

# Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an dünnen epitaktisch kristallisierten Filmen des Polyethylens

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt am:

Institut für Physik  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie, Physik und Mathematik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

**Thomas Henze**

geboren am 26. September 1981 in Halle (Saale)



Halle (Saale), 30. November 2010

Gutachter:

1. Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht
2. Prof. Dr. Steffen Trimper
3. Prof. Dr. Robert Magerle

Eingereicht am: 30. November 2010

Tag der Verteidigung: 6. Juli 2011

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Rasterkraftmikroskopie</b>	<b>3</b>
2.1	Aufbau und Betrieb des Rasterkraftmikroskops . . . . .	3
2.1.1	Betriebsmodi . . . . .	4
2.2	Theoretische Beschreibung des Intermittierenden Modus . . . . .	5
2.2.1	Federmodell und Bewegungsgleichung . . . . .	5
2.2.2	Kraftmodell für die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe . . . . .	7
2.2.3	Numerische Lösung der Bewegungsgleichung . . . . .	12
2.2.4	Harmonische Näherung für die Bewegungsgleichung . . . . .	15
2.2.5	Diskussion der harmonischen Näherung und ihrer effektiven Größen . . . . .	17
2.2.6	Separation von konservativen und dissipativen Beiträgen . . . . .	24
2.3	Wechselwirkungsmechanismen im Intermittierenden Modus . . . . .	24
2.3.1	Einfluss der Wechselwirkung auf die Schwingungsparameter . . . . .	25
2.3.2	Abbildungsmechanismus und Phasenkontrast . . . . .	30
2.3.3	Räumliches Auflösungsvermögen . . . . .	32
2.4	Simulationen zum Intermittierenden Modus . . . . .	33
2.4.1	Das Stabilitätskriterium . . . . .	34
2.4.2	Konturplots . . . . .	35
2.4.3	Diskussion möglicher Lösungen und programmiertechnische Umsetzung . . . . .	36
2.4.4	Experimentelle Details . . . . .	43
2.4.5	Simulation und Experiment im Vergleich . . . . .	44
2.4.6	Simulationen und Experimente zum Phasenkontrast . . . . .	49
2.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Weitere experimentelle Methoden und Grundlagen</b>	<b>61</b>
3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	61
3.2	Röntgenstreuung . . . . .	62
3.2.1	Röntgenkleinwinkelstreuung . . . . .	64
3.2.2	Bestimmung der Strukturgrößen teilkristalliner Polymere . . . . .	64

<b>4</b>	<b>Kristallisation von Polymeren</b>	<b>67</b>
4.1	Klassische Keimbildungstheorie . . . . .	69
4.1.1	Homogene Keimbildung . . . . .	70
4.1.2	Heterogene Keimbildung . . . . .	71
4.2	Die Sphärolithstruktur . . . . .	72
4.3	Epitaktische Kristallisation . . . . .	73
4.3.1	Teilkristalline Struktur bei epitaktischer Kristallisation . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Probenpräparation und Charakterisierung</b>	<b>77</b>
5.1	Das Probensystem . . . . .	77
5.2	Auswahl und Präparation der Substrate . . . . .	79
5.3	Präparation dünner Polyethylenfilme . . . . .	83
5.3.1	Bestimmung der Filmdicke . . . . .	84
5.4	Präparation der DSC-Proben . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Einfluss des Substrates auf die Kristallisation von Polymeren</b>	<b>87</b>
6.1	Einfluss der Substrate auf die Nukleation . . . . .	87
6.1.1	Folgerungen aus der teilkristallinen Struktur . . . . .	87
6.1.2	DSC Experimente . . . . .	90
6.1.3	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	92
6.2	Teilkristalline Struktur in dünnen Filmen . . . . .	95
6.2.1	Teilkristalline Struktur bei nicht epitaktischer Kristallisation . . . . .	95
6.2.2	Teilkristalline Struktur bei epitaktischer Kristallisation . . . . .	96
6.2.3	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	111
6.3	Ausblick . . . . .	122
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
<b>A</b>	<b>Herleitungen</b>	<b>137</b>
A.1	Asymptotische Approximation . . . . .	137
A.2	Herleitung des allgemeinen Stabilitätskriteriums . . . . .	141
<b>B</b>	<b>Zusätzliche Messungen</b>	<b>145</b>
B.1	Rheologische Messungen an Polystyrol und PDMS . . . . .	145
B.2	DSC Messungen zur Charakterisierung der Polyethylene . . . . .	146
B.3	Ergänzende AFM-Messungen . . . . .	147

# 1 Einleitung

Diese Arbeit gliedert sich in einen methodischen Teil zur Rasterkraftmikroskopie und einen Teil zur epitaktischen Kristallisation von Polyethylen in dünnen Filmen.

Die Rasterkraftmikroskopie, erfunden um 1985 durch BINNIG *et al.* [1], ist ein Messverfahren zur Abbildung von Oberflächen. Das Messprinzip beruht auf einer Abtastung der Oberfläche mit einer nur wenige Nanometer großen Spitze, wobei die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft als Feedback-Signal dient. Eine der bedeutendsten Betriebsarten des Rasterkraftmikroskopes ist der Intermittierende Modus, der auch als *intermittent-contact* oder *tapping mode* bekannt ist [2–4]. Im Intermittierenden Modus wird die Messspitze mit einer festen Frequenz nahe ihrer Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Die Abtastung einer Oberfläche erfolgt dann unter Regelung des Abstandes zwischen Messspitze und Probe, so dass die Amplitude der Schwingung konstant bleibt.

Mit typischen Schwingungsamplituden von 1 bis 100 nm, erfährt die Messspitze während ihrer Schwingung nahe einer Oberfläche ein breites Spektrum an Kräften [5]. Da die effektiv wirkende Kraft nichtlinear vom Abstand abhängt, sind im Intermittierenden Modus nichtlineare dynamische Effekte zu beobachten. Dazu gehören Bistabilität, sowie hysteretisches und chaotisches Verhalten [6–9]. Aufgrund der nichtlinearen Effekte ist eine generelle analytische Beschreibung des Intermittierenden Modus nicht möglich. Dennoch gelang es auf Grundlage von numerischen Simulationen viele Eigenschaften des Intermittierenden Modus empirisch zu erklären [10–13]. Als nachteilig erweist sich allerdings, dass die numerischen Simulationen kein intuitives Verständnis der Zusammenhänge zwischen wirkender Kraft und den gemessenen Parametern ermöglichen. Eine einfachere Beschreibung des Intermittierenden Modus ist mit Hilfe einer harmonischen Näherung möglich [14–18]. Die bisherige Verwendung der harmonischen Näherung beschränkt sich jedoch auf Simulationen und die Berechnung der Wechselwirkungskraft aus experimentell gewonnenen Daten.

In der Polymerphysik wird das Rasterkraftmikroskop heutzutage routinemäßig zur Untersuchung heterogener Strukturen eingesetzt [19]. Die Grundlage der Anwendbarkeit des Rasterkraftmikroskopes zur Untersuchung heterogener Strukturen bildet die Phasenkontrastabbildung im Intermittierenden Modus. Mit Hilfe des Phasenkontrastes ist es möglich lokal unterschiedliche Materialeigenschaften zu differenzieren [20–23]. Bezüglich der Auswertung solcher Phasenbilder bereiten die komplizierten Zusammenhänge zwischen Phase und Wechselwirkungskraft große Probleme. In Anbetracht dessen wurden Phasenbilder häufig nur als solche verwendet und nicht einmal eine qualitative Interpretation der zugrundeliegenden Wechselwirkung vorgenommen. Erst in letzter Zeit entwickelte sich ein quantitatives Verständnis zur

Analyse von Rasterkraftmikroskopiedaten, welches eine Rekonstruktion der Wechselwirkungskräfte erlaubt [12–14, 24–26]. Weitestgehend ungeklärt ist aber immer noch der Einfluss der für den Phasenkontrast notwendigen Eindringung des Cantilevers in die Probe auf das Auflösungsvermögen der abzubildenden heterogenen Struktur.

Trotz der vielfältigen Anwendungen des Rasterkraftmikroskopes, wurde dieses bisher eher selten zur Untersuchung von epitaktischer Kristallisation in Polymeren eingesetzt. Der Begriff Epitaxie beschreibt hierbei ganz allgemein das orientierte Aufwachsen eines Kristalls auf einem anderen Kristall. Die Fähigkeit der heteroepitaktischen Kristallisation von Polymeren auf anorganischen Kristallen wurde zuerst 1958 für Polyethylen auf Natriumchlorid nachgewiesen [27, 28]. In den folgenden Jahren führten systematische Untersuchungen der kristallinen Modifikationen und der Orientierung der Ketten bezüglich des Substrates zu einem vollständigen Verständnis der Epitaxie auf molekularer Ebene [29, 30]. Die Grundlage dieser Untersuchungen bildete hauptsächlich die Kristallisation aus Lösung. Simulationen des Verhaltens einzelner Polymerketten auf unterschiedlichen Substraten führten weiterhin zu einer Bestätigung der experimentell gefundenen Ergebnisse [29, 31]. Nach gegenwärtigem Wissensstand ist epitaktisches Wachstum nur möglich, wenn die Gitterfehlpassung zwischen Substrat- und Polymerkristall weniger als 15 % beträgt [30].

Aktuelle Studien zeigen, dass die teilkristalline Struktur bei epitaktischer Kristallisation an der Grenzfläche zum Substrat besondere Eigenschaften aufweist. So wurden unter anderem Kristallite beobachtet, die im Vergleich zur Kristallisation im Volumen ungewöhnlich dick waren [32–37]. Auch wird von einer Erhöhung der Schmelztemperatur um mehrere 10 K in einer sehr dünnen epitaktisch kristallisierten Schicht berichtet [38, 39]. Unklar bleibt jedoch inwieweit sich diese Schicht in das Volumen fortsetzt und wodurch sie verursacht wird.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird zunächst eine leicht nachvollziehbare Herleitung der harmonischen Näherung für den Intermittierenden Modus vorgestellt. Die harmonische Näherung wird dann verwendet, um einen Zusammenhang zwischen experimentellen Messgrößen und Materialeigenschaften der Probe herzustellen. Ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation soll ferner die Richtigkeit des vorangegangenen Ansatzes belegen. Schließlich wird noch die für Phasenkontrast minimal notwendige Eindringung des Cantilevers in die Probe am Beispiel eines teilkristallinen Polyethylens bestimmt und die Auswirkungen auf die Auflösung des Rasterkraftmikroskopes für ein heterogenes System untersucht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird die teilkristalline Struktur des Polyethylens in dünnen Filmen auf unterschiedlichen Substraten mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die Verwendung verzweigter Polyethylene hilft dabei die filmdickenabhängigen Eigenschaften der teilkristallinen Struktur besser zu verstehen und Informationen über den Wachstumsprozess der teilkristallinen Struktur zu gewinnen.

## 2 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop oder kurz AFM (abgeleitet von der englischen Bezeichnung: **A**tomic **F**orce **M**icroscope) wurde um 1985 von G. BINNIG *et al.* erfunden [1]. Dem Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskops liegt die Idee zugrunde, eine beliebige Oberfläche mit einer kleinen Spitze, welche eine Größe von nur wenigen Nanometern aufweisen sollte, abzutasten. Als Feedback-Signal dient dabei die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft. Im Vergleich zum Rastertunnelmikroskop, bei welchem der Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe als Feedback-Signal dient, ergeben sich dadurch weniger aufwendige Anforderungen an die Proben-Präparation. So muss zum Beispiel die Probe für die Untersuchung mit dem AFM nicht unbedingt leitfähig sein.

### 2.1 Aufbau und Betrieb des Rasterkraftmikroskops

Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Dieses besteht im Wesentlichen aus der schon zuvor erwähnten Spitze, welche an einem Biegebalken (Cantilever) befestigt ist, sowie einer Detektionseinrichtung. Wirkt auf die Spitze des ruhenden Cantilevers eine Kraft, so wird dieser verbogen. Diese Verbiegung kann mit der Detektionseinrichtung bestimmt werden. Als Detektor wird hierbei häufig ein Laser eingesetzt, welcher von der Rückseite des Cantilevers reflektiert wird und auf eine viergeteilte Fotodiode trifft [40]. Bei einer Verbiegung des Cantilevers verschiebt sich der Auftreffpunkt des Lasers auf dem Detektor, wodurch

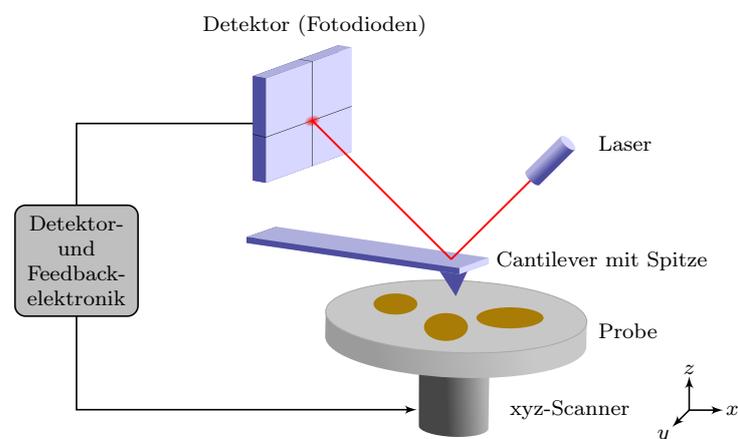


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

sich eine Veränderung in der zwischen den Fotodioden gemessenen Differenzspannung ergibt.

Des Weiteren werden für den Betrieb des Rasterkraftmikroskops noch feine Verstellelemente und eine entsprechende Feedback- und Regelelektronik benötigt. Der genaue Aufbau der Regelelektronik ist stark abhängig vom Betriebsmodus und soll deshalb hier nicht weiter betrachtet werden. Als Verstellelemente dienen Piezoelemente. Dies sind Kristalle oder Keramiken, welche beim Anlegen einer Spannung ihre Länge ändern. Piezoelemente erlauben eine Positionierung der Spitze beziehungsweise der Probe im Pikometer-Bereich, wobei mehrere Verstellelemente so angeordnet sind, dass eine vollständige dreidimensionale Bewegung gewährleistet ist. Bei der Auswertung von AFM-Daten sollte beachtet werden, dass Piezoelemente sowohl eine starke Hysterese als auch nichtlineares Verhalten und Kriechen aufweisen können.

### 2.1.1 Betriebsmodi

Es gibt eine Vielzahl von möglichen Betriebsmodi für das AFM, welche grundsätzlich in zwei Gruppen unterteilt werden können, diese sind zum einen die statischen und zum anderen die dynamischen Modi. Bei den dynamischen Modi wird der Cantilever im Unterschied zu den statischen Modi zu Schwingungen, meist nahe der Resonanzfrequenz, angeregt. Diese beiden Gruppen könne weiterhin in den Abbildungs- und den Spektroskopiemodus differenziert werden. Unter dem Spektroskopiemodus versteht man ein Experiment, bei dem der Cantilever bei konstanter lateraler Positionierung (d.h.  $x$  und  $y$  sind konstant) an die Probe herangefahren wird und wieder zurück. Im Abbildungsmodus wird der Cantilever dagegen lateral über die Probe geführt und damit eine dreidimensionales Abbild der Probenoberfläche erstellt.

Der gebräuchlichste Vertreter unter den statischen Modi ist der Kontaktmodus. Bei diesem wird entsprechend dem Namen die Cantileverspitze in direkten Kontakt mit der Probe gebracht. Das heißt, es wirken überwiegend repulsive Kräfte zwischen Spitze und Probe. Der Kontaktmodus ist der einfachste Abbildungsmodus und er erlaubt eine einfache mathematische Beschreibung der Messdaten. So kann zum Beispiel die auf die Probe ausgeübte Kraft aus der Auslenkung des Cantilevers bestimmt werden. Dafür wird der Cantilever einfach als eine Feder mit der Federkonstante  $k$  betrachtet. Dann ergibt sich die ausgeübte Kraft mit der Auslenkung  $\Delta z$  unter Verwendung des Hookschen Gesetzes zu

$$F = k \Delta z. \quad (2.1)$$

Die Federkonstante muss dafür über entsprechende Kalibriermethoden bestimmt werden [41–43]. Der Kontaktmodus hat jedoch einen entscheidenden Nachteil, denn im abbildenden Modus wird der Cantilever im ständigen Kontakt über die Probe geführt. Dies führt aber wegen entsprechend großer lateraler Kräfte zu einem schnellen Verschleiß des Cantilevers und insbesondere bei weichen Proben, wie zum Beispiel bei Polymeren, kann es auch zu einer Zerstörung der Probe kommen. Diese Barriere kann mit Hilfe der dynamischen Modi überwunden werden.

Wie schon zuvor erwähnt, wird der Cantilever bei den dynamischen Modi zu Schwingungen angeregt. Dadurch berühren sich Spitze und Probe nur kurzzeitig in der Nähe des unteren Umkehrpunktes der Schwingung. Ein statisch mechanischer Kontakt mit der Probe wird vermieden. Typische Schwingungsamplituden für den Cantilever liegen im Bereich von wenigen bis mehreren hundert Nanometern.

Der wohl am weitesten verbreitete und verwendete dynamische Modus ist der Intermittierende Modus, auch bekannt als Tapping-Mode. Ein weiterer Vertreter ist der Frequenzmodulierte Modus beziehungsweise Nichtkontakt-Modus. Der Unterschied zwischen diesen beiden Modi besteht darin, dass im Intermittierenden Modus der Cantilever mit einer festen Anregungsfrequenz angetrieben wird, während beim Frequenzmodulierten Modus die Anregungsfrequenz so variiert wird, dass sie immer genau der jeweiligen Resonanzfrequenz des Cantilevers entspricht.

Experimentell wird beim Heranfahen des schwingenden Cantilevers an die Probe eine Abnahme der Schwingungsamplitude und eine Verschiebung der Phase zwischen Anregung und Schwingung des Cantilevers beobachtet. Dieses Verhalten deutet auf eine Verschiebung der Resonanzfrequenz hin. Eine genaue mathematische Beschreibung dieser Zusammenhänge ist jedoch deutlich komplizierter als im statischen Fall.

## 2.2 Theoretische Beschreibung des Intermittierenden Modus

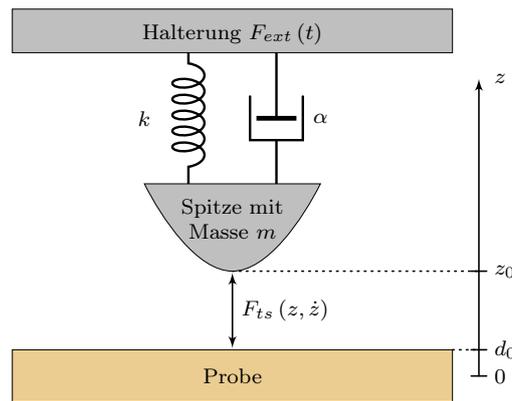
Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung des Intermittierenden Modus auf Grundlage eines Punktmassenmodells. Mit Hilfe einer harmonischen Näherung ergibt sich eine vereinfachte und intuitive Beschreibung basierend auf effektiven Größen. Diese effektiven Größen werden in ihrem prinzipiellen Verlauf diskutiert.

### 2.2.1 Federmodell und Bewegungsgleichung

Ausgangspunkt für die weitere theoretische Beschreibung des Intermittierenden Modus in dieser Arbeit ist die Auffassung des Cantilevers als eine an einer Feder aufgehängte Punktmasse, der Masse  $m$ . Unter diesen Umständen lässt sich die Bewegung des Cantilevers mit Hilfe der Differentialgleichung eines getriebenen, harmonischen Oszillators beschreiben:

$$m\ddot{z} + \alpha\dot{z} + k(z - z_0) = F_{ts}(z, \dot{z}) + F_{ext}(t) \quad (2.2)$$

wobei  $\alpha$  die Dämpfungskonstante,  $k$  die Federkonstante,  $F_{ts}$  die zwischen Cantilever und Probe wirkende Kraft und  $F_{ext}$  eine äußere Anregungskraft ist. In der Realität wird nicht die Cantileverspitze direkt angeregt, sondern das Ende an dem der Cantilever befestigt ist. Aus mathematischer Sicht sind diese beiden Fälle aber äquivalent. Wie aus Gleichung (2.2) ersichtlich, wurde für die Reibung zwischen



**Abbildung 2.2:** Federmodell für den Cantilever und Definition des Koordinatensystems für die Bewegungsgleichung.

Cantilever und dem umgebenden Medium ein geschwindigkeitsproportionales Gesetz angenommen. In Abbildung 2.2 ist ein entsprechendes schematisches Modell gezeigt, welches die in Gleichung (2.2) getroffenen Annahmen verdeutlicht. Zusätzlich ist noch die Wahl des Koordinatensystems für  $z$  angegeben. Die Erklärung der Größe  $d_0$  in Abbildung 2.2 erfolgt im folgenden Abschnitt.

Für die äußere Anregungskraft wird entsprechend dem Experiment meist eine sinusförmige Kraft der Art:

$$F_{ext}(t) = F_0 \cos \nu t \quad (2.3)$$

mit einer festen Anregungsfrequenz  $\nu$  und einer festen Anregungskraft  $F_0$  gewählt.

Aufgrund der nichtlinearen Natur der Wechselwirkungskraft  $F_{ts}$  (siehe Unterabschnitt 2.2.2) ist eine analytische Lösung von Gleichung (2.2) in den meisten Fällen nicht möglich. Folglich müssen zur Bestimmung möglicher Lösungen numerische Lösungsverfahren oder entsprechende Näherungen herangezogen werden. Mit Hilfe numerischer Lösungen der Differentialgleichung wurden in den letzten Jahren große Erfolge bei der Erklärung experimentell beobachteter Phänomene erzielt. Was wiederum zu einem besseren Verständnis des Abbildungsprozesses beigetragen hat und zur Entwicklung neuer Betriebsmodi führte. Jedoch erlauben numerische Lösungen der Differentialgleichung kein intuitives Verständnis des Abbildungsprozesses und erschweren dadurch ein detailliertes Verständnis der Vorgänge in den dynamischen Modi.

### Gültigkeit des Punktmassenmodells

Die Formulierung von Gleichung (2.2) beruht auf der Annahme, dass die Bewegung des Cantilevers durch die Bewegung einer Punktmasse beschrieben werden kann. Dabei handelt es sich um eine Idealisierung, deren Gültigkeitsbereich es genauer zu betrachten gilt. Eine exaktere Beschreibung der Cantilever Bewegung erreicht man durch kontinuierliche Modelle [44]. Dabei wird der Cantilever als lineares und homogenes Kontinuum aufgefasst und durch die eindimensionale Euler–Bernoulli-

Gleichung beschrieben. Die Lösung für das kontinuierliche Modell ist allerdings sehr aufwendig und alles andere als trivial [44–46].

Ein Vergleich zwischen Punktmassenmodell und kontinuierlichem Modell wurde von RODRÍGUEZ und GARCÍA [47] vorgenommen. Sie folgerten aus ihren Ergebnissen, dass das Punktmassenmodell gültig ist, sofern der Cantilever eine relativ hohe Güte  $Q \gtrsim 100$  (siehe Unterabschnitt 2.2.4) besitzt. Dies entspricht gerade typischen Werten für AFM in Luft, weshalb hierfür das Punktmassenmodell ohne gravierende Einschränkungen angewendet werden kann. Vorsicht ist bei Messungen in Flüssigkeiten geboten, bei denen sich die Güte des Cantilevers durch die höhere Dämpfung mit dem umgebenden, fluiden Medium auf typische Werte von  $Q \lesssim 10$  verschlechtert.

