkenntnis, dass die Hyperbel zur

Zusammensetzung ihre Asymptoten degeneriert, wenn $\frac{\beta - \gamma}{\alpha} = \pm 1$. Diese Bedingung

beinhaltet aber über $X = \delta + \frac{\varepsilon}{\alpha^2}(\beta - \gamma)$ auch die Kraft δ und bringt damit zum Ausdruck, dass

die Hyperbel für ausreichend große absolute Werte von X mit ihren Asymptoten angenähert

werden kann, d.h. $D^{3/2}$ fällt mit der Polymer-Asymptote zusammen, wenn $\gamma \rightarrow \beta + \alpha$ und

$\delta \rightarrow 0$ ($X \rightarrow -\infty$) oder sie fällt mit der Substrat-Asymptote zusammen, wenn $\delta \rightarrow +\infty$

($X \rightarrow +\infty$).

Um die Breite der Übergangsregion zu berechnen, muss festgesetzt werden, ab welchem

Schwellenwert der Bruch $\frac{\frac{\varepsilon^2}{\alpha^2} \left[1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}\right]}{X^2}$ vernachlässigt werden kann. Sei der

Schwellenwert s^2 , dann kann die Hyperbel für $|X| > \frac{\varepsilon}{s} \left[\sqrt{1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}} \right]$ mit ihren Asymptoten

angenähert werden. Das Intervall dazwischen ist die Übergangsregion und ihre Breite ist

$w = \frac{2}{s} \frac{\varepsilon}{\alpha} \left[\sqrt{1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}} \right]$. Die Breite ist also eine Glockenfunktion von γ , hat ein Maximum

($w_{\max} = \frac{2}{s} \frac{\varepsilon}{\alpha}$) für $\gamma = \beta$, d.h. für die Kurve in dem Regime der Mischeigenschaften, und erreicht ihr Minimum 0 für $\gamma = \beta \pm \alpha$.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führt die Betrachtung der zweiten Ableitung der Hyperbel 3.6:

$$\frac{\partial^2 D^{3/2}}{\partial \delta^2} = - \frac{\varepsilon^2 \left[\alpha^2 - (\beta - \gamma)^2 \right]}{\left[\alpha^2 \delta^2 + 2\varepsilon(\beta - \gamma)\delta + \varepsilon^2 \right]^{3/2}}. \quad (3.14)$$

Diese ist eine negative Glockenfunktion, die für $\delta \rightarrow \pm\infty$ zu 0 tendiert und welche das

Minimum $\left. \frac{\partial^2 D^{3/2}}{\partial \delta^2} \right|_{\delta_c} = - \frac{\alpha}{\frac{\varepsilon}{\alpha} \sqrt{1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}}}$ bei dem Schnittpunkt der Asymptoten

$\delta_c = - \frac{\varepsilon}{\alpha^2} (\beta - \gamma)$ hat.

Als Breite der Übergangsregion w kann alternativ die Breite der Glockenfunktion bei der Höhe benutzt werden, wo die zweite Ableitung den k -ten Teil des Minimums beträgt. Die Breite ist in diesem Fall

$$w = 2\sqrt{k^{2/3} - 1} \frac{\varepsilon}{\alpha} \sqrt{1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}}. \quad (3.15)$$

Der Wert des Parameters γ beeinflusst also die Breite der Übergangsregion gemäß dem oben eingeführten Verhältnis $\frac{\beta - \gamma}{\alpha}$ und die Breite erreicht ihr Maximum bei $\gamma = \beta$, da

$\frac{(\beta - \gamma)}{\alpha} = 0$, wenn ε konstant bleibt. In Abb. 3.4.A sind die zweiten Ableitungen der in Abb.

3.2.A gezeigten Hyperbeln aufgetragen, bei denen lediglich der Wert von γ variiert wurde.

Anfang und Ende der Übergangsregion sind durch Kreise markiert, wobei $\sqrt{k^{2/3} - 1} = 0.5$.

Aus der Graphik kann man entnehmen, dass die Kurven 1 und 5, deren Übergangsregionen sich eindeutig im III. bzw. IV. Quadranten befinden, substrat- bzw. polymerdominiert sind,

unabhängig von der Wahl des Faktors k . Die Kurven 3 und 4 befinden sich, ebenso

unabhängig von k , im Übergangsbereich. Nur bei der Kurve 2 ist die Wahl des Faktors k

entscheidend, da sie substratdominiert wäre, wenn ein größeres k ausgewählt würde und demzufolge die Übergangsregion schmaler wäre.

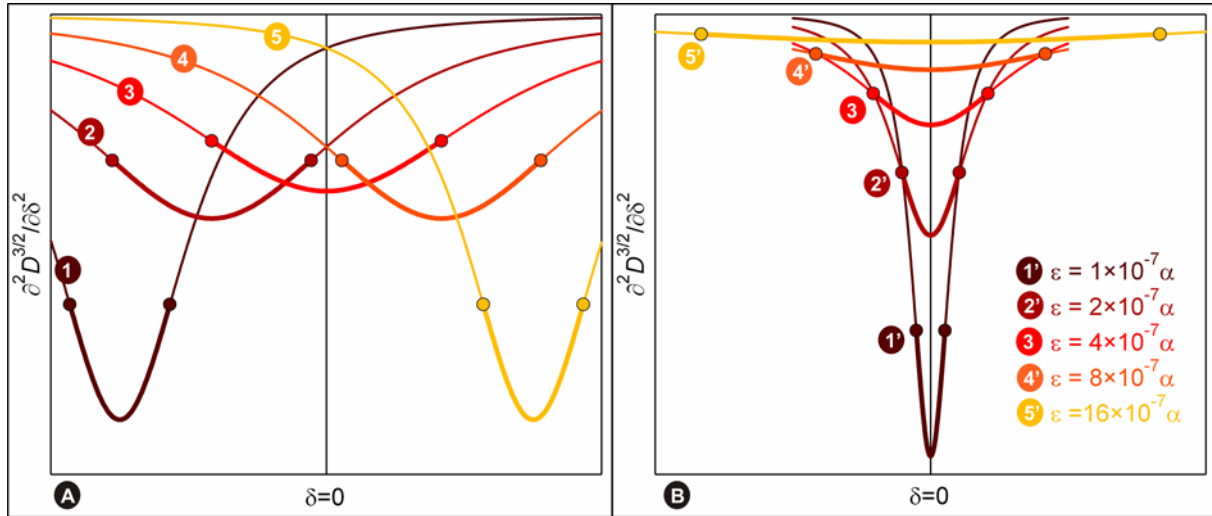


Abb. 3.4. A) Zweite Ableitung einer Hyperbelschar mit unterschiedlichem γ , wobei das Verhältnis $(\beta-\gamma)/\alpha$ von Hyperbel 1) -0.9 , 2) -0.5 , 3) 0 , 4) 0.5 und 5) 0.9 ist. B) Zweite Ableitung einer Hyperbelschar mit unterschiedlichem ε , wobei Kurve 3 in beiden Abbildungen mit den gleichen Werten für γ und ε berechnet wurde. In beiden Graphen sind Anfang und Ende der Übergangsregion durch Kreise hervorgehoben.

Nach Gl. 3.12 hat auch der Parameter ε einen Einfluss auf die Breite der Übergangsregion. Dies ist zu erkennen, betrachtet man die Darstellung der zweiten Ableitung einer Hyperbelschar in Abb. 3.4.B, bei der ausschließlich der Parameter ε variiert wurde ($\varepsilon = 1 \times 10^{-7} \alpha$ (1'), $\varepsilon = 2 \times 10^{-7} \alpha$ (2'), $\varepsilon = 4 \times 10^{-7} \alpha$ (3), $\varepsilon = 8 \times 10^{-7} \alpha$ (4'), $\varepsilon = 16 \times 10^{-7} \alpha$ (5')). Hyperbel 3 (rot) hat in beiden Abb. 3.4.A und B die gleichen Parameter. Auch in Abb. 3.4.B sind Anfang und Ende der Übergangsregion durch Kreise markiert, wobei ebenfalls $\sqrt{k^{2/3} - 1} = 0.5$. Die Übergangsregion wird breiter mit steigendem ε .

Die Breite der Übergangsregion ist mit dem Krümmungsradius beim Maximum der Hyperbel in der zweiten Hauptlage (Gl. 3.7) verbunden. Der Krümmungsradius ist:

$$\rho = \alpha \varepsilon \sqrt{1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}}. \quad (3.16)$$

Wie die Breite der Übergangsregion steigt der Krümmungsradius mit steigendem ε und mit abnehmender Differenz $\beta - \gamma$.

Zusammenfassend kann also Folgendes gesagt werden:

1. Die Limites der gedrehten und verschobenen Hyperbel 3.6 sind die Asymptoten $D^{3/2}(\delta) = (\beta \pm \alpha)\delta$. Die Asymptoten sind die Hertz-Kurven der Bestandteile der Doppelschicht, d.h. des Substrats $D_s^{3/2}(\delta) = (\beta - \alpha)\delta = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\delta}{E_s^*}$ und des *bulk*-Polymers

$D_f^{3/2}(\delta) = (\beta + \alpha)\delta = \frac{k_c}{\sqrt{R}} \frac{\delta}{E_f^*}$. Die Parameter α und β hängen also von den

Elastizitätsmoduln der Bestandteile und nicht von der Schichtdicke t ab.

2. Die Hyperbeln können grob in drei Teile aufgeteilt werden: der **polymerdominierte**

Abschnitt, wo $\frac{\partial D^{3/2}}{\partial \delta} \rightarrow (\beta + \alpha) = \frac{k_c}{\sqrt{R E_f^*}}$, die **Übergangsregion**, wo

$\frac{\partial D^{3/2}}{\partial \delta} \rightarrow \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{k_c}{\sqrt{R E_f^*}} + \frac{k_c}{\sqrt{R E_s^*}} \right)$ und der **substratdominierte** Abschnitt, wo

$\frac{\partial D^{3/2}}{\partial \delta} \rightarrow (\beta - \alpha) = \frac{k_c}{\sqrt{R E_s^*}}$.

3. Die Steigung der Hyperbel 3.6 im Ursprung ist der Parameter γ , mit $\beta - \alpha \leq \gamma \leq \beta + \alpha$.

4. Das Verhältnis $\frac{\beta - \gamma}{\alpha}$, mit $-1 \leq \frac{\beta - \gamma}{\alpha} \leq 1$, ist ein Indikator der mechanischen Eigenschaften der Probe.

- 4.1. Wenn $\gamma \rightarrow \beta \pm \alpha$, d.h. $\frac{\beta - \gamma}{\alpha} \rightarrow \mp 1$, nähert sich die Hyperbel der Polymer- bzw.

Substrat-Asymptote an und die gemessene Kurve befindet sich im polymer- bzw. substratdominierten Abschnitt der Hyperbel. Ihre erste Ableitung nähert sich dem Polymer- bzw. Substrat-Plateau an. Die in die zweite Hauptlage zurück transformierte Hyperbel befindet sich im III. bzw. IV. Quadranten. Der Schnittpunkt der Asymptoten, der gleichzeitig der Abszissenwert des Maximums der zweiten Ableitung und der Mittelpunkt der Übergangsregion ist, wird im absoluten Wert sehr groß und positiv bzw. negativ. Die Hyperbel hat in beiden Fällen eine schmale Übergangsregion und einen kleinen Krümmungsradius. Wenn $\gamma \rightarrow \beta - \alpha$, ist die Übergangsregion im III. Quadranten (δ negativ) und kann nicht gemessen werden. Wenn $\gamma \rightarrow \beta + \alpha$, kann die Übergangsregion nur mit sehr großen Kräften erreicht werden, was experimentell schwer umzusetzen ist.

- 4.2. Wenn $\gamma \rightarrow \beta$, d.h. $\frac{\beta - \gamma}{\alpha} \rightarrow 0$, befindet sich die gemessene Kurve im Regime der

Mischeigenschaften. Ihre erste Ableitung durchquert den Mittelwert der Plateaus. Die in die zweite Hauptlage zurück transformierte Hyperbel befindet sich im III. und IV. Quadranten. Der Schnittpunkt der Asymptoten liegt in der Nähe von Null. Die Hyperbel hat eine breite Übergangsregion und einen großen Krümmungsradius.

5. Der Parameter ε beeinflusst die Breite der Übergangsregion und steigt mit steigender Schichtdicke t . Wenn $\gamma \rightarrow \beta + \alpha$, muss ε zum Unendlichen tendieren.

Um die Schichtdicke t aus den Fit-Parametern zu berechnen, muss ein Ausdruck gefunden werden, in welchen die zwei schichtdickenabhängigen Parameter ε und γ einfließen. Dabei werden die oben eingeführten Charakteristika der zwei Parameter genutzt. Für die berechnete Schichtdicke t_{fit} muss gelten: $t_{\text{fit}} \rightarrow \infty$ ($t_{\text{fit}} \rightarrow 0$), wenn $\gamma \rightarrow \beta + \alpha$ ($\gamma \rightarrow \beta - \alpha$). Der Term

$\frac{(\beta - \alpha) - \gamma}{\gamma - (\beta + \alpha)}$ erfüllt diese Bedingung. Außerdem ist bekannt, dass ε mit steigender

Schichtdicke steigen muss. Aus diesen Überlegungen und aus der Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen wird folgender Term zur Berechnung der Schichtdicke benutzt:

$$t_{fit} = c_t \sqrt{\frac{\varepsilon \gamma - (\beta - \alpha)}{\alpha (\beta + \alpha) - \gamma}}, \quad (3.17)$$

wobei c_t eine Proportionalitätskonstante ist.

4. Experimentelle Bestätigung des hyperbolischen Fit

Um den hyperbolischen Fit anhand experimenteller Daten zu überprüfen, werden die schon in Kapitel 2 gezeigten Messkurven herangezogen. Zusätzlich werden weitere Experimente ausgewertet, bei denen eine alternative Probenpräparation verwendet wurde. Die in Kapitel 2 gezeigten Messkurven stammen von unterschiedlichen Proben mit einem gleichmäßig dicken Polymerfilm, d.h. für jede Schichtdicke t wurde eine Probe präpariert und gemessen. Als alternative Probenpräparation wurden Proben hergestellt, die eine Schichtdickenverteilung aufweisen. Dadurch können innerhalb einer Messung mehrere Schichtdicken untersucht werden.

4.1. Probenpräparation und experimenteller Aufbau

Ein idealer Probenaufbau für die Untersuchung einer Schichtdickenverteilung von 0 bis 200 nm ist ein im Querschnitt keilförmiger Polymerfilm. Da der maximale Hub des XY-Piezoes 80 μm ist, muss diese Geometrie auf eine Fläche von 80 \times 80 μm realisiert werden. Es zeigte sich allerdings, dass ein Polymerfilm, der in eine solche Form gezwungen wird, innere mechanische Spannungen aufweist, welche die mechanischen Eigenschaften im Allgemeinen ändern und schon bei kleinsten Auflagekräften zu plastischen Deformationen führen. Allerdings berücksichtigen die Theorien der Kontaktmechanik, und damit auch das hier präsentierte Modell, nur elastische Deformationen, und nicht plastische. Lässt man den Polymerfilm relaxieren, um innere Spannungen zu beseitigen, so verliert er die gewünschte Geometrie.

Beim Probenaufbau mussten also Kompromisse geschlossen werden. Da es nicht möglich war, alle Schichtdicken innerhalb eines Probenausschnitts (80 \times 80 μm) zu realisieren, wurde der zu untersuchende Schichtdickenbereich aufgeteilt: Probe I mit einer Schichtdickenverteilung von 20 bis über 200 nm und Probe II mit einer Schichtdickenverteilung von 0 bis 20 nm. Außerdem wurde eine unregelmäßige Geometrie des Polymerfilms akzeptiert, was allerdings die Auswertung aufwendiger gestaltet.

Für die Präparation der Proben I und II wurde für den Polymerfilm wie zuvor PnBMA gewählt, mit welchem Deckgläser rotationsbeschichtet wurden. Für eine detaillierte Beschreibung siehe Abschnitt 2.3.1.

Zur Herstellung der Probe I wurde eine Lösung von PnBMA in Toluol mit $c = 0.042$ g/ml angesetzt. Der Film wurde aus 100 μl dieser Lösung bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 10\,000$ rpm für eine Minute auf einem gereinigten Substrat abgeschieden. Aufgrund der zu erwartenden großen Filmdicke war eine selbstständige Entnetzung des Polymerfilms unwahrscheinlich. Der Film wurde daher bereits vor dem Trocknen an verschiedenen Stellen vorsichtig gekratzt. Es folgte eine Trocknungs- und Relaxationsphase von 7 Tagen. Während dieser Zeit wurde die Probe für einen Tag auf 50 $^{\circ}\text{C}$ im Ofen erwärmt, um ein Entnetzen des Films zu begünstigen. Die restliche Zeit wurde die Probe unter Umgebungsbedingungen gelagert. Die Topographie der Probe I ist in Abb. 4.1.I gezeigt.

Zur Herstellung der Probe II wurde zum Rotationsbeschichten eine Lösung von PnBMA in Toluol mit einer Konzentration von $c = 0.001$ g/ml angesetzt. Der Film wurde ebenfalls aus 100 μl dieser Lösung bei einer Winkelgeschwindigkeit von $\omega = 2000$ rpm für eine Minute auf einem gereinigten Substrat abgeschieden. Die Probe wurde fünf Tage unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Aufgrund der sehr geringen Konzentration des Polymers in Lösung hatte sich während des Rotationsbeschichtens ein unregelmäßiger Polymerfilm gebildet, der nach der Trocknungs- und Relaxationsphase sich vom Substrat teilweise entnetzt hatte. Um die vom Film unbenetzte Fläche zusätzlich zu vergrößern, wurde der Film an verschiedenen Stellen vorsichtig gekratzt. Die Topographie der Probe ist in Abb. 4.1.II zu sehen.

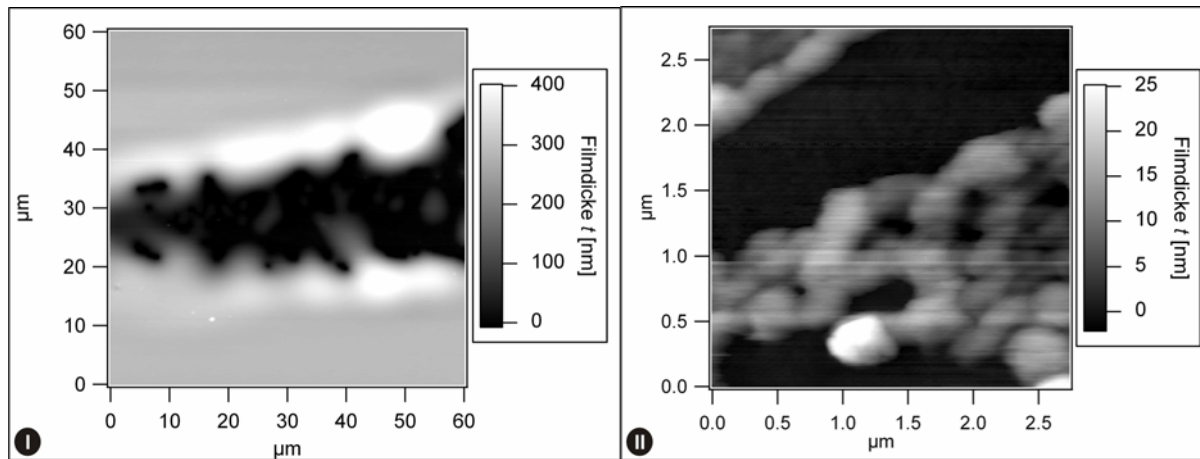


Abb. 4.1. Topographie der untersuchten Probenausschnitte der Probe I und II. Das blanke Substrat (schwarze Flächen) wird sichtbar durch das Entnetzen und zusätzliche Kratzen des Polymerfilms. Die Höhe des blanken Substrats wird auf 0 ± 5 nm (Probe I) und 0 ± 2 nm (Probe II) gesetzt. Die Schichtdicke t des Polymerfilms ist somit die Höhe der Topographie.

Die mechanischen Eigenschaften beider Proben wurden mittels Kraft-Abstands-Kurven untersucht.

Für die Messungen der Proben I und II wurden Pointprobe NCL Federbalken (Nanoworld AG, Neuchâtel, Schweiz und Nanosensor, Wetzlar-Blankenfeld) benutzt. Die Federkonstante betrug $k_c = 51$ N/m (Probe I) und $k_c = 44$ N/m (Probe II). Der Spitzenradius wurde durch einen Hertz-Fit einer Referenzkurve auf *bulk*-Polymer mit $R \approx 27$ nm (Probe I) und $R \approx 15$ nm (Probe II) geschätzt.

Auf den Proben wurden 10 000 (Probe I) und 2500 (Probe II) Kraft-Abstands-Kurven mit einer Frequenz von 2 Hz (Probe I) und 1 Hz (Probe II) auf einem Probenausschnitt von 60×60 μm (Probe I) und 2.5×2.5 μm (Probe II) aufgenommen. Die Probenausschnitte sind in Abb. 4.1 gezeigt.

Die maximale Auflagekraft war 5.1 μN (Probe I) und 2.2 μN (Probe II), was einer maximalen Federbalkenverbiegung von $\delta_{\text{max}} = 100$ nm (Probe I) und $\delta_{\text{max}} = 50$ nm (Probe II) entspricht.

4.2. Zuordnung der Schichtdicke den Kraft-Abstands-Kurven

Die Kraft-Abstands-Kurven wurden in einem XY -Raster aufgenommen und somit ist jeder Kurve ein Punkt in einem XY -System zugeordnet. Obwohl sich die Messung der Kraft-Abstands-Kurven unmittelbar an die Topographieaufnahme anschloss, ohne die Position der Probe zu verändern, stimmen die Koordinaten der zwei Aufnahmen nicht exakt überein. Das liegt erstens an der unterschiedlichen Ortsauflösung der zwei Messungen und zweitens an der Drift des Experimentalaufbaus während der Messungen. Damit ergibt sich die Schwierigkeit, jeder Kraft-Abstands-Kurve eine in der Topographie gemessene Schichtdicke t zuzuordnen.

Um die zwei Aufnahmen in dasselbe XY -System zu bringen, können die Glasflächen benutzt werden, d. h. die Stellen der Probe, die nicht von Polymer bedeckt sind (in Abb. 3.5 die schwarzen Regionen). Bei Probe II machen diese nahezu zwei Drittel der Fläche aus, bei Probe I ist es ein geringerer Anteil. Sie können in beiden Messungen, der Kraft-Abstands-Kurven-Messung und der Topographieaufnahme, sehr genau identifiziert werden. In der Topographieaufnahme werden alle Punkte mit einer Höhe von 0 ± 5 nm (Probe I) und 0 ± 2 nm (Probe II) der Glasfläche zugeordnet. Bei den Kraft-Abstands-Kurven wird für die Identifizierung der Glasflächen der in Gl. 1.6 eingeführte Wert der effektiven Steifigkeit

$k_{\text{eff}} = \frac{k_c k}{k_c + k}$ herangezogen. Die effektive Steifigkeit ist ein Indikator der mechanischen

Eigenschaften der Probe und ist geeignet, um das sehr viel steifere blanke Substrat von dem mit Polymer bedeckten zu unterscheiden. Die Histogramme der effektiven Steifigkeit k_{eff} der Proben I und II sind in Abb. 4.2 gezeigt.

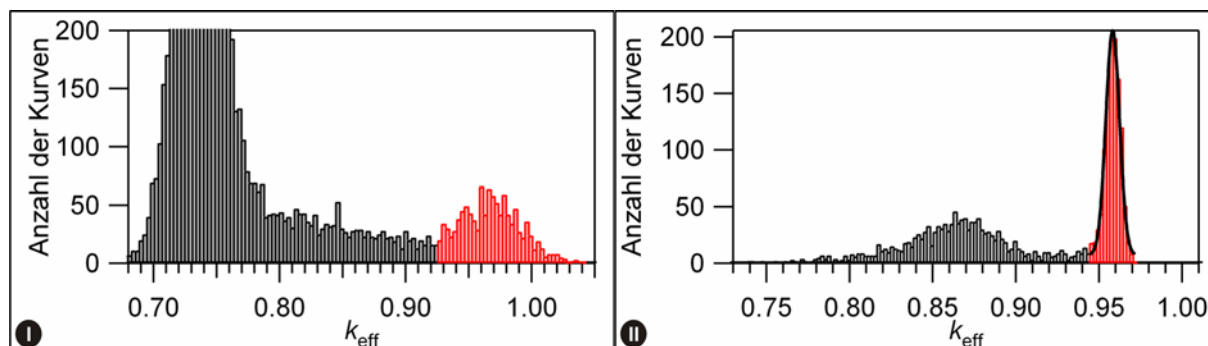


Abb. 4.2. Histogramme der effektiven Steifigkeit k_{eff} berechnet aus 10 000 (Probe I) und 2500 (Probe II) Kraft-Abstands-Kurven. Werte von $k_{\text{eff}} < 0.925$ (Probe I) und von $k_{\text{eff}} < 0.95$ (Probe II) ergeben sich aus Kraft-Abstands-Kurven, die auf mit Polymer bedecktem Substrat aufgenommen wurden. Die roten Balken, $k_{\text{eff}} = 0.963 \pm 0.038$ (Probe I) und $k_{\text{eff}} = 0.962 \pm 0.012$ (Probe II) stammen von Kraft-Abstands-Kurven, die auf blankem Substrat aufgenommen wurden. In Abb. 4.2 II wurde der Peak mit einer Gauss-Funktion gefittet.