### 2.2.2 Kraftmodell für die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe

Es gibt eine Vielzahl von Kräften, die zwischen Cantileverspitze und Probe wirken können. Diese unterscheiden sich unter anderem in ihrer Reichweite. Unter Vernachlässigung externer Felder sind die bestimmenden Kräfte langreichweitige Van-der-Waals Kräfte und die kurzreichweitige Pauli-Repulsion. Zusätzlich kommen noch Adhäsion und bei hydrophilen Proben Kapillarkräfte hinzu [5].

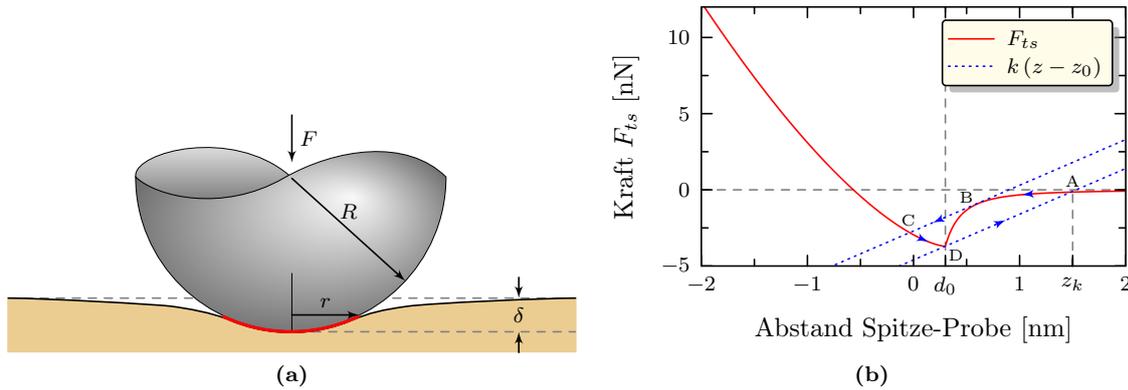
Ursache für die attraktiven Kapillarkräfte ist die Ausbildung eines Meniskus zwischen den auf einer hydrophilen Probe und der Cantileverspitze vorhandenen Wasserfilmen, sobald sich diese annähern. Kapillarkräfte werden in dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt, da sie für die hier zu untersuchenden hydrophoben Proben nicht von Belang sind. Aber generell können Kapillarkräfte einen großen Beitrag zur Wechselwirkungskraft zwischen Probe und Spitze beisteuern.

#### Modell für Konservative Kräfte

Da die Cantileverspitze eine Größe von mehreren Nanometern aufweist, findet die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe über mehrere zehnte bis hundert Atome statt. Diese Tatsache erlaubt es, die repulsive Wechselwirkung zwischen Cantilever und Spitze mit Hilfe der Kontaktmechanik zu beschreiben.

Eines der ersten Modelle zur Kontaktmechanik stammt von Hertz [48]. Es beschreibt den Kontakt zwischen zwei isotropen, elastischen Kugeln unter Vernachlässigung von Adhäsion.

Das **Johnson-Kendall-Roberts-Modell** (JKR) [49] und das **Derjaguin-Muller-Topopov-Modell** (DMT) [50] stellen eine Erweiterung des Hertz-Modells dar. Sie berücksichtigen explizit die Adhäsion und haben sich zu den Standardmodellen für AFM-Untersuchungen entwickelt. Beide Modelle haben einen unterschiedlichen Gültigkeitsbereich. Während das JKR-Modell sich besser zur Beschreibung des Kontaktes zwischen weichen Materialien mit starker Adhäsion und großen Spitzenradien eignet, ist das DMT-Modell die erste Wahl für den Kontakt zwischen harten Materialien mit geringer Adhäsion und kleinen Spitzenradien [5, 12, 51, 52]. Eine umfas-



**Abbildung 2.3:** (a) Schematische Skizze zur Verdeutlichung der Größen beim Hertz-schen Kontakt. (b) Wechselwirkungskraft  $F_{ts}$  gemäß dem DMT-Modell mit  $E^* = 1,088$  GPa,  $R = 10$  nm,  $A_H = 0,2$  aJ und  $d_0 = 0,3$  nm.

sendere Theorie der Wechselwirkung zwischen Oberflächen wurde von Maugis [53] entwickelt.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird das DMT-Modell zur Anwendung kommen, weshalb an dieser Stelle etwas näher auf dieses Modell eingegangen werden soll. Zur Berechnung der Kräfte zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche modelliert man zunächst ganz allgemein die Spitze als eine Kugel vom Radius  $R$ , während man die Probe als eine ebene Fläche ansieht (Kugel mit Radius  $R_2 = \infty$ ).

Wenn die Spitze keinen mechanischen Kontakt mit der Probe hat, sollen nur attraktive Van-der-Waals Kräfte zwischen beiden wirken. Folglich erhält man für die attraktive Kraft in der angegebene Geometrie [5, 52]:

$$F_{at} = \frac{A_H R}{6z^2} \quad (2.4)$$

wobei  $A_H$  die Hamaker-Konstante und  $z$  der Abstand zwischen Cantileverspitze und Probe ist. Zur Vermeidung von Divergenz bei  $z = 0$  ist es zusätzlich notwendig einen atomaren Abstand  $d_0$  einzuführen. Dies ist auch aus physikalischer Sicht sinnvoll, da sich zwei Atome nicht gegenseitig durchdringen, sondern nur bis auf einen minimalen Abstand  $d_0$  annähern können.

Bei Kontakt zwischen Spitze und Probe sollen nur repulsive Kräfte entsprechend dem Hertz-Modell (siehe Abbildung 2.3a) und eine Adhäsionskraft auftreten. Die Adhäsionskraft ergibt sich nach der DMT Theorie aus der verbleibenden anziehenden Wechselwirkung zu [50]

$$F_{ad} = 4\pi R\gamma = \frac{A_H R}{6d_0^2} \quad (2.5)$$

hier ist  $\gamma$  die Oberflächenenergie. Schließlich kann die Kraft zwischen Spitze und

Probe entsprechend dem DMT-Modell geschrieben werden als:

$$F_{ts}(z) = \begin{cases} -\frac{A_H R}{6z^2} & \text{für } z \geq d_0 \\ \frac{4}{3}E^* \sqrt{R} (d_0 - z)^{3/2} - \frac{A_H R}{6d_0^2} & \text{für } z < d_0, \end{cases} \quad (2.6)$$

wobei  $E^*$  der effektive Elastizitätsmodul ist, welcher sich aus den Poisson-Zahlen  $\lambda$  und den Moduln  $E$  von Spitze (Index  $t$ ) und Probe (Index  $s$ ) ergibt

$$E^* = \left( \frac{1 - \lambda_t^2}{E_t} + \frac{1 - \lambda_s^2}{E_s} \right)^{-1}. \quad (2.7)$$

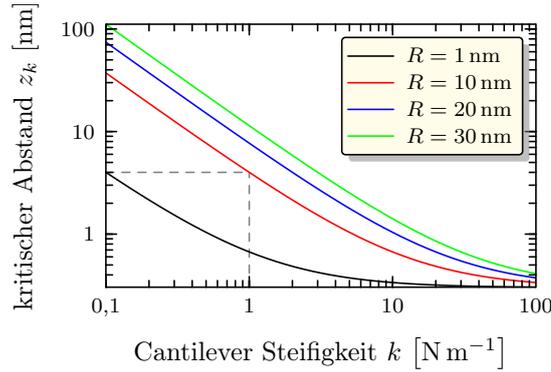
In Abbildung 2.3b ist der Verlauf für die Kraft  $F_{ts}$  zwischen Spitze und Probe entsprechend dem DMT-Modell in Abhängigkeit vom Abstand  $z$  gezeigt. Der Verlauf weist ein Minimum bei  $d_0$  auf, da ab hier für kleiner werdenden Abstand  $z$  der repulsive Beitrag immer größer wird, während der attraktive Beitrag konstant bleibt. Folglich entspricht  $d_0$  der Grenze zwischen Probenoberfläche und dem umgebenden Medium.

Gleichung (2.6) berücksichtigt keine Adhäsionshysterese [54]. Diese beschreibt unterschiedliche Wechselwirkungen beim Annähern und Zurückziehen des Cantilevers relativ zur Probe, was mit einer zusätzlichen Energiedissipation verbunden ist. Unter bestimmten Voraussetzungen ist es aber gerechtfertigt die Adhäsionshysterese zu vernachlässigen, da sie beim AFM zumeist einen mechanischen Ursprung hat [54, 55], der als jump-to-contact [3] bezeichnet wird.

Unter dem Begriff jump-to-contact versteht man ein Phänomen bei dem die Cantileverspitze beim Unterschreiten eines gewissen Ruheabstandes  $z_0$  plötzlich in den direkten Kontakt zur Probe springen kann. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.3b verdeutlicht. Dort ist neben der Kraftkurve, gemäß der DMT-Theorie (rot), auch die für die Auslenkung des Cantilevers erforderliche Kraft bei festem  $z_0$  gemäß dem Hookschen Gesetz dargestellt (blau). Auf Grund der Linearität des Hookschen-Gesetzes handelt es sich hierbei um eine Gerade. Eine Veränderung von  $z_0$  führt zu einer entsprechenden Parallelverschiebung dieser Geraden.

Startet man zunächst bei einem sehr großen Ruheabstand  $z_0$ , so erfährt der Cantilever durch die zwischen Probe und Spitze wirkende Kraft eine kleine Auslenkung  $(z - z_0)$ , welche sich aus dem Kräftegleichgewicht  $F_{at} = k(z - z_0)$  bestimmen lässt. Bei kleiner werdendem  $z_0$ , folgt die wirkende Kraft dem Kraftverlauf (rot) der DMT-Theorie, überquert dabei den Punkt A und erreicht schließlich den Punkt B. Am Punkt B erreicht der Gradient der attraktiven Kräfte zwischen Probe und Spitze gerade die Größe der Federkonstante des Cantilevers, weshalb dieser bei weiterer Reduzierung von  $z_0$  von B zu C springen muss. Wird der Cantilever nun von der Probe entfernt, so folgt dieser der Kraftkurve vom Punkt C zum Punkt D. Bei Erreichen des Punktes D springt er dann wiederum zum Punkt A.

Nun gibt es zwei Möglichkeiten um den jump-to-contact und damit die Adhäsionshysterese zu vermeiden. Auf der einen Seite kann die Steifigkeit  $k$  des Cantilevers



(a)

**Abbildung 2.4:** Abschätzung für den kritischen Abstand  $z_k$  oberhalb dessen kein jump-to-contact des Cantilevers möglich ist. Die Darstellung zeigt  $z_k$  in Abhängigkeit von der Cantilever-Steifigkeit  $k$  für unterschiedliche Spitzenradien  $R$  gemäß Gleichung (2.9). Für die Hamaker-Konstante und den atomaren Abstand wurden folgende typische Werte zugrunde gelegt:  $A_H = 0,2$  aJ und  $d_0 = 0,3$  nm.

erhöht werden, so dass für alle  $z$  gilt  $dF_{ts}/dz < k$  [3]. In der Praxis ist eine Erhöhung der Steifigkeit aber nicht immer leicht umzusetzen, denn mit der Erhöhung der Steifigkeit verringert sich die Kraftsensitivität. Die andere Möglichkeit ist, von vornherein nur solche Fälle zu betrachten, in denen  $z_0$  größer als ein gewisser kritischer Wert  $z_k$  ist. Es stellt sich die Frage, ob dies eine große Einschränkung darstellt. Zur Klärung dieser Frage muss zunächst der Wert für  $z_k$  abgeschätzt werden.

Eine relativ einfache Abschätzung für den kritischen Wert  $z_k$ , die zudem auch noch eine Abschätzung zu größeren Werten darstellt, erhält man durch Gleichsetzen des Minimums der Wechselwirkungskraft  $F_{ts}$  mit der für die Auslenkung des Cantilevers nötigen Kraft im Minimum (Minimum bei  $z = d_0$ ; vergleiche Abbildung 2.3b):

$$F_{ts,min} = -\frac{A_H R}{6d_0^2} = k(d_0 - z_k) \quad (2.8)$$

hieraus folgt

$$z_k = d_0 + \frac{|F_{ts,min}|}{k} = d_0 + \frac{A_H R}{6d_0^2 k} \quad (2.9)$$

In Abbildung 2.4 ist der kritische Abstand  $z_k$  in Abhängigkeit von der Steifigkeit  $k$  des Cantilevers dargestellt. Außerdem ist noch der Einfluss von unterschiedlichen Spitzenradien gezeigt. Für die Berechnung von  $z_k$  nach Gleichung (2.9) wurden typische Werte für die Hamaker-Konstante  $A_H = 0,2$  aJ und den atomaren Abstand  $d_0 = 0,3$  nm zugrunde gelegt.

Aus Abbildung 2.4 ergibt sich für einen typischen Cantilever mit  $k \simeq 42$  N m<sup>-1</sup> und  $R \simeq 10$  nm ein kritischer Abstand  $z_k$  von etwa 0,39 nm. Im Vergleich zu den in den meisten Experimenten verwendeten Amplituden von weit über 10 nm ist es also zulässig den Bereich von  $z < z_k$  nicht zu betrachten und damit die Adhäsions-hysterese zu vernachlässigen.

### Modell für dissipative Kräfte

Die bisher betrachteten Kräfte weisen nur konservative Eigenschaften auf, das heißt in der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe würde keine Energie dissipiert werden. Um ein möglichst reales Modell für die Wechselwirkung zu verwenden, ist es deshalb notwendig, einen weiteren Term für die Kraft zwischen Probe und Spitze einzuführen, welcher Dissipation berücksichtigt. Wegen des starken Bezugs zu Polymeren in dieser Arbeit sollte dieser dissipative Term auch deren Eigenschaften wiedergeben.

Eine besondere Eigenschaft von Polymeren ist deren viskoelastisches Verhalten, das heißt abhängig von der Zeitskala zeigen Polymere sowohl elastische wie auch viskose Eigenschaften. Für eine mathematische Beschreibung dieser Viskoelastizität wird häufig das Voigt-Modell verwendet [56]:

$$\sigma = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.10)$$

hierbei ist  $\sigma = F/A$  die Spannung,  $\eta$  die Viskosität und  $\epsilon = \Delta l/l_0$  die Dehnung. Im Rahmen des Voigt-Modells werden elastische und dissipative Beiträge der Spannung additiv berücksichtigt. Darum können auch die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte als additiv betrachtet werden. Die Aufgabe besteht nun darin, ein sinnvolles Modell für die dissipative Kraft zu entwickeln.

GOODIER [57] hat gezeigt, dass für hochviskose Medien wie zum Beispiel Polymere die Geschwindigkeit des viskosen Fließens durch die Beziehungen der elastischen Wechselwirkung ausgedrückt werden können. Dazu wird die Deformation  $\delta$  durch die Geschwindigkeit  $d\delta/dt$  und der Schermodul  $G$  durch die Viskosität  $\eta$  ersetzt. Diese Ersetzung behält solange ihre Gültigkeit, wie die Deformation nicht zu einer Änderung der Kontaktfläche führt. Im Rahmen des Hertz Modells ist die elastische Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Deformation  $\delta$  gegeben durch

$$F_{el} = \frac{4}{3} E^* r_\delta \delta \quad (2.11)$$

wobei  $r_\delta = \sqrt{R\delta}$  der Radius der Kontaktfläche ist. Wird die Spitze als unendlich steif und die Probe als inkompressibel ( $\lambda_s = 0,5$ ) angenommen, dann gilt  $E^* = 4/3 E_s = 4G_s$ , wobei die Beziehung  $E = 2G(1 + \lambda)$  verwendet wurde. Hier ist  $G_s$  der Schermodul der Probe. Mit der Ersetzung nach GOODIER ergibt sich schließlich aus der elastischen Wechselwirkung für die dissipative Kraft [58]

$$F_{el} = \frac{4}{3} 4G_s r_\delta \delta \longrightarrow F_{dis} = \frac{16}{3} \eta r_\delta \frac{d\delta}{dt} = \frac{16}{3} \eta \sqrt{R\delta} \frac{d\delta}{dt} \quad (2.12)$$

Bis auf den Vorfaktor  $16/3$  wurde der gleiche Zusammenhang bereits von GARCÍA *et al.* [11, 13, 59] verwendet. Diese Form der dissipativen Kraft ist aus physikalischer Sicht sehr einleuchtend, da sie bis auf einen Vorfaktor der Stokeschen Reibung ( $F_R = 6\pi\eta R\dot{z}$ ) [60] äquivalent ist. Der Vorfaktor muss sich aber auch unterscheiden, da nicht die gesamte Kugel, wie bei Stokes vorausgesetzt, sondern nur ein kleiner Teil

dieser in Kontakt mit der Probe ist. Schließlich kann für die dissipative Kraft ohne den Vorfaktor ganz allgemein geschrieben werden:

$$F_{dis}(z) = \begin{cases} 0 & \text{für } z \geq d_0 \\ -\eta\sqrt{R(d_0 - z)} \frac{dz}{dt} & \text{für } z < d_0 \end{cases} \quad (2.13)$$

### 2.2.3 Numerische Lösung der Bewegungsgleichung

Wie im vorherigen Abschnitt zu sehen war, zeigt die Kraft  $F_{ts}$  zwischen Spitze und Probe ein stark nichtlineares Verhalten. Dadurch ist es unmöglich eine analytische Lösung für die Differentialgleichung (2.2) zu finden. Um trotzdem eine Lösung für die Bewegungsgleichung zu erhalten, müssen numerische Lösungsverfahren benutzt werden. Ein solches Verfahren ist das Runge-Kutta-Verfahren, welches im Folgenden kurz vorgestellt werden soll. Anhand einer beispielhaften Lösung soll außerdem das allgemeine Verhalten des Cantilevers diskutiert werden.

#### Das Runge-Kutta-Verfahren

Wie schon zuvor erwähnt ist das Runge-Kutta-Verfahren ein numerisches Verfahren zur Lösung von Differentialgleichungssystemen erster Ordnung [61–63]:

$$\frac{dy_i(t)}{dt} = f_i(t, y_1(t), \dots, y_n(t)) \quad (2.14)$$

mit  $i = 1, \dots, n$  und  $i \in \mathbb{N}$ . Da sich viele Differentialgleichungen höherer Ordnung in ein Differentialgleichungssystem erster Ordnung überführen lassen, eignet sich das Runge-Kutta-Verfahren auch zur Lösung von Differentialgleichungen höherer Ordnung. Im Falle der Differentialgleichung (2.2) des getriebenen, harmonischen Oszillator ergibt sich folgendes Differentialgleichungssystem erster Ordnung:

$$\dot{z} = y \quad (2.15a)$$

$$\dot{y} = m^{-1} [-\alpha y - k(z - z_0) + F_0 \cos \nu t + F_{ts}(z, y)] \quad (2.15b)$$

Der Grundgedanke bei der numerischen Lösung nach dem Runge-Kutta-Verfahren ist, ausgehend von einer gegebenen Anfangsbedingung, wie zum Beispiel  $z(t_0 = 0) = 1$ , den nächsten Wert von  $z$  an der Stellen  $t_0 + \Delta t$  mit dem aus der Differentialgleichung bekannten Anstieg abzuschätzen. Das genaue Vorgehen bei dieser Abschätzung liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit und kann in entsprechender Literatur nachgeschlagen werden [61–63]. Für die Genauigkeit der erhaltenen Lösung ist die Größe des Schrittes  $\Delta t$  nicht unerheblich. Generell gilt je kleiner  $\Delta t$ , desto genauer ist die Lösung. Intelligente Algorithmen verwenden deshalb eine adaptive Schrittweite  $\Delta t$ , die je nach Verhalten der Ableitung entsprechend angepasst wird.

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems Gleichung (2.15) wurde ein C++ Programm unter Verwendung der 'GNU Scientific Library' (kurz: GSL) [64] geschrieben. Der zur Lösung verwendete Algorithmus war ein Runge-Kutta-Algorithmus vierter Ordnung mit adaptiver Schrittweitenanpassung. Als Ergebnis erhält man schließlich diskrete Werte für  $z_j(t_j)$  und  $y_j(t_j) = \dot{z}_j(t_j)$  mit  $j = 1, \dots, m$ .

### Bestimmung von Amplitude und Phase

Die numerische Lösung des Differentialgleichungssystems (2.15) liefert eine sinusförmige Lösung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und zum besseren Verständnis wäre es sinnvoll entsprechende Parameter wie Amplitude und Phase dieser Lösung bestimmen zu können. Dies ist tatsächlich mit Hilfe der Wronski-Determinante möglich. Hierfür nehmen wir zunächst an, dass gilt

$$z(t) = a \cos(\nu t + \varphi), \quad (2.16)$$

wobei  $a$  und  $\varphi$  entsprechend die Amplitude und Phase sind. Mit Hilfe der Definition der Wronski-Determinante

$$W(x(t), y(t)) := x(t)\dot{y}(t) - \dot{x}(t)y(t) \quad (2.17)$$

lässt sich außerdem die Gültigkeit der Beziehungen

$$W(z(t), \cos \nu t) = a\nu \sin \varphi \quad \text{und} \quad W(z(t), \sin \nu t) = a\nu \cos \varphi \quad (2.18)$$

durch Einsetzen und Ausrechnen leicht zeigen. Die Beziehungen (2.18) implizieren eine einfache Bestimmung von Amplitude und Phase über:

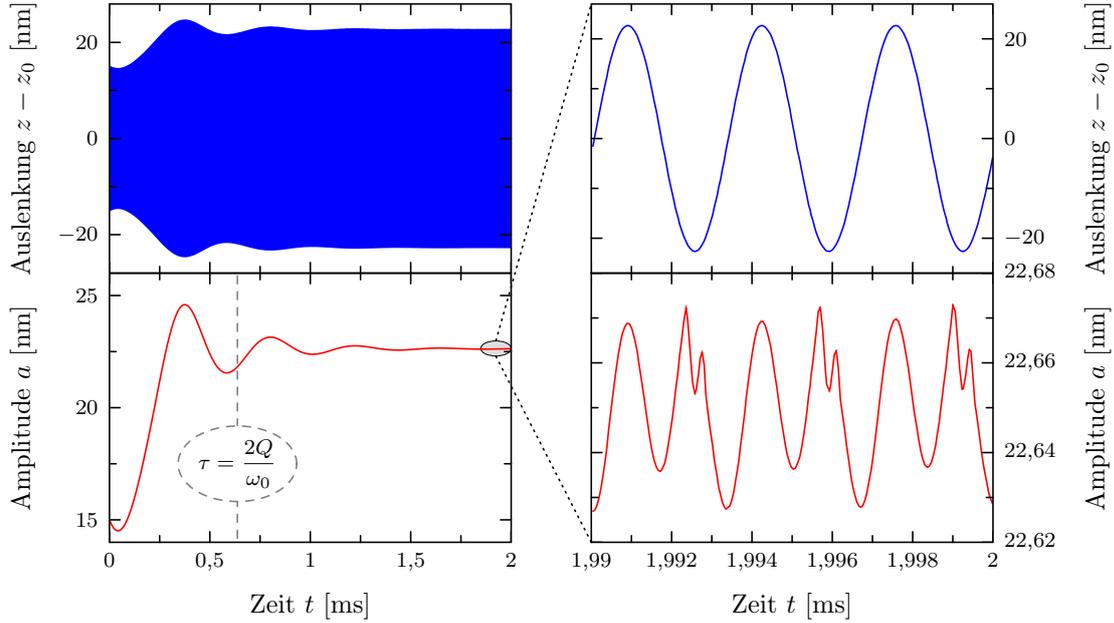
$$\varphi = \arctan [W(z(t), \cos \nu t) / W(z(t), \sin \nu t)] \quad (2.19)$$

$$a = \nu^{-1} \sqrt{W(z(t), \cos \nu t)^2 + W(z(t), \sin \nu t)^2} \quad (2.20)$$

Da aus der numerischen Lösung des Systems (2.15) sowohl  $z(t_j)$  als auch  $\dot{z}(t_j)$  an den Stellen  $t_j$  bekannt sind, lassen sich Amplitude und Phase zu den Zeitpunkten  $t_j$  mit Hilfe von Gleichung (2.19) und Gleichung (2.20) berechnen.