Betrachtet man zunächst das Histogramm der effektiven Steifigkeit k_{eff} der Probe II, so sieht man einen deutlichen Peak, der ungefähr ein Drittel der Kurven abdeckt und mit einer Gauss-Funktion gefittet werden kann (schwarze Linie). Hierbei deckt das Intervall $k_{\text{eff}} = 0.962 \pm 0.012$ (rote Balken) 95 % des gefitteten Peaks ab. Alle anderen Kurven zeigen einen niedrigeren Wert für k_{eff} (graue Balken), welche der effektiven Steifigkeit der mit Polymer bedeckten Regionen zuzuschreiben ist. Die breite Verteilung der Werte $k_{\text{eff}} < 0.95$

spricht ebenfalls für eine Schichtdickenabhängigkeit von k_{eff} , wie zu erwarten ist. Das Histogramm der effektiven Steifigkeit k_{eff} der Probe I in Abb. 4.2 I zeigt ein unterschiedliches Bild. Da sehr viel weniger Fläche der Probe vom Polymer entzerrt wurde, zeigt sich ein flacherer und breiterer Peak bei $k_{\text{eff}} = 0.963 \pm 0.038$ (rote Balken). Die Werte $k_{\text{eff}} < 0.925$ (graue Balken) zeigen eine gleichmäßige Streuung bis zu $k_{\text{eff}} \approx 0.8$ um dann in einen, in Abb. 4.2.I abgeschnittenen Peak bei $k_{\text{eff}} \approx 0.74$ überzugehen. Die Werte um 0.74 stammen von Kraft-Abstands-Kurven, die auf sehr dickem Polymer aufgenommen wurden, das einen großen Teil der Probe bedeckt und sich wie *bulk*-Polymer verhält. Die Werte zwischen den Peaks sind durch die schichtdickenabhängige Steifigkeit zu erklären. Die ortsaufgelöste Darstellung der effektiven Steifigkeit ist in Abb. 4.3 gezeigt, wobei alle Punkte rot gekennzeichnet sind, deren Wert den unteren Schwellenwert überschreitet, der noch dem blanken Substrat zugeordnet werden kann (0.925 für Probe I und 0.95 für Probe II).

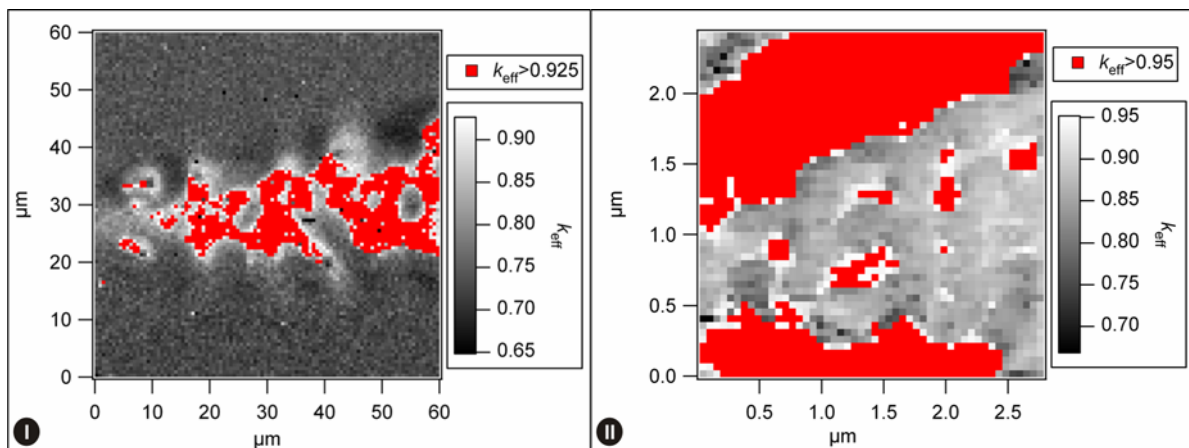


Abb. 4.3. Raumaufgelöste Darstellung der effektiven Steifigkeit k_{eff} der Proben I und II. Entsprechend der Abb. 4.2 sind die Messpunkte, die in das Intervall $k_{\text{eff}} = 0.963 \pm 0.038$ (Probe I) und $k_{\text{eff}} = 0.962 \pm 0.012$ (Probe II) fallen, und somit auf blankem Substrat aufgenommen wurden, rot gekennzeichnet. Messpunkte, die aus Kraft-Abstands-Kurven auf Polymerfilm stammen, sind grau skaliert (siehe Legenden).

Vergleicht man nun die Abbildungen der effektiven Steifigkeit mit der Topographie, sind die Umrisse der blanken Substratflächen in beiden Darstellungen gut zu identifizieren und die XY -Systeme der verschiedenen Messungen können gezielt verschoben und überlagert werden. In Abb. 4.4 werden noch einmal die Topographien der zwei Proben gezeigt, aber diesmal im Unterschied zu Abb. 4.1, angepasst an das Koordinatensystem der Kraft-Abstands-Kurven. Die Topographie ist überlagert mit der Konturlinie (rot) des unteren Schwellenwerts der effektiven Steifigkeit k_{eff} , der dem blanken Substrat noch zugeordnet werden kann, d.h. $k_{\text{eff}} = 0.925$ bei Probe I und $k_{\text{eff}} = 0.95$ bei Probe II. Es gibt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den markant geformten Rändern des Polymerfilms und der Konturlinie.

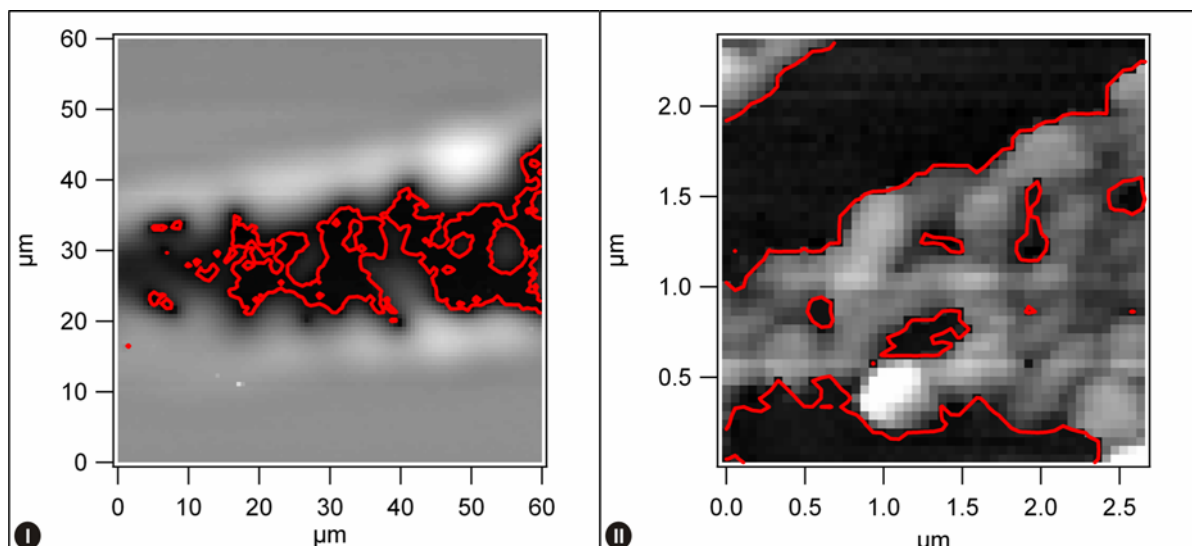


Abb. 4.4. Die Topographie der Proben I und II in der Auflösung des Rasters der Kraft-Abstands-Kurven (XY-System der Abb. 4.3). Überlagert ist die Konturlinie (rot) bei dem Wert $k_{\text{eff}} = 0.925$ (Probe I) und $k_{\text{eff}} = 0.95$ (Probe II), welcher der untere Schwellenwert ist, dem noch Kraft-Abstands-Kurven auf blankem Substrat zugeordnet werden können. Die Konturlinie beschreibt sehr gut den Verlauf der Ränder des Polymerfilms und kann benutzt werden, um die zwei Darstellungen zur Deckung zu bringen.

Nun kann jeder Kraft-Abstands-Kurve eine Schichtdicke der Topographie zugeordnet werden und die effektive Steifigkeit kann gegen die Schichtdicke aufgetragen werden. Dazu wurde die Schichtdicke in Schichtdickenintervalle von 10 nm Breite (Probe I) und 1 nm Breite (Probe II) aufgeteilt und der Durchschnitt der effektiven Steifigkeit für jedes Intervall berechnet. Diese Auftragung ist in Abb. 4.5 gezeigt, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung der effektiven Steifigkeit in jedem Intervall darstellen.

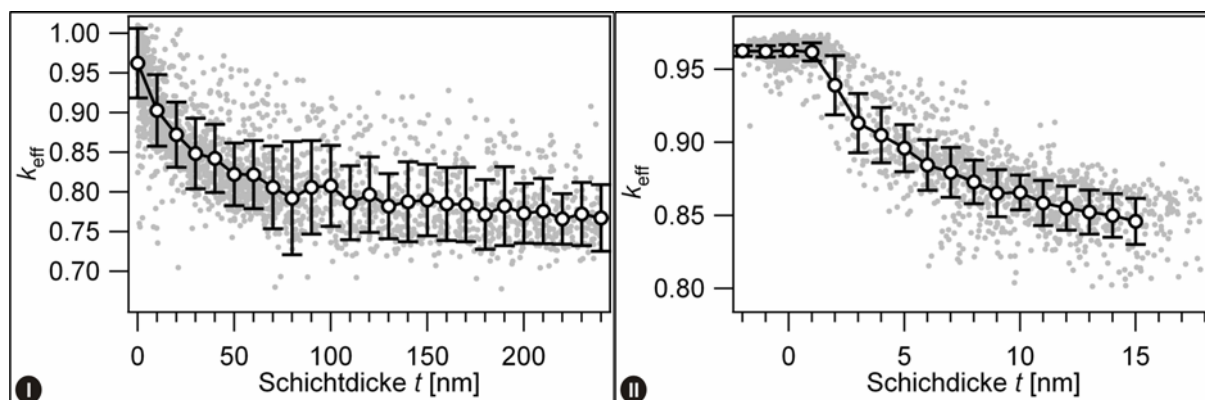


Abb. 4.5. Effektive Steifigkeit k_{eff} , aus einzelnen Kraft-Abstands-Kurven berechnet (graue Kreise), gegen die Schichtdicke t der Topographie. Die effektive Steifigkeit wurde in Schichtdickenintervalle von 10 nm (Probe I) und 1 nm (Probe II) Breite gruppiert. Der Durchschnitt ist mit weißen Kreisen dargestellt. Die Standardabweichung ist mit Fehlerbalken gezeigt.

Es ist deutlich zu sehen, dass die effektive Steifigkeit k_{eff} mit steigender Filmdicke abnimmt. Die relativ großen Fehlerbalken, welche der effektiven Steifigkeit in Abb. 4.5 zugewiesen sind, zeigen, dass die Korrelation von Schichtdicke t und k_{eff} von einer gewissen Streuung der Werte beeinträchtigt ist. Diese Streuung lässt sich hauptsächlich durch drei Phänomene begründen. Erstens ist der Polymerfilm beider Proben beabsichtigter Weise

beschädigt worden und dadurch abgelöste Polymerreste können Bewegungen von Spitze und Federbalken, z.B. ein Stocken oder Rutschen, hervorrufen, was sich als Artefakt in Kraft-Abstands-Kurven niederschlägt. Zeigt eine Kraft-Abstands-Kurve einen solch unregelmäßigen Verlauf, wird sie nicht für die weitere Auswertung in Betracht gezogen. Zweitens zeigen beide Topographien, dass der Polymerfilm stellenweise relativ steile Flanken aufweist. Bei Kraft-Abstands-Kurven, die auf einer solchen Flanke aufgenommen wurden, verändert sich die Kontaktfläche von Spitze und Probe während der Indentation, was zu falschen Werten der Steifigkeit führen kann⁸⁸. Drittens ist insbesondere am Übergang von blankem Substrat zum Polymerfilm damit zu rechnen, dass nur ein minimaler Fehler in der Positionszuweisung einer Kraft-Abstands-Kurve einen sehr großen Fehler in den Kurven $k_{\text{eff}}(t)$ verursacht.

Für die weitere Auswertung müssen die Kraft-Abstands-Kurven gemittelt werden. Dazu wurde wiederum der Durchschnitt von Kraft-Abstands-Kurven gerechnet, die einem Schichtdickenintervall zugeordnet werden konnten. Das Intervall wurde so gewählt, dass mindestens 50 (Probe I) oder 30 (Probe II) Kurven gemittelt werden konnten.

4.3. Auswertung und Ergebnis

Um den hyperbolischen Fit anhand experimenteller Ergebnisse zu überprüfen, werden zunächst die Messkurven, die bereits in Kapitel 2 gezeigt wurden, gefittet. In Abschnitt 2.3.1 wird auf die Probenpräparation und auf die messtechnischen Details eingegangen. Der Spitzenradius der Messsonde und die Federkonstante des Federbalkens sind $R = 25 \pm 5$ nm und $k_c = 37$ N/m, die maximale Auflagekraft beträgt $5.5 \mu\text{N}$. Der reduzierte Elastizitätsmodul des Substrats wurde auf $E_s^* = 80$ GPa festgesetzt, was, bezieht man die mechanischen Eigenschaften der AFM-Spitze ein ($E_t = 245$ GPa, $\nu_t = 0.27$), einem Elastizitätsmodul von 72 GPa entspricht. Damit ergibt sich aus der Referenzkurve, gemessen auf einem sehr dicken Polymerfilm mit $t = 430$ nm, ein reduzierter Elastizitätsmodul von $E_f^* = 5.6$ GPa, was mit $\nu = 0.5$ einem Elastizitätsmodul von $E_f = 3.14$ GPa entspricht.

Die Fit-Parameter α und β des hyperbolischen Fit (Gl. 3.6) sind nach Gl. 3.2 und 3.3:

$$\alpha = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} - \frac{1}{E_s^*} \right) = 1.95 \times 10^{-5} \text{ nm}^{1/2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} + \frac{1}{E_s^*} \right) = 2.23 \times 10^{-5} \text{ nm}^{1/2}.$$

In Abb. 4.6 ist der hyperbolische Fit (blau) der Messkurven auf Polymerfilmen mit den Schichtdicken $t = 18$ nm (braun), 50 nm (dunkelrot), 60 nm (rot), 110 nm (dunkelorange) und 190 nm (orange) gezeigt. Zusätzlich sind die Referenzkurven auf Substrat (schwarze Quadrate) und dickem Polymer (gelbe Quadrate) mit dem Hertz-Fit (blau Punkt-Strich) gezeigt.

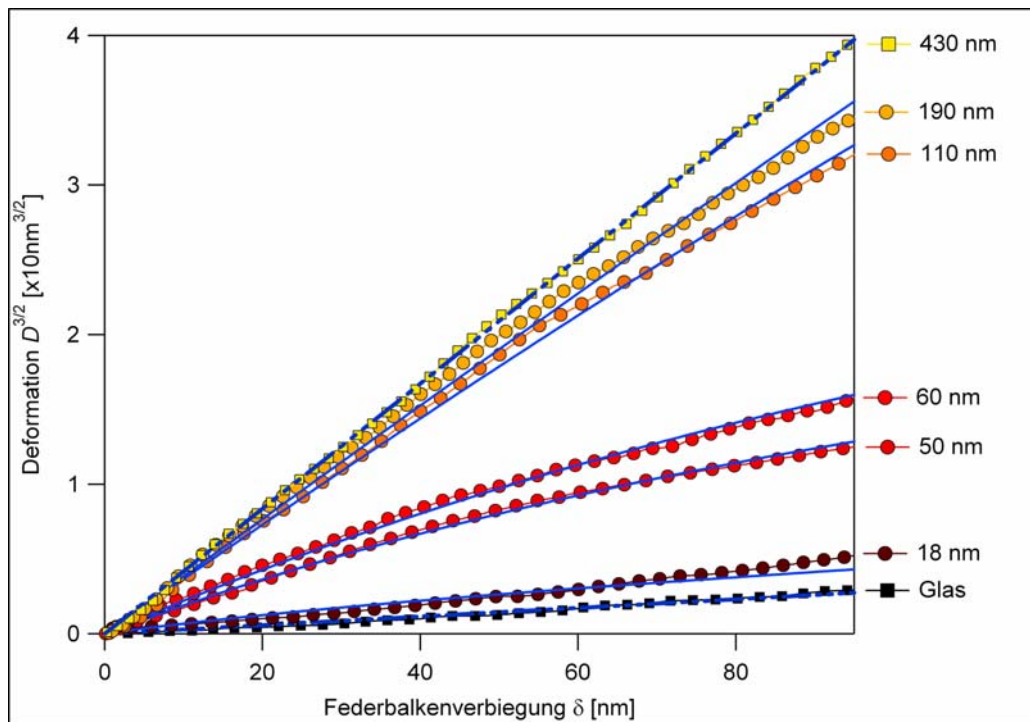


Abb. 4.6. Deformation $D^{3/2}$ gegen die Federbalkenverbiegung δ . Es sind die Messkurven auf den Schichtdicken $t = 18, 50, 60, 110$ und 190 nm aufgetragen (Kreise). Zusätzlich sind Messkurven auf den an der Doppelschicht beteiligten Materialien, Substrat und *bulk*-Polymer ($t = 430$ nm), mit ihren Hertz-Fits (blaue Punkt-Strich Linie) gezeigt. Die hyperbolischen Fits der Messkurven der Doppelschicht sind als blaue Linie zu sehen.

An den experimentellen Kurven in Abb. 4.6 sieht man, wie die Deformationen bei kleinen Auflagekräften mit zunehmender Schichtdicke stetig steigen. Der Grund hierfür ist die Zunahme der bereits beschriebenen mechanischen Abschirmung des Substrats durch den Polymerfilm. Außerdem können sehr gut die einzelnen Regime, d.h. das polymerdominierte Regime ($t = 190$ und 110 nm), das Regime der Mischeigenschaften ($t = 60$ und 50 nm), sowie das substratdominierte Regime ($t = 18$ nm) anhand der Deformationen bei größeren Auflagekräften unterschieden werden.

Vergleicht man das Ergebnis des hyperbolischen Fit mit den in Kapitel 2 besprochenen Fits (ausgenommen die Kovalev-Gleichung), so zeigt sich, dass die hyperbolische Gleichung den Verlauf der experimentellen Kurven sehr gut beschreiben kann.

Die Messkurven und ihre Fit-Kurven lassen sich anschaulicher interpretieren, wenn man sie durch die in Gl. 3.8 beschriebene Transformation in die zweite Hauptlage bringt, wie in Abb. 4.7 gezeigt. Die Fit-Hyperbeln sind in Gänze mit Linien, die Messkurven mit Punkten gezeigt. Vergleicht man die Messkurven in dieser Darstellung mit der theoretisch hergeleiteten Darstellung in Abb. 3.3, stellt man eine bemerkenswerte Übereinstimmung fest. Wie in Kapitel 3 schon besprochen, durchlaufen die Messkurven in Abhängigkeit von der Schichtdicke bzw. der Parameter γ und ε die drei Regime der mechanischen Eigenschaften, namentlich das substratdominierte Regime im IV. Quadranten ($t = 18$ nm), das Regime der Mischeigenschaften in der Nähe der Achse $X = 0$ ($t = 50$ und 60 nm) sowie das polymerdominierte Regime im III. Quadranten ($t = 110$ und 190 nm). Die Korrelation zwischen den schichtdickenabhängigen Fit-Parametern und der Schichtdicke wurde also bestätigt.

4. Experimentelle Bestätigung des hyperbolischen Fit

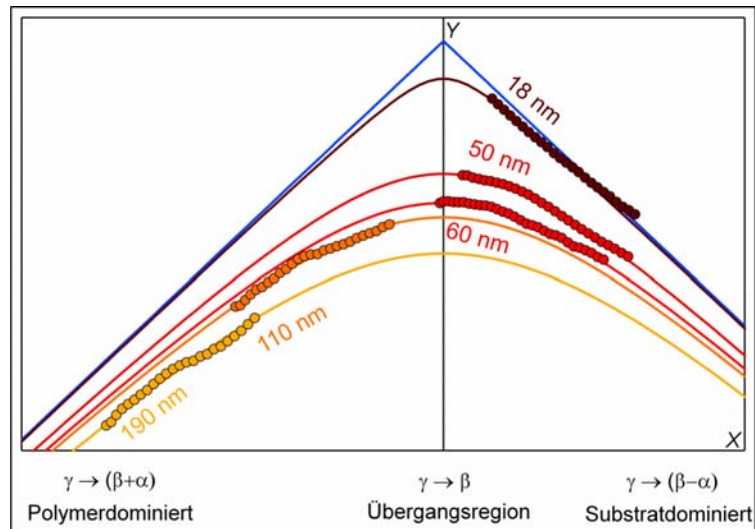


Abb. 4.7. Die in Abb. 4.6 gezeigten experimentellen Kurven, gemessen auf Doppelschichten mit $t = 18, 50, 60, 110$ und 190 nm (Kreise), wurden für diese Darstellung in die zweite Hauptlage verschoben und gedreht, d.h. sie sind in einem XY -Koordinatensystem aufgetragen. Ebenfalls ist der hyperbolische Fit der Messkurven aufgetragen (Linien in entsprechenden Farben) sowie die Asymptoten $Y = \pm\alpha X$ (blaue Linien). In dieser Darstellung liegen die Schnittpunkte der Fit-Hyperbeln im Ursprung und die Messkurven durchwandern gemäß der Fit-Parameter γ und ε die drei mechanischen Regime: das substratdominierte Regime ($t = 18$ nm), das Regime der Mischeigenschaften ($t = 50$ und 60 nm) und das polymerdominierte Regime ($t = 110$ und 190 nm).

Für eine genauere Betrachtung der Schichtdickenabhängigkeit des hyperbolischen Fits werden die beiden Parameter γ (grün) und ε (blau) in Abb. 4.8.A gegen die Schichtdicke t mit ihrer Standardabweichung aufgetragen. Zum besseren Verständnis der Werte des Parameters γ sind zusätzlich die Grenzwerte $\beta \pm \alpha$ gekennzeichnet sowie der Mittelpunkt der Übergangsregion β (grün gestrichelt).

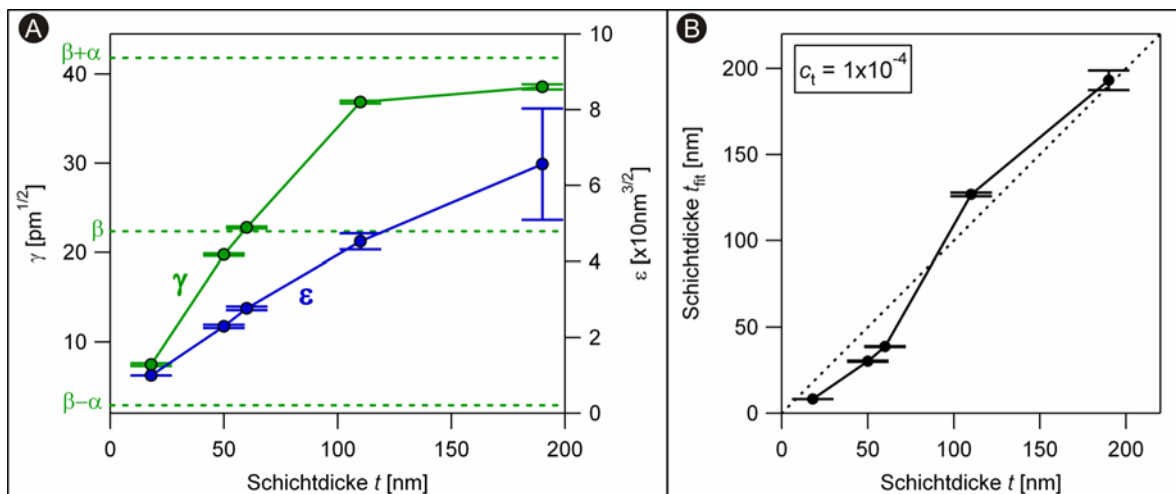


Abb. 4.8. A) Auftragung der Schichtdickenabhängigen Parameter γ (grün) und ε (blau) gegen die Schichtdicke t mit der Standardabweichung des Fits als Fehlerbalken. Wie in Kapitel 3 theoretisch hergeleitet, steigen beide Parameter mit steigender Schichtdicke, wobei γ von Werten in der Nähe der unteren Grenze $\beta - \alpha$ (substratdominiert) über β (typisch für das Regime der Mischeigenschaften) nach Werten in der Nähe der oberen Grenze $\beta + \alpha$ (polymerdominiert) geht. B) Die aus den Parametern des hyperbolischen Fits berechnete Schichtdicke t_{fit} gegen die Schichtdicke des Polymerfilms t . Der Proportionalitätsfaktor ist $c_t = 1 \times 10^{-4}$.

Der Parameter γ steigt mit der Schichtdicke t , wie in Abschnitt 3.1 aus theoretischen Betrachtungen hergeleitet. Das bedeutet, dass bei Messungen sehr kleiner Schichtdicken ($t = 18$ nm) die mechanischen Eigenschaften des Substrats dominieren und der Parameter $\gamma \rightarrow \beta - \alpha \propto \frac{1}{E_s^*}$. Bei Messungen größerer Schichtdicken ($t = 50$ und 60 nm) dominieren weder die mechanischen Eigenschaften des Substrats noch die des *bulk*-Polymers und $\gamma \approx \beta \propto \frac{1/E_s^* + 1/E_f^*}{2}$. Ist die Schichtdicke noch größer ($t = 110$ und 190 nm) wird der mechanische Abschirmeffekt des Polymerfilms wirksam und seine mechanischen Eigenschaften werden dominant, d.h. $\gamma \rightarrow \beta + \alpha \propto \frac{1}{E_f^*}$.

Der Parameter ε steigt mit steigender Schichtdicke, wie ebenfalls in Abschnitt 3.1 hergeleitet wurde. Die nach Gl. 3.16 berechnete Schichtdicke t_{fit} (schwarze Kreise) ist in Abb. 4.8.B gegen die Schichtdicke t aufgetragen, wobei die Proportionalitätskonstante $c_t = 1 \times 10^{-4}$ beträgt. Zur Orientierung ist die Ursprungsgerade mit der Steigung 1 ebenfalls abgebildet (schwarz gepunktet). Der Fehler der aus dem Fit berechneten Schichtdicke t_{fit} wurde mit Hilfe der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung berechnet:

$$\Delta t_{\text{fit}} = \frac{\partial t_{\text{fit}}}{\partial \gamma} \Delta \gamma + \frac{\partial t_{\text{fit}}}{\partial \varepsilon} \Delta \varepsilon, \quad (4.1)$$

und mit Fehlerbalken gekennzeichnet. Wie man sehen kann, überträgt sich der Fehler des Parameters ε auf den Fehler der berechneten Schichtdicke t_{fit} , der größer ist für große Schichtdicken.

Man beachte, dass hier die Schichtdicken mechanischer Doppelschichten innerhalb eines sehr großen Schichtdickenbereichs ($t = 18$ bis 190 nm) mit einer sehr guten Genauigkeit berechnet wurden, wobei neben den Elastizitätsmoduln der beteiligten Materialien lediglich eine Proportionalitätskonstante benötigt wurde. Dies ist ein sehr wichtiger Fortschritt gegenüber den in Abschnitt 2.1 eingeführten Theorien.

Um ein besseres Verständnis für die Eigenschaften des hyperbolischen Fits bei großen Schichtdicken ($t > 30$ nm) zu erlangen, d.h. Messkurven, die sich im Regime der Mischeigenschaften oder im polymerdominierten Regime befinden, werden die Kraft-Abstands-Kurven der in Abschnitt 4.1 eingeführten Probe I ausgewertet. Die Deformationskurven wurden in den Schichtdickenintervallen 20 ± 5 , 30 ± 5 , 40 ± 5 , 50 ± 5 , 60 ± 5 , 70 ± 5 , 90 ± 15 , 120 ± 15 , 150 ± 15 , 180 ± 15 und 210 ± 15 nm gemittelt und in Abb. 4.9 aufgetragen (Kreise, siehe auch Legende). Die Messkurven (Kreise) zeigen den in Kapitel 2 beschriebenen schichtdickenabhängigen Verlauf von Deformationskurven auf mechanischen Doppelschichten. Zusätzlich wurden Kurven im Intervall $420 - 520$ nm (*bulk*-Polymer) und im Intervall 0 ± 5 (Substrat) als Referenzkurven gemittelt und ebenfalls in Abb. 4.9 aufgetragen (Quadrate). Der reduzierte Elastizitätsmodul des Substrats wurde auch in diesem Fall auf $E_s^* = 80$ GPa festgesetzt ($E_s = 72$ GPa, $\nu_s = 0.27$, $E_t = 245$ GPa, $\nu_t = 0.27$). Durch den

Hertz-Fit der Referenzkurve auf *bulk*-Polymer wurde der reduzierte Elastizitätsmodul des *bulk*-Polymers mit $E_f^* = 6.7$ GPa bestimmt. Der Elastizitätsmodul des *bulk*-Polymers liegt mit der Querkontraktionszahl $\nu_f = 0.5$ bei $E_f = 3.8$ GPa. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem im vorhergehenden Experiment bestimmten Wert ($E_f = 3.4$ GPa). Diese Übereinstimmung ist umso beachtenswerter, wenn man die Unterschiede der Proben und der Messaufbauten berücksichtigt. Für α und β ergeben sich nach Gl. 3.2 und 3.3 die Werte

$$\alpha = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} - \frac{1}{E_s^*} \right) = 2.10 \times 10^{-5} \text{ nm}^{1/2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} + \frac{1}{E_s^*} \right) = 2.49 \times 10^{-5} \text{ nm}^{1/2}.$$

Die mit diesen Parametern durchgeführten Fits für jede experimentelle Kurve sind als blaue Linien in Abb. 4.9 gezeigt.

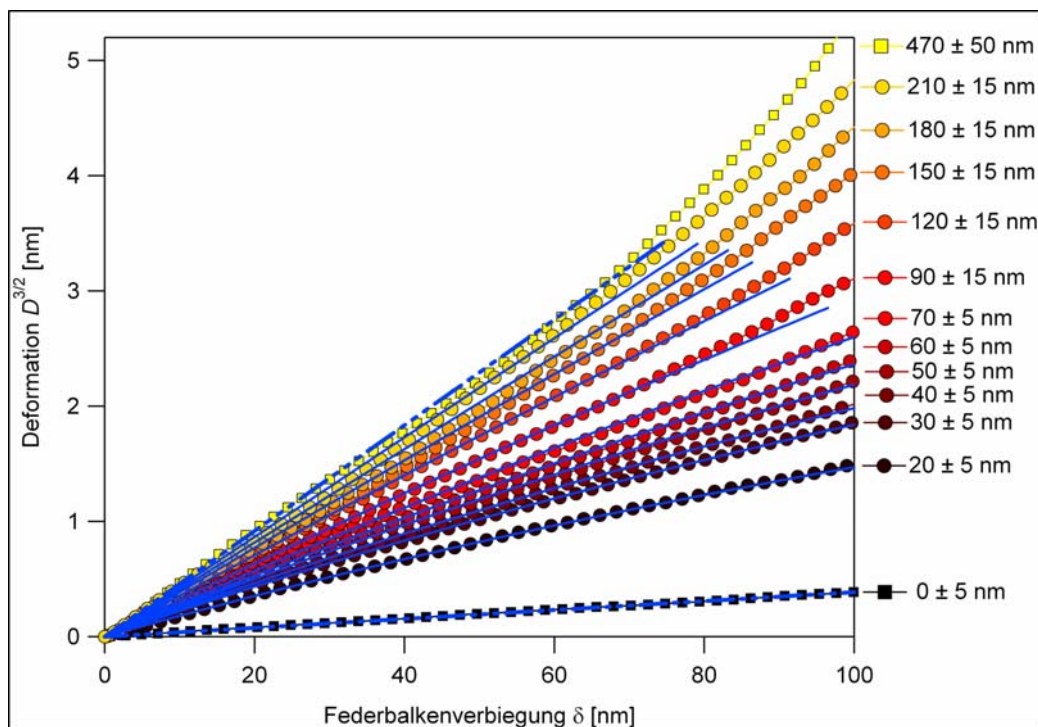


Abb. 4.9. Deformation $D^{3/2}$ gegen die Federbalkenverbiegung δ . Es sind die Messkurven (Kreise) auf 11 verschiedenen Schichtdickenintervalle mit $20 \leq t \leq 210$ nm aufgetragen (siehe Legende). Zusätzlich sind Messkurven auf den an der Doppelschicht beteiligten Materialien, Substrat und *bulk*-Polymer ($t = 470 \pm 50$ nm), mit ihren Hertz-Fits (blaue Punkt-Strich Linie) gezeigt. Die hyperbolischen Fits der Messkurven sind als blaue Linien zu sehen.

Betrachtet man den hyperbolischen Fit (blaue Linien), so stellt man fest, dass der Fit, wie schon im vorhergehenden Experiment, sehr genau mit den Messkurven übereinstimmt. Bei Schichtdickenintervallen bis 70 ± 5 nm beschreibt der Fit exakt den Verlauf der Messkurven. Bei höheren Schichtdicken weichen die experimentellen Kurven lediglich ab einer bestimmten Federbalkenverbiegung δ_{yield} ab. Unterhalb von δ_{yield} stimmt der hyperbolische Fit ebenfalls sehr genau mit den Messkurven überein.

Der Grund für die Diskrepanzen zwischen Fit und Messkurve bei den Schichtdickenintervallen oberhalb von 70 nm ist das Fließen des Polymers⁸⁹⁻⁹¹, das bei einer bestimmten Auflagekraft $F_{\text{yield}} = k_c \delta_{\text{yield}}$ einsetzt. Ab der mechanischen Belastung δ_{yield} kommen zu den

elastischen noch plastische Deformationen hinzu, d.h. Kettensegmente werden permanent aus ihrer Position verschoben und die Deformationen sind nicht mehr reversibel. Da der hyperbolische Fit allerdings lediglich für die Auswertung elastischer Deformationen gültig ist, markiert der Beginn des Fließens bei δ_{yield} das Ende des Bereichs der experimentellen Kurve, der mit dem hyperbolischen Fit beschrieben werden kann.

Um den Zusammenhang zwischen den Messkurven und ihrem jeweiligen Fit besser sehen zu können, sind in Abb. 4.10 die in die zweite Hauptlage transformierten Messkurven (Kreise) sowie ihre transformierte Fit-Hyperbel (farblich entsprechende Linien) gezeigt. Die transformierten Asymptoten der Fit-Hyperbel sind ebenso gezeigt (blaue Linien). Man beachte, dass in Abb. 4.10 die Kurven im XY -System aufgetragen sind, d.h. die Asymptoten der Fit-Hyperbeln sind $Y = \pm\alpha X$ und ihre Schnittpunkte liegen im Ursprung.

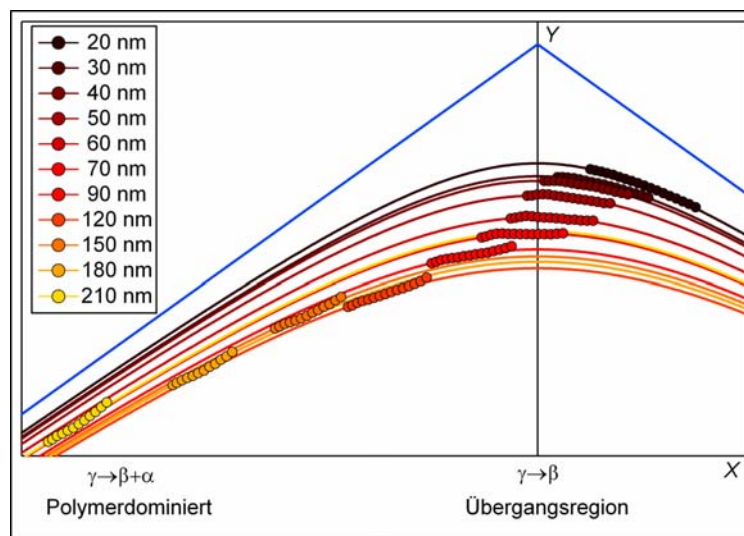


Abb. 4.10. Die in Abb. 4.9 gezeigten experimentellen Kurven, gemessen auf Doppelschichten mit den in der Legende genannten 11 Schichtdicken (Kreise), wurden für diese Darstellung in die zweite Hauptlage transformiert, d.h. sie sind in einem XY -Koordinatensystem aufgetragen. Ebenfalls ist der hyperbolische Fit der Messkurven aufgetragen (Linien in entsprechenden Farben) sowie die transformierten Asymptoten $Y = \pm\alpha X$ (blaue Linien). In dieser Darstellung liegen die Schnittpunkte der Fit-Hyperbeln im Ursprung und die Messkurven durchwandern gemäß der Fit-Parameter γ und ϵ zwei der drei mechanischen Regime: das Regime der Mischeigenschaften ($20 \text{ nm} \leq t \leq 90 \text{ nm}$) und das polymerdominierte Regime ($t > 90 \text{ nm}$).

In Abb. 4.10 wird noch einmal die Übereinstimmung mit der theoretischen Herleitung in Kapitel 3 und insbesondere mit Abb. 3.3 deutlich. Durch die größere Anzahl der ausgewerteten Schichtdicken kann besonders anschaulich gezeigt werden, wie die experimentellen Kurven, abhängig von der Schichtdicke und somit von den Parametern γ und ϵ , die mechanischen Regime durchwandern. Dabei kann die Kurve auf der Schichtdicke $t = 20 \pm 5 \text{ nm}$ (dunkelbraun), die sich im IV. Quadranten befindet, eher dem substratdominierten Regime zugesprochen werden. Kurven auf den Schichtdicken $30 \pm 5 \text{ nm} \leq t \leq 90 \pm 15 \text{ nm}$ (braun bis rot), die sich in der Nähe der Achse $X = 0$ befinden, sind eindeutig dem Regime der Mischeigenschaften zuzuordnen. Kurven auf den Schichtdicken $t \geq 120 \pm 15 \text{ nm}$ liegen im III. Quadranten und sind eindeutig im polymerdominierten Regime.

Man stellt zudem fest, dass die Breite der Hyperbel $w \propto \frac{\varepsilon}{\alpha} \sqrt{1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}}$ (Gl. 3.14) und somit ihr Krümmungsradius bei der Kurve auf $t = 120$ nm maximal wird. Bei größeren (kleineren) Schichtdicken tendiert γ nach $\beta + \alpha$ ($\beta - \alpha$) und die Breite der Hyperbel w nimmt ab.

In Abb. 4.11.A sind die Fit-Parameter γ (grün) und ε (blau) gegen die Mittelwerte der ausgewerteten Schichtdickenintervalle mit der Standardabweichung der Parameter aufgetragen. In Abb. 4.11.B ist die nach Gl. 3.16 aus den Fit-Parametern berechnete Schichtdicke t_{fit} gegen die Mittelwerte der ausgewerteten Schichtdickenintervalle aufgetragen. Der Fehler der berechneten Schichtdicke $\pm \Delta t_{\text{fit}}$ wurde mit Hilfe der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung berechnet (siehe Gl. 4.1).

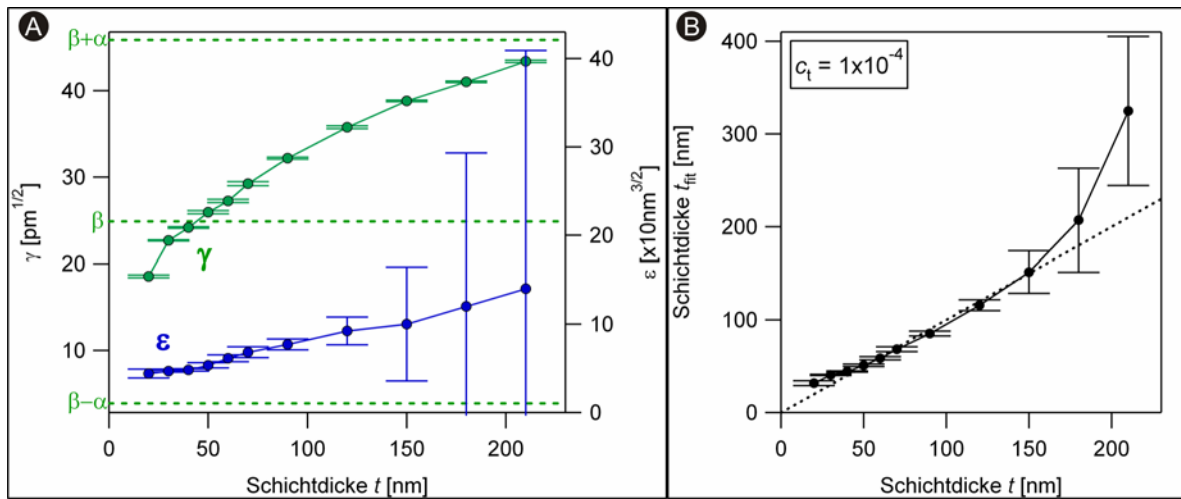


Abb. 4.11. A) Auftragung der Schichtdickenabhängigen Parameter γ (grün) und ε (blau) gegen die Schichtdicke t mit der Standardabweichung des Fit als Fehlerbalken. Wie in Kapitel 3 theoretisch hergeleitet, steigen beide Parameter mit steigender Schichtdicke, wobei γ von β (typisch für das Regime der Mischeigenschaften) nach Werten in der Nähe der oberen Grenze $\beta + \alpha$ (polymerdominiert) geht. B) Die aus den Parametern des hyperbolischen Fit berechnete Schichtdicke t_{fit} gegen die Schichtdicke des Polymerfilms t . Der Proportionalitätsfaktor ist $c_t = 1 \times 10^{-4}$ in Übereinstimmung mit dem zuvor gezeigten Experiment.

Vergleicht man die Ergebnisse von Probe I in Abb. 4.11.A mit den Ergebnissen des Experiments mit uniformen Doppelschichten in Abb. 4.8.A, so zeigen sie eine sehr große Übereinstimmung, d.h. ein Polymerfilm mit einer Schichtdickenverteilung erbringt die gleichen Resultate wie mehrere uniforme Schichtdicken. Durch die größere Anzahl von untersuchten Schichtdicken können die Zusammenhänge detaillierter untersucht werden. Die Parameter γ und ε zeigen die im Kapitel 3 theoretisch hergeleitete Abhängigkeit von der Schichtdicke t . Das bedeutet, dass bei Messungen der Schichtdickenintervalle mit 30 ± 5 nm $\leq t \leq 90 \pm 15$ nm weder die mechanischen Eigenschaften des Substrats noch die des

bulk-Polymers dominieren und $\gamma \approx \beta \propto \frac{1/E_s^* + 1/E_f^*}{2}$. Ist die Schichtdicke größer

($t \geq 120 \pm 15$ nm), wird der Polymerfilm dominant, d.h. $\gamma \rightarrow \beta + \alpha \propto \frac{1}{E_f^*}$.

Der Parameter ε steigt mit steigender Schichtdicke, wie ebenfalls in Kapitel 3 hergeleitet wurde. Es fällt allerdings auf, dass der Fehler des Parameters ε bei $t \geq 150 \pm 15$ nm, d.h. im stark polymerdominierten Regime, groß ist. Das ist nachvollziehbar, wenn man bedenkt, dass die Übergangsregion der Hyperbel, durch deren Position und Breite ε bestimmt wird, sich bei höheren Auflagekräften außerhalb des Messbereichs befindet. Die geringe Abweichung einer stark polymerdominierten Probe von einer Kurve auf *bulk*-Polymer ist für die exakte Bestimmung von ε nicht mehr ausreichend.

Betrachtet man die Auftragung der berechneten Schichtdicke t_{fit} gegen die Mittelwerte der Schichtdickenintervalle t in Abb. 4.11.B, so fällt auf, dass in diesem Experiment alle Schichtdicken bis 150 nm sehr exakt bestimmt werden konnten. Die berechnete Schichtdicke t_{fit} der Schichtdickenintervalle $t = 180 \pm 15$ nm und 210 ± 15 nm überschätzen die tatsächliche Schichtdicke und zeigen einen großen Fehler. Dies ist allerdings nicht dem hyperbolischen Fit zuzuschreiben. In diesem Schichtdickenbereich übersteigt der Abschirmeffekt des Polymerfilms die Empfindlichkeit des Messaufbaus, d.h. der gemessene Einfluss des Substrats auf die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht ist so gering, dass er nicht mehr quantifiziert werden kann. Hiermit ergibt sich neben der maximalen Auflagekraft, die in erster Linie durch das Fließen des Polymers bestimmt wird, eine zweite Einschränkung der Messmethode, nämlich die maximale Schichtdicke t_{max} die noch detektierbar ist.

Besondere Beachtung ist dem Proportionalitätsfaktor $c_t = 1 \times 10^{-4}$ zu schenken. Der gleiche Wert wurde in dem vorhergehenden Experiment bestimmt, das sich, abgesehen von der Materialkombination von Film und Substrat, von dem Messaufbau dieser Probe stark unterscheidet. Es wurden im einen Fall mehrere uniforme Polymerfilme mit unterschiedlicher Schichtdicke t untersucht, und in dem anderen ein Polymerfilm mit einer Schichtdickenverteilung. Zudem wurden die Messungen mit verschiedenen Federbalken durchgeführt, die sich durch die Federkonstante k_c und den Spitzenradius R unterscheiden. Da aber in beiden Fällen die Proportionalitätskonstante c_t übereinstimmt, ist sie spezifisch für ein Materialpaar und unabhängig vom Messaufbau. Sie muss also nicht für jedes Experiment bestimmt werden und es können, mit der Kenntnis der Elastizitätsmodule der Bestandteile und dem spezifischen c_t , Schichtdicken mittels des hyperbolischen Fit direkt aus den Kraft-Abstands-Kurven berechnet werden.

Bei der Auswertung der Kurven auf der in Abschnitt 3.2.1 eingeführten Probe II werden die Eigenschaften des hyperbolischen Fit bei sehr kleinen Schichtdicken ($t < 20$ nm) untersucht, d.h. die Messkurven befinden sich im substratdominierten Regime. Die Deformationskurven wurden in Schichtdickenintervallen von 1 nm Breite gemittelt. Die obere Grenze der Intervalle waren 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 und 15 nm. Die Messpunkte, denen eine Schichtdicke von $t > 16$ nm zugeordnet wurde, waren weniger als 30 und konnten somit nicht zu einer brauchbaren Deformationskurve gemittelt werden. In Abb. 3.16 sind die Messkurven (Kreise, siehe auch Legende) mit der Referenzkurve auf Substrat, $t = 0 \pm 1$ nm (schwarze Quadrate), aufgetragen. Die Referenzkurve auf Polymer wurde auf einer anderen Probe mit einer uniformen Schichtdicke von 630 nm aufgenommen und mit dem gezeigten Hertz-Fit (blaue Punkt-Strich Linie) ausgewertet. Der reduzierte Elastizitätsmodul des Substrats wurde auch in

4. Experimentelle Bestätigung des hyperbolischen Fit

diesem Fall auf $E_s^* = 80$ GPa festgesetzt ($E_s = 72$ GPa, $\nu_s = 0.27$, $E_t = 245$ GPa, $\nu_t = 0.27$). Durch den Hertz-Fit der Referenzkurve auf *bulk*-Polymer wurde der reduzierte Elastizitätsmodul des *bulk*-Polymers mit $E_f^* = 6.12$ GPa bestimmt. Der Elastizitätsmodul des *bulk*-Polymers liegt bei $E_f = 3.4$ GPa ($\nu_f = 0.5$). Auch dieser Wert ist trotz der Unterschiede der Proben und der Messaufbauten in sehr guter Übereinstimmung mit denen der vorhergehenden Experimente.

Für α und β ergeben sich nach Gl. 3.2 und 3.3 die Werte

$$\alpha = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} - \frac{1}{E_s^*} \right) = 2.71 \times 10^{-5} \text{ nm}^{1/2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} + \frac{1}{E_s^*} \right) = 3.16 \times 10^{-5} \text{ nm}^{1/2}.$$

Die mit diesen Parametern durchgeführten Fits für jede experimentelle Kurve sind als blaue Linie in Abb. 4.12 gezeigt.

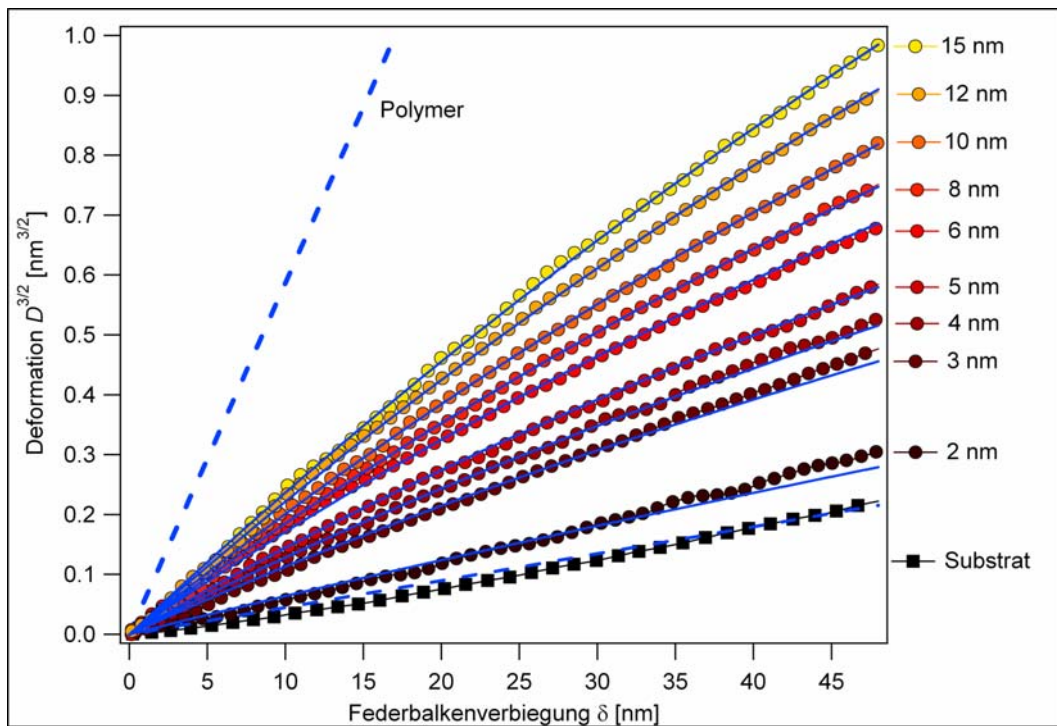


Abb 4.12. Messkurven (Kreise) auf 9 verschiedenen Schichtdickenintervallen der Breite 1 nm mit der oberen Grenze von 2 bis 15 nm aufgetragen (siehe Legende). Zusätzlich sind die Messkurve des Schichtdickenintervalls 0 ± 1 nm als Referenzkurve des Substrats (schwarze Quadrate) mit ihrem Hertz-Fit (blaue gestrichelte Linie) und der Hertz-Fit des *bulk*-Polymer, $t = 630$ nm (blaue gestrichelte Linie), gezeigt. Die hyperbolischen Fits der Messkurven sind als blaue Linien zu sehen.

Auch in diesem Experiment zeigen die Messkurven (Kreise) den in Kapitel 2 beschriebenen typischen Verlauf von Deformationskurven auf substratdominierten Doppelschichten. Da in diesem Experiment kein Fließen des Polymers aufgetreten ist und somit ausschließlich elastische Deformationen gemessen wurden, beschreibt der hyperbolische Fit alle experimentellen Kurven im gesamten Messbereich sehr exakt, was umso bemerkenswerter ist, wenn man die sehr geringen Deformationen berücksichtigt ($D_{\max} = 10$ nm für $t = 15$ nm).

Auch in diesem Fall werden die in Abb. 4.12 gezeigten Messkurven samt der Fit-Hyperbeln in die zweite Hauptlage transformiert und in Abb. 4.13 aufgetragen.

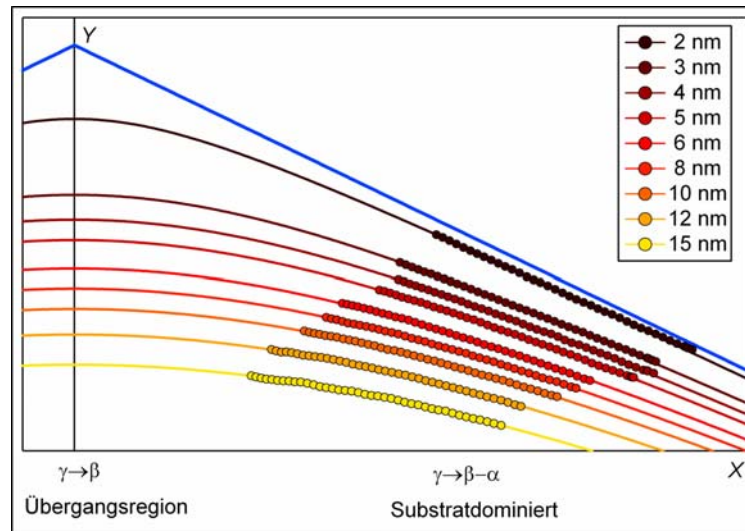


Abb. 4.13. Die in Abb. 4.12 gezeigten experimentellen Kurven, gemessen auf Doppelschichten mit den in der Legende genannten Schichtdicken (Kreise). In dieser Darstellung wurden die Kurven in die zweite Hauptlage transformiert, d.h. sie sind in einem XY -Koordinatensystem aufgetragen. Es ist ebenfalls der hyperbolische Fit der Messkurven aufgetragen (Linien in entsprechenden Farben) sowie die transformierten Asymptoten $Y = \pm\alpha X$ (blaue Linien). Die Messkurven befinden sich im IV. Quadranten, d.h. im substratdominierten Regime. Lediglich die Messkurve auf 15 nm Schichtdicke zeigt eine Tendenz zum Regime der Mischeigenschaften, das um $X = 0$ liegt.