In Abbildung 2.5 ist die numerische Lösung von Gleichung (2.2) nach dem Runge-Kutta-Verfahren an einem Beispiel gezeigt. Die für die Simulation verwendeten Parameter ergeben für den frei schwingenden Cantilever, das heißt  $F_{ts} = 0$ , einen harmonischen Oszillator mit einer Resonanzfrequenz von  $\omega_0 = \sqrt{k/m} = 2\pi \cdot 300\,000 \text{ rad s}^{-1}$ , einer Güte von  $Q = 600$  und einer Resonanzamplitude von  $a_R = 60 \text{ nm}$ . Für den Ruheabstand wurde  $z_0 = 20 \text{ nm}$  angenommen. Unter diesen Bedingungen ( $z_0 \ll a_r$ , entspricht kleinem Setpoint) ist eine entsprechend starke Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe zu erwarten. Alle anderen Parameter sind in der Bildunterschrift angegeben und entsprechen typischen Werten für Messungen an Polymere. In den beiden Graphen auf der linken Seite von Abbildung 2.5 sind die Auslenkung  $z - z_0$  und die nach Gleichung (2.20) bestimmte Amplitude  $a$  über einen großen Zeitbereich dargestellt. Wegen der hohen Anregungsfrequenz des Systems sind aus der Darstellung der Auslenkung nur die Auslenkungsextrema erkennbar. Das hier beobachtete Verhalten wird auch von der rechnerisch ermittelten Amplitude quantitativ wiedergegeben.

Betrachtet man nun die Amplitude genauer, so fällt auf dass diese zunächst bei einem Wert entsprechend der Anfangsbedingung  $z(0) = 15 \text{ nm}$  startet und sich dann



**Abbildung 2.5:** Numerische Lösung der Differentialgleichung (2.2) und die daraus bestimmte Abhängigkeit der Amplitude von der Zeit. Auf einer großen Skala ist die Amplitude nach einem Einschwingvorgang konstant (links). Der Ausschnitt rechts zeigt eine kleinere Skala. Dort sind noch kleinere Variationen der Amplitude zu erkennen. (Parameter:  $z_0 = 20 \text{ nm}$ ,  $k = 42 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\nu = 2\pi \cdot 299\,898 \text{ rad s}^{-1}$ ,  $A_H = 0,2 \text{ aJ}$ ,  $R = 10 \text{ nm}$ ,  $\eta = 60 \text{ Pa s}$ ,  $E^* = 1,088 \text{ GPa}$ ,  $d_0 = 0,3 \text{ nm}$ ,  $m = 1,182\,08 \cdot 10^{-11} \text{ kg}$ ,  $F_0 = 4,2 \text{ nN}$ , Anfangsbedingungen:  $z(0) = 15 \text{ nm}$ ,  $\dot{z}(0) = 0 \text{ nm s}^{-1}$ )

auf einen festen Wert von etwa  $22,65 \text{ nm}$  einpendelt. Dieser Einschwingvorgang kann mit Hilfe der Lösung des frei schwingenden harmonischen Oszillators ( $F_{ts} = 0$ ) erklärt werden. Für diesen Fall lässt sich die Lösung analytisch angeben [3, 65]

$$z(t) = a_t e^{-\frac{\omega_0 t}{2Q}} \cos(\omega_0 t + \varphi_t) + a \cos(\nu t + \varphi), \quad (2.21)$$

wobei  $a$  und  $\varphi$  jeweils die Amplitude und Phase sind. Wie man sieht, besteht die vollständige Lösung für den freien Cantilever aus einem transienten Term, dessen Amplitude  $a_t$  exponentiell mit der Zeit  $t$  abfällt, und einem stationären Term mit konstanter Amplitude  $a$ . Unter der Annahme, dass die Amplitude des transienten Terms auf  $1/e$  abgefallen sein soll, lässt sich eine charakteristische Zeitkonstante [3]

$$\tau = \frac{2Q}{\omega_0} = 2 \frac{m}{\alpha} \quad (2.22)$$

definieren. Sie gibt die Zeit an, welche erforderlich ist, damit das System nach einer kleinen Störung wieder einen näherungsweise stationären Zustand der Schwingung erreicht. Die Zeitkonstante  $\tau$  hat einen wichtigen Einfluss auf Messungen mit dem AFM im Intermittierenden Modus. Sie beschränkt nämlich die mögliche Messgeschwindigkeit [3].

Die Frequenz des beobachteten Einschwingvorgangs für die Amplitude in Abbildung 2.5 ergibt sich durch die Überlagerung der beiden Schwingungen mit unterschiedlicher Frequenz in Gleichung (2.21) zu  $|\nu - \omega_0|/2$  [65]. Allerdings ist der wahre Wert für die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  nicht genau bekannt, weil es durch die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu einer kleinen Verschiebung der Resonanzfrequenz kommt (siehe hierzu auch Unterabschnitt 2.2.5).

In den Graphen auf der rechten Seite von Abbildung 2.5 ist die Auslenkung  $z - z_0$  und die Amplitude  $a$  für einen kleineren Zeitbereich im stationären Fall wie angedeutet dargestellt. Die Auslenkung gibt die tatsächliche Bewegung des Cantilevers wieder und hat einen sinusförmigen Verlauf. Die Amplitude zeigt jedoch, dass es minimale Abweichungen von diesem sinusförmigen Verlauf gibt. Ursache für diese Abweichung ist die Anregung höherer Harmonischer der Schwingung durch die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft. Trotz dieser Abweichungen vom idealen sinusförmigen Verlauf ist die Bewegung des Cantilevers in erster Näherung harmonisch. Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch experimentelle Untersuchungen von CLEVELAND *et al.* [66] und RODRIGUEZ *et al.* [47].

### 2.2.4 Harmonische Näherung für die Bewegungsgleichung

Wie wir im vorhergehenden Abschnitt gesehen haben, bleibt die Bewegung des Cantilevers trotz Kontakt mit der Probe weitestgehend harmonisch (sinusförmig). Es liegt deshalb nahe eine Näherung basierend auf einem harmonischen Ansatz zur Vereinfachung der Differentialgleichung (2.2) einzuführen. Die Herleitung dieser harmonischen Näherung und die sich daraus ergebende Lösung sind Gegenstand dieses Abschnittes.

Zunächst machen wir einen harmonischen Ansatz für die Bewegung des Cantilevers:

$$z(t) = z_e(a) + a \cos \psi \quad (2.23)$$

Hier ist  $z_e$  der Schwerpunkt der Schwingung und  $\psi = \nu t + \varphi$  der Phasenwinkel mit der Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen Anregung und Schwingung des Cantilevers. Weiterhin entwickeln wir noch die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft in eine Fourierreihe

$$F_{ts}(z, \dot{z}) \simeq \frac{a_0}{2} + a_1 \cos \psi + b_1 \sin \psi + \dots \quad (2.24)$$

mit den Fourierkoeffizienten

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} F_{ts}(a, \psi) \cos n\psi \, d\psi \quad (2.25a)$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} F_{ts}(a, \psi) \sin n\psi \, d\psi. \quad (2.25b)$$

wobei  $F_{ts}(a, \psi)$  gegeben ist durch:

$$F_{ts}(a, \psi) = F_{ts}(z_e(a) + a \cos \psi, -a\nu \sin \psi) \quad (2.25c)$$

Unter den getroffenen Annahmen brauchen für die Fourierentwicklung von  $F_{ts}$  nur Terme bis zur ersten Ordnung (also  $n = 0, 1$ ) berücksichtigt zu werden. Dies entspricht einer harmonischen Näherung für die Wechselwirkungskraft. Die Vernachlässigung höherer Terme ist hier wegen der Linearität der Differentialgleichung möglich. Denn Terme höherer Ordnung  $n$  in der Kraft würden demnach auch nur zu Termen höherer Ordnung in der Bewegung beitragen. Diese sind aber entsprechend dem vorhergehenden Abschnitt vernachlässigbar.

Unter Verwendung der Ableitungen von Gleichung (2.23)

$$\frac{dz}{dt} = -a\nu \sin \psi \quad \text{und} \quad \frac{d^2z}{dt^2} = -a\nu^2 \cos \psi \quad (2.26)$$

sowie Gleichung (2.24) und Gleichung (2.3) erhalten wir anstelle von (2.2)

$$\begin{aligned} -mav^2 \cos \psi - \left( \alpha + \frac{b_1}{a\nu} \right) a\nu \sin \psi + \left( k - \frac{a_1}{a} \right) a \cos \psi + \\ k \left( z_e - z_0 - \frac{a_0}{2k} \right) = F_0 \cos \nu t \end{aligned} \quad (2.27)$$

Führen wir nun effektive Größen  $k_e(a)$  und  $\alpha_e(a)$  der Art

$$\alpha_e(a) = \alpha + \frac{b_1}{a\nu} = \alpha + \alpha_{ts} \quad \text{mit} \quad \alpha_{ts}(a) = \frac{1}{a\nu\pi} \int_0^{2\pi} F_{ts}(a, \psi) \sin \psi \, d\psi \quad (2.28)$$

$$k_e(a) = k - \frac{a_1}{a} = k + k_{ts} \quad \text{mit} \quad k_{ts}(a) = -\frac{1}{a\pi} \int_0^{2\pi} F_{ts}(a, \psi) \cos \psi \, d\psi \quad (2.29)$$

ein und ersetzen noch  $\cos \nu t$  durch

$$\cos \nu t = \cos(\nu t + \varphi - \varphi) = \cos(\psi - \varphi) = \cos \psi \cos \varphi + \sin \psi \sin \varphi, \quad (2.30)$$

so erhalten wir für Gleichung (2.27)

$$\begin{aligned} -mav^2 \cos \psi - \alpha_e(a) a\nu \sin \psi + k_e(a) a \cos \psi + k \left( z_e - z_0 - \frac{a_0}{2k} \right) = \\ F_0 \cos \psi \cos \varphi + F_0 \sin \psi \sin \varphi \end{aligned} \quad (2.31)$$

Ein Gegenüberstellung gleicher Harmonischer bezüglich  $\psi$  liefert folgendes Gleichungssystem zur Bestimmung von  $a(\nu)$ ,  $\varphi(\nu)$  und  $z_e(a)$

$$z_e(a) - z_0 - \frac{a_0}{2k} = 0 \quad (2.32a)$$

$$-mav^2 + ak_e(a) = F_0 \cos \varphi \quad (2.32b)$$

$$-a\nu\alpha_e(a) = F_0 \sin \varphi \quad (2.32c)$$

Durch Lösen dieses Gleichungssystems erhalten wir schließlich eine genäherte, analytische Lösung für die Differentialgleichung (2.2):

$$z_e(a) = z_0 + \frac{a_0}{2k} = z_0 + \frac{1}{2\pi k} \int_0^{2\pi} F_{ts}(a, \psi) \, d\psi \quad (2.33a)$$

$$a(\nu) = \frac{F_0}{m\sqrt{(\nu^2 - \omega_e^2(a))^2 + \nu^2\omega_e^2(a)Q_e^{-2}(a)}} \quad (2.33b)$$

$$\varphi(\nu) = \arctan\left(\frac{\nu\omega_e(a)Q_e^{-1}(a)}{\nu^2 - \omega_e^2(a)}\right) \quad (2.33c)$$

mit

$$\omega_e^2(a) = \frac{k_e(a)}{m} = \omega_0^2 + \frac{k_{ts}(a)}{m} \quad \text{und} \quad Q_e(a) = \frac{\omega_e(a)m}{\alpha_e(a)} \quad (2.34)$$

Die Größen  $\omega_e$ ,  $Q_e$  und  $\alpha_e$  bezeichnen hier entsprechend die effektive Resonanzfrequenz, die effektive Güte und die effektive Dämpfung. Im Grenzfall keiner Wechselwirkung zwischen Cantileverspitze und Probe geht die Lösung (2.33) gerade in die Lösung des ungestörten, getriebenen harmonischen Oszillators über [3].

### Herleitung der harmonischen Näherung mittels asymptotischer Approximation

Die in Gleichung (2.33) abgeleiteten Zusammenhänge können auch mit Hilfe einer asymptotischen Approximation gewonnen werden. Diese Herleitung ist im Abschnitt A.1 dargestellt. Da diese Herleitung auch Ausdrücke für die Ableitungen der Amplitude und der Phase nach der Zeit liefert, ist sie von besonderer Bedeutung für die Behandlung von Stabilitätskriterien (siehe Unterabschnitt 2.4.1).

### 2.2.5 Diskussion der harmonischen Näherung und ihrer effektiven Größen

Der vorhergehende Abschnitt hat gezeigt, dass es möglich ist, den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe mit Hilfe der freien Lösung eines harmonischen Oszillators auszudrücken. Dafür ist es erforderlich, anstelle des Ruheabstandes  $z_0$ , der Federkonstante  $k$  und der Dämpfungskonstante  $\alpha$  effektive Größen  $z_e$ ,  $\omega_e$  und  $\alpha_e$  einzuführen. Der Wert dieser effektiven Größen hängt von der aktuell wirkenden Kraft zwischen Spitze und Probe gemittelt über eine Schwingung ab. Im Grenzfall einer verschwindenden Wechselwirkung gilt für die effektiven Größen

$$\lim_{F_{ts} \rightarrow 0} z_e = z_0 \quad \lim_{F_{ts} \rightarrow 0} k_e = k \quad \lim_{F_{ts} \rightarrow 0} \alpha_e = \alpha \quad (2.35)$$

und die entsprechende Lösung aus (2.33) geht über in die Lösung für den frei schwingenden Cantilever (Oszillator).

Die hier vorgestellte harmonische Näherung ist, zum Teil in leicht abgewandelter Form an wenigen Stellen in der Literatur zu finden [14–18, 25, 67, 68]. Aber in keiner

Veröffentlichung wird das vollständige Potential dieser Näherung ausgeschöpft. So wird häufig nur die effektive Steifigkeit  $k_e$  betrachtet, aber nie ausführlicher diskutiert. Eine Berücksichtigung der effektiven Dämpfung  $\alpha_e$  ist nur in den seltensten Fällen vorhanden [18, 67] und der effektive Ruheabstand  $z_e$  des Cantilevers findet in der Form gar keine Erwähnung in der Literatur.

Eine viel häufigere in der Literatur anzutreffende Näherung basiert auf einer Taylorentwicklung der Wechselwirkungskraft zwischen Cantilever und Probe. Daraus ergibt sich für die effektive Federkonstante [2, 3, 69, 70]

$$k_e = k + k_{ts} = k - \frac{\partial F_{ts}}{\partial z}, \quad (2.36)$$

während für die effektive Dämpfung  $\alpha_e = \alpha$  gilt. Das heißt Dämpfung zwischen Probe und Spitze wird gar nicht berücksichtigt. Neben der nicht berücksichtigten Dämpfung ist diese Näherung insofern als kritisch einzustufen, weil sie überhaupt nur für sehr kleine Amplituden von weit unter einem Nanometer physikalisch sinnvoll interpretierbar ist. Denn zur Bestimmung des wirkenden Kraftgradienten muss man einen quasi ruhenden Cantilever annehmen. Schwingt der Cantilever dagegen mit größerer Amplitude, so wird dieser während der Oszillation unterschiedlichen Kraftgradienten ausgesetzt sein, mit der Folge dass Gleichung (2.36) nicht mehr anwendbar ist [71].

Solche Probleme treten bei der hier vorgestellten harmonischen Näherung nicht auf. Allerdings ist auch diese nur unter bestimmten Bedingungen gültig. So sollte die Güte  $Q$  des oszillierenden Systems einen bestimmten kritischen Wert nicht unterschreiten und die Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe sollten nicht zu groß sein, denn in diesen Fällen kommt es zu einer deutlichen Anregung höherer Harmonischer [47, 66, 71, 72]. Für Werte  $Q > 100$  verhält sich das resonante System wie ein Filter, welcher die Anregung höherer Harmonischer unterdrückt (typischerweise unterhalb 1% der Amplitude). Auf der anderen Seite muss aber auch berücksichtigt werden, dass die von den meisten AFM-Geräten ausgegebene Amplitude wohl die Amplitude der ersten Harmonischen ist. Insofern ist es wiederum sinnvoll, eine harmonische Näherung für die Interpretation dieser Daten zu verwenden.

Es verbleibt die Frage nach den Vorteilen und dem Nutzen der harmonischen Näherung. Diese sind vielfältig: Zum einen erlaubt die harmonische Näherung ein detailliertes Verständnis für das Verhalten von Amplitude und Phase des Cantilevers beim Annähern bzw. Entfernen von der Probe (siehe Unterabschnitt 2.3.1). Auf der anderen Seite zeigt sich, dass es mit Hilfe der harmonischen Näherung möglich ist, konservative und dissipative Anteile der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe zu trennen (siehe Unterabschnitt 2.2.6), was lange als unmöglich galt für den Intermittierenden Modus. Zu guter Letzt ermöglicht die harmonische Näherung noch stark vereinfachte Simulationen für das Verhalten des Cantilevers bei Wechselwirkung mit der Probe (siehe Abschnitt 2.4).

### Diskussion der effektiven Größen

Für eine weitere Diskussion basierend auf der harmonischen Näherung ist es sinnvoll, zunächst auf den prinzipiellen Verlauf der effektiven Größen  $k_e$ ,  $\alpha_e$  und  $z_e$  genauer einzugehen. Insbesondere sei hier der effektive Ruheabstand  $z_e$  hervorgehoben, da dieser bisher in der Literatur nicht behandelt wird.

Die folgenden Werte wurden alle mit Hilfe selbstgeschriebener C++ Programme berechnet. Für eine effektive und fehlerfreie numerische Integration wurden die fertig implementierten Algorithmen der GSL-Bibliothek [64] verwendet. Die Integration erfolgte mit Hilfe der adaptiven Algorithmen QAG und QAWO, wobei der QAWO Algorithmus für einen Integranden mit oszillierendem Term bestimmt ist und dementsprechend für die Berechnung von  $k_e$  und  $\alpha_e$  verwendet wurde. Der QAG Algorithmus verwendet die Gauss-Kronrod Regeln zur Integration. Der QAWO Algorithmus beruht dagegen auf den Clanshaw-Curtis Regeln zur numerischen Integration.

Alle dargestellten Bereiche für die Amplitude  $a$  oder den Ruheabstand  $z_0$  wurden jeweils so gewählt, dass die entsprechenden Eigenschaften der darzustellenden Größen gut ersichtlich sind. Dementsprechend sind immer möglichst kleine Amplituden dargestellt. Nichtsdestotrotz sind die gezeigte Eigenschaften der effektiven Größen auf größere Amplituden übertragbar.

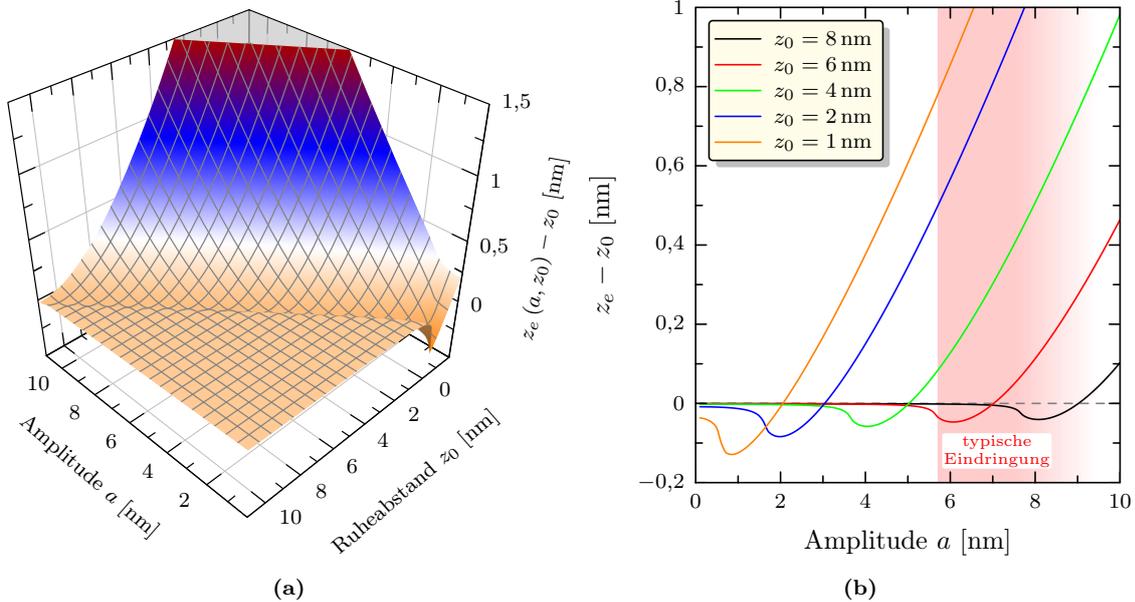
### Der effektive Ruheabstand $z_e(a)$

Der effektive Ruheabstand  $z_e(a)$  der Schwingung des Cantilevers beschreibt eine Verschiebung des Schwerpunktes der Schwingung von dem ursprünglichen Ruheabstand  $z_0$  um den Wert  $(z_e - z_0)$ . Diese Verschiebung wird durch die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte verursacht. In Abbildung 2.6a ist die effektive Verschiebung des Schwerpunktes  $(z_e - z_0)$  der Cantileverschwingung in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und dem ungestörten Ruheabstand  $z_0$  entsprechend Gleichung (2.33a) dargestellt. Da Gleichung (2.33a) nur eine implizit definierte Gleichung zur Berechnung von  $z_e$  darstellt, wurde dieses durch eine numerische Nullstellenbestimmung des folgenden von Gleichung (2.33a) abgeleiteten Ausdrucks

$$z_e - z_0 - \frac{1}{2\pi k} \int_0^{2\pi} F_{ts}(z_e + a \cos \psi, -a\nu \sin \psi) d\psi \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.37)$$

bestimmt. Die Amplitude  $a$  und der Ruheabstand  $z_0$  wurden dabei jeweils konstant gehalten.

Der Verlauf der Verschiebung in Abbildung 2.6a zeigt ein deutliches Tal für Werte um  $a \simeq z_0$ . Die Tiefe dieses Tales nimmt mit zunehmender Amplitude ab. Noch deutlicher wird dieses Verhalten aus den in Abbildung 2.6b gezeigten Profilen bei jeweils festem  $z_0$ . Ursache für die negative Verschiebung ist die Dominanz der attraktiven Kräfte während der Schwingung unter den gegebenen Bedingungen. Wegen der kurzen Reichweite der attraktiven Kräfte muss mit zunehmender Amplitude auch der Betrag der effektiven Verschiebung abnehmen (das Tal wird flacher), denn durch



**Abbildung 2.6:** (a) 3D-Darstellung der Verschiebung ( $z_e - z_0$ ) des Schwerpunktes der Cantileverschwingung in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und dem ungestörten Ruheabstand  $z_0$  gemäß dem DMT-Modell. (b) Ausgewählte Profile zu (a) bei festem  $z_0$ . Der rot hinterlegte Bereich entspricht dem Bereich der typischen Eindringung bei  $z_0 = 6$  nm (rote Kurve). (Parameter:  $E^* = 1,088$  GPa,  $k = 10$  N m $^{-1}$ ,  $R = 10$  nm,  $A_H = 0,2$  aJ,  $d_0 = 0,3$  nm,  $\eta = 0$  Pa s)

die größere Amplitude wird der mittlere Beitrag der attraktiven Kräfte während einer Schwingung immer kleiner.

Im Falle  $a \ll z_0$  ergibt sich eine relativ konstante Verschiebung von  $z_e - z_0 \lesssim 0$ , denn hier erfährt der Cantilever nur eine minimale Wechselwirkung mit der Probe. Ganz anders sieht dies aus für  $a \gg z_0$ . In diesem Bereich wächst die Verschiebung  $z_e - z_0$  mit zunehmender Amplitude deutlich an. Denn durch die wachsende Amplitude muss der Cantilever immer mehr in die Probe eindringen. Folglich steigt auch der Beitrag der repulsiven Kräfte pro Schwingung, wodurch sich wiederum die Verschiebung erhöht. Der beobachtete Anstieg hängt im Wesentlichen vom Modul der Probe und der Steifigkeit  $k$  des Cantilevers ab, denn es gilt  $z_e \sim k^{-1}$ . Vereinfacht gesagt: Der Betrag von  $|z_e - z_0|$  skaliert mit  $k^{-1}$ , das heißt auch das in Abbildung 2.6b beobachtete Minimum verschiebt sich zu kleineren Werten.

Entgegen der in Abbildung 2.6 gezeigten Grafik muss nicht immer nur genau eine Lösung für  $z_e$  existieren. Vor allem bei kleineren Steifigkeiten des Cantilevers von unter einem Newton pro Meter oder bei entsprechend größeren Kräften kann es vorkommen, dass maximal zwei Lösungen existieren. Dies deutet auf eine mögliche Aufspaltung in unterschiedliche Schwingungszustände hin.

Von besonderem Interesse ist nun eine Abschätzung der Verschiebung  $z_e - z_0$  unter realistischen Bedingungen. Da die Schwingungsamplitude des Cantilevers in den meisten Anwendungsfällen deutlich über 10 nm liegt, kann der Wert des Minimums

aus Abbildung 2.6b bei dieser Abschätzung vernachlässigt werden. Zumindest wenn die attraktiven Kräfte klein genug sind, wie es bei typischen Spitzenradien um die 10 nm der Fall ist. Unter diesen Bedingungen wird die Eindringung des Cantilevers in die Probe die maximale Verschiebung bestimmen. Typische Werte für die Eindringung des Cantilevers unter diesen Bedingungen liegen im Bereich von einigen Nanometern (diese Werte wurden durch Simulationen ermittelt). Genaue Werte sind hier unter anderem vom Modul der Probe, der Steifigkeit des Cantilevers sowie von dessen Güte und so weiter abhängig. In Abbildung 2.6b ist der Bereich der typischen Eindringung für die Kurve mit  $z_0 = 6$  nm (rote Kurve) rot hinterlegt. Dem entnimmt man eine maximale Verschiebung von etwa 0,2 nm. Analog ergeben sich für Cantilever mit einer Steifigkeit von  $40 \text{ N m}^{-1}$  und  $1 \text{ N m}^{-1}$  Werte für die Verschiebung um 0,05 nm und 1 nm. Mit größer werdender Schwingungsamplitude, wobei  $z_0 \simeq a$  gelten soll, verändern sich diese Werte nur geringfügig. Der Grund hierfür ist auf der einen Seite eine Zunahme der Eindringung durch ein verringerte Sensitivität (siehe spätere Diskussion) und auf der anderen Seite eine Reduzierung des Effektes auf die Verschiebung. Beide Effekte kompensieren sich teilweise gegenseitig.

Die hier abgeschätzten Werte für die Verschiebung liegen in einem Bereich um beziehungsweise weit unter einem Nanometer. In der Praxis wird es deshalb in vielen Fällen gerechtfertigt sein  $z_e \simeq z_0$  anzunehmen. Daraus ergibt sich folgende Vereinfachung für Gleichung (2.25c)

$$\begin{aligned} F_{ts}(a, \psi) &= F_{ts}(z_e(a) + a \cos \psi, -a\nu \sin \psi) \\ &\simeq F_{ts}(z_0 + a \cos \psi, -a\nu \sin \psi). \end{aligned} \quad (2.38)$$

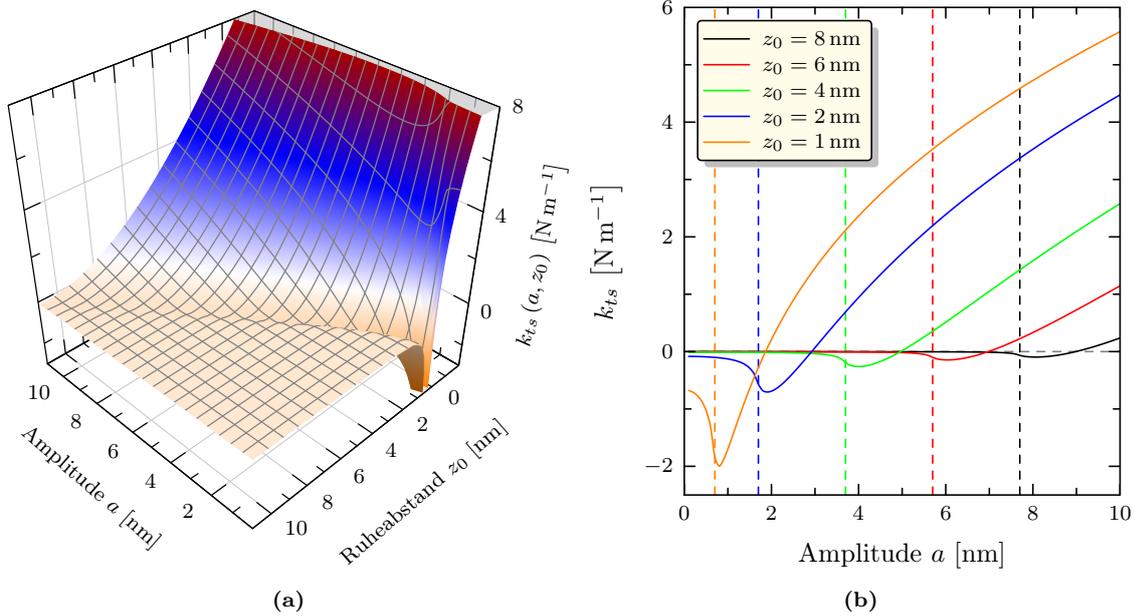
Diese Vereinfachung wird für alle folgenden Berechnungen in dieser Arbeit angenommen.

### Die effektive Federkonstante $k_e$

Die effektive Federkonstante  $k_e$  beschreibt eine Verschiebung der Federkonstante  $k$  des Cantilevers um den Wert  $k_{ts}$  unter der Wirkung einer Kraft zwischen Spitze und Probe. Da die Eigenfrequenz  $\omega_0$  des Cantilevers proportional zur Wurzel der Steifigkeit des Cantilevers ist, folgt aus der Verschiebung von  $k$  ebenfalls eine Verschiebung der Eigenfrequenz und damit auch der Resonanzfrequenz des Cantilevers.

In Abbildung 2.7a ist der prinzipielle Verlauf von  $k_{ts}$  in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und dem Ruheabstand  $z_0$  gezeigt. Die Berechnung von  $k_{ts}$  erfolgte nach Gleichung (2.29) unter Verwendung von Gleichung (2.38). Die für die Berechnung verwendeten Parameter entsprechen den Parametern aus Abbildung 2.6.

Bei näherer Betrachtung von Abbildung 2.7a zeichnet sich ein ähnlicher Verlauf wie schon zuvor für  $z_e$  beobachtet ab. Entlang der Werte  $a \simeq z_0$  bildet sich ein Tal, dessen Tiefe mit zunehmenden Werten für  $a$  und  $z_0$  abnimmt. Und auch für  $a \ll z_0$  verschwindet  $k_{ts}$ , während es für  $a \gg z_0$  stark ansteigt. Bei genauerer Betrachtung fällt aber auf, dass die Tiefe des Tales hier stärker abfällt als dies bei  $z_e$

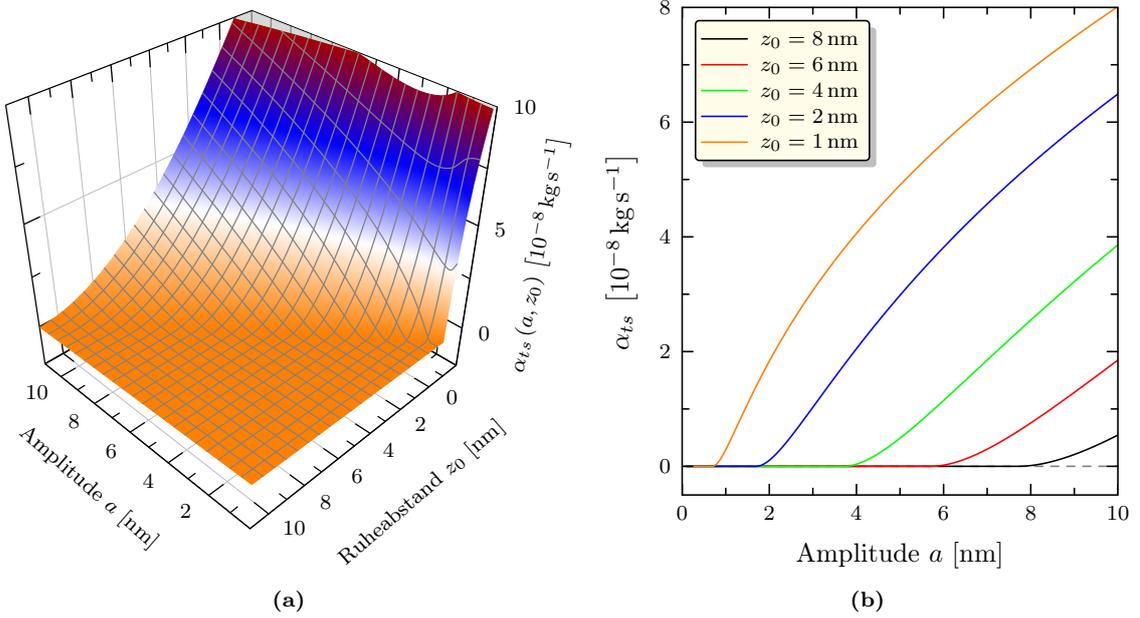


**Abbildung 2.7:** (a) 3D-Darstellung von  $k_{ts}$  in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und dem Ruheabstand  $z_0$ . (b) Entsprechende Profile zu (a) für jeweils ein festes  $z_0$ . Die gestrichelt eingezeichneten Linien trennen den Bereich reiner attraktiver Wechselwirkung (links) von dem Bereich mit repulsivem Beitrag (rechts). (Parameter: siehe Abbildung 2.6)

der Fall war. Der Grund dafür ist die direkte Proportionalität von  $k_{ts}$  zur inversen Amplitude (vergleiche Gleichung (2.29)), welche zusätzlich zu der im Integral versteckten Amplitudenabhängigkeit berücksichtigt werden muss. Für typischerweise verwendete Kraftgesetze kann die Abhängigkeit des Integrals von der Amplitude näherungsweise ausgedrückt werden durch  $a^{-|\beta|}$  mit einer beliebigen Zahl  $\beta$ . Folglich skalieren die Werte von  $k_{ts}$  in Abhängigkeit von der Amplitude näherungsweise mit  $a^{-1-|\beta|} = a^{-|\gamma|}$ , wobei  $\gamma$  eine reelle Zahl größer als eins ist. Der genaue Wert für  $\gamma$  hängt vom gewählten Kraftmodell ab.

Betrachtet man die in Abbildung 2.7b gezeigten Profile für jeweils ein festes  $z_0$ , so zeigt sich das in Abbildung 2.7a beobachtete Tal dort als ein Minimum. Die Position dieses Minimums liegt bei Werten  $a > z_0 - d_0$ . Zur Verdeutlichung sind die Werte  $a = z_0 - d_0$  gestrichelt mit der jeweiligen Farbe eingezeichnet. Für  $a < z_0 - d_0$  wirken nur attraktive Kräfte, während für  $a > z_0 - d_0$  auch eine repulsive Komponente dazu kommt. Das bedeutet, wenn die Kräfte während einer Schwingung überwiegend attraktiv sind, dann ist  $k_{ts}$  kleiner als Null. Dementsprechend ergeben sich bei einer Dominanz der repulsiven Kräfte Werte für  $k_{ts}$ , die größer als Null sind. Die Position des Minimums ist folglich gegeben durch ein Gleichgewicht zwischen attraktiven und repulsiven Kräften, welche wegen des kontinuierlichen Einsetzens der repulsiven Kräfte für  $a > z_0 - d_0$  zu entsprechend größeren Amplituden verschoben ist.

Noch ein Hinweis am Rande:  $k_{ts}$  hängt nur von der zwischen Probe und Cantilever wirkenden Kraft, der gegenwärtigen Amplitude und dem Ruheabstand  $z_0$



**Abbildung 2.8:** (a) 3D-Darstellung von  $\alpha_{ts}$  in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und dem Ruheabstand  $z_0$ . (b) Profile zu (a) für jeweils festes  $z_0$ . (Parameter: siehe Abbildung 2.6 mit  $\eta = 30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )

ab. Dementgegen ist  $k_{ts}$  nicht von der Güte und der Resonanzfrequenz der Schwingung abhängig. Außerdem gibt die Größe  $k_{ts}$  nur konservative Anteile der zwischen Cantileverspitze und Probe wirkenden Kraft wieder (siehe Gleichung (2.29)).

### Die effektive Dämpfung $\alpha_e$

Die effektive Dämpfung  $\alpha_e$  beschreibt die Veränderung der Dämpfung  $\alpha$  des Cantilevers um den Wert  $\alpha_{ts}$ . Die Größe  $\alpha_{ts}$  ergibt sich dabei durch die Mittelung über eine ganze Schwingungsperiode nach Gleichung (2.28). Durch die Wichtung mit dem Sinus bei der Integration über die wirkende Kraft repräsentiert  $\alpha_{ts}$  den dissipativen Anteil der Wechselwirkung.

In Abbildung 2.8a ist eine 3D-Darstellung für  $\alpha_{ts}$  in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und dem Ruheabstand  $z_0$  gegeben. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (2.28) unter Verwendung von Gleichung (2.38). In Abbildung 2.8b sind zusätzlich noch entsprechende Profile von Abbildung 2.8a bei unterschiedlichen  $z_0$  gezeigt. Entsprechend dem gewählten Kraftmodell ist  $\alpha_{ts}$  für  $a < z_0 - d_0$  gleich Null, also in dem Bereich in welchem kein direkter Kontakt zur Probe besteht. Erst für Amplituden  $a > z_0 - d_0$  ergeben sich für  $\alpha_{ts}$  Werte größer Null. Negative Werte treten nicht auf und können aus physikalischer Sicht auch nicht auftreten, da dann Energie im System entstehen würde. Demzufolge ist  $\alpha_{ts}$  bezüglich der Amplitude entweder konstant oder monoton wachsend, sofern ein gewöhnliches Reibungsgesetz angenommen wird.

## 2.2.6 Separation von konservativen und dissipativen Beiträgen

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die effektiven Größen für die Federkonstante und die Dämpfung näher diskutiert. Dabei ist aufgefallen, dass die Federkonstante  $k_{ts}$  nur konservative Anteile und die Dämpfung  $\alpha_{ts}$  nur dissipative Anteile der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe repräsentiert. Das heißt, wenn es gelingen sollte beide Anteile aus experimentellen Daten zu berechnen, können entsprechend die konservativen und dissipativen Anteile der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe getrennt werden. Unter Verwendung von Gleichung (2.32b) und Gleichung (2.32c) lässt sich leicht zeigen

$$\frac{k_e}{m} = \nu^2 + \frac{F_0}{m} \frac{1}{a} \cos \varphi \quad (2.39a)$$

$$\frac{\alpha_e}{m} = -\frac{F_0}{m} \frac{1}{\nu a} \sin \varphi \quad (2.39b)$$

Vorausgesetzt die Größe  $F_0/m$  ist bekannt, ist es mit Hilfe der im Experiment bestimmten Phase  $\varphi$  und Amplitude  $a$  möglich die effektive Federkonstante  $k_e$  und Dämpfung  $\alpha_e$  zu berechnen und somit konservative und dissipative Beiträge voneinander zu trennen. Dies wurde lange für unmöglich gehalten im Intermittierenden Modus.

Zur experimentellen Bestimmung der Größe  $F_0/m$  kann eine aufgenommene Resonanzkurve des frei schwingenden Cantilevers verwendet werden. Hierzu wird eine Kurvenanpassung nach Gleichung (2.33b) für die Resonanzkurve durchgeführt, wobei die Größe  $F_0/m$  als anzupassender Parameter gewählt wird.

Eine detaillierte Diskussion zu diesem Thema mit Beispielen wurde bereits veröffentlicht und kann in [72] nachgelesen werden. Zusätzlich wird dieser Ansatz noch in Unterabschnitt 2.4.6 mit Hilfe eines Vergleichs zwischen Simulationen und experimentell gemessenen Daten untermauert.

Der Ansatz aus Gleichung (2.39) wurde vor kurzem von KATAN *et al.* [73] verwendet, um aus experimentell gewonnenen Spektroskopiekurven die zwischen Spitze und Probe wirkende Wechselwirkungskraft direkt zu berechnen. Dafür verwendeten die Autoren schon bekannte Ansätze vom Frequenzmodulierten Modus. Bei diesem wird die Verschiebung der Resonanzfrequenz und die Dämpfung direkt gemessen. Da aber keine Informationen über die Geometrie der Spitze vorhanden sind, ist es schwer aus der so bestimmten Wechselwirkungskraft Materialparameter der Probe zu berechnen.

## 2.3 Wechselwirkungsmechanismen im Intermittierenden Modus

Die Absicht dieses Abschnittes ist es, dem Leser zu vermitteln, was passiert, wenn der oszillierende Cantilever an die Probe herangeführt wird. Genauer gesagt, wie

sich Amplitude und Phase der Schwingung dabei verhalten. Mit Hilfe der zuvor vorgestellten harmonischen Näherung soll zunächst beschrieben werden, wie sich eine zwischen Cantileverspitze und Probe wirkende Kraft auf das oszillierende System auswirkt. Im zweiten Schritt werden dann gezielt sogenannte Amplituden-Abstands-Kurven näher erläutert. Schließlich werden noch das Auflösungsvermögen und die Phasenkontrastabbildung erklärt.

### 2.3.1 Einfluss der Wechselwirkung auf die Schwingungsparameter

Mit Hilfe der in den vorhergehenden Abschnitten hergeleiteten harmonischen Näherung fällt es sehr leicht zu erklären, was passiert, wenn sich der oszillierende Cantilever der Probe nähert. Dazu erinnern wir uns zunächst an die harmonische Näherung. Sie erlaubt es, den Einfluss einer Wechselwirkung zwischen Cantilever und Spitze durch eine effektive Federkonstante  $k_e$  und eine effektive Dämpfung  $\alpha_e$  zu beschreiben. Wir betrachten zunächst den Einfluss beider Größen auf das oszillierende System getrennt voneinander.

Aus Gleichung (2.34) folgt

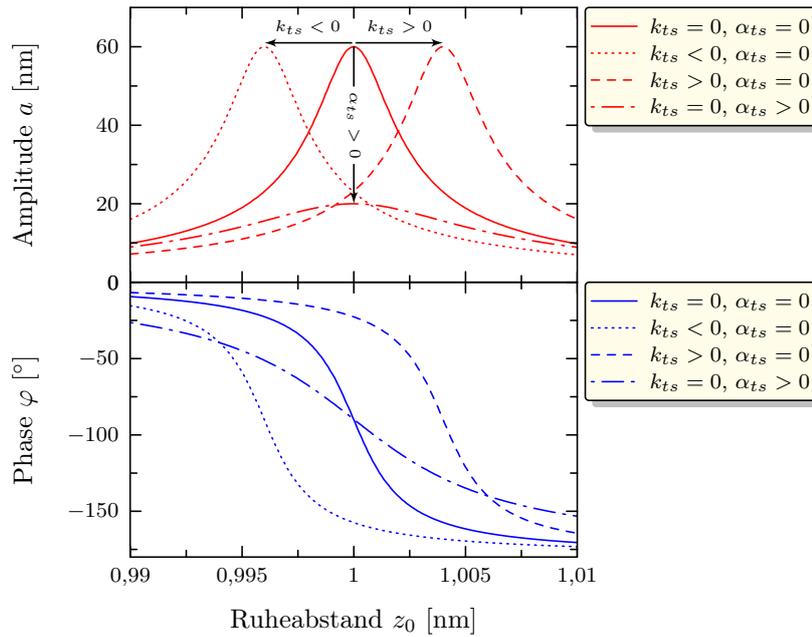
$$\omega_e \sim \sqrt{k_e}. \quad (2.40)$$

Demnach ist die effektive Eigenfrequenz  $\omega_e$  des Cantilevers proportional zur Wurzel der effektiven Federkonstante  $k_e$ . Für Systeme mit einer hohen Güte  $Q$  entspricht die Eigenfrequenz außerdem in etwa der Resonanzfrequenz [3, 65]. Die effektive Federkonstante  $k_e$  führt also zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.9 angedeutet. Dort ist eine theoretische Resonanzkurve mit Amplitude und Phase für den Cantilever abgebildet (durchgezogene Linie). Bei einer überwiegend attraktiven Wechselwirkung war in Unterabschnitt 2.2.5 zu sehen, dass die Änderung in der effektiven Federkonstante negativ ist. Damit verschiebt sich auch die Resonanzfrequenz des Systems zu kleineren Frequenzen (gepunktete Linie in Abbildung 2.9). Umgekehrt verhält es sich bei einer überwiegend repulsiven Wechselwirkungen, dann ist nämlich  $k_{ts} > 0$  und die Resonanzfrequenz verschiebt sich zu größeren Frequenzen (gestrichelte Linie in Abbildung 2.9). Je nachdem bei welcher Frequenz der Cantilever angeregt wird, ist für die Amplitude  $a$  sowohl eine Zunahme wie auch eine Abnahme zu erwarten.