Bei dieser Auftragung bestätigt sich, dass alle Messkurven sich im IV. Quadranten befinden und somit, nach der Definition in Kapitel 3, im substratdominierten Regime. Es bestätigt sich ebenfalls, dass der Anfang der Messkurven sich mit steigender Schichtdicke t der Achse $X = 0$ annähert, was den Übergang zum Regime der Mischeigenschaften beschreibt. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messung von Probe I; die Messkurve auf dem Schichtdickenintervall $t = 20 \pm 5$ nm (siehe Abb. 4.10), zeigte einen vergleichbaren Verlauf wie die in Abb. 4.13 gezeigte Messkurve auf $t = 15$ nm.

In Abb. 4.14.A sind die Parameter γ (grün) und ε (blau) als Funktion der Schichtdicke t gezeigt. Die Betrachtung der Standardabweichung der Fit-Parameter zeigt noch einmal, wie exakt der hyperbolische Fit die Messkurven beschreiben kann. Es bestätigen sich ebenso die substratdominierten Eigenschaften der sehr dünnen Doppelschichten. Die Werte für γ liegen bis zu einer Schichtdicke von $t = 10$ nm sehr in der Nähe von $\beta - \alpha \propto 1/E_s^*$. Erst ab einer Schichtdicke von $t = 12$ nm nähern sie sich dem Wert β an, der typisch für das Regime der Mischeigenschaften ist.

In Abb. 4.14 B ist die aus den Fit-Parametern berechnete Schichtdicke t_{fit} gegen die Schichtdicke t aufgetragen. Bei der Berechnung sehr kleiner Schichtdicken wurde eine

Annäherung der Gl. 3.16 verwendet: $t_{\text{fit}} = \tilde{c}_t \frac{\varepsilon \gamma - (\beta - \alpha)}{\alpha (\beta + \alpha) - \gamma}$. Im Bereich sehr dünner Schichten

ergibt diese Annäherung Werte von t_{fit}/t die näher an 1 sind, als die durch Gl. 3.16

berechneten Werte. Die Proportionalitätskonstante \tilde{c}_t hat aber keinen Bezug zu den Proportionalitätskonstanten c_t der vorherigen Experimente. Die Fehler der Schichtdicke wurden mit der Gauss'schen Fortpflanzungsregel berechnet (siehe Gl. 4.1).

4. Experimentelle Bestätigung des hyperbolischen Fit

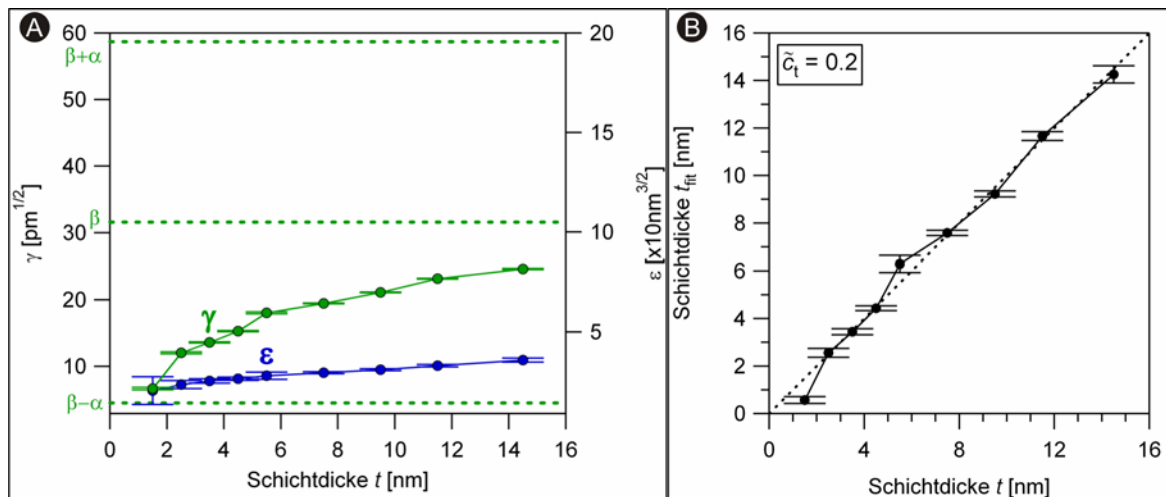


Abb. 4.14. A) Auftragung der Schichtdickenabhängigen Parameter γ (grün) und ϵ (blau) gegen die Schichtdicke t mit der Standardabweichung des Fit als Fehlerbalken. Auch in diesem Fall steigen beide Parameter mit steigender Schichtdicke, wobei $\gamma \approx \beta - \alpha$ für Schichtdicken $t \leq 8$ nm ist, charakteristisch für das substratdominierte Regime, und bei größeren Schichtdicken gegen β geht, charakteristisch für das Regime der Mischeigenschaften. B) Die aus den Parametern des hyperbolischen Fit berechnete Schichtdicke t_{fit} gegen die Schichtdicke des Polymerfilms t . Die Gerade mit der Steigung 1 (schwarz gepunktete Linie) ist zur Orientierung mit abgebildet. Der Proportionalitätsfaktor beträgt $\tilde{c}_t = 0.2$.

Die sehr exakten berechneten Werte der Schichtdicke t_{fit} fallen bis auf nur drei Ausnahmen genau auf die Linie mit der Steigung 1. Bedenkt man zudem, dass es sich hier um Schichtdicken unterhalb von 20 nm handelt, ist dies ein viel versprechender Ansatz zur Abbildung und Analyse von Strukturen im Nanometerbereich.

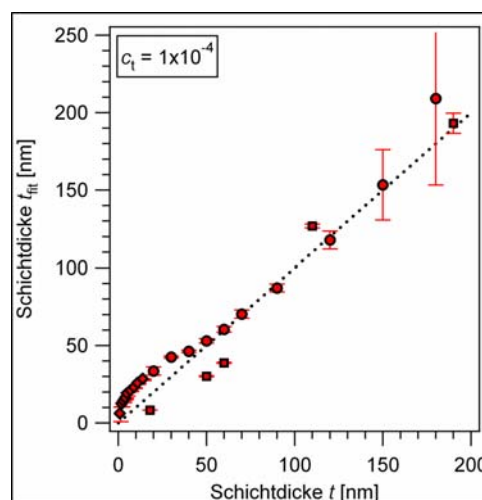


Abb. 4.15. Die aus dem Fit berechnete Schichtdicke t_{fit} gegen die Schichtdicke t . Es sind in diesem Graphen die Ergebnisse der drei Experimente, die in diesem Kapitel ausgewertet wurden, zusammengestellt. Die **Quadrate** stellen die Ergebnisse aus der Messung mit den uniformen Polymerfilmen dar, die **Kreise** die Ergebnisse aus Probe I, die **Rauten** die Ergebnisse aus Probe II. Der Fehler wurde mit Hilfe Gl. 4.1 berechnet. Alle Schichtdicken wurden mit Gl. 3.16 berechnet, wobei der materialspezifische Proportionalitätsfaktor $c_t = 1 \times 10^{-4}$ ist.

In Abb. 4.15 werden die durch den Fit berechneten Schichtdicken der drei Messungen zusammengestellt. Die Schichtdicke t_{fit} wurde mit Gl. 3.16, der Fehler wurde mit Gl. 4.1 berechnet. Der Proportionalitätsfaktor c_t ist spezifisch für das Materialpaar PnBMA/Glas und ist $c_t = 1 \times 10^{-4}$. Die ansonsten benutzten Parameter stammen aus hyperbolischen Fits (Gl. 3.6)

experimenteller Deformationskurven. Die Schichtdicke t_{fit} ist gegen die durch Topographiemessungen ermittelte Schichtdicke t aufgetragen. Als Orientierungshilfe ist in Abb. 3.19 die Ursprungsgerade mit der Steigung 1 (schwarz gepunktete Linie) abgebildet. Die Auftragung zeigt, dass die hier präsentierte semi-empirische Theorie angewendet werden kann, um die Schichtdicke über die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Um Aufschluss über die Auflösung der Bestimmung der Schichtdicke mit dieser Methode zu gewinnen, wurden die Messungen auf Probe II noch einmal herangezogen. In Abb. 4.16 sind vier exemplarische Deformationskurven, die vom Substrat (schwarze Quadrate) und drei Kurven der Schichtdickenintervalle 1.5 ± 0.5 , 2.5 ± 0.5 und 7.5 ± 0.5 nm gegen die Federbalkenverbiegung δ aufgetragen. Da mehr als 30 Kurven in jedem Intervall gemittelt wurden, erhält man eine mittlere Abweichung der Durchschnittskurven, der durch Fehlerbalken in Abb. 4.16 dargestellt ist. Kurven, deren mittlere Abweichungen sich nicht überschneiden, werden als unterscheidbar angenommen. Die Auftragung in Abb. 4.16 zeigt also, dass die Untersuchung mechanischer Eigenschaften mittels AFM Kraft-Abstands-Kurven eine geeignete Methode ist, um einen 2-nm-dicken Film von einem 3-nm-dicken sowie vom Substrat zu unterscheiden.

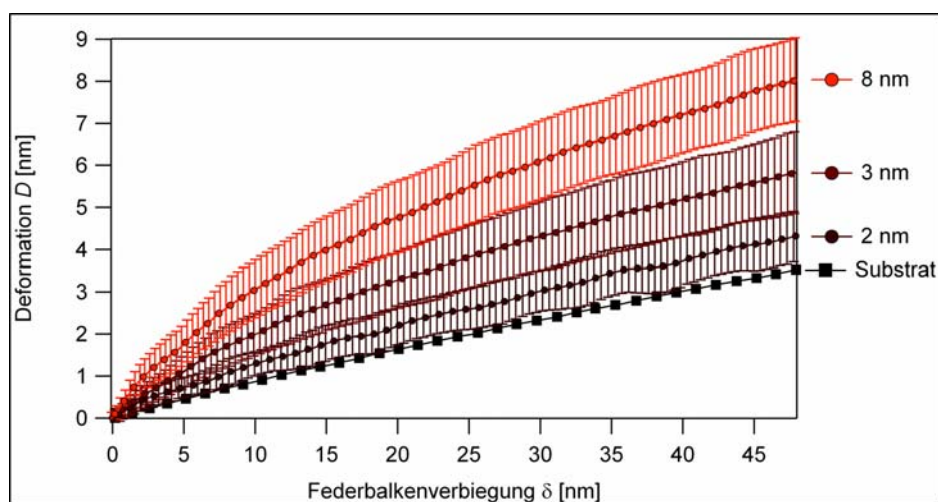


Abb. 4.16. Gemittelte Deformations-Kurven der Schichtdickenintervalle 1.5 ± 0.5 , 2.5 ± 0.5 und 7.5 ± 0.5 nm (Kreise) und die Referenzkurve auf Substrat (schwarze Quadrate) gegen die Federbalkenverbiegung δ . Die Deformationskurven auf mechanischen Doppelschichten sind mit ihrer mittleren Abweichung aufgetragen, um zu zeigen, dass die Kurven unterscheidbar sind.

Diese Schichtdickenauflösung der Deformationskurven, d.h. die Möglichkeit zwei Filme mit einer unterschiedlichen Schichtdicke mittels Deformationskurven zu unterscheiden, verschlechtert sich mit zunehmender Schichtdicke. Bei sehr dünnen Polymerfilmen ($t < 15$ nm) sind kleine Unterschiede in der Schichtdicke t ausreichend, um die Deformationskurven im Bereich kleiner Auflagekräfte messbar zu beeinflussen. Mit zunehmender Schichtdicke werden die Unterschiede der mechanischen Eigenschaften immer kleiner bis zu dem Punkt, an dem die mechanische Doppelschicht nicht mehr von dem *bulk*-Polymer unterschieden werden kann.

5. Rekonstruktion einer verdeckten Topographie

In Kapitel 4 wurde die Validität des in Kapitel 3 präsentierten hyperbolischen Fit anhand experimenteller Ergebnisse überprüft und bestätigt. Es wurde festgestellt, dass die Schichtdicke der untersuchten Polymerfilme durch den Fit von Durchschnittskurven sehr genau aus den Fit-Parametern berechnet werden kann.

In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit das Fitten **einzelner** Deformationskurven genutzt werden kann, um die Schichtdicke zu bestimmen. Mit dieser Methode ist es möglich, durch die Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven die räumlich aufgelöste Dicke einer Doppelschicht zu rekonstruieren. Die dabei erreichbare laterale Auflösung ist durch den minimalen XY-Abstand zweier Kraft-Abstands-Kurven gegeben. Dieser Abstand kann nicht beliebig verringert werden, da eine Indentation der AFM-Spitze einen Bereich der Probe deformiert, der größer ist als die Kontaktfläche. Werden Kraft-Abstands-Kurven innerhalb einer Messung zu dicht aufgenommen, werden die Modifikationen durch vorhergehende Kraft-Abstands-Kurven von nachfolgenden gemessen.

Da in einem solchen Experiment lediglich die Schichtdicke des nachgiebigeren Polymerfilms auf einem steiferen Substrat rekonstruiert werden kann, muss entweder die Geometrie des Substrats oder des Films bekannt sein, um die Geometrie der Probe vollständig zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Möglichkeiten untersucht.

Zunächst wird die Schichtdicke des Polymerfilms der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Probe II rekonstruiert. Bei dieser Probe ist bekannt, dass das Substrat eine Ebene mit einer Rauigkeit von 2 nm ist. Die Schichtdicke ist demnach gleich der Höhe der Topographie.

In einem zweiten Experiment werden in einer Polymermatrix eingebettete Glaskugeln untersucht. Hierbei ist die Geometrie der Oberfläche des Polymerfilms durch eine Topographiemessung bekannt und der Abstand der Glaskugeln zur Oberfläche der Probe, also das "Negativ" der Substratopographie, wird rekonstruiert.

5.1. Rekonstruktion eines unregelmäßigen Polymerfilms

In diesem Abschnitt wird der Polymerfilm der Probe II, der eine Schichtdickenverteilung von 0 ± 2 nm bis ungefähr 30 nm aufweist, durch die Auswertung **einzelner** Kraft-Abstands-Kurven rekonstruiert. Durch die Kraft-Abstands-Kurven werden die schichtdickenabhängigen mechanischen Eigenschaften an jedem Messpunkt der Doppelschicht gemessen. Durch den hyperbolischen Fit der einzelnen Deformationskurven kann die Schichtdicke t_{fit} für jeden Punkt des Messbereichs berechnet werden.

Die Probenpräparation der Probe II und der Experimentalaufbau sind in Abschnitt 4.1 beschrieben. Jeder Kraft-Abstands-Kurve wurde eine Schichtdicke t aus der Topographiemessung zugeordnet. Die dafür erforderliche Auswertung ist in Abschnitt 4.2 beschrieben. In Abschnitt 4.3 ist die Auswertung von Durchschnittskurven mittels des hyperbolischen Fit (Gl. 3.6) gezeigt. Für die Rekonstruktion der Schichtdicke wurden die einzelnen Kraft-Abstands-Kurven gefittet. Aus den Fit-Parametern wurde die Schichtdicke t_{fit} für die einzelnen

Messpunkte mit der Annäherung der Gl. 3.16 berechnet: $t_{\text{fit}} = \tilde{c}_t \frac{\varepsilon \gamma - (\beta - \alpha)}{\alpha (\beta + \alpha) - \gamma}$ mit $\tilde{c}_t = 0.2$.

Die Werte t_{fit} sind in Abb. 5.1 als rote Kreise gegen die Schichtdicke der Topographie t aufgetragen. Die schwarze Linie mit Fehlerbalken in Abb. 5.1 zeigt den Durchschnitt dieser Werte mit der mittleren Abweichung. Die blauen Quadrate zeigen die Schichtdicken t_{fit} , welche aus den gemittelten Deformationskurven berechnet wurden (vgl. Abb. 4.14 B).

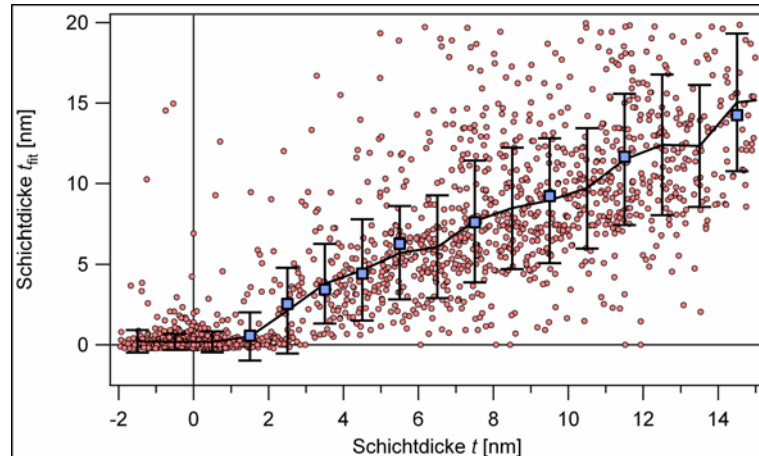


Abb. 5.1. Auftragung der aus dem hyperbolischen Fit berechnete Schichtdicke t_{fit} gegen die Schichtdicke t der Topographiemessung. Die **roten Kreise** sind die Werte aus dem Fit einzelner Kurven. Die **schwarze Linie** mit der mittleren Abweichung ist der Durchschnitt dieser Werte. Die **blauen Quadrate** sind die Ergebnisse aus den Fits der gemittelten Deformationskurven (vgl. Abschnitt 4.3).

Es sollte angemerkt werden, dass das Experiment sehr viel mehr Messpunkte für Schichtdicken unterhalb von $t = 15$ nm aufweist als für Schichtdicken darüber. In Abb. 5.1 wird der Übersichtlichkeit wegen nur der aussagekräftigste Bereich bis $t = 15$ nm gezeigt.

Die Übereinstimmung zwischen dem Durchschnitt der einzelnen berechneten Schichtdicken und der aus den gemittelten Deformationskurven berechneten Schichtdicke zeigt, dass die zwei Auswertungsschritte (Durchschnitt bilden und Fitten) in beliebiger Reihenfolge geschehen können.

Betrachtet man den Durchschnitt der berechneten Schichtdicke t_{fit} einzelner Deformationskurven in Abb. 5.1 (schwarze Linie), so zeigen sich wichtige Merkmale, welche die Möglichkeit der Berechnung der Schichtdicke auch für einzelne Kurven bestätigen. Zunächst liegen die Ergebnisse der berechneten Schichtdicken t_{fit} einzelner Messkurven in dem Schichtdickenintervall $t = 0 \pm 1$ nm (Substrat) bei $t_{\text{fit}} \approx 0.2 \pm 0.7$ nm, d.h. auch die einzelnen Kurven auf blankem Substrat werden durch den hyperbolischen Fit sehr genau identifiziert. Zudem zeigt die Durchschnittskurve der Schichtdicke einzelner Messpunkte eine Proportionalität zur Schichtdicke t . Die Auftragung der berechneten Schichtdicke aus einzelnen Messkurven sowie die Fehlerbalken des Durchschnitts zeigen eine gewisse Streuung. Dies ist vor allem begründet in der Zuordnung der Schichtdicke t aus der Topographiemessung einer Messkurve. Ein weiterer Grund für die Streuung der Werte ist, dass die zwei Größen in Abb. 5.1, t_{fit} und t , eigentlich nicht das Gleiche sind. Tatsächlich ist die Schichtdicke t_{fit} , gemessen durch die Kraft-Abstands-Kurven, die Dicke des Polymerfilms. Wohingegen die Schichtdicke t , bestimmt über die Topographiemessung, der Höhenunterschied zwischen der Topographie

und der Substratoberfläche ist. Diese zwei Größen sind nur dann gleich, wenn die Substratoberfläche absolut eben ist, was jedoch im Allgemeinen nicht für die benutzten Glassubstrate stimmt, deren Rauigkeit in der Größenordnung der Schichtdickenauflösung der Deformationskurven liegt (± 2 nm). Das erklärt auch die Tatsache, dass Werte für die Schichtdicke t negativ sein können, wohingegen die berechnete Schichtdicke t_{fit} nur positive Werte annimmt.

Zusammenfassend ist es möglich, die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von ± 3 nm aus einzelnen Messkurven zu berechnen.

In Abb. 5.2 A sind die aus einzelnen Messkurven ermittelten Werte der Schichtdicke t_{fit} ortsaufgelöst gezeigt.

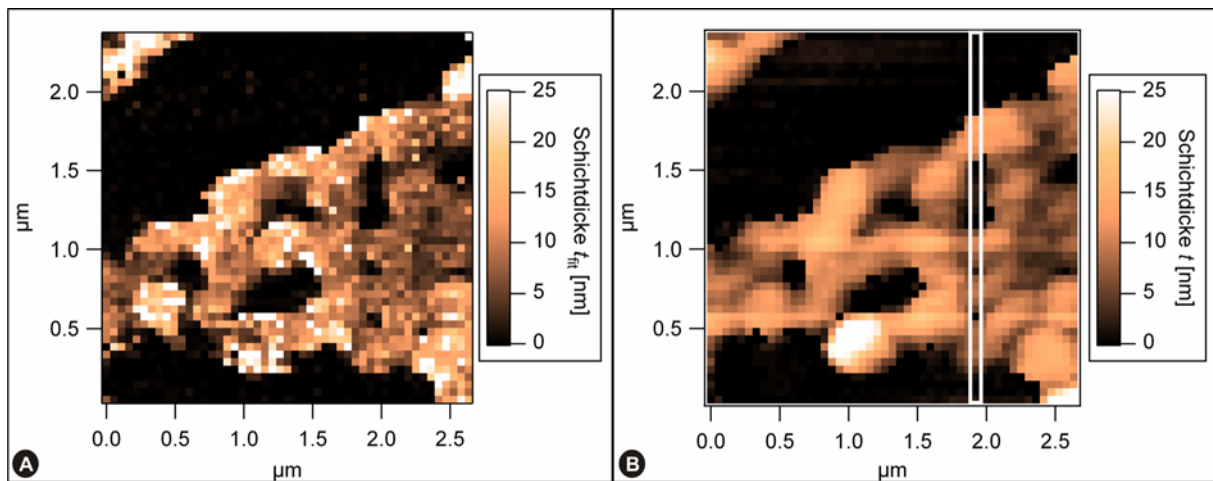


Abb. 5.2. A Rekonstruierte Topographie: raum aufgelöste Schichtdicke t_{fit} , berechnet aus Fits einzelner Kurven. B Topographiemessung des untersuchten Probenausschnitts. Die weiße Markierung umschließt die Punkte, die in Abb. 5.3 als Höhenprofil gezeigt sind.

Vergleicht man die durch t_{fit} rekonstruierte Topographie in Abb. 5.2.A mit der Topographiemessung in Abb. 5.2.B, wird die gute Übereinstimmung der zwei Darstellungen deutlich. Die charakteristisch geformten Flächen des blanken Substrats (in beiden Darstellungen schwarz) können in beiden Darstellungen ausgemacht werden. Ebenso sind Regionen mit hohem und niedrigem Polymerfilm in Abb. 5.2.A gut zu unterscheiden, wenn auch nicht mit punktueller Präzision, und sind vor allem in guter Übereinstimmung mit der Topographie in Abb. 5.2.B.

Diese Übereinstimmung wird in Abb. 5.3 bestätigt. Dort ist das Höhenprofil t (grau gefüllt), der in Abb. 5.2.B weiß markierten Spalte, zusammen mit dem Höhenprofil der entsprechenden Spalte der rekonstruierten Topographie t_{fit} (schwarze Linie) aufgetragen.

Die fünf Substratabschnitte können in beiden Höhenprofilen sehr genau ausgemacht werden und stimmen sehr gut überein. Ebenso wird das Höhenprofil des Polymerfilms t durch die rekonstruierte Schichtdicke t_{fit} mit Ausnahme weniger Punkte sehr gut nachvollzogen.

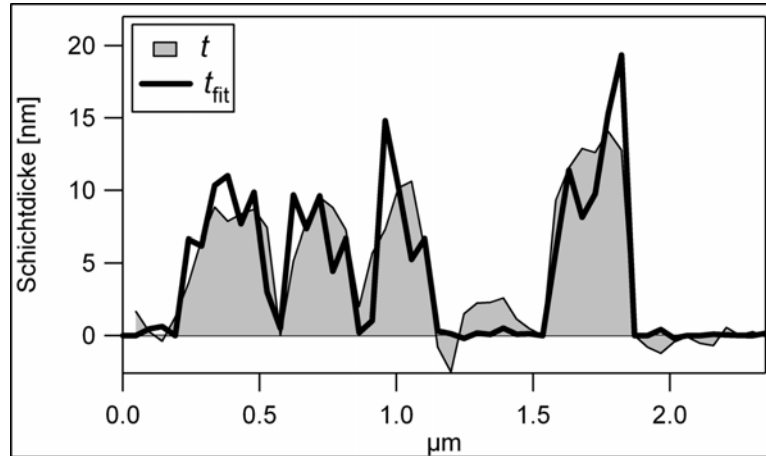


Abb. 5.3. Höhenprofile der in Abb. 5.2.B markierten Spalte. Die schwarze Linie ist das Höhenprofil der rekonstruierten Schichtdicke t_{fit} . Die graue Fläche ist das Höhenprofil der Topographiemessung.

5.2. Rekonstruktion eines unregelmäßigen Substrats

5.2.1. Probenpräparation und Experimentalaufbau

Für die Präparation einer mechanischen Doppelschicht wird üblicherweise ein Polymerfilm auf einem erheblich steiferen Träger, dem Substrat, abgeschieden. Um eine komplexere Geometrie des Substrats zu erhalten, wurden Glaskugeln (Spherglass 3000E CP03, Potters Industries) mit einer definierten Durchmesserverteilung (50% > 35 µm; 13% < 7 µm) in Polymethylmethacrylat (PMMA, Röhm GmbH, Plexiglas 7N, $M_w=120000$ g/mol) eingebettet, dessen chemische Struktur in Abb. 5.4 gezeigt ist.

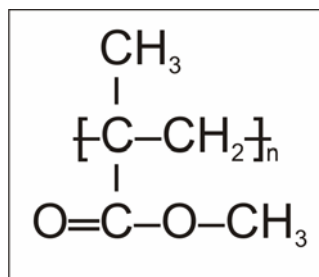


Abb. 5.4. Chemische Struktur von Polymethylmethacrylat (PMMA).

PMMA wurde hauptsächlich aus zwei Gründen für dieses Experiment ausgewählt. Erstens ist es ein amorphes Polymer, das bei Raumtemperatur in seinem glasigen Zustand vorliegt ($T_g = 105^\circ\text{C}$). Zweitens benetzt PMMA die Glaskugeln gut und das Polymer zeigt keine inneren Spannungen in der Nähe der Glas/Polymer-Grenzfläche. Sowohl die Viskoelastizität als auch innere Spannungen würden ungewünschte Effekte hervorrufen, welche die Messung der mechanischen Eigenschaften beeinträchtigen würden.

Die Glaskugeln wurden in Toluol in einem Ultraschallbad deagglomeriert. Die Suspension der Glaskugeln in Toluol (100 µl) wurde auf einem handelsüblichen gläsernen Objektträger, dem Transferträger, verteilt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man so eine lose Verteilung der Glaskugeln auf der Oberfläche des Transferträgers (siehe Abb. 5.5). Auf

einem zweiten Objektträger wurde PMMA-Granulat aufgeschmolzen, woraufhin beide Träger zusammen gepresst und auf eine Temperatur oberhalb der Glastemperatur des PMMA erwärmt wurden. Damit wird erreicht, dass das Polymer die Glaskugeln benetzt und umschließt, die Glaskugeln jedoch mit dem Transferträger in Kontakt bleiben (schematische Darstellung in Abb. 5.5).

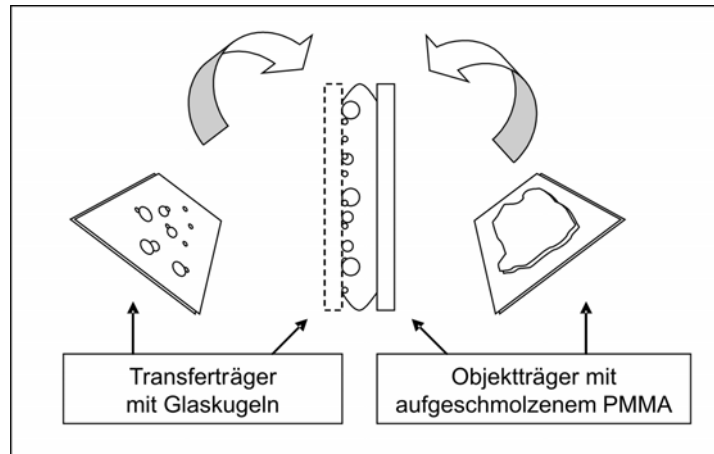


Abb. 5.5. Schematische Darstellung der Probenpräparation. Der Transferträger, auf dem lose Glaskugeln verteilt sind, wird gegen das aufgeschmolzene Polymer, ebenfalls auf einem Objektträger, gepresst. Nachdem das Polymer abgekühlt ist, wird der Transferträger entfernt und die Glaskugeln verbleiben nahe der Probenoberfläche eingebettet im Polymer.

Nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur konnte der Transferträger entfernt werden, um die zu untersuchende Probenoberfläche freizulegen. Da der Pressdruck erst nach dem Abkühlen der Probe entfernt wurde, muss allerdings mit inneren Spannungen gerechnet werden, wodurch die Polymermatrix steifer wird.

Die Federkonstante und der Spitzenradius des für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften verwendeten Federbalkens (Pointprobe NCL, Nanosensor, Wetzlar-Blankenfeld, Germany) wurden mit $k_c = 45 \text{ N/m}$ und $R \approx 30 \text{ nm}$ abgeschätzt.

Zwei Messungen der mechanischen Eigenschaften (100×100 Punkte) wurden durchgeführt, beide auf einem Bereich von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, wobei die zwei Bereiche sich nur teilweise überlappten. Die Kraft-Abstands-Kurven wurden mit einer Frequenz von 1 Hz aufgenommen und mit einer maximalen Federbalkenverbiegung von 150 nm, was einer maximalen Auflagekraft von $6.75 \mu\text{N}$ entspricht.

Die Referenzmessung des Substrats wurde separat auf einer blanken Glaskugel durchgeführt. Der Elastizitätsmodul wurde wie in den vorhergehenden Experimenten auf 72 GPa gesetzt.

Alle Messungen wurden bei Umgebungsbedingungen durchgeführt.

5.2.2. Zuordnung der Schichtdicke den Kraft-Abstands-Kurven

Um einen Bereich der Probe mit eingebetteten Glaskugeln auszumachen, wurden zunächst Topographiemessungen durchgeführt. Die Topographie des im Weiteren untersuchten Bereichs ist in Abb. 5.6.A gezeigt. Es ist zu sehen, dass die eingebetteten Glaskugeln an den

Stellen, an denen sie in Kontakt mit dem Transferträger waren, nicht von PMMA benetzt wurden. Dadurch sind an einigen Stellen der Topographie Bereiche mit blanken Kugeln zurückgeblieben. Diese Stellen können in Abb. 5.6.A als Krater identifiziert werden. Die PMMA-"Krägen" am Rand der Krater sind ebenfalls gut zu sehen. Hier wurde die ausgedünnte Polymermatrix teilweise mit dem Entfernen des Transferträgers gedehnt und abgehoben. Diese Auffälligkeiten der Topographie sind also Hinweise für Stellen der Probe, wo Glaskugeln eingebettet sind, d.h. für Regionen, die eine "versteckte" Topographie aufweisen, welche durch die Messung der mechanischen Eigenschaften detektiert werden soll.

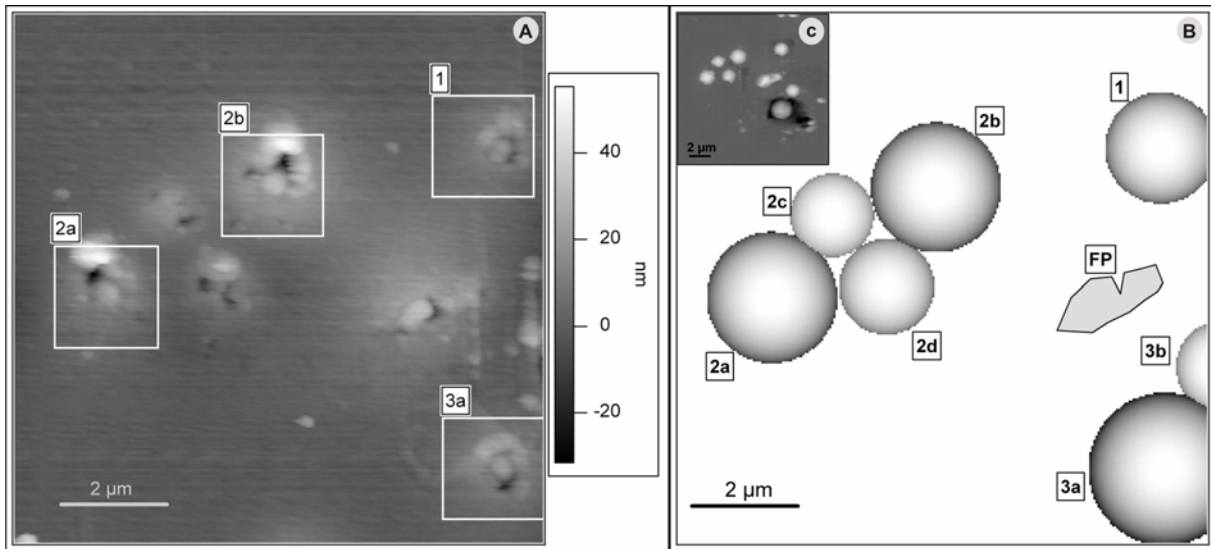


Abb. 5.6. A Topographiemessung der Probe mit den vier im Detail ausgewerteten Ausschnitten (siehe unten). B Berechnete Substrattopographie, bestehend aus mehreren Glaskugeln und einem Fremdpartikel (FP). Die Position und Größe der Kugeln konnte durch die Topographieaufnahme der durch Plasmaätzen freigelegten Kugeln bestimmt werden (siehe Inset c).

Um die Validität dieser Rekonstruktion zu bewerten, wird eine alternative Methode der Schichtdickenbestimmung benötigt. Dazu wurde durch Plasmaätzen (Sauerstoff, 20 min) der Polymerfilm gleichmäßig abgetragen und damit die Glaskugeln freigelegt, deren Position und Größe durch eine Topographiemessung (Abb. 5.6.c) bestimmt werden konnte (Abb. 5.6.B und Tabelle 5.1). Da dies offensichtlich die Probe zerstört, wurde diese Prozedur nach der Messung der mechanischen Eigenschaften durchgeführt.

	X-Position [μm]	Y-Position [μm]	Z-Position [μm]	Radius [μm]
[1]	9.14	7.49	-1.04	1.06
[2a]	1.76	4.63	-1.21	1.24
[2b]	4.86	6.74	-1.20	1.24
[2c]	2.90	6.20	-0.77	0.80
[2d]	3.92	4.86	-0.90	0.91
[3a]	9.21	1.37	-1.44	1.46
[3b]	10.30	3.33	-0.81	0.87

Tabelle 5.1. Koordinaten (bezogen auf den Ursprung der Abb. 5.6.A und B) und Radii der Kugeln. Die grau markierten Kugeln werden im Weiteren untersucht.

Es sollte angemerkt werden, dass trotz aller Sorgfalt auch Fremdpartikel in die Probe eingebettet wurden. Eine Struktur im Zentrum des untersuchten Bereichs stellte sich als ein nicht zuordenbares Partikel heraus (benannt als FP in Abb. 5.6.B).

Zieht man nun die Topographie der Glaskugeln (Abb. 5.6.B) von der Topographie der Probe (Abb. 5.6.A) ab, so erhält man die Dicke der Polymermatrix, welche die Glaskugeln bedeckt, d.h. die orts aufgelöste Schichtdicke t . Jeder Messkurve kann in einer analog zu der in Abschnitt 4.2 gezeigten Prozedur die entsprechende Schichtdicke t zugeordnet werden.

5.2.3 Auswertung und Ergebnis

Anstatt den ganzen Bereich des untersuchten Probenausschnitts zu rekonstruieren, der zum größten Teil keine eingebetteten Glaskugeln nahe der Oberfläche aufweist, wurden die vier, in Abb. 5.6.A gekennzeichneten Ausschnitte im Detail untersucht. Jeder Ausschnitt besteht aus 22×22 Messpunkten der zwei Kraft-Abstands-Kurven-Messungen. Die Ausschnitte 1, 2a und 2b wurden in beiden Messungen, Ausschnitt 3 nur in einer untersucht.

Zunächst wurden analog zu dem in Abschnitt 4.2.3 gezeigten Verfahren Messkurven in Schichtdickenintervallen gemittelt und die durchschnittlichen Deformationskurven ausgewertet. Die Intervalle sind so gewählt, dass mindestens 45 Kurven gemittelt werden konnten.

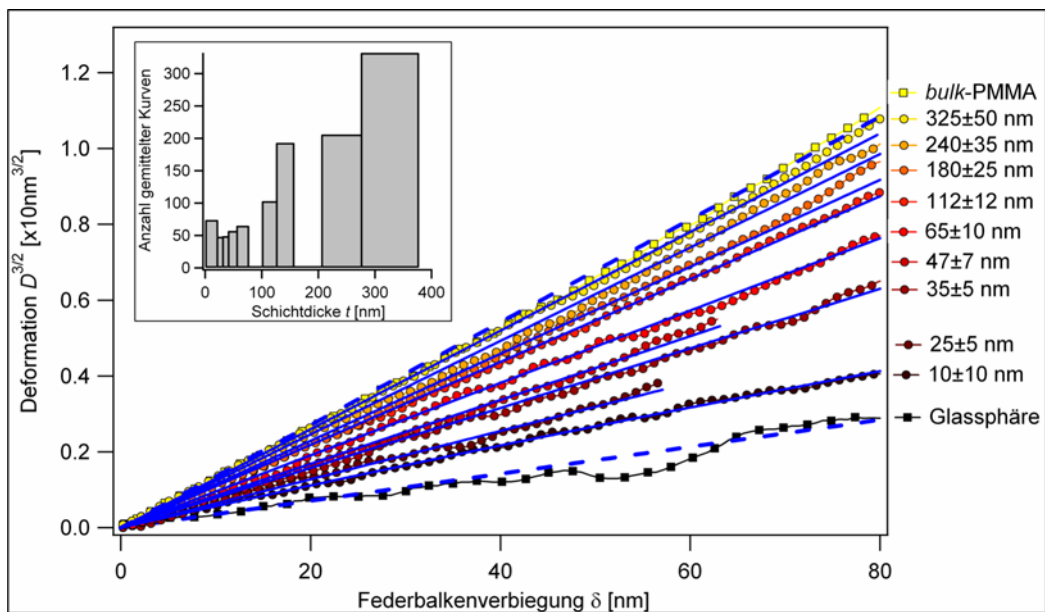


Abb. 5.7. In Schichtdickenintervallen gemittelte Deformationskurven $D^{3/2}$ gegen die Federbalkenverbiegung δ (Kreise) mit ihren hyperbolischen Fits (blaue Linien). Ebenso sind die Deformationskurven auf den an der Doppelschicht beteiligten Materialien, Glas und *bulk*-PMMA (Quadrate) mit ihren Hertz-Kurven (gestrichelte blaue Linien) gezeigt. Das eingefügte Histogramm zeigt die Anzahl der gemittelten Kurven in den jeweiligen Intervallen.

In Abb. 5.7 sind die gemittelten Deformationskurven (Kreise) auf den Schichtdickenintervallen $t = 10 \pm 10, 25 \pm 5, 35 \pm 5, 47 \pm 7, 65 \pm 10, 112 \pm 12, 180 \pm 25, 240 \pm 35, 325 \pm 50$ nm aufgetragen. Das Histogramm im Inset zeigt Intervallbreite und Anzahl der gemittelten Kurven. Ebenso sind die Referenzkurven auf Substrat (schwarze Quadrate) und auf *bulk*-

Polymer, d.h. Kurven auf dem Schichtdickenintervall $t > 400$ nm (gelbe Quadrate) mit den entsprechenden Hertz-Kurven (blaue Punkt-Strich Linien) gezeigt. Der Hertz-Fit der Referenzkurve auf *bulk*-Polymer ergibt den Elastizitätsmodul $E_f = 10$ GPa ($E_f^* = 18$ GPa, $\nu = 0.5$) und ist damit deutlich höher als der Literaturwert für PMMA von 3 GPa. Wie oben erwähnt, ist diese Diskrepanz mit der Probenpräparation zu erklären. Da das Polymer zwischen zwei steifen Objektträgern gepresst wurde, sind Spannungen in der Probe entstanden, die nicht relaxiert werden konnten, da PMMA bei Raumtemperatur im glasigen Zustand ist.

Wie schon mehrfach festgestellt, können die durchschnittlichen Deformationskurven der gewählten Schichtdickenintervalle gut durch den hyperbolischen Fit beschrieben werden. Die Fit-Parameter α und β des hyperbolischen Fit (Gl. 3.6) erhält man nach Gl. 3.2 und 3.3:

$$\alpha = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} - \frac{1}{E_s^*} \right) = 5.00 \times 10^{-6} \text{ nm}^{1/2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{k_c}{2\sqrt{R}} \left(\frac{1}{E_f^*} + \frac{1}{E_s^*} \right) = 8.55 \times 10^{-6} \text{ nm}^{1/2}.$$

In Abb. 5.8.A sind die Fit-Parametern γ (grün) und ε (blau) der in Abb. 5.7 gezeigten Fits gegen den Mittelwert der Schichtdickenintervalle aufgetragen.

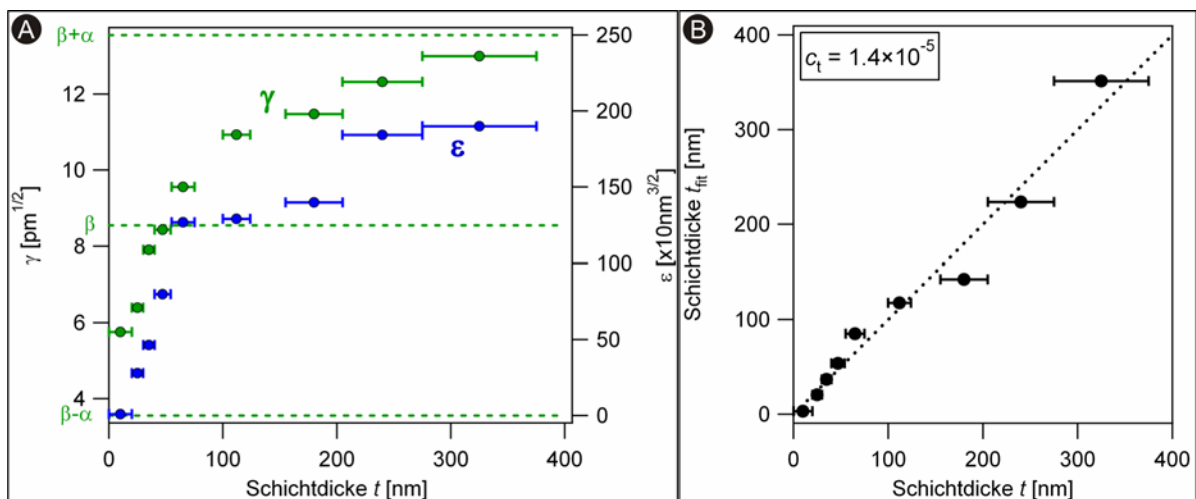


Abb. 5.8 A) Auftragung der Parameter γ (grün) und ε (blau) gegen die Schichtdicke t . B) Die aus den Parametern des hyperbolischen Fit berechnete Schichtdicke t_{fit} gegen die Schichtdicke des Polymerfilms t . Der Proportionalitätsfaktor ist $c_t = 1.4 \times 10^{-5}$.

Die Schichtdickenabhängigkeit der Fit-Parameter γ und ε ist in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Herleitung in Kapitel 3 und mit den in Kapitel 4 gezeigten experimentellen Ergebnissen. Nun kann nach Gl. 3.16 die Schichtdicke t_{fit} berechnet werden. Die Proportionalitätskonstante ist $c_t = 1.4 \times 10^{-5}$.

Wie bereits in Abschnitt 4.3 dargelegt wurde, gibt es eine maximal detektierbare Schichtdicke t_{max} , ab welcher sich die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht nicht mehr von denen des *bulk*-Polymers unterscheiden lassen, d.h. ab einer bestimmten Schichtdicke liegt das Regime der Mischeigenschaften deutlich oberhalb von δ_{max} und ε kann nicht mehr bestimmt werden. Die maximale Federbalkenverbiegung δ_{max} kann nicht beliebig hoch gewählt werden, da δ_{yield} ihre obere Grenze ist. Damit ist auch t_{max} begrenzt. Eine Erhöhung von δ_{max} führt zudem zu einer Vergrößerung der lateralen Deformation der Probe,

wodurch die Kraft-Abstands-Kurven in größeren XY -Abständen aufgenommen werden müssen, d.h. die maximale detektierbare Schichtdicke t_{\max} verbessert sich auf Kosten laterale Auflösung. Die maximal detektierbare Schichtdicke hängt somit von dem Experimentalaufbau, den mechanischen Eigenschaften der Bestandteile der Doppelschicht und von der gewünschten lateralen Auflösung ab und ist in diesem Fall $t_{\max} = 375$ nm.

Alle Schichtdicken $t < t_{\max}$ können nun orts aufgelöst aus einzelnen Deformationskurven rekonstruiert werden. In Abb. 5.9 ist die berechnete Schichtdicke t_{fit} der vier ausgewerteten Ausschnitte gezeigt (siehe Abb. 5.6.A). Für diese Darstellung wurde nur eine der zwei Kraft-Abstands-Kurven-Messungen benutzt. Jede der vier Kugeln, welche in Polymer eingebettet sind und somit in der Topographieaufnahme (Abb. 5.6) nicht zu sehen sind, konnten durch die Messung der mechanischen Eigenschaften durch Kraft-Abstands-Kurven detektiert werden. Zum Vergleich ist die Schichtdicke t_{fit} in Abb. 5.9 mit Konturlinien bei $t = 400$ nm (dunkelblaue Linie) und $t = 50$ nm (hellblaue Linie) überlagert (hellblaue Linie).

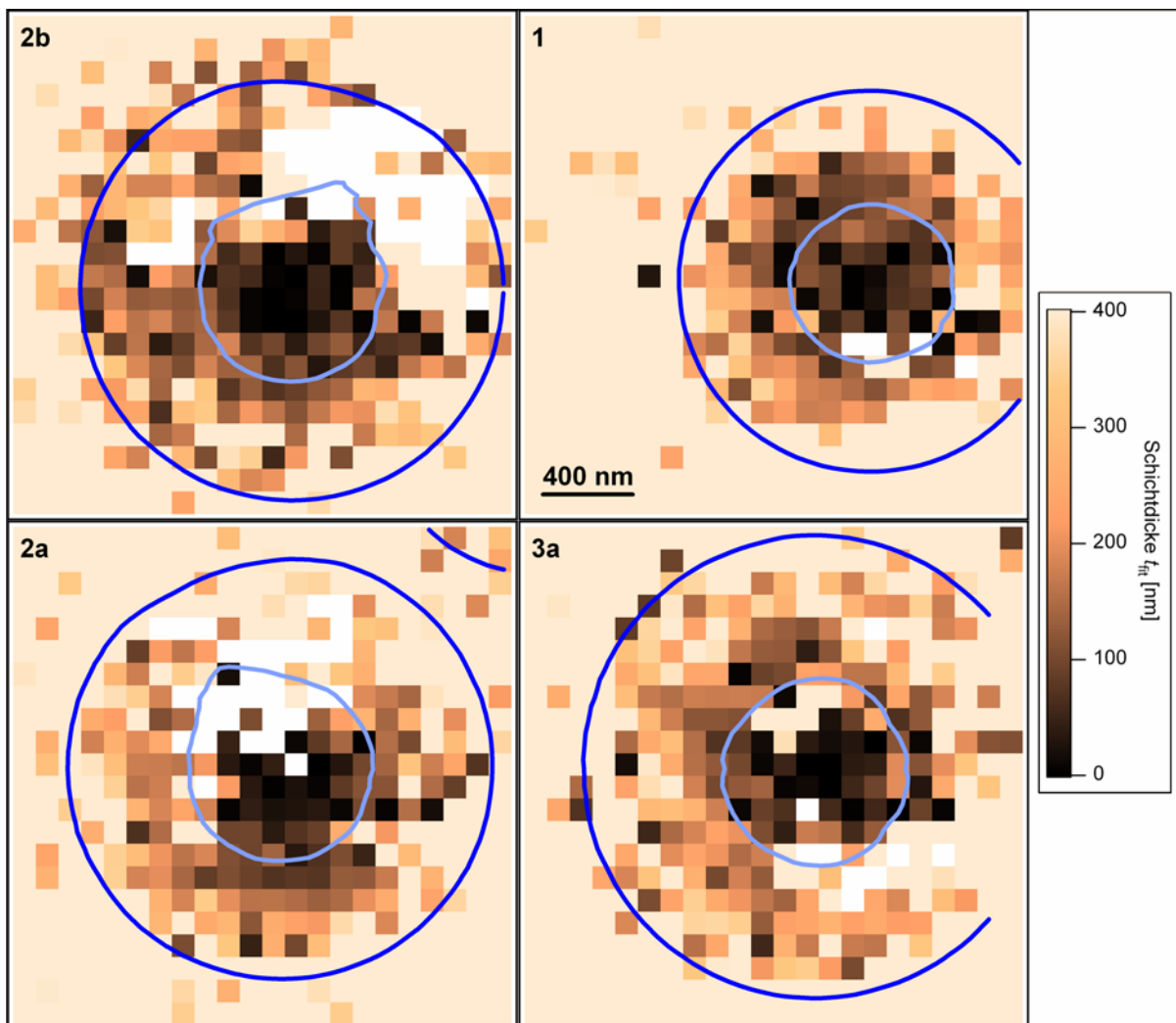


Abb. 5.9. Rekonstruierte Topographie: raum aufgelöste Schichtdicke t_{fit} , berechnet aus Fits einzelner Kurven, der in Abb. 5.5.A markierten Probenausschnitte, welche die Kugeln 1, 2a, 2b und 3 beinhalten. Die Konturlinien der Schichtdicke t bei $t = 400$ nm (dunkelblaue Linie) und $t = 50$ nm (hellblaue Linie) sind zum Vergleich gezeigt.

Die Übereinstimmung zwischen der rekonstruierten Schichtdicke t_{fit} und der aus der Topographie berechneten ist offenkundig und ist vor allem deshalb bemerkenswert, weil die

Ergebnisse von einzelnen Kraft-Abstands-Kurven stammen. Einzelne Kurven sind von starkem Rauschen beeinflusst, einer Fehlerquelle, die üblicherweise durch das Mitteln mehrerer Kurven minimiert wird. Die Skalierung in Abb. 5.9 endet bei dem Wert $t_{\text{fit}} = 400$ nm (beige), da die maximal detektierbare Schichtdicke bei $t = 375$ nm liegt. Alle Punkte mit dem Wert $t_{\text{fit}} > 375$ nm ergeben also eine eigentlich nicht bestimmbare Schichtdicke und wurden auf den Wert 400 nm gesetzt. Weiße Punkte in Abb. 5.9 repräsentieren Messpunkte, die nicht gefittet werden konnten und deren qualitative Auswertung in Kapitel 6 erörtert wird.