Sind die Änderungen in der effektiven Federkonstante klein, dann kann unter Verwendung einer Taylorentwicklung folgende Näherung hergeleitet werden:

$$\frac{\omega_e}{\omega_0} = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{k + k_{ts}}{m}} \simeq 1 + \frac{k_{ts}}{2k} \quad \text{oder} \quad \Delta\omega = \omega_e - \omega_0 = \frac{k_{ts}}{2\sqrt{mk}} \quad (2.41)$$

Daraus folgt, dass die Größe der durch  $k_{ts}$  hervorgerufenen Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$  neben der Wechselwirkungskraft auch noch von der Steifigkeit des Cantilevers abhängt. Die Frequenzverschiebung ist demnach um so größer, je kleiner die Steifigkeit  $k$  ist. Somit hat die Steifigkeit  $k$  des Cantilevers auch einen Einfluss auf die



**Abbildung 2.9:** Theoretische Resonanzkurve des Cantilevers unter verschiedenen Einflussbedingungen.

Sensitivität einer AFM-Messung. Die Sensitivität beschreibt hierbei den Zusammenhang zwischen der Frequenzverschiebung und einer messbaren Änderung in der Amplitude. Weitere Größen, welche die Sensitivität beeinflussen, sind die Güte  $Q$  und die Amplitude  $a$ . Die Güte  $Q$  ist ein Maß für die Breite des Resonanzpeaks. Je größer  $Q$  ist, desto schmaler ist der Resonanzpeak. Es leuchtet ein, dass mit einer Erhöhung von  $Q$  eine Erhöhung der Sensitivität einhergeht. Der Grund dafür ist der größere Anstieg der Flanken der Resonanzkurve bei großem  $Q$ . Bei gleicher Frequenzverschiebung nimmt deshalb die Amplitude für ein größeres  $Q$  stärker ab als bei kleinerem  $Q$ . Der Einfluss der Amplitude auf die Sensitivität ergibt sich direkt aus der Abhängigkeit von  $k_{ts}$  bezüglich der Amplitude ( $k_{ts} \sim a^{-|\gamma|}$  mit  $\gamma > 1$ ; siehe Unterabschnitt 2.2.5). Das heißt, mit sinkender Amplitude wird  $k_{ts}$  bei vergleichbaren Wechselwirkungskräften größer und damit auch die Frequenzverschiebung.

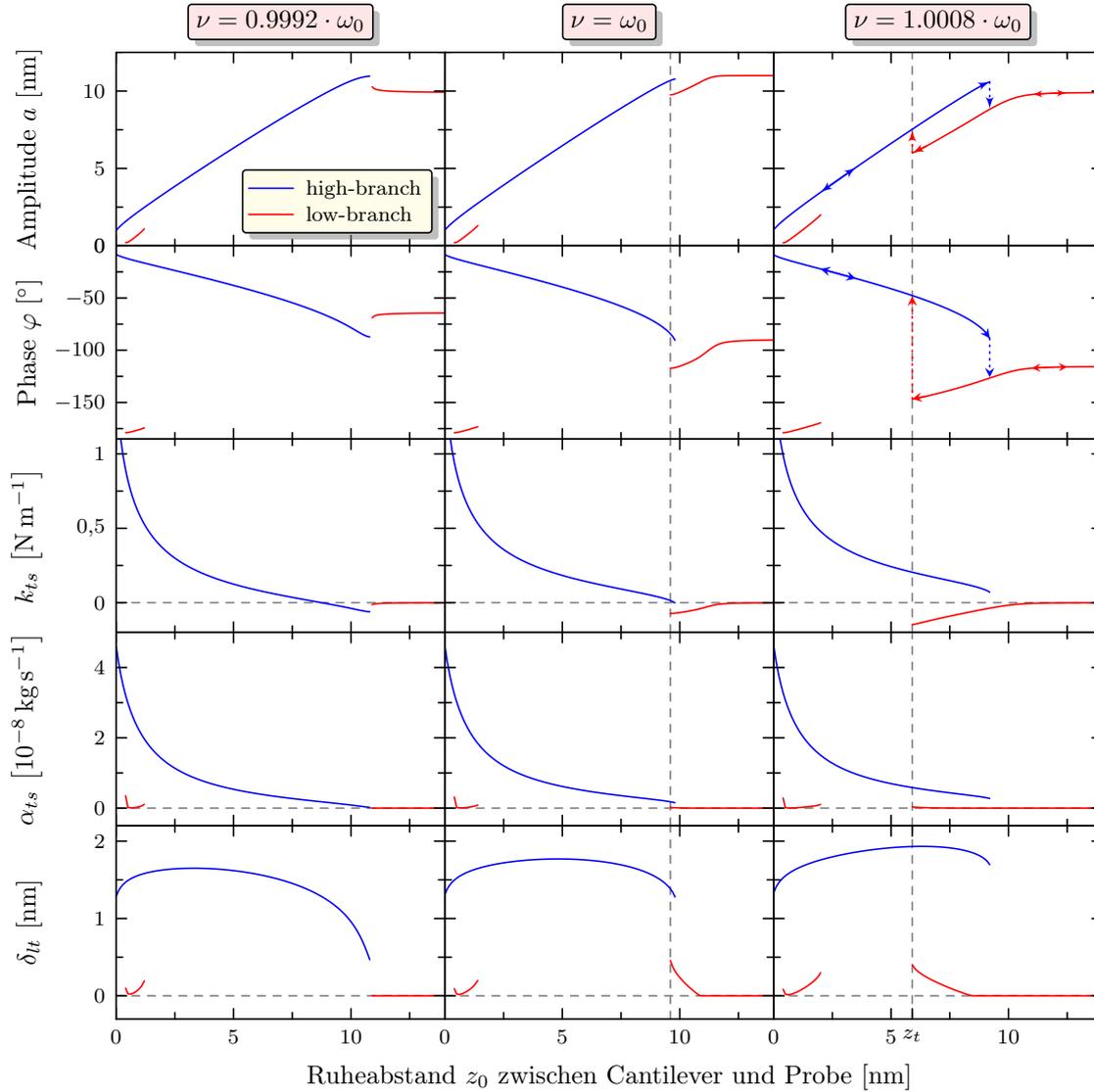
Als nächstes soll der Einfluss der effektiven Dämpfung  $\alpha_e$  betrachtet werden. Aus Gleichung (2.34) ist ersichtlich, dass die effektive Dämpfung einen Einfluss auf die effektive Güte  $Q_e$  des Cantilevers hat. Genauer gesagt, wird die effektive Güte  $Q_e$  des Cantilevers kleiner, wenn die Dämpfung ansteigt. Da die effektive Dämpfung  $\alpha_e$  nur größer sein kann als die Dämpfung  $\alpha$  des freien Cantilevers (siehe Unterabschnitt 2.2.5), muss demnach auch die effektive Güte  $Q_e$  kleiner oder gleich der Güte  $Q$  des frei schwingenden Systems sein. Die Verringerung der Güte resultiert wiederum in einer Abnahme der Resonanzamplitude. Dies wird aus Gleichung (2.33b) deutlich. Für die Phase ergibt sich außerdem ein flacherer Verlauf. In Abbildung 2.9 ist dies schematisch verdeutlicht. Folglich führt ein Anstieg der Dämpfung zu einer Reduzierung der Amplitude der Schwingung.

## Spektroskopiekurven

Wir wissen jetzt wie die Wechselwirkung zwischen Cantileverspitze und Probe die Schwingung des Cantilevers beeinflusst. Es bleibt aber noch zu klären, wie sich der Cantilever verhält, wenn er in einem realitätsnahen Experiment an die Probe herangefahren und wieder zurückgezogen wird. Ein solches Experiment wird Spektroskopiekurve oder auch Amplituden-Abstands-Kurve genannt. Dabei wird zu unterschiedlichen Ruheabständen  $z_0$  die Amplitude  $a$  und die Phase  $\varphi$  aufgenommen. In einem realen Experiment wird allerdings nicht direkt  $z_0$ , sondern eine um einen beliebigen Wert  $z_1$  verschobene Höhe gemessen, da die genaue Position der Probenoberfläche in der Regel nicht bekannt sein wird.

Der genaue Verlauf einer Spektroskopiekurve hängt unter anderem von der Wahl der Anregungsfrequenz bezüglich der Resonanzfrequenz ab. Aus diesem Grund ist es angebracht, für die Diskussion der Spektroskopiekurven nach Anregungsfrequenzen zu unterscheiden. Abbildung 2.10 zeigt simulierte Spektroskopiekurven für Anregungsfrequenzen kleiner (links), gleich (Mitte) und größer (rechts) der Resonanzfrequenz des freien Cantilevers ( $\omega_r \simeq \omega_0$ ). Außerdem sind noch die entsprechenden Werte für die durch die Wechselwirkung mit der Probe hervorgerufene Steifigkeit  $k_{ts}$ , Dämpfung  $\alpha_{ts}$  sowie die Eindringung im unteren Umkehrpunkt der Schwingung  $\delta_{lt}$  mit angegeben. Die Simulationen erfolgten gemäß Abschnitt 2.4, wobei die Anregungskraft  $F_0$  so gewählt wurde, dass das simulierte System eine freie Resonanzamplitude  $a_r$  von 11 nm hat. Alle anderen Parameter sind in der Bildunterschrift von Abbildung 2.10 festgehalten. Sie entsprechen typischen Werten, wie sie bei der Arbeit mit dem AFM häufig auftreten. Ein genaueres Verständnis für die Simulationen ist an dieser Stelle nicht notwendig, sie werden hier nur als ein Hilfsmittel eingesetzt und spiegeln tatsächlich experimentell beobachtete Ergebnisse wider [3, 74, 75].

Wir betrachten zunächst den Fall einer Anregungsfrequenz kleiner als die Resonanzfrequenz ( $\nu < \omega_0 \simeq \omega_r$ ). Nähert man den Cantilever unter diesen Bedingungen aus großer Entfernung an die Probe an, so ist die Amplitude zunächst konstant (rote Kurve). In der Nähe der Probenoberfläche ( $z_0 \gtrsim a$ ) beginnt die Amplitude dann leicht zu steigen und springt schließlich auf einen größeren Wert (Übergang von roter zu blauer Kurve), wohingegen die Phase abfällt. Der Grund dafür ist die einsetzende attraktive Wechselwirkung mit der Probe. Diese verschiebt die Resonanzkurve zunächst zu kleineren Frequenzen, weshalb die bei der Anregungsfrequenz gemessene Amplitude größer und die Phase kleiner wird (vergleiche Abbildung 2.9). Durch die nun größere Amplitude wird aber auch die attraktive Wechselwirkung größer, was wiederum zu einem Anstieg der Amplitude führt. Dieses Verhalten wird als selbstverstärkend bezeichnet. Die Amplitude springt dadurch auf einen größeren Wert. Gestoppt wird dieses selbstverstärkende Verhalten erst bei Erreichen des Resonanzmaximums oder durch das Einsetzen einer repulsiven Wechselwirkung. Ist die attraktive Wechselwirkung so groß, dass die Resonanzfrequenz unter die Anregungsfrequenz geschoben wird, dann nimmt die Amplitude wieder ab. Das Verhalten der Amplitude und Phase bei weiterer Annäherung an die Probe entspricht folglich dem Verhalten für  $\nu \geq \omega_0$ . In dem anderen Fall, wenn das selbstverstärkende Verhalten



**Abbildung 2.10:** Simulierte Amplituden-Abstands-Kurven für unterschiedliche Anregungsfrequenzen  $\nu$ . Dargestellt ist jeweils die Amplitude, Phase, Steifigkeit  $k_{ts}$ , Dämpfung  $\alpha_{ts}$  und die Eindringung im unteren Umkehrpunkt  $\delta_{tt}$ . (Parameter der Simulation:  $E^* = 1,088 \text{ GPa}$ ,  $k = 42 \text{ N m}^{-1}$ ,  $R = 10 \text{ nm}$ ,  $A_H = 0,2 \text{ aJ}$ ,  $d_0 = 0,3 \text{ nm}$ ,  $\eta = 30 \text{ Pa s}$ ,  $\omega_0 = 2\pi \cdot 300\,000 \text{ rad s}^{-1}$ ,  $Q = 300$ ,  $a_r = 11 \text{ nm}$ )

durch die einsetzenden repulsiven Kräfte gestoppt wurde, fällt die Amplitude mit einer weiteren Reduzierung des Ruheabstandes  $z_0$  immer weiter ab, während die Phase ansteigt. Die Ursache dafür ist jetzt die Verschiebung der Resonanzfrequenz zu höheren Frequenzen, basierend auf der zunehmend repulsiven Wechselwirkung.

Wählt man die Anregungsfrequenz dagegen gleich der Resonanzfrequenz, so unterscheidet sich die Spektroskopiekurve ein wenig von dem zuvor beschriebenen Fall. Der auffälligste Unterschied ist eine Verschiebung des selbstverstärkenden Verhaltens zu kleineren  $z_0$ . Diese Verschiebung ist ein Resultat daraus, dass die Amplitu-

de mit der einsetzenden attraktiven Wechselwirkung zunächst abnimmt. Die Amplitude bleibt dadurch stabil. Erst wenn die durch die attraktive Wechselwirkung hervorgerufene Reduzierung der Amplitude nicht mehr ausreicht, um eine einen repulsiven Beitrag der Wechselwirkung zu unterbinden, kommt es zu dem schon zuvor beobachteten selbstverstärkenden Verhalten. Die Amplitude springt bei der Höhe  $z_t$  (gestrichelte Linie) plötzlich auf einen größeren Wert. Gestoppt wird das selbstverstärkende Verhalten, wenn die verschobene Resonanzfrequenz gleich der Anregungsfrequenz ist. Allerdings muss die Amplitude dann nicht gleich der freien Resonanzamplitude  $a_r$  sein, da zusätzlich noch Dämpfung auftritt. Bei einer sehr starken Dämpfung kann es auch sein, dass die Amplitude nicht springt, sondern kontinuierlich ansteigt [76]. Eine weitere Verringerung von  $z_0$  führt jetzt zu einer stetigen Abnahmen der Amplitude. Obige Argumentation impliziert eine Abhängigkeit der Größe  $z_t$  von der Sensitivität des schwingenden Cantilevers. Je größer die Sensitivität ist ( $Q$  größer beziehungsweise  $k$  kleiner), desto kleiner wird  $z_t$ .

Fast identisch ist das Verhalten für Anregungsfrequenzen  $\nu > \omega_0$ , bis auf die Tatsache, dass der Punkt  $z_t$  (gestrichelte Linie) für das Einsetzen des selbstverstärkenden Verhaltens zu noch kleineren  $z_0$  verschoben ist. Außerdem ergibt sich eine Hysterese zwischen der Annäherung und dem Zurückziehen des Cantilevers. Die Pfeile in Abbildung 2.10 dienen der Verdeutlichung dieser Hysterese. Auch für den Fall  $\nu = \omega_0$  lässt sich eine solche Hysterese beobachten, allerdings ist sie dort viel schwächer ausgeprägt. Aus mathematischer Sicht ergibt sich diese Hysterese durch die Existenz zweier stabiler Lösungen. Man spricht von Bistabilität und bezeichnet den Zweig mit der größeren Amplitude als high-branch und den anderen als low-branch [3]. Zur besseren Unterscheidung ist der high-branch in Abbildung 2.10 jeweils etwas dunkler dargestellt.

Wegen der größeren Amplitude des high-branch ist die Wechselwirkung mit der Probe dort meistens repulsiv, während sie im low-branch überwiegend attraktiv ist. Daraus ergibt sich auch ein deutlicher Unterschied in der Phase zwischen beiden Zweigen. Eine weitere logische Folge der unterschiedlichen Amplituden für die beiden Zweige ist ein entsprechender Unterschied in der Eindringung des Cantilevers in die Probe. Diese ist im high-branch deutlich größer.

Betrachtet man die Eindringung  $\delta_{lt}$  des Cantilevers im high-branch für alle Anregungsfrequenzen in Abhängigkeit vom Ruheabstand  $z_0$ , so fällt auf, dass mit kleiner werdendem  $z_0$  die Eindringung zunächst ansteigt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt. Dagegen steigen die effektive Dämpfung und die effektive Federkonstante mit fallendem  $z_0$  kontinuierlich an. Dies scheint zunächst unlogisch zu sein, denn mit der Abnahme der Eindringung würde auch eine Abnahme in  $k_{ts}$  zu erwarten sein, wegen sinkender repulsiver Beiträge. Tatsächlich kompensiert aber die kleiner werdende Amplitude diesen Effekt und führt zu einem kontinuierlichen Ansteigen der effektiven Größen (vergleiche Unterabschnitt 2.2.5).

Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 2.10 fällt auf, dass es noch eine zusätzliche Lösung für den low-branch bei kleineren Ruheabständen  $z_0$  gibt. Diese ist allerdings experimentell sehr schwer oder gar nicht zugänglich und lässt sich nur durch Simulationen zeigen. Dem aufmerksamen Betrachter sollte außerdem das

Fehlen eines entsprechenden Beitrags in  $k_{ts}$  aufgefallen sein. Tatsächlich fehlt dieser Beitrag nicht, er ist nur ausgeblendet, um eine bessere Skalierung für die gezeigten Werte zu erreichen, denn für besagte Lösung erstrecken sich die Werte von  $k_{ts}$  über einen Bereich von etwa  $-8$  bis  $-2 \text{ N m}^{-1}$ . Die Anwesenheit dieser Lösung bei kleinen  $z_0$  erlaubt es aber zu schlussfolgern, dass die Lösung für den low-branch quasi unterbrochen ist. Es müsste demnach möglich sein unter bestimmten Bedingungen einen durchgehenden low-branch zu erhalten. Durchgehend bedeutet in diesem Zusammenhang, dass für alle  $z_0$  eine Lösung des low-branch (rote Kurve) existiert. Wie wir später in Unterabschnitt 2.4.6 sehen werden, ist das auch tatsächlich der Fall.

### 2.3.2 Abbildungsmechanismus und Phasenkontrast

Der Abbildungsmodus ist der am häufigsten verwendete Modus am AFM. In diesem Modus wird der Cantilever zeilenweise über die Probe geführt und so ein dreidimensionales Abbild der Probe erstellt. Für die Regelung der Höhe  $z_0$  über der Probe wird dafür eine Regelgröße benötigt. Im Intermittierenden Modus ist dies die Amplitude. Es wird eine sogenannte Setpointamplitude  $a_s$  (oft auch nur als Setpoint bezeichnet) ausgewählt, welche im Normalfall kleiner sein sollte als die Amplitude des frei schwingenden Cantilevers. Unter Verwendung eines Proportional-Integral-Reglers [77] wird die Amplitude durch Regelung der Höhe  $z_0$  auf den gegebenen Setpoint eingestellt und auch während der Messung nahezu konstant gehalten. Die Qualität der Regelung hängt dabei entscheidend von den für die Regelung verwendeten Parametern ab. Dies sind die Proportionalverstärkung  $P$  und die Integralverstärkung  $I$ . Mathematisch wird die Regelung durch folgende Gleichung beschrieben [77]

$$z_0 + \Delta z(t) = z_0 + P[a(t) - a_s] + I \int_{t-\Delta t}^t [a(t) - a_s] dt. \quad (2.42)$$

Dies entspricht einer idealisierten Darstellung, die aber anschaulich den Regelungsprozess des PI-Reglers verdeutlicht. In der Realität wird eine der Amplitude entsprechende Spannung verarbeitet und als Ausgangsgröße wiederum eine Spannung von mehreren hundert Volt zur Steuerung der Höhe  $z$  mittels eines Piezokristalls erzeugt. Sind die Proportional- oder Integralverstärkung zu groß, dann neigt die Regelung zu mehr oder weniger starken Oszillationen um den Setpoint. Bei zu kleinen Werten reagiert die Regelung sehr träge und eventuell auf der Probe vorhandene Details werden nicht erfasst [77].

Für die Anregungsfrequenz des Cantilevers im Abbildungsmodus wird häufig eine Frequenz knapp unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers gewählt. Die Begründung dafür ist relativ einfach. Wie im vorhergehenden Abschnitt gesehen, kann es bei Anregungsfrequenzen  $\nu \geq \omega_r$  zu einem bistabilen Verhalten in der Oszillation des Cantilevers kommen. Beliebige Wechsel zwischen diesen beiden Zuständen würden zu entsprechenden Störungen im Bild führen. Zur Vermeidung des bistabilen Verhaltens wird deshalb  $\nu < \omega_r$  gewählt. Aber wie kann es zu einem

Wechsel zwischen den bistabilen Zweigen kommen? Ein solcher Wechsel kann zum Beispiel durch Stufen in der Topographie der Probe hervorgerufen werden. Durch solche Stufen ändert sich die Amplitude wegen des veränderten Abstandes zwischen Cantilever und Probenoberfläche. Auf Grund der Trägheit der PI-Regelung kann diese Störung nicht sofort ausgeglichen werden, was wiederum einen Wechsel in den jeweils anderen Schwingungszustand ermöglicht.

### Phasenkontrast

Einen besonderen Vorteil bietet die Aufzeichnung der Phasenverschiebung zwischen der Anregung und der tatsächlichen Auslenkung des Cantilevers während der Abbildung. Mit Hilfe dieser sogenannten Phasenkontrastabbildung ist es möglich, unterschiedliche Materialeigenschaften sichtbar zu machen [12, 20–23, 59, 78–80]. Aber warum ergeben sich überhaupt verschiedene Werte der Phase bei unterschiedlichen Materialeigenschaften?

Um dieser Frage nachzukommen betrachten wir zunächst eine hypothetisch flache, lateral strukturierte Oberfläche, die nur konservativen Kontrast zeigt (zum Beispiel unterschiedliche Elastizitätsmodule). Durch die rein konservative Wechselwirkung ist die effektive Dämpfung  $\alpha_e$  konstant und damit wegen Gleichung (2.39b) auch die Phasenverschiebung  $\varphi$ , vorausgesetzt die Amplitude wird konstant gehalten. Um die Amplitude  $a$  konstant zu halten, muss der Regelkreis die Höhe  $z_0$  des Cantilevers über der Probe ändern und zwar so, dass die effektive Steifigkeit  $k_e$  konstant gehalten wird. Offensichtlich resultiert aus einem rein konservativen Kontrast kein Phasenkontrast, wohl aber ein künstlicher Höhenkontrast.

Wir betrachten nun eine hypothetisch flache Oberfläche mit reinem dissipativen Kontrast. Wegen des rein dissipativen Kontrastes wird jetzt die effektive Steifigkeit  $k_e$  konstant sein. Und solange die Amplitude konstant gehalten wird, ist damit gemäß Gleichung (2.39a) auch die Phasenverschiebung konstant. Das heißt, eine mögliche Verschiebung der Phase wird durch die Regelung auf eine konstante Amplitude (Setpoint) und damit auf eine konstante Dämpfung überdeckt. Wie schon zuvor ist das Resultat der Regelung nur ein künstlicher Höhenkontrast. Tatsächlich sind sowohl dissipativer wie auch konservativer Kontrast notwendige Voraussetzungen für Phasenkontrast [22, 23, 59, 78]. Für eine reale Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe werden immer beide Formen des Kontrastes vorhanden sein. Eine notwendige Voraussetzung dafür ist eine gewisse Eindringung des Cantilevers in die Probe. In der Literatur lassen sich keine Informationen darüber finden, welche Größenordnung diese Eindringung mindestens haben muss, um zum Beispiel die kristallinen und amorphen Bereiche eines typischen semikristallinen Polymers zu unterscheiden. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, warum diese Fragestellung von großem Interesse ist.