Eine anschauliche Art, um die Schichtdicken t_{fit} und t zu vergleichen, ist in Abb. 5.10 gezeigt, wo ein Höhenprofil des Probenausschnitts mit Kugel 2b (markiert in eingefügten Darstellungen der rekonstruierten Schichtdicke und der Probentopographie) gezeigt ist. Der Vergleich der Profile der Schichtdicke t (schwarze Linie) und der rekonstruierten Schichtdicke t_{fit} (rote Kreise) bestätigt die Übereinstimmung der zwei Werte. Anhand der eingefügten Abbildung der Probentopographie wird noch einmal klar, dass die Oberfläche der Probe hier keinen Hinweis auf die eingebettete Kugel gibt und dass hier eine "versteckte" Topographie detektiert wurde.

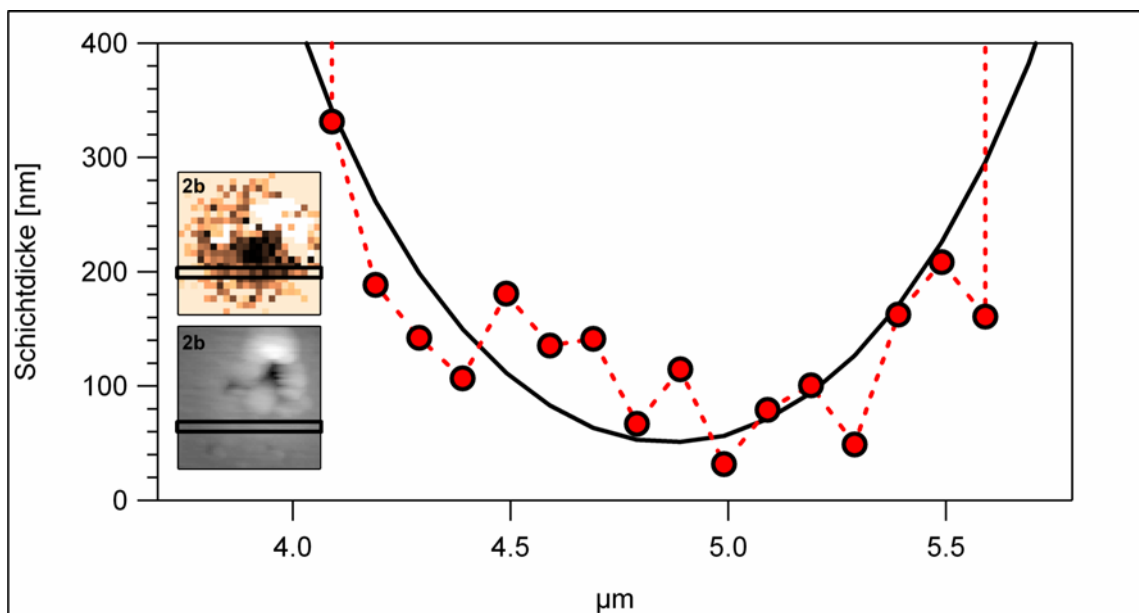


Abb. 5.9. Höhenprofile der in den eingefügten Darstellungen der Topographie und der rekonstruierten Schichtdicke markierten Zeile. Das Höhenprofil der rekonstruierten Schichtdicke t_{fit} (rote Kreise) und das Höhenprofil der Schichtdicke t (schwarze Linie) ist gegen die X-Achse der Probe aufgetragen.

6. Einfluss der Adhäsion

In den Kapiteln 2 bis 5 wurden die mechanischen Eigenschaften von Doppelschichten in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht und die semi-empirische Theorie des hyperbolischen Fit eingeführt und überprüft. Für die Überprüfung dieser Theorie wurden immer das gleiche Materialpaar (PnBMA/Glas) und die gleiche Probenpräparation (Rotationsbeschichten) benutzt und lediglich die Schichtdicke variiert. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass sich bei allen Proben eine einheitliche Adhäsion an der Grenzfläche Film/Substrat eingestellt hat.

Es muss jedoch angenommen werden, dass auch die Adhäsion an der Grenzfläche Film/Substrat neben der Schichtdicke des Films einen fundamentalen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht hat^{92,93}. Diese Annahme ist plausibel, wenn man bedenkt, dass eine mechanische Belastung über eine Grenzfläche mit nur geringen Wechselwirkungen kaum an das Substrat weitergeleitet wird. Dies verändert das gemessene Volumen und damit auch die gemessenen mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht. Die Adhäsion an der Grenzfläche Film/Substrat kann also nicht außer Acht gelassen werden, strebt man ein umfassendes Verständnis der Eigenschaften mechanischer Doppelschichten an.

Um den Einfluss der Adhäsion auf die mechanischen Eigenschaften einer Doppelschicht abzuschätzen, wird der Grenzfall betrachtet, bei dem Film und Substrat in Kontakt, jedoch **nicht** adhärent verbunden sind. Dies ist zum Beispiel der Fall für flüssige Polymere, die von Mate et al. mittels Kraft-Abstands-Kurven untersucht wurden^{51,92}. Die Deformationskurven solcher Proben, schematisch gezeigt in Abb. 6.1, zeigen keine Übergangsregion, sondern einen Umschlagpunkt, an dem die Kurve abrupt vom Verlauf der *bulk*-Polymer-Kurve zu dem Verlauf der Substrat-Kurve wechselt.

Eine solche Kurve $D^{3/2}(\delta)$ ist die Zusammensetzung zweier Geraden oder auch eine Hyperbel mit der Breite der Übergangsregion $w \propto \frac{\varepsilon}{\alpha} \sqrt{1 - \frac{(\beta - \gamma)^2}{\alpha^2}} = 0$ (vergleiche Kapitel 3, Gl. 3.6 und 3.14). Diese Hyperbel ist degeneriert zu einer Kombination der Asymptoten, da $\gamma = \beta + \alpha$. Da aber ε , im Gegensatz zu Kurven auf amorphen Polymerfilmen, nicht unendlich groß wird, fällt der Umschlagpunkt von der Asymptote $(\beta + \alpha)\delta$ zur Asymptote $(\beta - \alpha)\delta + 2\varepsilon$, gegeben von $\delta = \varepsilon/\alpha$, in den Messbereich.

Damit ergibt sich die Besonderheit, dass, unabhängig von der Filmdicke des flüssigen Polymers, die Deformationskurve der Doppelschicht (rote Linie) bei kleinen Auflagekräften immer gleich der des *bulk*-Polymers (schwarze gepunktete Linie) ist. In anderen Worten beeinflusst das Substrat die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht nicht, wenn die Deformationen kleiner als die Filmdicke sind.

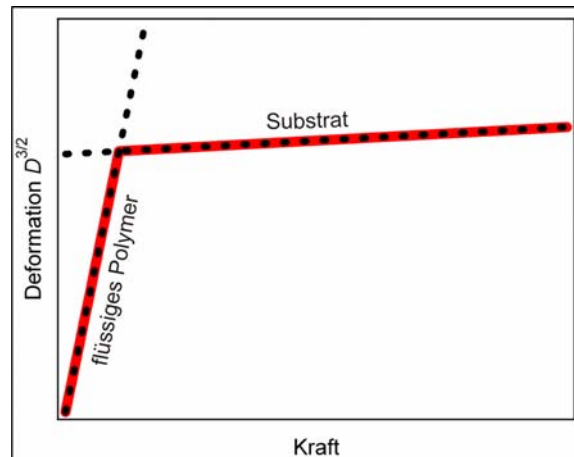


Abb. 6.1. Schematische Darstellung einer Deformationskurve auf einer mechanischen Doppelschicht, bestehend aus einem flüssigen Polymerfilm auf einem steifen Substrat (rote Linie). Die Hertz-Kurve des *bulk*-Polymers und die aus dem Ursprung verschobene Hertz-Kurve des Substrats (schwarz gepunktete Linien) sind ebenfalls aufgetragen. Die Deformationskurve der Doppelschicht setzt sich aus zwei Geraden zusammen, deren Steigungen gleich denen der Hertz-Kurven der beteiligten Materialien sind. Es gibt keine Übergangsregion und die Deformationskurve wechselt abrupt ihren Verlauf, wenn die Deformation D gleich der Filmdicke t des flüssigen Polymers ist (Umschlagpunkt).

Die Abwesenheit einer Übergangsregion ist durch das Fehlen der Adhäsion begründet, da das Polymer ungehindert dem Druck der indentierenden Spitze ausweichen kann. Im Gegensatz dazu, wenn das Polymer an dem Substrat haftet, wird es in seiner Ausweichbewegung gehindert und leitet die mechanische Belastung an das Substrat weiter, was zu einer Übergangsregion führt, wie bei den Experimenten in Kapitel 4 festgestellt wurde. Die dort ausgewerteten Proben bestanden aus einem Polymerfilm, der am Substrat haftete und die Messkurven zeigten eine ausgeprägte Übergangsregion, wie in Abb. 4.9 und 4.10 zu sehen ist.

Ausgehend vom Grenzfall, bei dem Film-Substrat-Adhäsion Null ist, kann angenommen werden, dass Deformationskurven einer schwach haftenden Doppelschicht einen intermediären Verlauf zeigen, d.h. für kleine Auflagekräfte zeigen diese Doppelschichten unabhängig von der Schichtdicke Eigenschaften, welche denen des *bulk*-Polymers ähnlich sind. Eine schwächere Adhäsion an der Grenzfläche verringert also den Einfluss des Substrats auf die Messung. Um dieses Verhalten experimentell nachzuweisen, wurde eine Probenpräparation gewählt, bei der die Adhäsion an der Grenzfläche variiert werden kann, ohne jedoch weder die mechanischen Eigenschaften der beteiligten Materialien noch die Schichtdicke des Polymerfilms zu ändern.

6.1. Probenpräparation und Messaufbau

Um die Adhäsion an der Grenzfläche Polymerfilm/Substrat zu variieren, müssen die Oberflächeneigenschaften des Substrats verändert werden. Die Adhäsionskraft setzt sich aus weitreichenden (z.B. elektrostatische) und kurzreichenden (van-der-Waals-Kraft) Wechselwirkungen zusammen, die zwischen Molekülen der Substratoberfläche und Molekülgruppen des Polymers (Seitengruppen, Endgruppen, Schlaufen der Hauptkette) wirken. Die van-der-Waals-Kraft^{44, 94} ist die Summe dreier Kräfte: a) der Keesom-

Wechselwirkung zwischen Dipolen, b) der Debye-Wechselwirkung zwischen permanenten und induzierten Dipolen und c) der London- oder Dispersionskraft zwischen temporären Dipolen. Ein Großteil der Adhäsionskraft geht auf die Wechselwirkung von permanenten Dipolen zurück und demnach kann mit dem Herabsetzen der Anzahl der polaren Verbindungen an der Oberfläche des Substrats eine Verminderung der Adhäsion erreicht werden.

Als Substratmaterial wurden Silizium-Wafer verwendet, deren Oberfläche oxidiert ist (SiO_2). Eine Sauerstoff-terminierte Oberfläche ist polar ($\Delta\text{EN}_{\text{Si-O}} = 1.5$). Durch ätzen der Wafer-Oberfläche mit Flusssäure (HF) wird die Oxidationsschicht des Wafer entfernt und die verbleibende Siliziumoberfläche reagiert zu Siliziumhydrid ($\Delta\text{EN}_{\text{Si-H}} = 0.36$). Die geätzte Oberfläche des Wafer ist also Wasserstoff-terminiert, unpolar und hydrophob. Kontaktwinkelmessungen von Wasserstoff-terminierten Wafer-Oberflächen zeigen einen Kontaktwinkel von $> 52^\circ$. Hingegen zeigen Sauerstoff-terminierte Oberflächen nach Reinigung einen Kontaktwinkel von $< 6^\circ$ (siehe Ref. 95).

Die Terminierungen der Oberfläche sind zwar nicht stabil, und die Polarität der Oberfläche ändert sich mit der Zeit, jedoch hat diese Methode zwei sehr wichtige Vorteile: Erstens werden die mechanischen Eigenschaften des Substrats nicht beeinflusst und zweitens entsteht keine dritte Schicht zwischen Polymerfilm und Substrat, d.h. eine Trennschicht in Form eines Trennmittels, welche die mechanischen Eigenschaften der Probe ändern würde.

Als Polymer wurde, aus verschiedenen Gründen, PnBMA gewählt. Bei den bisherigen Probenpräparationen (siehe Kapitel 2 und 4) wurde ersichtlich, dass PnBMA-Filme eine gute Haftung auf hydrophilen Oberflächen (SiO_2) aufweisen. Ebenso stehen durch die dort beschriebenen Experimente Vergleichsdaten zur Verfügung.

Der wichtigste Grund jedoch ist, dass PnBMA in seiner Seitengruppe, dem Methacrylsäure(butyl)ester, polare Anteile (Carbonsäureester COOR) sowie unpolare aliphatische Gruppen ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) enthält (siehe Abb. 6.2). Dies ist notwendig, um eine Variation der Adhäsion zu erreichen.

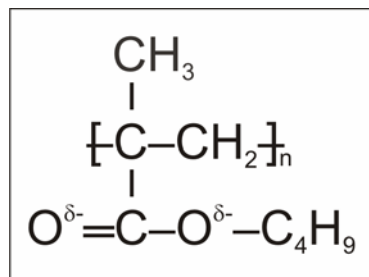


Abb. 6.2. Chemische Struktur von PnBMA.

Der Carbonsäureester, wie Noel et. al. anhand Ester-Terminierter Oberflächen zeigen konnten, weist einen niedrigeren Kontaktwinkel und eine größere Adhäsion mit polaren Medien bzw. Oberflächen auf als eine Methyl-terminierte Oberfläche.⁹⁶

Wie von Clear und Nealey gezeigt wurde, ist die Adhäsionskraft in einem unpolaren Medium zwischen unpolar/unpolaren und polar/unpolaren Oberflächen geringer als die Adhäsion zwischen zwei polaren Oberflächen.⁹⁷

In der durchgeführten Probenpräparation ist das Medium unpolar (Toluol oder Luft) und die Oberfläche kann sowohl polar (Sauerstoff-terminiert) als auch unpolar (Wasserstoff-terminiert) sein. Die unpolaren Gruppen des PnBMA (aliphatische Gruppen) weisen eine geringe Adhäsion mit der polaren als auch mit der unpolaren Oberfläche auf. Auch die Adhäsion der polaren Gruppen des PnBMA (Carbonsäureester) mit unpolaren Oberflächen ist gering. Dagegen ist die Adhäsion der polaren Gruppen mit der polaren Oberfläche signifikant größer. Zusammenfassend kann daraus geschlossen werden, dass der PnBMA-Film in einem unpolaren Medium besser auf polaren Oberflächen haftet als auf unpolaren.

Zwar wäre die Adhäsion mit der polaren Oberfläche größer für ein Polymer mit einem stärkeren polaren Charakter, aber die gewählte Balance zwischen polaren und unpolaren Eigenschaften des verwendeten Polymers ist notwendig für den Probenaufbau. Um eine gleichmäßige Filmbildung des Polymers aus Lösung (Rotationsbeschichtung) auf polarem sowie unpolarem Substrat zu ermöglichen, muss das Lösungsmittel in der Lage sein, polare sowie unpolare Oberflächen gleichmäßig zu benetzen. Dies gelingt in Luft lediglich einem unpolaren Lösungsmittel. Also muss das Polymer in einem unpolaren Lösungsmittel löslich sein, was für ein Polymer mit einem vorherrschenden polaren Charakter nicht möglich wäre.

Für die Präparation der untersuchten Proben wurden zunächst ca. 2×2 cm große, polierte *Wafer* (Wacker AG, Freiberg) vollständig mit einer Flusssäurelösung⁹⁸, bestehend aus 2 % HF und 6 % Puffer in wässriger Lösung, für die Dauer von 20 s geätzt. Bei diesem Schritt wurde die Oxidschicht auf der *Wafer*-Oberfläche entfernt. Anschließend wurden die *Wafer* mit entionisiertem Wasser (drei Bäder) gespült. Mit dieser Vorbehandlung erhielt man eine saubere, gleichmäßige Oberfläche.

In einem zweiten Schritt (**Sauerstoff-Terminierung**) wurden die Oberflächen der *Wafer* durch eine 20-minütige Behandlung mit Plasma (Sauerstoff, 13MHz) oxidiert. Im nächsten Schritt (**Wasserstoff-Terminierung**) wurde ungefähr die Hälfte jeder *Wafer*-Oberfläche mittels Flusssäure (siehe oben) geätzt, wobei die Sauerstoff-Terminierung der ungeätzten Hälfte erhalten blieb. Die Regionen unterschiedlicher Oberflächenterminierung einer Probe waren durch die Benetzung mit Wasser klar erkennbar: Sauerstoff-terminierte Oberflächen wurden mit kleinem Kontaktwinkel benetzt, wobei Wasserstoff-terminierte Oberflächen kaum benetzt wurden.

In einem vierten Schritt wurden die Polymerfilme durch Rotationsbeschichtung (vgl. Abschnitt 2.6) aus 100 μ l Polymerlösung in Toluol mit der Konzentration c und der Winkelgeschwindigkeit ω abgeschieden. Es wurden drei Proben mit den Schichtdicken $t = 30$ nm ($c = 0.43$ g/l, $\omega = 38$ rps), 65 nm ($c = 1.48$ g/l, $\omega = 120$ rps) und 120 nm ($c = 0.95$ g/l, $\omega = 38$ rps) und eine Referenzprobe ohne Polymerfilm präpariert.

Wie in den zuvor beschriebenen Experimenten war der Polymerfilm trotz einer Rotationsdauer von einer Minute nicht Lösungsmittelfrei. Dies beeinflusst in erheblichem Maße die mechanischen Eigenschaften des Films, denn der Elastizitätsmodul sowie der Fließpunkt sind dadurch deutlich herabgesetzt und eine Trocknungsphase von mehreren Tagen bis zu einer Woche war wie in anderen Experimenten notwendig. Somit standen bei der Probenpräparation zwei zeitabhängige Mechanismen in Konkurrenz: die vollständige Trocknung des Films und die Veränderung der Oberflächenterminierung des Substrats. Wie allerdings ein

erneuter Benetzungstest ergab, waren die erwünschten Oberflächeneigenschaften nach Ablösen des Polymerfilms nach 14 Tagen vermindert, aber erhalten. Es ist anzunehmen, dass durch den Schutz des Polymerfilms die unerwünschten Veränderungen der Oberflächen-terminierung unterdrückt bzw. verlangsamt wurden.

Die Kraft-Abstands-Kurven-Messungen wurden mit einem Federbalken (Pointprobe NCLR, Nano World AG, Neuchâtel, Schweiz) durchgeführt, dessen Federkonstante und Spitzenradius $k_c = 50 \text{ N/m}$ und $R = 30 \text{ nm}$ sind. Jede Messung bestand aus 15×15 Kraft-Abstands-Kurven auf einer Fläche von $15 \times 15 \text{ }\mu\text{m}$. Die Kraft-Abstands-Kurven wurden mit einer Frequenz von 2 Hz und einer maximalen Federbalkenverbiegung von 200 nm, was einer maximalen Auflagekraft von $F_{\text{max}} = 10 \text{ }\mu\text{N}$ entspricht, aufgenommen. Referenzkurven auf *bulk*-PnBMA ($t > 400 \text{ nm}$) und auf dem blanken Substrat wurden ebenfalls mit dem gleichen Federbalken gemessen. Die Schichtdicken wurden durch eine Topographieaufnahme über einen Kratzer des Films bestimmt. Dabei wurde auch festgestellt, dass die Schichtdicken auf den Sauerstoff- und Wasserstoff-terminierten Hälften der Proben gleich sind. Die Rauigkeit der Polymerfilme ist kleiner als 2 nm, unabhängig von der Terminierung der Substratoberfläche. Die Messungen wurden unter Umgebungsbedingungen durchgeführt.

Die unterschiedliche Polarität und somit die unterschiedliche Adhäsion des Silizium-Wafers wurde durch zusätzliche Kraft-Abstands-Kurven-Messungen auf der Referenzprobe charakterisiert. Auf beiden Hälften der Referenzprobe (Wasserstoff- und Sauerstoff-terminiert) wurden unter Wasser jeweils 100 Kurven mit einem weichen Federbalken (Olympus Bio-Lever, Siliziumnitrid-Spitze, $k_c = 0.03 \text{ N/m}$) aufgenommen.

6.2. Auswertung

6.2.1. Messung der Adhäsion

Für die Überprüfung der unterschiedlichen Adhäsion der modifizierten Wafer-Oberflächen wurde der *jump-off-contact* (siehe Abschnitt 1.2.1) auf den unterschiedlich terminierten Hälften der Referenzprobe gemessen. Der *jump-off-contact* ist die Adhäsionskraft zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche in dem Medium⁹⁹. In Abbildung 6.3 sind die Histogramme der zwei Messungen aufgetragen. Die Werte der Adhäsion zwischen AFM-Spitze und Sauerstoff-terminierter Oberfläche liegen zwischen 0 und 300 pN (rote Balken), für AFM-Spitze/Wasserstoff-terminierte Oberfläche liegen sie zwischen 400 und 1200 pN (blaue Balken). Die halbe Breite bei halber Höhe der zwei Histogramme, gefittet mit einer Gauss'schen Glockenfunktion, beträgt 72 pN (Sauerstoff-terminiert) bzw. 280 pN (Wasserstoff-terminiert). Die zwei Histogramme überlappen sich also nicht.

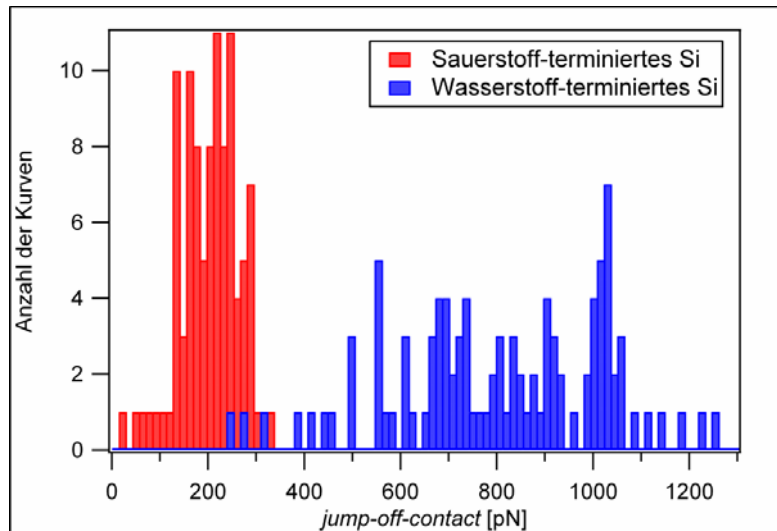


Abb. 6.3. Histogramm der Adhäsionskraft zwischen AFM-Spitze und Sauerstoff-terminiertem (rot) und zwischen AFM-Spitze und Wasserstoff-terminiertem Substrat (blau).

Der deutliche Unterschied zwischen den zwei Messungen ist eine Bestätigung für die erwartete Polarität der Substratoberflächen: Die Sauerstoff-terminierte Oberfläche ist polar, bevorzugt deshalb die Benetzung durch das polare Medium und wechselwirkt schwach mit der Spitze, d.h. die Adhäsion zur AFM-Spitze ist gering. Die Wasserstoff-terminierte Oberfläche ist unpolar und der Kontakt mit der Spitze ist für sie energetisch günstiger als der Kontakt mit Wasser, d.h. die Adhäsion zwischen AFM-Spitze und Wasserstoff-terminiertem Substrat ist stärker.

6.2.2. Mechanische Eigenschaften von Doppelschichten mit unterschiedlicher Adhäsion

Der Einfluss der Adhäsion an der Grenzfläche Film/Substrat auf die mechanischen Eigenschaften einer Doppelschicht wurde in Abschnitt 6.1 abgeschätzt. Um die Stimmigkeit dieser Überlegungen zu überprüfen, wurden Kraft-Abstands-Kurven auf den unterschiedlich terminierten Probenhälften der drei in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Proben mit den Schichtdicken von $t = 30$ nm (Probe A) $t = 65$ nm (Probe B) und $t = 120$ nm (Probe C) aufgenommen. Für die Auswertung wurden aus mindestens 200 Kraft-Abstands-Kurven einer Messung die durchschnittliche Deformationskurve berechnet. In Abb. 6.4 sind die Deformationskurven auf der Sauerstoff-terminierten (rote Kreise) und der Wasserstoff-terminierten (blaue Kreise) Hälfte der Probe A gezeigt. Zusätzlich sind die aus den Referenzmessungen erhaltenen Hertz-Kurven des *bulk*-PnBMA und des Substrats gezeigt. Das Elastizitätsmodul der Silizium-Wafer wurde auf 150 GPa ⁴³ gesetzt. Damit ergab sich für *bulk*-PnBMA ein Elastizitätsmodul von 2.7 GPa , was in guter Übereinstimmung mit den in vorherigen Experimenten (vgl. Kapitel 4) erhaltenen Werten ist.

Die auf der hydrophilen Hälfte der Probe A aufgenommene Kurve (rote Kreise) zeigt den typischen Verlauf einer Deformationskurve auf einer mechanischen Doppelschicht mit einer starken Wechselwirkung an der Grenzfläche Polymer/Substrat (vgl. Kapitel 4). Die Messkurve ist im substratdominierten Regime, wie erwartet für eine Filmdicke von $t = 30$ nm,

und kann mit einer Hyperbel (Gl. 3.6) gefittet werden (schwarze Linie). Die auf der hydrophoben Hälfte der Probe A aufgenommene Kurve (blaue Kreise) zeigt einen sehr unterschiedlichen Verlauf: Bis zu einer bestimmten Federbalkenverbiegung ($\delta \approx 10 \text{ nm}$) deckt sich die Kurve mit der Referenzkurve auf *bulk*-PnBMA. Für kleine Auflagekräfte ist also die Deformation unbeeinflusst vom Substrat. Diese Kurve kann nicht mit der in Kapitel 3 beschriebenen Hyperbel gefittet werden (schwarze gepunktete Linie).