Die Betrachtung der hypothetischen Oberflächen hat außerdem gezeigt, dass ein Materialkontrast auf einer Oberfläche auch zu einem, durch die Regelung im Abbildungsmodus verursachten, künstlichen Höhenkontrast führt. Mit anderen Worten, die mit dem AFM gemessene topographische Information wird in den meisten Fällen

nicht die exakte Topographie wiedergeben. Stattdessen ergibt sich eine Überlagerung der tatsächlichen Topographie auf der Probe mit jenem künstlichen Höhenkontrast. Je nach Stärke des Materialkontrastes und den gewählten Abbildungsbedingungen kann dieser künstliche Höhenkontrast bis zu mehreren zehn Nanometern betragen [21, 80].

### 2.3.3 Räumliches Auflösungsvermögen

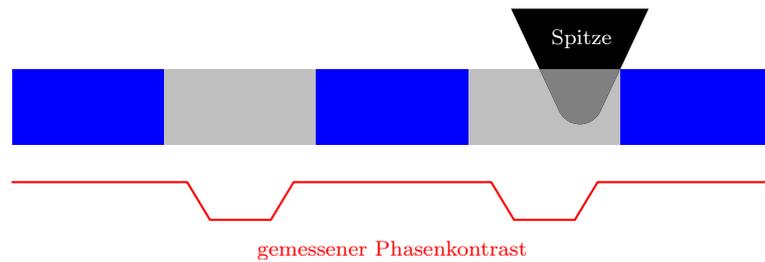
In diesem Abschnitt soll die Fragestellung nach dem Auflösungsvermögen des AFM näher betrachtet werden. Die Auflösung definiert einen minimalen Abstand zweier Objekte, der es erlaubt, diese Objekte mit der entsprechenden Abbildungsmethode gerade noch getrennt wahrzunehmen. Beim AFM kann der Begriff der Auflösung noch in die vertikale und die laterale Auflösung unterteilt [81] werden.

Die vertikale Auflösung, also die Auflösung für die Höhe  $z$ , ist hauptsächlich durch thermisches und elektronisches Rauschen gegeben. Für das oft verwendete Laserdetektionssystem ergibt sich durch das thermische Rauschen des Cantilevers eine mittlere quadratische Auslenkung von [45]

$$\sqrt{\langle z^2 \rangle} = \sqrt{\frac{4k_B T}{3k}} \simeq \frac{0,08 \text{ nm}}{\sqrt{k}}, \quad (2.43)$$

wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $k$  die Federkonstante und  $T$  die absolute Temperatur sind. Für Raumtemperatur mit  $T \simeq 300 \text{ K}$  und einer Federkonstante von  $1 \text{ N m}^{-1}$  ergibt sich daraus ein thermisches Rauschen von etwa  $0,08 \text{ nm}$ . Durch Verringerung der Temperatur und Erhöhung der Cantilever Steifigkeit lässt sich dieser Wert noch weiter senken. Eine untere Grenze für die vertikale Auflösung wird aber durch das Rauschen von elektronischen Komponenten und des Laserdetektionssystem bei etwa  $10 \text{ pm}$  gesetzt [81].

Die laterale Auflösung wird hauptsächlich durch die Geometrie der Cantileverspitze bestimmt [82]. Tatsächlich entspricht ein mit dem AFM erhaltenes Abbild von einer harten Oberfläche (Eindringung des Cantilevers vernachlässigbar) der mathematischen Faltung der realen Oberflächentopographie mit der Geometrie der Cantileverspitze. Allgemeiner gesagt, das Abbild eines Objektes erscheint breiter als es in Wirklichkeit ist. Aus geometrischer Sicht lässt sich damit für eine Spitze mit einem Radius von etwa  $10 \text{ nm}$  eine laterale Auflösung von rund  $0,9 \text{ nm}$  erreichen [81]. Selbst bei einem Spitzenradius von einem Nanometer liegt die geometrische Auflösung nicht unter  $0,3 \text{ nm}$ . Trotzdem ist es möglich, mit dem AFM atomare Auflösung zu erreichen [4, 81]. Allerdings muss hier zwischen realer atomarer Auflösung und der Visualisierung des kristallinen Gitters unterschieden werden. Die Visualisierung des kristallinen Gitters kann sich aus einer Überlagerung des kristallinen Gitters der Spitze und der Probe über den sogenannte Moiré Mechanismus ergeben [4]. Letztendlich ist ein rein geometrisches Modell offensichtlich nicht ausreichend zur vollständigen Beschreibung der Auflösung. Ein Grund dafür ist die Vernachlässigung kurzreichweitiger chemischer Kräfte, welchen eine signifikante Rolle beim Erreichen atomarer Auflösung zugesprochen wird [12].



**Abbildung 2.11:** Idealisiert Darstellung einer AFM-Messung an einem Zweiphasensystem. Die zwei Phasen sind mit blau und grau dargestellt. Das rote Profil zeigt den tatsächlich gemessenen Phasenkontrast.

Ein besonderes Problem für Zweiphasensysteme stellt die Frage nach der Auflösung in Verbindung mit Phasenkontrast dar. Auf der einen Seite bedarf es zur Unterscheidung der beiden Phasen des Systems mittels Phasenkontrast einer gewissen Eindringung des Cantilevers. Auf der anderen Seite wird diese Eindringung für die beide Phasen unterschiedlich sein. Daraus ergibt sich ein Einfluss auf die laterale Auflösung. Eine Phase, vornehmlich die mit dem höheren Modul, erscheint breiter als sie in Wirklichkeit ist, während die zweite Phase schmaler zu sein scheint. In Abbildung 2.11 ist dieser Zusammenhang schematisch skizziert.

Ein Beispiel für ein solches Zweiphasensystem sind teilkristalline Polymere. Diese bestehen im kristallinen Zustand häufig aus sich abwechselnden amorphen und kristallinen Lamellen mit einer typischen Dicke von etwa 10 nm. Wegen der dichteren Packung ist der Elastizitätsmodul in den kristallinen Bereichen größer als in den amorphen Bereichen. Mit Hilfe der Phasenkontrastmethode besteht die Möglichkeit die amorphen und kristallinen Bereich voneinander zu unterscheiden, mit dem Nachteil, dass die wahre Information über die Dicke der Lamellen, wie oben beschrieben, verfälscht wiedergegeben wird. Da die Eindringung darauf einen entscheidenden Einfluss hat stellt sich die folgende Frage: Wie groß muss die Eindringung des Cantilevers mindestens sein um Phasenkontrast zu erhalten und was für Informationen lassen sich daraus über die tatsächlich zu bestimmende Dicke der Lamellen ableiten? Da sich in der Literatur keine Aussagen dazu finden lassen, widmet sich der folgende Abschnitt unter anderem der Beantwortung dieser Frage.

## 2.4 Simulationen zum Intermittierenden Modus auf Grundlage der harmonischen Näherung

Die im Rahmen der harmonischen Näherung hergeleitete Gleichung (2.33b) stellt eine implizit definierte Gleichung für die Amplitude dar, denn auch die effektiven Größen sind von der Amplitude abhängig. Wir definieren deshalb ausgehend von dieser Gleichung eine Funktion  $\zeta$

$$\zeta(a, z_0) = - \left( \frac{F_0}{ma} \right)^2 + \left( \nu^2 - \omega_0^2 - \frac{k_{ts}(a, z_0)}{m} \right)^2 + \frac{\nu^2}{m^2} \alpha_e^2(a, z_0). \quad (2.44)$$

Die Funktion  $\zeta$  hängt selbstverständlich nicht nur von der Amplitude  $a$  und dem Ruheabstand  $z_0$  ab, sondern auch von  $Q$ ,  $\nu$  und so weiter. Aber da diese Größen während einer Messung konstant sind, werden sie hier nicht als unabhängige Variablen behandelt. Zur Erfüllung von Gleichung (2.33b) muss gelten:

$$\zeta(a, z_0) \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.45)$$

Somit kann die Lösung der Differentialgleichung (2.2) auf eine Nullstellenbestimmung zurückgeführt werden, was eine wesentliche Vereinfachung darstellt. Soll zum Beispiel eine Amplituden-Abstands-Kurve simuliert werden, so muss  $z_0$  bei den jeweils gewünschten Werten festgehalten und durch Bestimmung der Nullstellen von  $\zeta(a, z_0)$  die dazugehörigen Amplituden ermittelt werden.

Eine ähnliche Vorgehensweise wurde bereits von WANG [18, 67] vorgestellt. Allerdings hat WANG in seinen Arbeiten attraktive Kräfte nur in Form von Adhäsion berücksichtigt, das heißt wenn mechanischer Kontakt zwischen Cantilever und Probe vorhanden ist. In der Realität gibt es jedoch auch Umstände in denen die Wechselwirkung rein attraktiv ist. Des Weiteren wird in den Arbeiten von WANG der Verlauf der effektiven Größen für zum Beispiel eine Amplituden-Abstand-Kurve nicht weiter diskutiert. Aber im Hinblick auf die Verwendung der effektiven Größen zur Separation konservativer und dissipativer Anteile aus experimentell gemessenen Daten (siehe Unterabschnitt 2.2.6) wäre eine solche Diskussion wünschenswert.

### 2.4.1 Das Stabilitätskriterium

Ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung der Lösungen von Gleichung (2.45) ist die Frage nach deren Stabilität. Nicht alle möglichen Lösungen müssen stabil sein. Wir wollen deshalb in diesem Abschnitt ein Kriterium für die Stabilität der möglichen Lösungen von Gleichung (2.45) herleiten. In der Literatur wird ein allgemeines Kriterium für den oben betrachteten Fall mit folgender Struktur angegeben (Herleitung siehe Abschnitt A.2) [83]

$$\left[ \frac{a}{\omega_0 + \nu} \left( \frac{\partial a}{\partial \nu} \right)^{-1} \left\{ (\omega_e^2 - \nu^2) - \frac{3}{4} \frac{\alpha_e^2}{m^2} \right\} \right]_{a=a_0} > 0. \quad (2.46)$$

Der Vorfaktor des zweiten Summanden ist von den bei der Herleitung verwendeten Näherungen abhängig. MINORSKY [83] findet hier anstelle des Faktors  $3/4$  den Faktor  $1/2$ . Da der zweite Term gegenüber dem ersten fast immer vernachlässigbar ist, spielt der exakte Vorfaktor hier keine Rolle. Vorsicht ist allerdings geboten, wenn die verschobene Resonanzfrequenz  $\omega_e$  ungefähr gleich der Anregungsfrequenz  $\nu$  ist.

Da hier eine genauere Analyse der in Gleichung (2.44) definierten Funktion  $\zeta(a)$  angestrebt wird, ergibt sich die Frage, ob sich das Kriterium (2.46) mit Hilfe von  $\zeta(a)$  ausdrücken lässt. Zur Klärung dieser Frage leiten wir zunächst Gleichung (2.45) nach  $\nu$  ab und erhalten unter der Annahme, dass  $\zeta(a) = \zeta(\nu, a(\nu))$  explizit von  $\nu$

abhängt:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \nu} + \frac{\partial \zeta}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial \nu} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \zeta}{\partial a} = - \left( \frac{\partial a}{\partial \nu} \right)^{-1} \frac{\partial \zeta}{\partial \nu}. \quad (2.47)$$

Weiterhin erhält man aus Gleichung (2.44) für die partielle Ableitung von  $\zeta$  bezüglich  $\nu$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial \nu} &= \frac{\partial}{\partial \nu} \left[ - \left( \frac{F_0}{ma} \right)^2 + (\nu^2 - \omega_e^2)^2 + \frac{\nu^2}{m^2} \alpha_e^2 \right] \\ &= -4\nu \left[ (\omega_e^2 - \nu^2) - \frac{1}{2} \frac{\alpha_e^2}{m^2} \right] \end{aligned} \quad (2.48)$$

Einsetzen von Gleichung (2.48) in Gleichung (2.47) liefert schließlich

$$\frac{\partial \zeta}{\partial a} = 4\nu \left( \frac{\partial a}{\partial \nu} \right)^{-1} \left[ (\omega_e^2 - \nu^2) - \frac{1}{2} \frac{\alpha_e^2}{m^2} \right]. \quad (2.49)$$

Diese Beziehung ist bis auf zwei Vorfaktoren, die jeweils größer als Null sind, identisch zu Gleichung (2.46), wobei der Vorfaktor  $1/2$  des zweiten Summanden wie oben diskutiert meistens vernachlässigt werden kann. Deshalb kann das Stabilitätskriterium näherungsweise geschrieben werden als

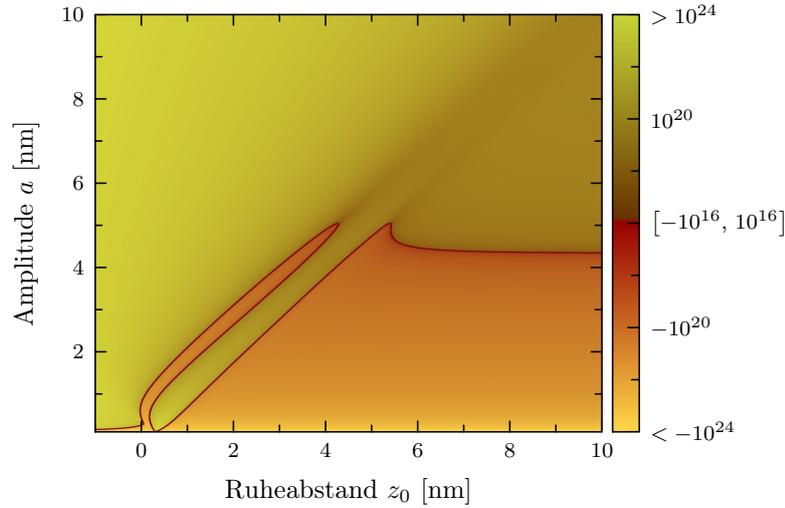
$$\left. \frac{\partial \zeta}{\partial a} \right|_{a=a_0} > 0. \quad (2.50)$$

Somit lässt sich die Stabilität einer Lösung aus deren Anstieg in der Funktion  $\zeta$  bezüglich der Amplitude  $a$  ablesen.

## 2.4.2 Konturplots

Am Einfachsten lassen sich die Lösungen von Gleichung (2.45) mit Hilfe eines Konturplots bestimmen. Abbildung 2.12 zeigt einen solchen Konturplot. In diesem sind die Werte der Funktion  $\zeta$  farblich in Abhängigkeit von der Amplitude und dem Ruheabstand dargestellt. Die Farbskalierung in Abbildung 2.12 ist logarithmisch dargestellt, da  $\zeta$  sehr große Werte erreicht. Um dabei Werte um Null darstellen zu können, wurden diese in einem entsprechenden Intervall zusammengefasst. Die für die Berechnung von  $\zeta$  verwendeten Parameter sind in der Bildunterschrift von Abbildung 2.12 angegeben. Dabei wurde eine relativ kleine Anregungskraft ( $F_0$ ) ausgewählt, weil dadurch die Nullstellen verschiedener Zweige besser separiert sind.

Die in Abbildung 2.12 gewählte Darstellung hat zwei Vorteile: Zum einen lassen sich direkt die möglichen Nullstellen von  $\zeta$  an der dunkleren Farbe erkennen. Zum anderen kann aus dieser Darstellung auch die Stabilität einer entsprechenden Lösung abgelesen werden. Dazu betrachtet man einfach die Werte von  $\zeta$  bei Variation der Amplitude um die zu untersuchende Lösung herum. Ist  $\zeta$  für kleinere Amplituden negativ und für größere Amplituden positiv, dann ist die Lösung entsprechend dem Kriterium (2.50) stabil. Im umgekehrten Fall wäre die Lösung instabil.

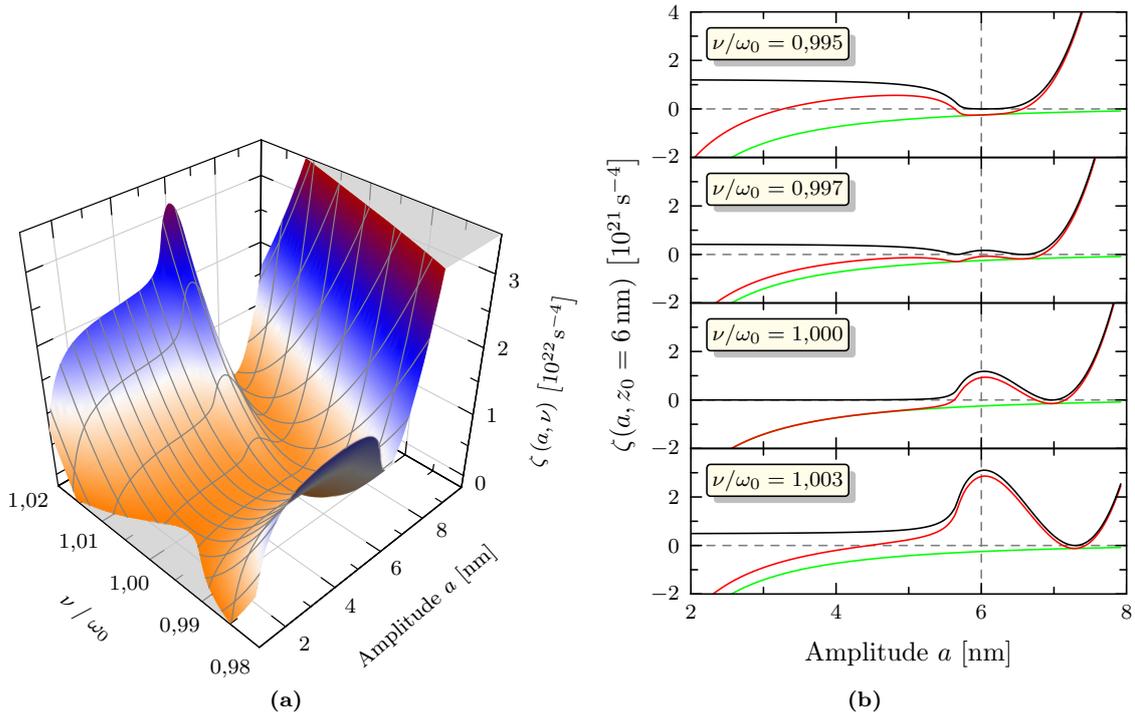


**Abbildung 2.12:** Konturplot für die in Gleichung (2.44) definierte Funktion  $\zeta$  in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und dem Ruheabstand  $z_0$ . (Parameter:  $\nu = 0,999 \cdot \omega_0$ ,  $\eta = 0 \text{ Pas}$ ,  $F_0/m = 59,2 \text{ m s}^{-2}$  (entspricht  $a_r = 5 \text{ nm}$ ), alle anderen Parameter wurden wie in Abbildung 2.10 gewählt)

### 2.4.3 Diskussion möglicher Lösungen und programmiertechnische Umsetzung

Simulationen mit Hilfe der harmonischen Näherung haben neben der vereinfachten Lösung der Differentialgleichung (2.2) noch einen weiteren Vorteil. Eine detaillierte Analyse des Verhaltens der Funktion  $\zeta$  aus Gleichung (2.44) erlaubt es, Aussagen über die mögliche Anzahl von Lösungen und deren Verhalten zu treffen. In der Literatur scheint eine solche Diskussion nicht zu existieren, mögliche Lösungen wurden bisher nur empirisch aus der numerischen Lösung der Differentialgleichung (2.2) gewonnen. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt der prinzipielle Verlauf der Funktion  $\zeta$  genauer analysiert sowie mögliche Lösungen diskutiert werden.

Abbildung 2.13a zeigt eine 3D-Darstellung der Funktion  $\zeta$  aus Gleichung (2.44) in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und der normierten Anregungsfrequenz  $\nu/\omega_0$  bei gegebenem Ruheabstand  $z_0 = 6 \text{ nm}$ . Die für die Berechnung von  $\zeta$  verwendeten Werte sind in der Bildunterschrift festgehalten. Der dargestellte Bereich für die Amplitude wurde so gewählt, dass möglichst alle Eigenschaften von  $\zeta$  gut erkennbar sind. Bei größeren Amplituden wäre dies nicht der Fall. Unter den gegebenen Bedingungen entspricht die gewählte Anregungskraft einer freien Resonanzamplitude von  $a_r = 10 \text{ nm}$ . Die Berechnung von  $\zeta$  erfolgte mit einem selbstgeschriebenen C++ Programm unter Verwendung der GSL-Bibliothek (vergleiche Unterabschnitt 2.2.5). Bei allen hier gezeigten Werten von  $\zeta$  wurde keine Dämpfung zwischen Spitze und Probe berücksichtigt, was, wie wir später sehen werden, keine wesentliche Einschränkung darstellt. Bei näherer Betrachtung von Abbildung 2.13a ist eine Art lokale Sattelfläche erkennbar, deren Sattelpunkt bei  $\nu \simeq \omega_0$  und  $a \simeq z_0$  liegt. Für Amplituden  $a \gg z_0$  steigen die Werte von  $\zeta$  mit wachsender Amplitude stark an.



**Abbildung 2.13:** (a) 3D-Darstellung der Funktion  $\zeta(a, \nu)$  in Abhängigkeit von der Amplitude  $a$  und der Anregungsfrequenz  $\nu$ . (Parameter:  $z_0 = 6 \text{ nm}$ ,  $Q = 300$ ,  $k = 15 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\eta = 0 \text{ Pa s}$ ,  $m = 4,22 \cdot 10^{-12} \text{ kg}$ ,  $F_0/m = 118,4 \text{ m s}^{-2}$ , alle anderen Parameter entsprechen denen aus Abbildung 2.6). (b) Profile zu (a) bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen (rot). Zusätzlich sind noch die Beiträge des ersten und zweiten Summanden aus Gleichung (2.44) separat eingetragen. (grün =  $-F_0^2 m^{-2} a^{-2}$ , schwarz =  $(\nu^2 - \omega_0^2 - m^{-1} k_{ts})^2$ )

Zur genaueren Diskussion des Verlaufes sind in Abbildung 2.13b vier Profile aus Abbildung 2.13a bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen entnommen worden (rote Kurven). Zusätzlich zu diesen Profilen sind noch die Beiträge der ersten beiden Summanden aus Gleichung (2.44) dargestellt (erster Summand grün; zweiter Summand schwarz). Sie helfen den Ursprung des sich ergebenden Verlaufes für  $\zeta$  besser zu verstehen. Der dritte Summand wurde nicht dargestellt, da er wegen der hier nicht berücksichtigten Dissipation zwischen Spitze und Probe nur einen konstanten Beitrag liefert. Betrachten wir zunächst den allgemeinen Verlauf der Profile aus Abbildung 2.13b. Für eine verschwindende Amplituden  $a \rightarrow 0$  divergiert  $\zeta \rightarrow -\infty$ , dies ergibt sich aus dem Verhalten des ersten Summanden von Gleichung (2.44). Des Weiteren muss für  $a \gg z_0$  auch  $\zeta$  sehr große Werte annehmen, denn der zweite Summand in Gleichung (2.44) ist proportional zu  $k_{ts}^2$ , welches unter dieser Bedingung mit zunehmender Amplitude stark ansteigt (siehe Abbildung 2.7b).