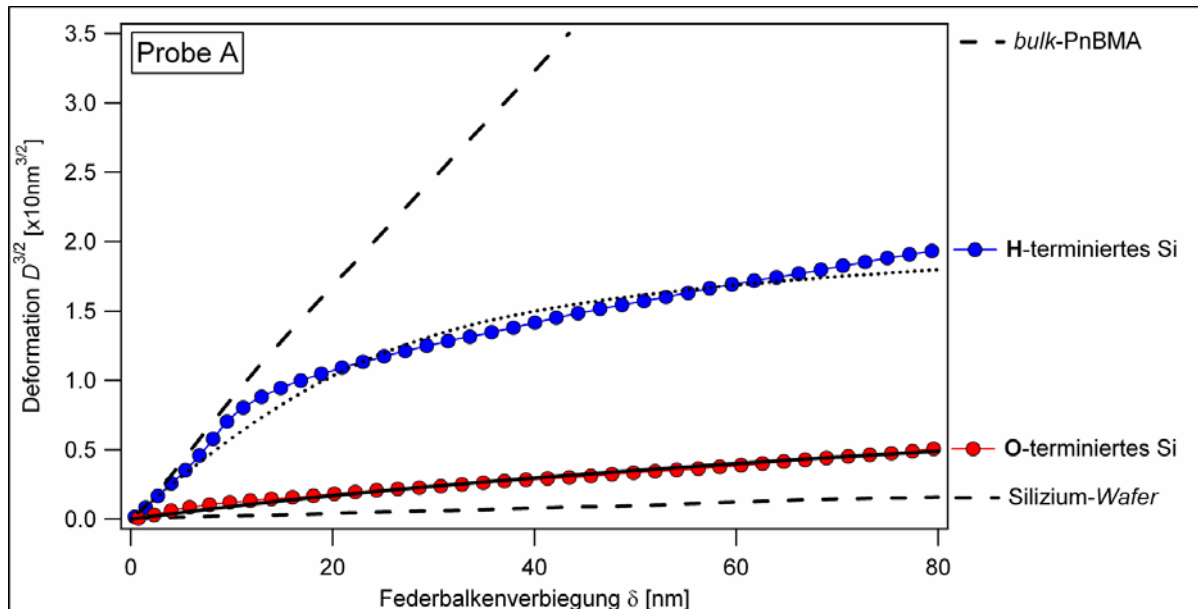


Abb. 6.4. Deformationskurven $D^{3/2}(\delta)$ auf dem hydrophoben (blaue Kreise) und hydrophilen (rote Kreise) Hälften der Probe A ($t = 30 \text{ nm}$). Als Referenz sind ebenso die experimentellen Kurven auf *bulk*-PnBMA und blankem Substrat (schwarze gestrichelte Linie) gezeigt. Die Kurve auf der Sauerstoff-terminierten Hälfte der Probe A kann mit der Hyperbel (schwarze Linie) gefittet werden. Die Kurve auf der Wasserstoff-terminierten Hälfte kann nicht mit der Hyperbel gefittet werden (schwarze gepunktete Linie).

Um den Unterschied zwischen diesen zwei Fällen zu verstehen, müssen die verschiedenen Situationen an der Grenzfläche Polymer/Substrat und die daraus folgenden Phänomene in Betracht gezogen werden. Wenn die AFM-Spitze Druck auf die Probe ausübt, wird die Probe deformiert. Die Gesamtdeformation setzt sich zusammen aus lateralen (parallel zur Grenzfläche) und vertikalen (senkrecht zur Grenzfläche) Verschiebungen der Polymerketten. Im Fall von *bulk*-Polymer können beide Bewegungen ins Unendliche fortgesetzt und verteilt werden, d.h. die Gesamtdeformation ist die Summe kleiner Verschiebungen einzelner Polymerketten. Im Fall einer Doppelschicht kann die vertikale Deformation (Kompression) wegen der Beschränkung durch das steifere Substrat nicht unendlich verteilt werden. Diese Beschränkung ist durch die Filmdicke bestimmt, und besteht somit in beiden Hälften der Probe im gleichen Maße. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen ist die laterale Mobilität des Polymers. Aufgrund der Wechselwirkungen des Polymers mit dem Substrat ist der stark haftende Polymerfilm eingeschränkter in seiner lateralen Beweglichkeit als der schwach haftende Polymerfilm. Die Deformationen des stark haftenden Polymerfilms sind also lateral sowie vertikal durch das Substrat eingeschränkt. Hingegen kann der nur schwach haftende Polymerfilm bei kleinen Auflagekräften seitwärts ausweichen und dadurch die Beschränkung in vertikaler Richtung kompensieren. Deshalb sind die mechanischen

Eigenschaften des schwach haftenden Polymerfilms für kleine Auflagekräfte wie die des *bulk*-Polymers, welches den Druck und die Deformation über ein Volumen verteilen kann, das größer ist als das deformierte Volumen ($D/t \rightarrow 0$).

Ab einer gewissen Deformation ($D^* = 8 \text{ nm}$) ändert sich der Verlauf der experimentellen Kurve abrupt. Es kann angenommen werden, dass die laterale Mobilität bei dieser kritischen Deformation D^* auch für einen schwach haftenden Film eingeschränkt ist. Einige experimentelle Kurven zeigen einen schlagartigen Anstieg der Deformation kurz vor D^* , was durch ein plötzliches laterales Rutschen des Polymerfilms erklärbar wäre, das eine sprunghafte zusätzliche laterale Deformation des Polymerfilms erlaubt.

An diesem Punkt der Auswertung muss ein mögliches Artefakt der Messung ausgeschlossen werden, nämlich die Anwesenheit eines Luftkissens zwischen dem Polymerfilm und dem Substrat, wogegen mehrere Argumente sprechen. Angenommen, der Verlauf der Messkurven auf dem hydrophoben Teil der Probe wäre durch ein Luftkissen beeinflusst, so müsste sich dieses über die komplette hydrophobe Hälfte der Probe erstrecken. Da D^* für eine untersuchte Probe immer gleich ist, müsste dieser Luftspalt überall gleich hoch sein. Betrachtet man die Größe der Probe und die Probenpräparation, dann ist es sehr unwahrscheinlich, dass sich ein so gleichmäßiges Luftkissen gebildet hat. Zusätzlich sollte bei Anwesenheit eines Luftkissens der Film gar nicht am Substrat haften und kleinere freistehende Regionen, die durch Kratzen vom restlichen Film isoliert wurden, müssten sich ablösen. Es war jedoch möglich, eine solche freistehende "Filminsel", wenige μm groß, zu untersuchen, d.h. Topographiemessungen und Kraft-Abstands-Kurven-Messungen darauf aufzunehmen, was für einen losen Film nicht möglich wäre. Als weiteres Argument kann angeführt werden, dass die Steifigkeit eines Polymerfilms auf einem Luftkissen um Größenordnungen kleiner wäre als die des *bulk*-Polymers, da die Luftschicht wie ein sehr nachgiebiges Substrat wirkt. Die Steifigkeit der hydrophoben Hälfte der Proben bei kleinen Auflagekräften war jedoch bei allen Messungen immer vergleichbar mit der des *bulk*-Polymers.

Die Messkurve auf der hydrophoben Hälfte der Probe A (vgl. Abb. 6.4) ähnelt den experimentellen Kurven auf flüssigen Polymeren (schematisch gezeigt in Abb. 6.1). Der Unterschied zwischen einem flüssigen Polymerfilm und einem amorphen Polymerfilm ist, dass Ersterer vollständig durch die AFM-Spitze verdrängt werden kann. Deshalb ist im Fall eines flüssigen Polymerfilms $D^* = t$ und für Deformationen größer als D^* sind die mechanischen Eigenschaften der Probe lediglich durch das Substrat bestimmt und das Polymer, das vollständig verdrängt wurde, trägt nicht mehr zu den Eigenschaften bei. Anders bei amorphen Filmen, die nicht vollständig durch die Spitze verdrängt werden können. Bei Deformationen größer als D^* verbleibt der amorphe Film als Barriere zwischen Spitze und Substrat. Der amorphe, schwach haftende Film verhält sich also bei Deformationen größer als D^* wie ein stark haftender Polymerfilm und die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht sind zusammengesetzt aus den mechanischen Eigenschaften der beteiligten Materialien, mit dem Unterschied, dass die Adhäsion erzwungen ist.

Vergleicht man die Deformationskurve $D^{3/2}$ für $D > D^*$ auf der hydrophoben und hydrophilen Hälfte der Probe A, stellt man fest, dass die Steigung der Kurve auf dem stark

haftenden Film kleiner ist, d.h. sie erscheint steifer. Anscheinend ist die laterale Mobilität im Fall des schwach haftenden Films trotz der erzwungenen Adhäsion bei $D > D^*$ immer noch größer als im Fall des stark haftenden Films.

Die Charakteristika der Deformationskurven, aufgenommen auf schwach haftenden mechanischen Doppelschichten lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

- 1) Für $D < D^*$, $E = E_f$, und $D^{3/2}$ ist eine Gerade.
- 2) Für $D > D^*$, ist E zwischen E_f und E_s und $D^{3/2}$ ist eine Hyperbel, die jedoch nicht durch den Ursprung geht.

Diese Kriterien sind unabhängig von der Schichtdicke t , wie in Abb. 6.5 zu sehen ist, wo die Messkurven auf den hydrophoben (blaue Symbole) und hydrophilen Hälften (rote Symbole) aller drei Proben gezeigt sind. Die auf den hydrophoben Hälften der Proben B und C aufgenommenen Kurven entsprechen den oben genannten Kriterien, zeigen jedoch auch ein schichtdickenabhängiges Verhalten.

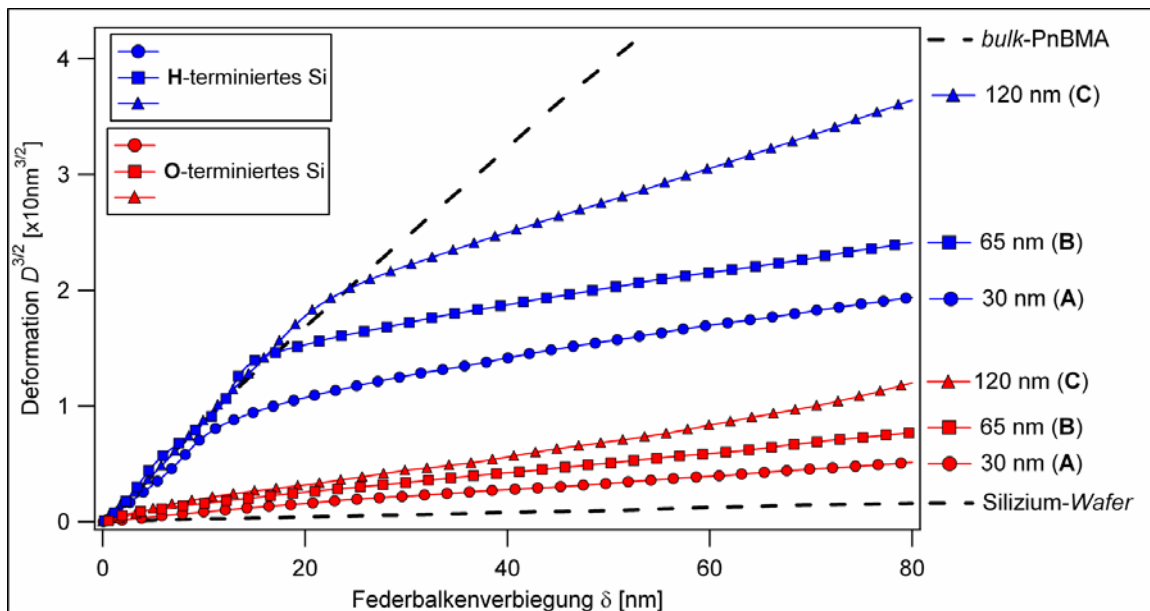


Abb. 6.5. Deformationskurven auf den Proben A ($t = 30 \text{ nm}$, Kreise), B ($t = 65 \text{ nm}$, Quadrate) und C ($t = 120 \text{ nm}$, Dreiecke). Die Kurven wurden auf den hydrophoben (blaue Symbole) und hydrophilen (rote Symbole) Hälften der Proben aufgenommen. Zusätzlich sind die Hertz-Kurven der an der Doppelschicht beteiligten Materialien aufgetragen (schwarze gestrichelte Linien).

Es ist deutlich zu sehen, dass die kritische Deformation D^* mit der Schichtdicke t korreliert. Je dicker der Polymerfilm, desto größer ist D^* , d.h. für Probe A ($t = 30 \text{ nm}$) ist sie ca. 8 nm, für Probe B ($t = 65 \text{ nm}$) ca. 12 nm und für Probe C ($t = 120 \text{ nm}$) ca. 16 nm. Ebenso korreliert die Steigung der einzelnen Kurven für $D > D^*$ sowohl mit der Schichtdicke t als auch mit der Steigung der $D^{3/2}$ Kurven auf der entsprechenden hydrophilen Hälfte der Proben. Somit können die Charakteristika der Deformationskurven auf einem schwach haftenden Polymerfilm erweitert werden:

- 3) Für $t_1 < t_2$ ist $D_1^* < D_2^*$.
- 4) Für $t_1 < t_2$ und $D > D_i^*$ ist $E_1 \geq E_2$

Bis jetzt wurden ausschließlich Fälle von experimentellen Kurven auf entweder schwach haftenden oder stark haftenden Filmen betrachtet. Dabei sind die lateralen Deformationen entweder sehr stark oder kaum eingeschränkt. Nimmt man eine Korrelation zwischen den Wechselwirkungen an der Grenzfläche und den mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht an, so muss davon ausgegangen werden, dass ein Polymerfilm mit einer mittleren Adhäsion zum Substrat ein Hybrid der bisher gezeigten Kurven auf hydrophilen und hydrophoben Substraten ist. Um einen solchen hybriden Verlauf zu zeigen, wurde Probe A an verschiedenen Stellen untersucht. Eine schematische Aufsicht von Probe A ist in Abb. 6.6 zu sehen, wobei die Wasserstoff-terminierten (Sauerstoff-terminierten) Regionen blau (rot) gekennzeichnet sind.

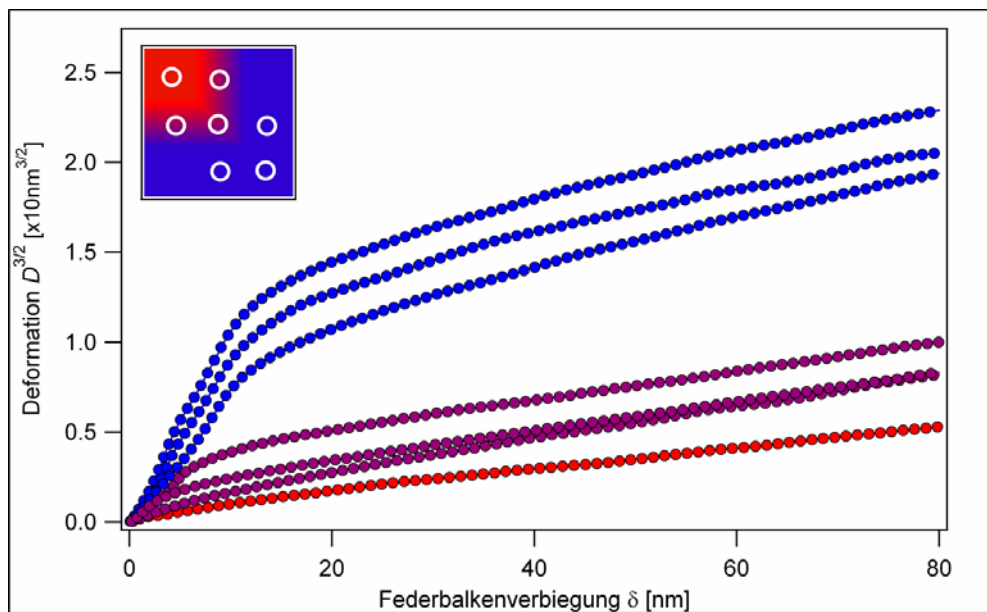


Abb. 6.6. Deformation $D^{3/2}$ gegen die Federbalkenverbiegung δ . Skizze der Aufsicht von Probe A mit den hydrophilen (rot), intermediären (violett) und hydrophoben (blau) Zonen. Die untersuchten Stellen der Probe sind durch Kreise markiert.

Zwischen diesen eindeutig zuordenbaren Bereichen gibt es eine Übergangszone mit einer Mischung aus Sauerstoff- und Wasserstoff-terminierten Domänen (violett). Diese entsteht, da die Hydrophobisierung mit HF-Lösung keinen strikt abgegrenzten Bereich der Probenfläche verändert. Durch Lösungsdämpfe und einen sich ändernden Meniskus der Lösung ist die Hydrophobisierung ungleichmäßig und nimmt in der Übergangszone graduell ab. In dieser Übergangszone wird eine intermediäre Adhäsion des Polymerfilms erwartet. Tatsächlich zeigen in Abb. 6.6 die Deformationskurven auf der Übergangszone (violette Kreise) ein Mischverhalten zwischen Kurven auf hydrophilem (rote Kreise) und hydrophobem (blaue Kreise) Substrat. Das Mischverhalten zeichnet sich in erster Linie durch eine mittlere Anfangssteigung sowie durch insgesamt mittlere mechanische Eigenschaften aus, so dass sich im Allgemeinen sagen lässt: $E_{\text{hydrophil}} > E_{\text{intermediär}} > E_{\text{hydrophob}}$.

6.3. Qualitative Auswertung einzelner Kurven unter Berücksichtigung der Adhäsion

In Kapitel 5 wurden einzelne Glaspartikeln, die durch eine Polymermatrix verdeckt waren, mittels Kraft-Abstands-Kurven detektiert. Wie in Abschnitt 5.2.2 erläutert wurde, liegen kleine Bereiche der Glaspartikel frei und die Polymermatrix um diese Bereiche hat sich durch die Probenpräparation teilweise von den Glaspartikeln abgelöst und einen Polymerkragen gebildet (vgl. Abb. 5.6 A). Bei der Auswertung einzelner Deformationskurven wurde offensichtlich, dass einige Kurven, aufgenommen auf und in der Umgebung dieser Krägen, nicht durch den hyperbolischen Fit (vgl. Kapitel 3) beschrieben werden konnten. Somit konnte keine Aussage über die Schichtdicke t an diesen Stellen gemacht werden (vgl. weiße Punkte in Abb. 5.9).

In Abb. 6.7 sind drei Beispiele von einzelnen experimentellen Kurven (Kreise) gezeigt, die im Abschnitt 5.2 beschriebenen Experiment nicht ausgewertet werden konnten. Zum Vergleich wurden die Hertz-Kurven des *bulk*-Polymers (blaue gestrichelte Linie) und der Glaspartikel (schwarze gestrichelte Kurve) hinzugefügt.

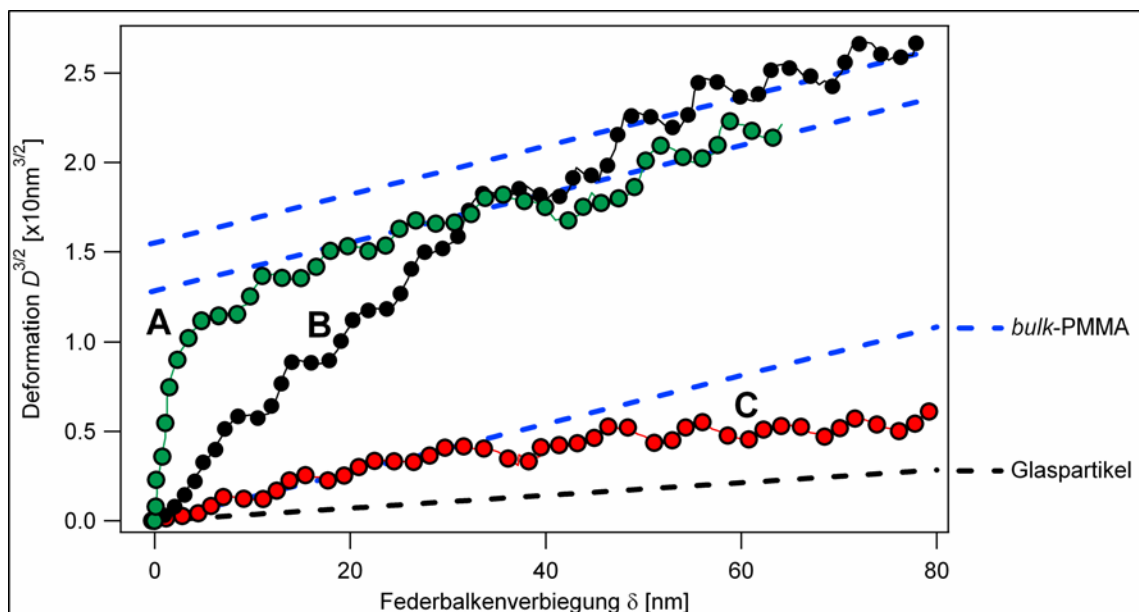


Abb. 6.7. Beispielhafte Deformationskurven (Kreise), die im Bereich der Polymerkrägen (vgl. Abb. 5.6 A) im Experiment der eingebetteten Glaspartikeln aufgenommen wurden (vgl. Abschnitt 5.2) und nicht mit dem hyperbolischen Fit beschrieben werden können. Als Referenz sind die Hertz-Kurven des *bulk*-PMMA (blaue gestrichelte Linie) und der Glaspartikel (schwarze gestrichelte Linie) gezeigt.

Selbst wenn die Kurven nicht gefittet werden können, so kann ihr Verlauf qualitativ bewertet werden. Kurve A in Abb. 6.7 (grüne Kreise) zeigt ein typisches Verhalten für den Fall, dass sich lose Polymerfragmente auf der Probenoberfläche befinden, welche sehr leicht deformiert und verschoben werden können. Die Kurve zeigt also bei kleinen Auflagekräften sehr große Deformationen und verläuft nahezu wie eine vertikale Gerade, d.h. die Steigung tendiert zum Unendlichen. Ab einem gewissen Punkt erreicht die Spitze kompaktes Polymer und die experimentelle Kurve ist ab diesem Punkt eine Hyperbel, oder im Fall von *bulk*-

Polymer eine Gerade. Zum Vergleich ist eine Hertz-Kurve des *bulk*-Polymers gezeigt, passend zum Verlauf der Kurve A verschoben.

Abgesehen von der Topographie der Probe kann auch die Grenzfläche Polymer/Glas zu Problemen in der Auswertung der Kurven führen. Ist die Polymermatrix an einem Punkt nicht in Kontakt mit der Glaskugel, bildet sich ein Luftspalt. Dieses Luftkissen wirkt wie eine zusätzliche dritte Schicht. Kurve B (schwarze Kreise) in Abb. 6.7 zeigt den Verlauf einer Deformationskurve in einem solchen Fall. Bei kleinen Auflagekräften ist die Deformation sehr groß, die Steigung tendiert aber nicht wie im vorherigen Fall zum Unendlichen. Bei größeren Auflagekräften, wenn das Luftkissen verdrängt wurde, und somit Polymer und Glaspartikel in Kontakt sind, nimmt die Steigung der Kurve ab und nimmt einen Wert an, der zwischen der Steigung der Hertz-Kurven der beteiligten Materialien liegt. Eine ähnliche Form würde man erhalten, wenn die Topographie nicht eben ist und mehr oder weniger steile Flanken aufweist.

Einen qualitativ unterscheidbaren Verlauf zeigt allerdings Kurve C in Abb. 6.7 (rote Kreise). Wie in Abschnitt 6.2.2 ausführlich beschrieben, auch wenn Polymer und Substrat in Kontakt sind, hat die Adhäsion einen fundamentalen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht. Charakteristisch für Kurven, die nur schwach adhären an dem Substrat haften, ist, dass sie bei kleinen Auflagekräften nur das mechanische Verhalten des Polymers zeigen, da die Auflagekraft aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen zwischen Film und Substrat nicht zum Substrat weitergeleitet wird, welches somit nicht im gemessenen Volumen beinhaltet ist. Ab einer bestimmten von der Schichtdicke t abhängigen Deformation D^* wird die Kurve zu einer Hyperbel, da die Wechselwirkungen an der Grenzfläche durch die Auflagekraft erzwungen werden. Kurve C zeigt diesen typischen Verlauf und unterscheidet sich damit deutlich von Kurve B bei der sich zwischen Polymermatrix und Glaspartikel ein Luftspalt gebildet hat. Dies untermauert die Argumentation in Abschnitt 6.2.2, dass bei diesem Experiment kein Luftkissen zwischen Polymerfilm und Wasserstoff-terminiertem Substrat ausgebildet hat.

Kurve C kann allerdings nicht gefittet werden und es kann somit auch nicht die Schichtdicke t bestimmt werden. Es können aber durch die qualitative Auswertung einzelner Kurven andersartige Probleme von Effekten der Adhäsion unterschieden werden. Regionen eines Polymerfilmes oder einer Polymermatrix, die nur schwach an dem Substrat haften können also durch einzelne Kraft-Abstands-Kurven identifiziert werden.

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden AFM-Kraft-Abstands-Kurven benutzt, um die mechanischen Eigenschaften dünner Polymerfilme verschiedener Schichtdicken t (2 - 400 nm) auf einem sehr viel steiferen Substrat (mechanische Doppelschichten) zu untersuchen. Die mechanischen Eigenschaften einer solchen Probe setzen sich aus den mechanischen Eigenschaften der Bestandteile, d.h. Polymer und Substrat, zusammen. Der Beitrag der einzelnen Bestandteile hängt von der Schichtdicke und von der Auflagekraft ab.

Zunächst wurden existierende Modelle für die Auswertung von Messungen der mechanischen Eigenschaften von Doppelschichten theoretisch und experimentell überprüft. Es wurde festgestellt, dass keines dieser Modelle für diese Aufgabe geeignet ist, da sie a) nicht in der Lage sind, alle theoretischen Bedingungen zu erfüllen, b) den Verlauf der experimentellen Kurven nicht beschreiben können, c) die Schichtdicke in einem breiten Bereich (0 - 400 nm) nicht bestimmen können, oder d) die experimentellen Kurven nur unter Benutzung zusätzlicher, nicht unabhängig bestimmbarer Parameter fiten können.