Aus Abbildung 2.13b wird deutlich, dass der genaue Verlauf der Funktion  $\zeta$  im Wesentlichen von der Anregungsfrequenz abhängt. Wird die Anregungsfrequenz deutlich kleiner als die Eigenfrequenz des Systems gewählt, dann ergibt sich ein lokales Minimum für  $\zeta$  um den Wert  $a \simeq z_0$ . Bei einer größeren Anregungsfrequenz bildet sich in der Mitte des zuvor beobachteten Minimums ein lokales Maximum,

welches von zwei lokalen Minima umgeben ist. Schließlich wird dieses Maximum mit einer kontinuierlichen Erhöhung der Anregungsfrequenz immer größer, während das Minimum zu dessen linken Seite langsam verschwindet. Das Minimum auf der rechten Seite bleibt dagegen erhalten und verschiebt sich zu größeren Amplituden.

Begründen lässt sich dieses frequenzabhängige Verhalten von  $\zeta$  mit dem Verhalten des zweiten Summanden in Gleichung (2.44). Dessen Verhalten wird wiederum maßgeblich vom Verlauf der Steifigkeit  $k_{ts}$  beeinflusst. Der prinzipielle Verlauf von  $k_{ts}$  ist bereits in Unterabschnitt 2.2.5 diskutiert worden. Dort wurde gezeigt, dass  $k_{ts}$  bei gegebenem  $z_0$  mit wachsender Amplitude zunächst negative Werte annimmt und nach dem Durchqueren eines Minimums schließlich stark ansteigt. Der Wert des Minimums sei gegeben durch  $k_{ts,min}$ .

Für den Fall  $\nu < \omega_0$  ist  $\nu^2 - \omega_0^2 < 0$ . Deshalb führt eine Abnahme des anfänglich negativen  $k_{ts}$  auch zu einer Abnahme des zweiten Summanden in Gleichung (2.44). Falls  $|k_{ts,min}/m| < |\nu^2 - \omega_0^2|$  gelten sollte, ergibt sich für den Verlauf des zweiten Summanden ein ähnlicher Verlauf wie für  $k_{ts}$ . Der Verlauf des zweiten Summanden ändert sich erst, wenn die Anregungsfrequenz so gewählt wird, dass zwar  $\nu < \omega_0$ , aber  $|k_{ts,min}/m| > |\nu^2 - \omega_0^2|$  ist. Unter dieser Bedingung werden alle Werte für die  $k_{ts}/m < -|\nu^2 - \omega_0^2|$  gilt umgekehrt. Das heißt, eine Abnahme in  $k_{ts}$  führt zu einer Zunahme im zweiten Summanden und umgekehrt. Es entsteht ein lokales Maximum im zweiten Summanden um den Wert  $a \simeq z_0$ , welches von zwei Minima flankiert wird (siehe schwarze Kurve in Abbildung 2.13b für  $\nu/\omega_0 = 0,997$ ).

Wird dagegen eine Anregungsfrequenz  $\nu \geq \omega_0$  verwendet, dann ist auch  $\nu^2 - \omega_0^2 \geq 0$ . Daraus folgt, dass das Minimum von  $k_{ts}$  jetzt einem Maximum im zweiten Summanden von Gleichung (2.44) entspricht (siehe schwarze Kurve in Abbildung 2.13b für  $\nu/\omega_0 \geq 1$ ). Mit größer werdender Amplitude wird rechts des Maximums auch  $k_{ts}$  immer größer. Bei Erreichen des Wertes  $k_{ts}/m = |\nu^2 - \omega_0^2|$  ergibt sich deshalb ein Minimum im zweiten Summanden. Für noch größere Amplituden entspricht der Verlauf des zweiten Summanden dann wieder dem Verlauf von  $k_{ts}$ . Das heißt, der Wert des zweiten Summanden steigt kontinuierlich an. Zusätzlich kann durch den starken Abfall des ersten Summanden noch ein Maximum für Amplituden  $a < z_0$  entstehen.

Das gezeigte Verhalten für den zweiten Summanden ist im Prinzip, wie in Abbildung 2.13b zu sehen, auf die Funktion  $\zeta$  übertragbar. Allerdings kann es in der Funktion  $\zeta$  zu einer Aufhebung der Minima des zweiten Summanden kommen, denn insbesondere bei kleineren Amplituden ist häufig der Betrag des Anstiegs des ersten Summanden größer als der Betrag des Anstiegs des zweiten Summanden. Das heißt, die Abnahme im zweiten Summanden wird teilweise durch die Zunahme im ersten Summanden kompensiert. Ein entsprechendes Minimum im zweiten Summanden wäre dann nicht in  $\zeta$  vorhanden.

Bei den vorhergehenden Betrachtungen wurde die Dissipation zwischen Spitze und Probe völlig vernachlässigt. Der Vollständigkeit wegen soll deshalb der prinzipielle Einfluss von Dissipation auf den Verlauf von  $\zeta$  an dieser Stelle noch ergänzt werden. Aus Gleichung (2.44) ist ersichtlich, dass  $\zeta$  proportional zum Quadrat der effektiven Dämpfung  $\alpha_e$  ist. Der prinzipielle Verlauf der effektiven Dämpfung wurde

in Unterabschnitt 2.2.5 betrachtet. Es zeigte sich, dass die effektive Dämpfung bei konstantem Ruheabstand  $z_0$  für Amplituden  $a < z_0 - d_0$  konstant ist, während sie für  $a > z_0 - d_0$  kontinuierlich ansteigt. Für die folgende Diskussion ist demnach nur der Bereich  $a > z_0 - d_0$  von Interesse. In diesem Bereich führt der kontinuierliche Anstieg von  $\alpha_e$  hauptsächlich zu einer Verschiebung der Werte von  $\zeta$  zu größeren Werten. Insbesondere wird das Minimum von  $\zeta$  für  $a > z_0$  bezüglich seiner Position und seines Wertes verschoben. Das heißt, mögliche Nullstellen von  $\zeta$  in diesem Bereich werden verschoben beziehungsweise ganz aufgehoben. Solche Nullstellen, für die  $d\zeta/da > 0$  ist, werden zum Beispiel zu kleineren Amplituden verschoben. Zur Aufhebung von Nullstellen und damit von möglichen Lösungen von Gleichung (2.45) kommt es genau dann, wenn durch die zusätzliche Dämpfung das entsprechende Minimum über  $\zeta = 0$  geschoben wird.

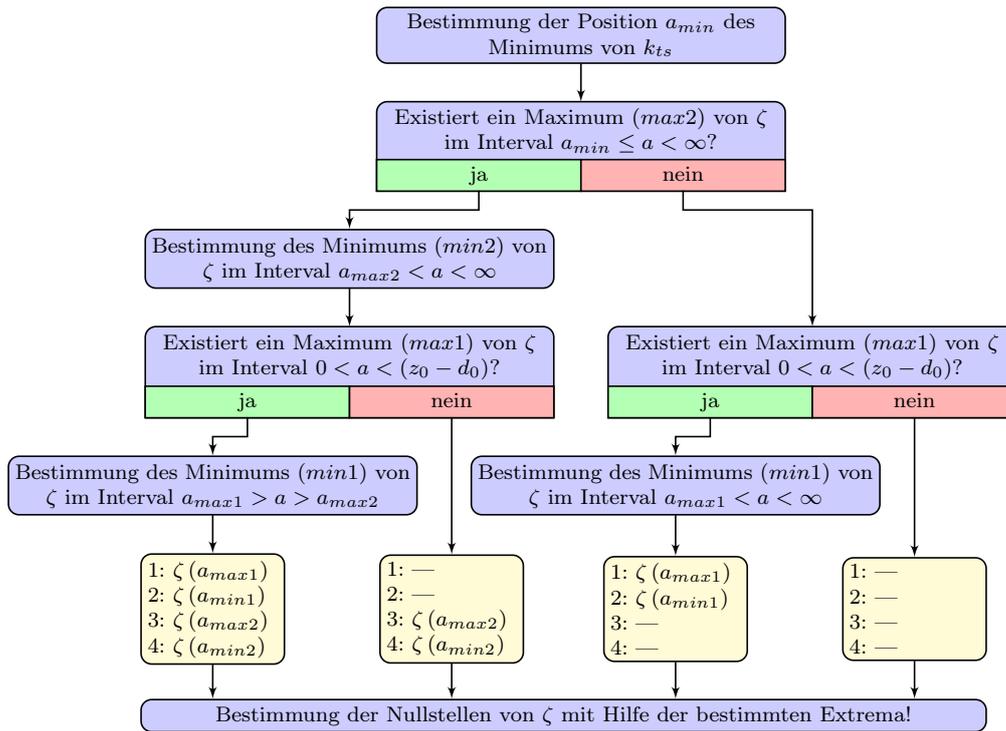
Zusammenfassend ergibt sich ein charakteristischer Verlauf für die Funktion  $\zeta$  in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz und der Amplitude. Eine Folgerung aus diesem Verlauf ist die Existenz von maximal fünf Nullstellen für  $\zeta$  bei  $\nu < \omega_0$ . Von diesen fünf Nullstellen sind gemäß Gleichung (2.50) nur drei Nullstellen stabil. Somit kann es maximal nur drei stabile Lösungen von Gleichung (2.45) bei gegebenem  $z_0$  geben. In der Realität lassen sich drei stabile Lösungen nur unter bestimmten Bedingungen beobachten und sind eher die Ausnahme. Wie schon zuvor in Abbildung 2.10 gesehen, treten unter realen Bedingungen eher nur ein bis zwei Lösungen auf.

Wegen der zumeist relativ komplizierten Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe können die Nullstellen der Funktion  $\zeta$  in der Regel nicht analytisch bestimmt werden. Deshalb ist eine numerische Nullstellensuche erforderlich. Zur Beschleunigung der numerischen Nullstellensuche lässt sich das charakteristische Verhalten der Funktion  $\zeta$  ausnutzen. In Abbildung 2.14 ist ein entsprechender Algorithmus schematisch skizziert. Dieser Algorithmus gilt nur für Werte  $z_0 > d_0$ , weil sich ansonsten das Verhalten von  $k_{ts}$  und damit von  $\zeta$  ändert. Die Grundidee dieses Algorithmus ist es, zunächst die Position beziehungsweise die Existenz der möglichen charakteristischen Extrema von  $\zeta$  zu bestimmen. Sind erst einmal die Positionen der Extrema bekannt, ist es leicht entsprechende Nullstellen von  $\zeta$  zu berechnen. In dem in Abbildung 2.14 dargestellten Algorithmus wird als erstes die Position  $a_{min}$  des Minimums von  $k_{ts}$  berechnet. Sie stellt eine Grenze dar, denn sowohl oberhalb wie auch unterhalb von  $a_{min}$  kann ein lokales Maximum von  $\zeta$  existieren. Im nächsten Schritt wird nach einem lokalen Maximum von  $\zeta$  ( $max2$ ) für  $a \geq a_{min}$  gesucht. Ein notwendiges Kriterium für die Existenz dieses Maximums ist:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial a}(a_{min} + \varepsilon) \geq 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial a^2}(a_{min} + \varepsilon) < 0, \quad (2.51)$$

für ein beliebiges  $\varepsilon > 0$  und  $\varepsilon \ll 10^{-9}$  m. Sollte dieses Kriterium nicht erfüllt sein, dann existiert kein Maximum für  $a > a_{min}$ . Ist die Bedingung (2.51) dagegen erfüllt, dann ist das hinreichende Kriterium für die Existenz eines Maximums gegeben durch

$$\frac{\partial \zeta}{\partial a}(b) < 0, \quad (2.52)$$



**Abbildung 2.14:** Schematisch Darstellung des Algorithmus zur Bestimmung der Nullstellen von  $\zeta(a, z_0 = \text{konst.})$ . Zunächst werden die Positionen (Amplitude  $a$  und der Wert von  $\zeta$  an dieser Stelle) der charakteristischen Extrema ermittelt. Daraus lassen sich dann ohne weitere Umwege alle Nullstellen von  $\zeta$  bestimmen.

mit  $b > a_{min}$ . Unter Verwendung der Nullstelle  $a_{0,k_{ts}}$  von  $k_{ts}$  lässt sich ein relativ schmales Intervall für die Größe  $b$  angeben:  $a_{min} < b < a_{0,k_{ts}}$ . Außerdem genügt es hier, das hinreichende Kriterium für wenige, äquidistant verteilte Werte aus diesem Intervall zu testen. Sollte ein Maximum ( $max2$ ) existieren, dann muss es auch ein Minimum für  $a > a_{max2}$  geben, welches im Intervall  $a_{max2} < a < \infty$  zu finden ist.

Im nächsten Schritt wird getestet, ob ein Maximum ( $max1$ ) für  $a < a_{min}$  vorhanden ist. Für den Fall  $\nu \geq \omega_0$  kann kein Maximum in diesem Bereich existieren. Ist dagegen  $\nu < \omega_0$ , dann stellt das Kriterium

$$\frac{\partial \zeta}{\partial a}(z_0 - d_0 - \varepsilon) < 0 \quad (2.53)$$

einen hinreichenden Test für ein Maximum dar. Sollte dieses Kriterium nicht erfüllt sein kann trotzdem ein Maximum existieren. In diesem Fall muss folgende Bedingung überprüft werden

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial a^2}(z_0 - d_0 - \varepsilon) \geq 0. \quad (2.54)$$

Sollte diese Bedingung erfüllt sein, dann besitzt die erste Ableitung von  $\zeta$  ein Minimum für  $a \in (0, z_0 - d_0 - \varepsilon)$ . Nach der Bestimmung dieses Minimums wird überprüft, ob der Wert der ersten Ableitung in diesem Minimum kleiner als Null ist. Wenn ja,

dann existiert ein Maximum ( $max1$ ) in  $\zeta$  für  $a < a_{min}$ . Ansonsten besitzt  $\zeta$  kein solches Maximum. Das gilt auch, wenn Gleichung (2.54) nicht erfüllt ist. Wenn das Maximum existiert, muss als letztes noch das Minimum für  $a > a_{max1}$  bestimmt werden. Je nach Existenz des Maximums  $max2$ , liegt dieses Minimum im Intervall  $a_{max1} < a < a_{max2}$  oder  $a_{max1} < a < \infty$ .

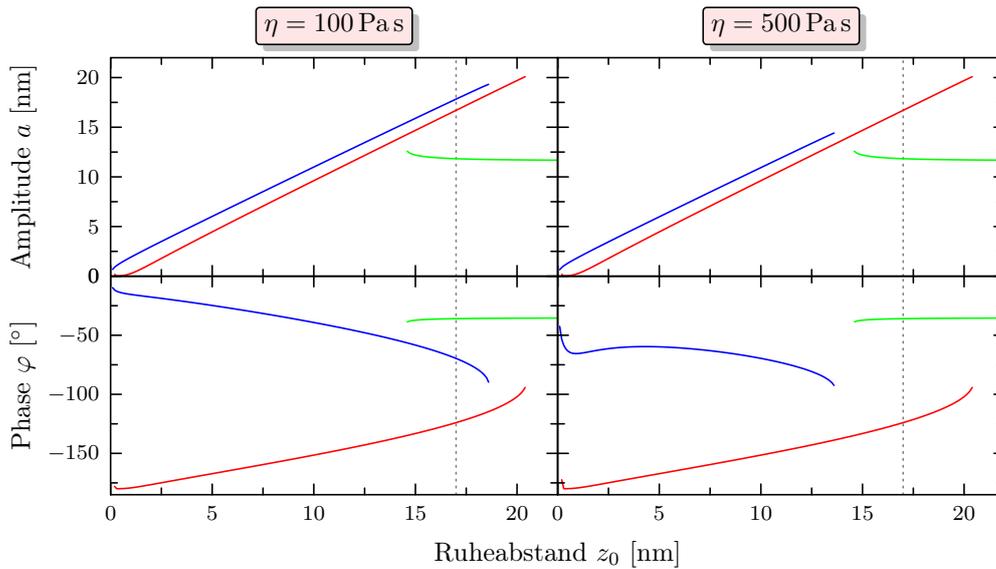
Der hier vorgestellte Algorithmus zur Berechnung der Nullstellen wurde in einem C++ Programm unter Verwendung der GSL-Bibliothek [64] umgesetzt. Die Algorithmen zur numerischen Berechnung der Nullstellen, Extrema, Integrale und Ableitungen stammen aus der GSL-Bibliothek. Nähere Informationen zu den für die Integration verwendeten Algorithmen sind in Unterabschnitt 2.2.5 angegeben. Zusätzlich wurde mit Hilfe des Qt-Frameworks [84, 85] eine grafische Bedienoberfläche zur Steuerung des Programms und zur grafischen Ausgabe der Ergebnisse erstellt. Alle in den folgenden Abschnitten präsentierten Ergebnisse wurden mit diesem Programm berechnet.

### Voraussetzungen für das Auftreten drei stabiler Schwingungszustände

Die vorhergehenden Betrachtungen hatten gezeigt, dass es bei gegebenem  $z_0$  maximal drei stabile Lösungen für Gleichung (2.45) geben kann. In der Regel werden aber nur ein bis zwei Lösungen beobachtet (siehe Abbildung 2.10). In diesem Abschnitt sollen deshalb die notwendigen Bedingungen, unter denen drei stabile Schwingungszustände möglich sind, aufgezeigt werden. An Beispielen wird außerdem die Position einer zusätzlichen dritten stabilen Lösung in einer Amplituden-Abstands-Kurve diskutiert. In der Literatur scheint eine solche Diskussion nicht zu existieren.

Eine der Grundvoraussetzungen für das mögliche Auftreten von drei stabilen Schwingungszuständen ist die Wahl einer Anregungsfrequenz  $\nu < \omega_0$ . Nur unter dieser Bedingung kann der Verlauf von  $\zeta$  vier Extrema aufweisen (siehe oben). Damit sich aus diesen Extrema auch entsprechend viele Nullstellen von  $\zeta$  ergeben, müssen zwei weitere Bedingungen erfüllt sein. Zum einen ist es vorteilhaft, wenn die Extrema sehr stark ausgeprägt sind, also entsprechend hoch und tief liegen. Zum anderen sollte der Betrag des ersten Summanden aus Gleichung (2.44) und damit  $F_0/m$  möglichst klein sein, damit die Extrema um die Null herum liegen.

Neben der optimalen Wahl der Anregungsfrequenz, lässt sich die Höhe beziehungsweise Tiefe der Extrema nur über  $k_{ts}$  beeinflussen. Je tiefer das Minimum von  $k_{ts}$  ist, desto ausgeprägter werden die Extrema von  $\zeta$  sein. Abgesehen von einer künstlichen Erhöhung der attraktiven Wechselwirkung, kann die Tiefe des Minimums von  $k_{ts}$  nur durch eine Verkleinerung der Schwingungsamplitude des Cantilevers erhöht werden (siehe Unterabschnitt 2.2.5). Was wiederum eine Reduzierung der antreibenden Kraft  $F_0/m$  impliziert. Allerdings sollte  $F_0/m$  nicht zu klein gewählt werden, weil dadurch die Wechselwirkung mit der Probe erst bei sehr kleinen  $z_0$  einsetzt. Entsprechend würden die Extrema in Abbildung 2.13b zu kleineren Amplituden verschoben werden. Bei kleinen Amplituden ist aber der Gradient des ersten Summanden aus Gleichung (2.44) sehr groß. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass die Maxima und Minima von  $\zeta$  nicht um den Wert  $\zeta = 0$  verteilt



**Abbildung 2.15:** Simulation einer Amplituden-Abstands-Kurve bei unterschiedlicher Dämpfung zwischen Cantilever und Probe. Die verschiedenen Lösungswege sind zur besseren Unterscheidung in verschiedenen Farben dargestellt. (links) Kleine Dämpfung. (rechts) Größere Dämpfung. (Parameter:  $k = 1 \text{ N m}^{-1}$ ,  $Q = 100$ ,  $\omega_0 = 2\pi \cdot 50\,000 \text{ rad s}^{-1}$ ,  $\nu = 0,993 \cdot \omega_0$ ,  $F_0/m = 355,3 \text{ m s}^{-2}$ ,  $E^* = 1,088 \text{ GPa}$ ,  $A_H = 0,2 \text{ aJ}$ ,  $d_0 = 0,3 \text{ nm}$ ,  $R = 10 \text{ nm}$ )

sind.

Aus experimenteller Sicht hat neben der Wahl der freien Resonanzamplitude des Cantilevers noch die Güte  $Q$  einen Einfluss auf die Größe der antreibenden Kraft. Umso größer  $Q$  ist, desto kleiner muss die Anregungskraft bei gleicher Resonanzamplitude sein (siehe Gleichung (2.33b)). Eine empirische Analyse von simulierten Amplituden-Abstands-Kurven zeigt, dass drei stabile Lösungen nur beobachtet werden können wenn die Steifigkeit  $k$ , die Güte  $Q$  und die freie Schwingungsamplitude des Cantilevers im richtigen Verhältnis zueinander gewählt werden. Im Prinzip gilt, je größer die freie Resonanzamplitude ist, bei der man drei stabile Lösungen beobachten will, umso größer muss die Güte sein. Außerdem führt eine Verringerung der Steifigkeit  $k$  zu einer Erhöhung der freien Resonanzamplitude, bei welcher drei stabile Lösungen beobachtbar sind.

In Abbildung 2.15 sind die Amplitude und Phase einer simulierten Amplituden-Abstands-Kurve bei mittlerem  $F_0/m$  und unterschiedlicher Dämpfung zwischen Cantilever und Probe gezeigt. Der Unterschied in der Dämpfung wurde durch eine Variation der Viskosität  $\eta$  der Probe erreicht (siehe Gleichung (2.13)). Alle für die Simulation verwendeten Werte sind in der Bildunterschrift beziehungsweise der Grafik selber angegeben. Zur besseren Zuordnung der einzelnen Zweige zwischen Amplitude und Phase wurde diese jeweils mit einer unterschiedlichen Farbe dargestellt.

Bei geringer Dämpfung (siehe linke Grafik in Abbildung 2.15) sind entlang der gestrichelten Markierung drei stabile Schwingungszustände erkennbar. Eine Erhö-

hung der Dämpfung (siehe rechte Grafik in Abbildung 2.15) führt zum Verlust der Lösung mit der größten Amplitude (blau). In diesem Fall gibt es nur maximal zwei stabile Lösungen zu einem beliebigen  $z_0$ . Die Begründung für den Verlust der dritten Lösung wurde im Prinzip schon im vorhergehenden Abschnitt angesprochen. Wegen der starken Dämpfung kommt es nämlich im Verlauf der Funktion  $\zeta$  (siehe Abbildung 2.13b) zu einer Verschiebung des Minimums bei Amplituden  $a > z_0$  über  $\zeta = 0$ . Weshalb die Lösung mit der größten Amplitude (blau) verschwindet.