Dies zeigte die Notwendigkeit der Entwicklung einer neuen semiempirischen Theorie zur Beschreibung der Deformationskurven von mechanischen Doppelschichten. Dazu wurden die Kurven $D^{3/2}(\delta)$ analysiert, wobei D die Deformation der Probe und δ die zur Kraft proportionale Federbalkenverbiegung ist. Bei Kurven auf homogenen Proben, bei denen die Adhäsion zwischen Spitze und Probe vernachlässigt werden kann, gilt die Hertz-Theorie und die Kurve $D^{3/2}(\delta)$ ist eine Gerade, deren Steigung proportional zum Kehrwert des reduzierten Elastizitätsmoduls der Probe ist. Da in den Grenzfällen $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ die mechanischen Eigenschaften einer Doppelschicht zu denen ihrer Bestandteile tendieren müssen, muss ein geeigneter Ausdruck der Deformation als Funktion der Kraft diese Randbedingungen erfüllen. Deswegen wurde als mathematische Funktion für den Fit der Kurven $D^{3/2}(\delta)$ eine Hyperbel gewählt, deren Asymptoten die Hertz-Geraden der beteiligten Materialien sind. Eine solche Fit-Funktion hängt von vier Parametern ab, nämlich α , β , γ und ε . Die Parameter α und β ergeben die Steigungen der Asymptoten und hängen somit nur von den Elastizitätsmoduln der an der Doppelschicht beteiligten Materialien ab. Der Parameter γ ist die Anfangssteigung der Messkurve und ist somit proportional zum Kehrwert des Elastizitätsmoduls der undeformierten Doppelschicht. Der Parameter ε beeinflusst die Breite des Intervalls, in dem sich die Mischeigenschaften der Doppelschicht stark von denen der Bestandteile unterscheiden. Damit sind die Parameter γ und ε ausschließlich von der Schichtdicke t abhängig. Diese Abhängigkeit wurde mittels theoretischer Überlegungen ausführlich erörtert und ein Ausdruck für die Schichtdicke als Funktion von γ und ε wurde hergeleitet.

Der hyperbolische Fit wurde anhand von drei Experimenten überprüft, wobei in einem Fall Filme mit einheitlicher Schichtdicke und in zwei anderen Proben mit einer Schichtdickenverteilung untersucht wurden. Dabei wurden auf Schichtdicken zwischen 2 und 210 nm Kraft-Abstands-Kurven gemessen und Durchschnittskurven gefittet. Alle Deformationskurven konnten sehr gut durch den hyperbolischen Fit beschrieben werden.

Die Elastizitätsmoduln der Bestandteile konnten in allen drei Experimenten aus den Parametern α und β berechnet werden. Die so erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Die aus allen drei Experimenten berechneten Parameter γ und ε folgen sehr genau der theoretisch hergeleiteten Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Schichtdicken der Proben konnten durch die erhaltenen Werte von γ und ε mit großer Exaktheit bestimmt werden.

Es sollte besonders hervorgehoben werden, dass es große Unterschiede im Mess- und Probenaufbau der einzelnen Experimente gab, obwohl die untersuchten Doppelschichten aus den gleichen Materialien aufgebaut waren. Es ist deswegen bemerkenswert, dass alle Ergebnisse der verschiedenen Experimente miteinander übereinstimmen. Insbesondere konnte in allen Experimenten die gleiche Proportionalitätskonstante für die Berechnung der Schichtdicke unabhängig vom Messaufbau gefunden werden. Diese Konstante gilt demzufolge als spezifisch für das Materialpaar PnBMA/Glas.

Bei der Auswertung der Deformationskurven wurde zudem die Schichtdickenauflösung untersucht, d.h. der kleinste Schichtdickenunterschied, der durch die mechanischen Eigenschaften gemessen werden kann. Dabei wurde gezeigt, dass ein 2-nm-dicker Film von einem 3-nm-dicken Film sowie vom Substrat unterschieden werden kann.

Da an diesem Punkt der Arbeit die Validität der hier präsentierten Theorie bewiesen war, wurde die Möglichkeit untersucht, durch Auswertung einzelner Kraft-Abstands-Kurven die Schichtdicke einer Doppelschicht ortsaufgelöst im Submikrometerbereich zu bestimmen.

Obwohl einzelne Messkurven mit starkem Rauschen behaftet sind, konnten sie mit der Hyperbel-Funktion gefittet werden. Mit den Ergebnissen des Fit konnte die Schichtdicke aus den Parametern γ und ε mit sehr großer Genauigkeit bestimmt werden und eine sehr genaue ortsaufgelöste Rekonstruktion der Probenmorphologie angefertigt werden.

In einem weiteren Experiment wurden in einer Polymermatrix eingebettete Glaskugeln mit einem Durchmesser von ca. 1 μm durch diese Methode detektiert und die Schichtdicke der bedeckenden Polymermatrix rekonstruiert. Auch in diesem Fall konnten Schichtdicken zwischen 0 und 375 nm mit einer lateralen Auflösung von 100 nm genau bestimmt werden. Dies zeigt, dass auch die Schichtdicke von mechanischen Doppelschichten, deren Grenzfläche nicht genau senkrecht zur aufgetragenen Kraft ist, mit dieser Methode bestimmt werden kann. Es ist allerdings in Zukunft zu untersuchen, bei welchen Grenzflächengeometrien diese Annäherung gültig ist. Zukünftige Experimente werden die Untersuchung von Grenzflächen parallel zur aufgetragenen Kraft und Einschränkungen des Polymers in bis zu fünf Richtungen behandeln.

Diese Methode eröffnet jedoch bereits auf ihrer jetzigen Entwicklungsstufe Möglichkeiten für die Untersuchung von heterogenen selbstorganisierten Systemen, wie biologischen Zellen, da diese Technik ermöglicht, Strukturen, die sich nicht an der Oberfläche befinden, mit einer lateralen Auflösung im Nanometerbereich zu detektieren und zu rekonstruieren. Im Fall von biologischen Zellen kann z.B. das Zytoskelett untersucht werden.

Die Adhäsion an der Grenzfläche Polymer/Substrat hat einen fundamentalen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht und kann nicht außer Acht gelassen werden, wenn ein umfassendes Modell angestrebt wird.

Um den Einfluss der Adhäsion an der Grenzfläche Film/Substrat qualitativ zu überprüfen, wurde für das letzte Experiment dieser Arbeit eine Probenpräparation gewählt, bei der die Adhäsion an der Grenzfläche gezielt verändert werden konnte. Hierbei sollten weder die Schichtdicke noch die mechanischen Eigenschaften der Bestandteile beeinflusst werden. Auch das Einfügen einer Trennschicht sollte vermieden werden. Dies gelang durch partielle Hydrophobisierung der Substratoberfläche. Es wurden drei Proben mit verschiedenen Schichtdicken präpariert und untersucht. Alle Kurven auf dem haftenden Teil des Polymerfilms konnten mit dem hyperbolischen Fit beschrieben werden. Die Kurven auf dem schwach haftenden Film zeigten einen sehr unterschiedlichen Verlauf: a) Bei kleinen Kräften ist der Einfluss des Substrats auf die mechanischen Eigenschaften der Doppelschicht verschwindend klein, und die Deformationskurve fällt mit der auf *bulk*-Polymer zusammen; b) Bei höheren Auflagekräften verhält sich der schwach haftende Film wie ein stark haftender und die Kurve lässt sich durch eine Hyperbel beschreiben, welche allerdings nicht durch den Ursprung geht; c) die zwei Regime sind durch eine kritische Deformation D^* getrennt. Da der Einfluss der Adhäsion auch bei einzelnen Kurven nachgewiesen werden kann, eröffnen sich bereits mit dieser qualitativen Auswertung Möglichkeiten zur Untersuchung von Verbundwerkstoffen, deren Leistungsfähigkeit in erster Linie von den Wechselwirkungen an den Grenzflächen zwischen Matrix und dispergierten Partikeln abhängt.

Ein zentrales Ziel der zukünftigen Arbeit wird die ausführliche Untersuchung der Rolle der Adhäsion in den mechanischen Eigenschaften der mechanischen Doppelschichten sein, wobei eine der Herausforderungen die quantitative Bestimmung der Adhäsionskraft an der Grenzfläche ist. Dies wäre eine geeignete Methode für die Untersuchung der Hafteigenschaften von Beschichtungen und Klebstoffen. Ein weiteres Anwendungsgebiet der Untersuchung der Adhäsion an Grenzflächen ist der Fall, wo keine Haftung erwünscht ist, wie im Fall von flüssigen Polymeren, die z.B. als Schmiermittel oder Trennmittel eingesetzt werden.

Mit der Untersuchung des Einflusses der Adhäsion konnte des Weiteren gezeigt werden, dass eine mechanische Doppelschicht mit einem schwach haftenden Film eine Annäherung eines freistehenden Films darstellt, welcher in der Praxis nicht realisiert werden kann. Die Untersuchung solcher mechanischer Doppelschichten wird somit auch ein zukünftiger Schwerpunkt sein, da dies ein aufschlussreicher Ansatz zur Charakterisierung von Materialien mit einem hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis ist.

Als Fernziel wird angestrebt, die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen von mechanischen Doppelschichten durch molekulardynamischen Simulationen zu ergänzen. Durch die zusätzliche Simulation der Deformationen von Doppelschichten auf molekularer Ebene könnten grundsätzliche Fragen beantwortet werden, wie z.B. eine theoretische Begründung des hier präsentierten Modells oder eine Bestätigung der angenommenen Mechanismen, die dem Einfluss der Adhäsion zugrunde liegen.

Literaturverzeichnis

1. Elias, H.-G., *Makromoleküle. 2., Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. 6. Aufl.; 2001.
2. Munz, M.; Cappella, B.; Sturm, H.; Geuss, M.; Schulz, E., Materials contrasts and nanolithography techniques in scanning force Microscopy and their application to polymers and polymer composites. *Filler-Reinforced Elastomers Scanning Force Microscopy* **2003**, 164, 87-210.
3. Dai, H. J., Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science* **2002**, 500, (1-3), 218-241.
4. Buryachenko, V. A.; Roy, A.; Lafdi, K.; Anderson, K. L.; Chellapilla, S., Multi-scale mechanics of nanocomposites including interface: Experimental and numerical investigation. *Composites Science and Technology* **2005**, 65, (15-16), 2435-2465.
5. Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K., Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon* **2006**, 44, (9), 1624-1652.
6. DiBenedetto, A. T., Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **2001**, 302, (1), 74-82.
7. Jang, B. Z.; Zhamu, A., Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *Journal of Materials Science* **2008**, 43, (15), 5092-5101.
8. Lu, K.; Lu, L.; Suresh, S., Strengthening Materials by Engineering Coherent Internal Boundaries at the Nanoscale. *Science* **2009**, 324, (5925), 349-352.
9. Bhushan, B.; Kulkarni, A. V.; Koinkar, V. N.; Boehm, M.; Odoni, L.; Martelet, C.; Belin, M., Microtribological Characterization of Self-Assembled and Langmuir-Blodgett Monolayers by Atomic and Friction Force Microscopy. *Langmuir* **1995**, 11, (8), 3189-3198.
10. Gupta, B. K.; Bhushan, B., Micromechanical properties of amorphous carbon coatings deposited by different deposition techniques. *Thin Solid Films* **1995**, 270, (1-2), 391-398.
11. Liu, H. W.; Bhushan, B., Nanotribological characterization of molecularly thick lubricant films for applications to MEMS/NEMS by AFM. *Ultramicroscopy* **2003**, 97, (1-4), 321-340.
12. Caruso, R. A.; Antonietti, M., Sol-gel nanocoating: An approach to the preparation of structured materials. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, (10), 3272-3282.
13. Holme, I., Advances in the science and technology of paints, inks and related coatings. *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions* **2005**, 88, (4), 285-299.
14. Habenicht, G., *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. 3. Aufl.; Springer: Berlin, 1997.

15. Smith, B. L.; Schaffer, T. E.; Viani, M.; Thompson, J. B.; Frederick, N. A.; Kindt, J.; Belcher, A.; Stucky, G. D.; Morse, D. E.; Hansma, P. K., Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature* **1999**, 399, (6738), 761-763.
16. Baldan, A., Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment. *Journal of Materials Science* **2004**, 39, (1), 1-49.
17. Lauto, A.; Mawad, D.; Foster, L. J. R., Adhesive biomaterials for tissue reconstruction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2008**, 83, (4), 464-472.
18. Shen, J.; Kirschenr, J., Tailoring magnetism in artificially structured materials: the new frontier. *Surface Science* **2002**, 500, (1-3), 300-322.
19. Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L., Block copolymer nanocomposites: Perspectives for tailored functional materials. *Advanced Materials* **2005**, 17, (11), 1331-1349.
20. Ikkala, O.; ten Brinke, G., Functional materials based on self-assembly of polymeric supramolecules. *Science* **2002**, 295, (5564), 2407-2409.
21. Kasemo, B., Biological surface science. *Surface Science* **2002**, 500, (1-3), 656-677.
22. Wei, G. B.; Ma, P. X., Nanostructured Biomaterials for Regeneration. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, (22), 3568-3582.
23. Dufrene, Y. F., Application of atomic force microscopy to microbial surfaces: from reconstituted cell surface layers to living cells. *Micron* **2001**, 32, (2), 153-165.
24. Kuznetsova, T. G.; Starodubtseva, M. N.; Yegorenkov, N. I.; Chizhik, S. A.; Zhdanov, R. I., Atomic force microscopy probing of cell elasticity. *Micron* **2007**, 38, (8), 824-833.
25. Weisenhorn A L, K. M., Kasas S, Gotzos V, Butt H J, Deformation and height anomaly of soft surfaces studied with an AFM. *Nanotechnology* **1993**, 4, (2), 106-113.
26. Tao, N. J.; Lindsay, S. M.; Lees, S., Measuring the Microelastic Properties of Biological-Material. *Biophysical Journal* **1992**, 63, (4), 1165-1169.
27. Radmacher, M., Measuring the elastic properties of biological samples with the AFM. *Ieee Engineering in Medicine and Biology Magazine* **1997**, 16, (2), 47-57.
28. Radmacher, M., Measuring the elastic properties of living cells by the atomic force microscope. *Atomic Force Microscopy in Cell Biology* **2002**, 68, 67-90.
29. Radmacher, M.; Fritz, M.; Kacher, C. M.; Cleveland, J. P.; Hansma, P. K., Measuring the viscoelastic properties of human platelets with the atomic force microscope. *Biophysical Journal* **1996**, 70, (1), 556-567.
30. Sirghi, L.; Ponti, J.; Broggi, F.; Rossi, F., Probing elasticity and adhesion of live cells by atomic force microscopy indentation. *European Biophysics Journal with Biophysics Letters* **2008**, 37, (6), 935-945.
31. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **1982**, 49, (1), 57.

-
32. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E., 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters* **1983**, 50, (2), 120-123.
 33. Lewis, A.; Isaacson, M.; Harootunian, A.; Muray, A., Development of a 500-Å Spatial-Resolution Light-Microscope. *Ultramicroscopy* **1984**, 13, (3), 227-231.
 34. Pohl, D. W.; Denk, W.; Lanz, M., Optical Stethoscopy - Image Recording with Resolution $\lambda/2$. *Applied Physics Letters* **1984**, 44, (7), 651-653.
 35. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **1986**, 56, (9), 930-933.
 36. Rugar, D.; Yannoni, C. S.; Sidles, J. A., Mechanical Detection of Magnetic-Resonance. *Nature* **1992**, 360, (6404), 563-566.
 37. Fujihira, M., Kelvin probe force microscopy of molecular surfaces. *Annual Review of Materials Science* **1999**, 29, 353-380.
 38. Lee, G. U.; Chrisey, L. A.; Colton, R. J., Direct Measurement of the Forces between Complementary Strands of DNA. *Science* **1994**, 266, (5186), 771-773.
 39. Florin, E. L.; Moy, V. T.; Gaub, H. E., Adhesion Forces between Individual Ligand-Receptor Pairs. *Science* **1994**, 264, (5157), 415-417.
 40. Bustamante, C.; Smith, S. B.; Liphardt, J.; Smith, D., Single-molecule studies of DNA mechanics. *Current Opinion in Structural Biology* **2000**, 10, (3), 279-285.
 41. Moy, V. T.; Florin, E. L.; Gaub, H. E., Intermolecular Forces and Energies between Ligands and Receptors. *Science* **1994**, 266, (5183), 257-259.
 42. Radmacher, M.; Tillmann, R. W.; Fritz, M.; Gaub, H. E., From Molecules to Cells - Imaging Soft Samples with the Atomic Force Microscope. *Science* **1992**, 257, (5078), 1900-1905.
 43. Butt, H. J.; Cappella, B.; Kappl, M., Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports* **2005**, 59, (1-6), 1-152.
 44. Cappella, B.; Dietler, G., Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* **1999**, 34, (1-3), 1-104.
 45. Claesson, P. M.; Ederth, T.; Bergeron, V.; Rutland, M. W., Techniques for measuring surface forces. *Advances in Colloid and Interface Science* **1996**, 67, 119-183.
 46. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and surface forces*. 2. ed.; Acad. Press: London, 1992.
 47. Sarid, D.; Elings, V., Review of Scanning Force Microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1991**, 9, (2), 431-437.
 48. Martin, Y.; Williams, C. C.; Wickramasinghe, H. K., Atomic Force Microscope Force Mapping and Profiling on a Sub 100-Å Scale. *Journal of Applied Physics* **1987**, 61, (10), 4723-4729.
 49. Anczykowski, B.; Kruger, D.; Babcock, K. L.; Fuchs, H., Basic properties of dynamic force spectroscopy with the scanning force microscope in experiment and simulation. *Ultramicroscopy* **1996**, 66, (3-4), 251-259.

50. Zhong, Q.; Inniss, D.; Kjoller, K.; Elings, V. B., Fractured Polymer Silica Fiber Surface Studied by Tapping Mode Atomic-Force Microscopy. *Surface Science* **1993**, 290, (1-2), L688-L692.
51. Mate, C. M.; Lorenz, M. R.; Novotny, V. J., Atomic Force Microscopy of Polymeric Liquid-Films. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 90, (12), 7550-7555.
52. Hao, H. W.; Baro, A. M.; Saenz, J. J., Electrostatic and Contact Forces in Force Microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1991**, 9, (2), 1323-1328.
53. Ashby, P. D.; Chen, L. W.; Lieber, C. M., Probing intermolecular forces and potentials with magnetic feedback chemical force microscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (39), 9467-9472.
54. Butt, H. J., Electrostatic Interaction in Atomic Force Microscopy. *Biophysical Journal* **1991**, 60, (4), 777-785.
55. Ishino, T.; Hieda, H.; Tanaka, K.; Gemma, N., Measurements of Electrostatic Double-Layer Forces Due to Charged Functional-Groups on Langmuir-Blodgett-Films with an Atomic-Force Microscope. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **1994**, 33, (8), 4718-4722.
56. Senden, T. J.; Drummond, C. J., Surface-Chemistry and Tip Sample Interactions in Atomic-Force Microscopy. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 94, (1), 29-51.
57. Oshea, S. J.; Welland, M. E.; Rayment, T., Solvation Forces near a Graphite Surface Measured with an Atomic Force Microscope. *Applied Physics Letters* **1992**, 60, (19), 2356-2358.
58. Butt, H. J., Measuring Electrostatic, Vanderwaals, and Hydration Forces in Electrolyte-Solutions with an Atomic Force Microscope. *Biophysical Journal* **1991**, 60, (6), 1438-1444.
59. Tsao, Y. H.; Evans, D. F.; Wennerstrom, H., Long-Range Attraction between a Hydrophobic Surface and a Polar Surface Is Stronger Than That between 2 Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **1993**, 9, (3), 779-785.
60. Biggs, S., Steric and Bridging Forces between Surfaces Featuring Adsorbed Polymer - an Atomic-Force Microscopy Study. *Langmuir* **1995**, 11, (1), 156-162.
61. Hertz, H., Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **1881**, 92, 156-171.
62. Derjaguin, B. V.; Muller, V. M.; Toporov, Y. P., Effect of Contact Deformations on Adhesion of Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **1975**, 53, (2), 314-326.
63. 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. *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, 77, (1), 91-101.
64. Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D., Surface Energy and Contact of Elastic Solids. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1971**, 324, (1558), 301-313.

-
65. Maugis, D., Adhesion of Spheres - the JKR-DMT Transition Using a Dugdale Model. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 150, (1), 243-269.
 66. Maugis, D., *Contact, adhesion and rupture of elastic solids*. Springer: Berlin, 2000.
 67. Dugdale, D. S., Yielding of Steel Sheets Containing Slits. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **1960**, 8, (2), 100-104.
 68. Yoshida, S., Nanometrology. *Metrologia* **1992**, 28, (6), 433-441.
 69. Alexander, S.; Hellemans, L.; Marti, O.; Schneir, J.; Elings, V.; Hansma, P. K.; Longmire, M.; Gurley, J., An Atomic-Resolution Atomic-Force Microscope Implemented Using an Optical-Lever. *Journal of Applied Physics* **1989**, 65, (1), 164-167.
 70. Meyer, G.; Amer, N. M., Novel Optical Approach to Atomic Force Microscopy. *Applied Physics Letters* **1988**, 53, (12), 1045-1047.
 71. DeRose, J. A.; Revel, J. P., Examination of atomic (scanning) force microscopy probe tips with the transmission electron microscope. *Microscopy and Microanalysis* **1997**, 3, (3), 203-213.
 72. Hutter, J. L.; Bechhoefer, J., Calibration of Atomic-Force Microscope Tips. *Review of Scientific Instruments* **1993**, 64, (7), 1868-1873.
 73. Nix, W. D., Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **1997**, 234, 37-44.
 74. Tsukruk, V. V.; Sidorenko, A.; Gorbunov, V. V.; Chizhik, S. A., Surface nanomechanical properties of polymer nanocomposite layers. *Langmuir* **2001**, 17, (21), 6715-6719.
 75. Doerner, M. F.; Nix, W. D., A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research* **1986**, 1, (4), 601-609.
 76. King, R. B., Elastic Analysis of Some Punch Problems for a Layered Medium. *International Journal of Solids and Structures* **1987**, 23, (12), 1657-1664.
 77. Clifford, C. A.; Seah, M. P., Modelling of nanomechanical nanoindentation measurements using an AFM or nanoindenter for compliant layers on stiffer substrates. *Nanotechnology* **2006**, 17, (21), 5283-5292.
 78. Mencik, J.; Munz, D.; Quandt, E.; Weppelmann, E. R.; Swain, M. V., Determination of elastic modulus of thin layers using nanoindentation. *Journal of Materials Research* **1997**, 12, (9), 2475-2484.
 79. Gao, H. J.; Chiu, C. H.; Lee, J., Elastic Contact Versus Indentation Modeling of Multilayered Materials. *International Journal of Solids and Structures* **1992**, 29, (20), 2471-2492.
 80. Kovalev, A.; Shulha, H.; Lemieux, M.; Myshkin, N.; Tsukruk, V. V., Nanomechanical probing of layered nanoscale polymer films with atomic force microscopy. *Journal of Materials Research* **2004**, 19, (3), 716-728.

81. Dimitriadis, E. K.; Horkay, F.; Maresca, J.; Kachar, B.; Chadwick, R. S., Determination of elastic moduli of thin layers of soft material using the atomic force microscope. *Biophysical Journal* **2002**, 82, (5), 2798-2810.
82. Perriot, A.; Barthel, E., Elastic contact to a coated half-space: Effective elastic modulus and real penetration. *Journal of Materials Research* **2004**, 19, (2), 600-608.
83. Schubert, D. W.; Dunkel, T., Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations* **2003**, 7, (5), 314-321.
84. Cappella, B.; Kaliappan, S. K.; Sturm, H., Using AFM force-distance curves to study the glass-to-rubber transition of amorphous polymers and their elastic-plastic properties as a function of temperature. *Macromolecules* **2005**, 38, (5), 1874-1881.
85. Kaliappan, S. K.; Cappella, B., Temperature dependent elastic-plastic behaviour of polystyrene studied using AFM force-distance curves. *Polymer* **2005**, 46, (25), 11416-11423.
86. Cappella, B.; Kaliappan, S. K., Determination of thermomechanical properties of a model polymer blend. *Macromolecules* **2006**, 39, (26), 9243-9252.
87. Opdahl, A.; Somorjai, G. A., Stretched polymer surfaces: Atomic force microscopy measurement of the surface deformation and surface elastic properties of stretched polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2001**, 39, (19), 2263-2274.
88. Mizes, H. A.; Loh, K. G.; Miller, R. J. D.; Ahuja, S. K.; Grabowski, E. F., Submicron Probe of Polymer Adhesion with Atomic Force Microscopy - Dependence on Topography and Material Inhomogeneities. *Applied Physics Letters* **1991**, 59, (22), 2901-2903.
89. Altebaeumer, T.; Gotsmann, B.; Knoll, A.; Cherubini, G.; Duerig, U., Self-similarity and finite-size effects in nano-indentation of highly cross-linked polymers. *Nanotechnology* **2008**, 19, (47).
90. Du, B. Y.; Tsui, O. K. C.; Zhang, Q. L.; He, T. B., Study of elastic modulus and yield strength of polymer thin films using atomic force microscopy. *Langmuir* **2001**, 17, (11), 3286-3291.
91. Thomas, E. L., *Structure and properties of polymers*. VCH: Weinheim, 1993.
92. Blackman, G. S.; Mate, C. M.; Philpott, M. R., Interaction Forces of a Sharp Tungsten Tip with Molecular Films on Silicon Surfaces. *Physical Review Letters* **1990**, 65, (18), 2270-2273.
93. Chadwick, R. S., Axisymmetric indentation of a thin incompressible elastic layer. *Siam Journal on Applied Mathematics* **2002**, 62, (5), 1520-1530.
94. Parsegian, V. A., *Van der Waals forces*. Cambridge Univ. Pr.: Cambridge, 2006.
95. Kissinger, G.; Kissinger, W., *Physica Status Solidi a-Applied Research* **1991**, 123, (1), 185-192.
96. Noel, O.; Brogly, M.; Castelein, G.; Schultz, J., *Langmuir* **2004**, 20, (7), 2707-2712.

-
97. Clear, S. C.; Nealey, P. F., *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, 213, (1), 238-250.
 98. Angermann, H.; Dittrich, T.; Flietner, H., Investigation of Native-Oxide Growth on Hf-Treated Si(111) Surfaces by Measuring the Surface-State Distribution. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **1994**, 59, (2), 193-197.
 99. Weisenhorn, A. L.; Maivald, P.; Butt, H. J.; Hansma, P. K., Measuring Adhesion, Attraction, and Repulsion between Surfaces in Liquids with an Atomic-Force Microscope. *Physical Review B* **1992**, 45, (19), 11226-11232.