Durch eine Betrachtung der Phase der drei Zweige in Abbildung 2.15 lassen sich Informationen über die Lage der gegenwärtigen effektiven Resonanzfrequenz  $\omega_e$  des Cantilevers bezüglich der Anregungsfrequenz ableiten. Da für den grün und den blau dargestellten Zweig die Phase größer als  $-90^\circ$  ist, muss die effektive Resonanzfrequenz für diese Zweige größer sein als die Anregungsfrequenz. Bei dem grün dargestellten Zweig handelt es sich wegen der nahezu konstanten Phase um die freie Lösung des Cantilevers mit einer sehr kleinen Verschiebung der Resonanzfrequenz. Der blau Zweig entspricht dagegen einem Zweig mit überwiegend repulsiver Wechselwirkung (high-branch). Im Gegensatz dazu ist die effektive Resonanzfrequenz für den roten Zweig kleiner als die Anregungsfrequenz. Es handelt sich um einen Zweig mit überwiegend attraktiver Wechselwirkung (low-branch)

Unter Berücksichtigung des effektiven Ruheabstandes  $z_e$  ist es vorstellbar, dass auch bei kleineren  $z_0$  in Abbildung 2.15 noch zusätzliche Lösungen existieren könnten. Denn wie schon in Unterabschnitt 2.2.5 erwähnt, kann es für  $z_e$  bei entsprechend starker Wechselwirkung maximal zwei Lösungen geben. Wenn es zwei Lösungen für  $z_e$  geben sollte, kann es zu einer zusätzlichen Aufspaltung der bereits vorhandenen Lösungen kommen.

Das mögliche Auftreten von drei stabilen Schwingungszuständen hat nur eine geringer praktische Bedeutung, da diese nur unter den oben diskutierten Bedingungen auftreten können. Im Experiment wird ein solches Verhalten des Cantilevers zudem nur schwerlich zu beobachten sein.

#### 2.4.4 Experimentelle Details

Alle in dieser Arbeit gezeigten AFM Messungen wurde mit einem kommerziellen Rasterkraftmikroskop der JPK Instruments AG (Berlin, Deutschland) erstellt. Bei dem Gerät handelt es sich um den NanoWizard<sup>®</sup> I. Dieser ist in der Lage, simultan die Höhe, Amplitude und Phase zu erfassen und aufzuzeichnen. Zum Zwecke der Abbildungserstellung wird ein Ausschnitt der Probe, mit einer maximalen Größe von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , zeilenweise abgerastert, wobei jede Linie zweimal erfasst wird. Einmal im sogenannten trace und ein zweites mal im retrace Scan. Im trace Scan wird eine Linie von links nach rechts abgefahren und im retrace umgekehrt von rechts nach links. Für die Abbildungsgeschwindigkeit wurde, sofern nicht anders angegeben ist, eine Linienrate von einem Hertz verwendet.

Für fast alle Messungen wurden Standard Cantilever vom Typ Pointprobe<sup>®</sup> NCH oder Arrow<sup>™</sup> der Firma NanoWorld<sup>®</sup> AG verwendet. Diese weisen nominell eine Resonanzfrequenz von etwa 320 kHz und eine Steifigkeit von etwa  $42 \text{ N m}^{-1}$  auf.

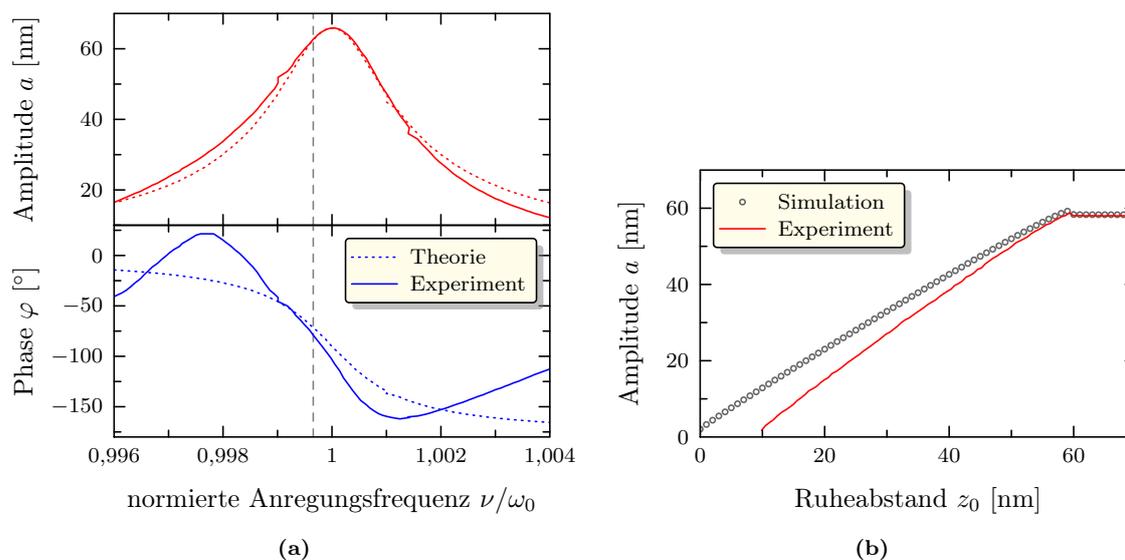
Der Spitzenradius beträgt laut Herstellerangaben etwa 10 nm. Die Qualität eines neuen oder gebrauchten Cantilever kann mit Hilfe von Spektroskopiekurven im Intermittierenden Modus (mit  $\nu < \omega_0$ ) auf einer Probe mit einem Elastizitätsmodul von  $E_s \simeq 1$  GPa, zum Beispiel Polystyrol, getestet werden. Bei einer entsprechend großen freien Resonanzamplitude (um die 60 nm beziehungsweise 1 V, wenn nicht kalibriert) sollte eine solche Spektroskopiekurve nur einen kleinen attraktiven Bereich aufweisen, d.h. die Phase sollte deutlich ansteigen mit kleiner werdendem Abstand zwischen Probe und Cantilever. Fällt die Phase hingegen stark ab, ist die Wechselwirkung stark attraktiv. Ursachen dafür können Verunreinigungen der Spitze oder eine stumpfe Cantileverspitze (deutlich größerer Spitzenradius) sein.

Eine quantitative Auswertung der Messdaten erfordert eine Kalibrierung der Auslenkung des verwendeten Cantilevers. Im Rahmen dieser Kalibrierung wird ein Kalibrierfaktor bestimmt, mit dem das am Fotodetektor gemessene Spannungssignal für die Auslenkung in eine Länge umgerechnet wird. Diese Kalibrierung muss bei jeder neuen Montage eines Cantilevers wiederholt werden, weil der Kalibrierfaktor von der Intensitätsverteilung des reflektierten Laserstrahls abhängt [43]. Zur Durchführung der Kalibrierung wird der Cantilever im Kontaktmodus an eine sehr harte Probe, zum Beispiel einen Silizium-Wafer, herangefahren. Wegen der Härte der Probe dringt der Cantilever nur um einen vernachlässigbaren Wert in die Probe ein. Demzufolge ist bei mechanischem Kontakt zwischen Cantilever und Probe die Änderung in der Höhe (z-Richtung durch Hersteller kalibriert) des Cantilevers gleich der Änderung der Auslenkung des Cantilevers. Der Kalibrierfaktor ist über den entsprechenden Anstieg in einer Spektroskopiekurve bestimmbar [43, 86]. In Anbetracht möglicher Beschädigungen der Spitze, sollten für diese Kalibrierung nur sehr kleine Auslenkungen verwendet werden oder die Kalibrierung wird erst nach den gewünschten Messungen durchgeführt.

### 2.4.5 Simulation und Experiment im Vergleich

In diesem Abschnitt wird ein Vergleich zwischen experimentell aufgenommenen Daten und Simulationen vorgenommen. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf den Vergleich der aus den experimentellen Daten berechneten effektiven Größen  $k_e$  und  $\alpha_e$  im Vergleich zu den simulierten Werten gelegt. Zusätzlich werden noch numerische Simulationen mit Simulationen entsprechend der harmonischen Näherung gegenübergestellt.

Für die im Folgenden gezeigten Messungen wurde ein Pointprobe<sup>®</sup> NCH Cantilever der Firma NanoWorld<sup>®</sup> AG verwendet. Dieser wurde entsprechend Unterabschnitt 2.4.4 kalibriert. Außerdem wurde zur Bestimmung der Schwingungsparameter des Cantilevers vor den Messungen eine Resonanzkurve des frei schwingenden Cantilevers aufgenommen. Daraus ergeben sich unter Verwendung einer Kurvenanpassung entsprechend Gleichung (2.33b) die Parameter des Cantilevers. In Abbildung 2.16a ist die Resonanzkurve für den hier verwendeten Cantilever gezeigt (durchgezogene Linie). Neben den experimentellen Daten enthält Abbildung 2.16a noch eine entsprechend angepasste Kurve (gepunktet). Die experimentell gemessene



**Abbildung 2.16:** (a) Experimenteller Frequenzsweep für den hier verwendeten Cantilever (durchgezogene Linie) und eine gemäß Gleichung (2.33b) angepasste Kurve (gepunktet). (b) Vergleich einer experimentell gemessenen Amplituden-Abstands-Kurve mit einer entsprechenden Simulation auf Polystyrol.

$\nu$ [rad s <sup>-1</sup> ]	$\omega_0$ [rad s <sup>-1</sup> ]	$F_0/m$ [m s <sup>-2</sup> ]	$m = k/\omega_0^2$ [kg]	$k$ [N m <sup>-1</sup> ]	$Q$
$2\pi \cdot 293\,596$	$2\pi \cdot 293\,697$	(460) 361	$12,33 \cdot 10^{-12}$	42	488

**Tabelle 2.1:** Die aus einer Kurvenanpassung für die Resonanzkurve gewonnen Parameter für den hier verwendeten Cantilever. Die Steifigkeit  $k$  ist eine Angabe des Herstellers.

Phase wurde hierbei mit einer zusätzlichen Phasenverschiebung  $\varphi_0$  so verschoben, dass sie in der Resonanz den Wert  $-90^\circ$  annimmt ( $\varphi = \varphi_{exp} - \varphi_0$ ). Dies ist notwendig, weil der Phasendetektor des AFM nur Werte zwischen  $-90^\circ$  und  $90^\circ$  liefert. Zusätzlich kann am Gerät noch eine Phasenverschiebung eingestellt werden, um die Phase an der Anregungsfrequenz auf Null zu stellen (genauere Phasenmessung).

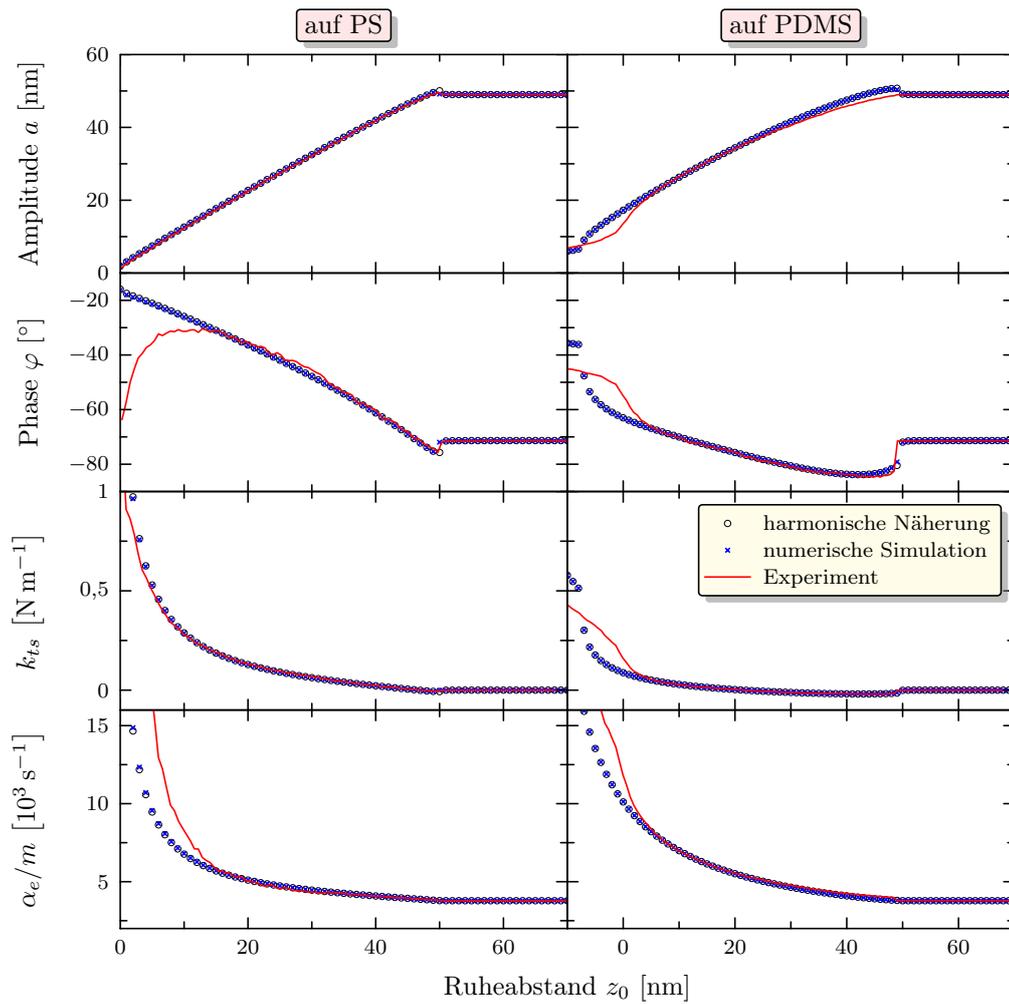
Aus der Kurvenanpassung ergeben sich die in Tabelle 2.1 dargestellten Werte ( $F_0/m = 460 \text{ m s}^{-2}$ ). Während die Amplituden der gemessenen Resonanzkurve sehr gut mit dem theoretischen Verlauf übereinstimmen, kommt es bei der Phase zu größeren Abweichungen. Der Anstieg der Phase ist ein wenig steiler als in der Theorie und zusätzlich klappt die Phase bei größeren Abständen von der Resonanzfrequenz zurück. Die Ursache dafür ist ein Artefakt der Phasendetektion. Bei dem hier verwendeten Gerät wird zur Detektion der Phase das Anregungssignal und das Detektorsignal in Sättigung getrieben und digital ausgewertet. Dadurch ergibt sich eine begrenzte Genauigkeit der Phasendetektion. Eigentlich ist diese Art der Phasendetektion nur für Werte der Phase um Null korrekt. Aus diesem Grund wird auch häufig eine zusätzliche Phasenverschiebung eingeführt, um die Phase an der Anregungsfrequenz auf Null stellen zu können und so die Genauigkeit der Phasenbestimmung zu erhöhen. Diese Diskrepanz zwischen der gemessenen Phase und der

Theorie muss bei einer exakten quantitativen Auswertung berücksichtigt werden, da sie zu größeren Fehlern führen kann.

Für den Vergleich zwischen Experiment und Simulation werden hier Amplituden-Abstands-Kurven auf zwei unterschiedlichen Proben verwendet. Bei den beiden Proben handelt es sich um Polystyrol (PS) und Polydimethylsiloxan (PDMS, Sylgard 184). Beide Materialien wurden mittels Rotationsbeschichtung in dünnen Filmen auf Silizium-Wafer aufgebracht. PS ist bei Raumtemperatur ein glasiges Material mit einem Elastizitätsmodul von etwa 1,2 GPa [87] (siehe Abschnitt B.1). PDMS ist ein chemisch vernetztes Polymer, dessen mechanische Eigenschaften vom Vernetzungsgrad abhängen. Das hier verwendete PDMS besitzt einen Elastizitätsmodul von etwa 0,06 GPa, also etwa eine Größenordnung kleiner als beim PS [87]. Die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften beider Polymere ähneln in etwa den Eigenschaften der kristallinen beziehungsweise amorphen Lamellen in teilkristallinen Polymeren. Sie können deshalb als ein Modellsystem für ein solches Polymer betrachtet werden.

Abbildung 2.16b zeigt eine gemessene Amplituden-Abstands-Kurve auf PS (rote Linie) im Vergleich zu einer simulierten Kurve (Kreise). Für die Simulation wurden die Werte aus Tabelle 2.1 und Abbildung 2.10 verwendet. Außerdem wurde die Höhe  $z_0$  der gemessenen Daten so verschoben, dass die erste Wechselwirkung mit der Probe den Werten der Simulation entspricht. Es ist deutlich eine Abweichung zwischen der experimentell ermittelten Amplitude und der Simulation erkennbar. Die gemessene Kurve fällt viel schneller ab als die simulierten Daten. Dies deutet auf einen Fehler in der Kalibrierung des Cantilevers hin. Offensichtlich ist die tatsächliche Amplitude kleiner als die mit der Kalibrierung ermittelte, das heißt der Kalibrierfaktor ist zu groß. Dies könnte mehrere Ursachen haben. Zunächst einmal werden bei der Kalibrierung nur sehr kleine Auslenkungen benutzt, um mögliche Beschädigungen der Cantileverspitze durch zu große Kräfte zu vermeiden. Dies führt aber zu einem Fehler bei größeren Auslenkungen, wenn sich die Auslenkung geringfügig nichtlinear verhalten sollte.

Wahrscheinlicher ist eine zweite Erklärung, die sich direkt aus der Detektionsart der Auslenkung ergibt. Bei dem hier verwendeten Laserdetektionssystem wird nämlich nicht direkt die Auslenkung des Cantilevers gemessen, sondern dessen Inklination. BUTT und JASCHKE [45] haben gezeigt, dass sich dadurch, unter Berücksichtigung höherer Schwingungsmoden des Cantilevers, ein größerer Wert für die gemessene Amplitude ergibt. Für die Berechnung des thermischen Rauschens ergab sich dabei eine um den Faktor  $4/3$  größere mittlere quadratische Auslenkung [45]. Das würde bedeuten, die gemessene Amplitude ist um den Faktor  $\sqrt{4/3}$  größer als die tatsächliche Amplitude. Aus einem Vergleich der simulierten Daten mit den gemessenen Daten in Abbildung 2.16b würde sich ein Korrekturfaktor für die Amplitude von 1,18 ergeben. Dieser Wert entspricht in etwa dem oben angeführten Wert von  $\sqrt{4/3}$ . Aus diesem Grund wurde in allen folgenden Messungen eine entsprechende Korrektur der Amplitude vorgenommen. Durch diese Korrektur verringert sich der Wert für die antreibende Kraft auf  $F_0/m = 361 \text{ m s}^{-2}$ . Alle anderen Werte bleiben erhalten.



**Abbildung 2.17:** Vergleich zwischen Experiment und Simulation anhand von Amplituden-Abstands-Kurven auf PS und PDMS. Gezeigt sind experimentelle Daten (rote Linie) und entsprechende Simulationen mittels harmonischer Näherung (Kreise) beziehungsweise numerischer Lösung nach dem Runge-Kutta-Verfahren (Kreuze).

In Abbildung 2.17 sind die experimentell ermittelten Werte der korrigierten Amplitude und Phase von Amplituden-Abstands-Kurven auf PS und PDMS gezeigt (durchgezogene Linie). Für die Messungen wurden alle Einstellungen wie oben beschrieben beibehalten. Die Anregungsfrequenz wurde bei  $\nu = 0,995 \cdot \omega_0$  gewählt. Außerdem wurden die Phasenwerte entsprechend dem oben ermittelten Wert  $\varphi_0$  verschoben. Zusätzlich zur gemessenen Amplitude und Phase sind in Abbildung 2.17 noch die nach Gleichung (2.39) berechneten Werte für die Steifigkeit  $k_{ts}$  und die effektive Dämpfung  $\alpha_e$  dargestellt. Für die Berechnung wurden die Werte aus Tabelle 2.1 verwendet. Dabei wurde jedoch eine Anregungsfrequenz verwendet, die etwas größer ist als der im Experiment verwendete Wert von  $0,995 \cdot \omega_0$ . Dies ist ein Trick, um eine häufig bei der Annäherung an die Probe bei großen  $z_0$  ( $z_0 \gg a_r$ ) beobachtete Reduzierung der Resonanzfrequenz zu kompensieren. Verursacht wird

diese zusätzliche Reduzierung der Resonanzfrequenz durch eine veränderte Hydrodynamik des schwingenden Cantilever in der Nähe der Probenoberfläche [88]. Häufig resultiert daraus auch eine erhöhte Dämpfung (kleinere Amplitude), die hier der Einfachheit halber bewusst vernachlässigt wird. Die für die Berechnung verwendete Anregungsfrequenz wurde so gewählt, dass das berechnete  $k_{ts}$  bei großen  $z_0$  Null ist. Für  $k_{ts}$  ergibt sich aus der leicht veränderten Anregungsfrequenz nur eine Verschiebung um einen konstanten Wert und für die effektive Dämpfung liegt der daraus resultierende Fehler bei unter 0,05 %.

Neben den experimentellen Daten in Abbildung 2.17 sind noch simulierte Daten entsprechend der harmonischen Näherung (Kreise) und nach dem Runge-Kutta-Verfahren dargestellt (Kreuze). Aus der Simulation mit der harmonischen Näherung ergeben sich direkt alle Werte, auch die für  $k_{ts}$  und  $\alpha_e$  (siehe weiter oben). Die numerischen Simulationen wurden gemäß Unterabschnitt 2.2.3 durchgeführt. Um aus dem in der numerischen Simulation gewonnenen  $z(t)$  die Amplitude und Phase zu bestimmen, wurde für  $z(t > 10 \text{ ms})$  eine Least-Square-Kurvenanpassung mit einer Funktion der Art  $z(t) = z_1 + a \cos(\nu t + \varphi)$  vorgenommen. Mit der daraus erhaltenen Amplitude und Phase wurden, wie für die experimentellen Daten,  $k_{ts}$  und  $\alpha_e/m$  berechnet.

Für die Simulationen wurden unter anderem die Werte aus Tabelle 2.1 verwendet. Dabei können  $A_H = 0,2 \text{ aJ}$ ,  $\lambda_{s,t} = 0,3$ ,  $E_t = 100 \text{ GPa}$  (vergleiche Gleichung (2.7)) und  $d_0 = 0,3 \text{ nm}$  als gegeben angenommen werden. Die weiteren für die Wechselwirkung zwischen Probe und Cantileverspitze relevanten Parameter ( $E_s$ ,  $\eta$ ,  $R$ ) wurden durch eine manuelle Kurvenanpassung an die experimentellen Daten bestimmt. Eine optimale Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ergibt sich für  $R = 11 \text{ nm}$ ,  $E_{PS} = 0,9 \text{ GPa}$ ,  $\eta_{PS} = 170 \text{ Pa s}$ ,  $E_{PDMS} = 0,025 \text{ GPa}$  sowie  $\eta_{PDMS} = 18 \text{ Pa s}$ . Diese Werte stimmen bis auf einen Vorfaktor für die Viskosität (siehe Abschnitt 2.2.2) innerhalb einer Größenordnung mit rheologisch ermittelten Werten für die Proben überein (vergleiche Abschnitt B.1).

Die gute Übereinstimmung der experimentellen und simulierten Daten in Abbildung 2.17 zeigt, dass die Berechnung von  $k_e$  und  $\alpha_e$  aus den experimentellen Daten tatsächlich eine brauchbare beziehungsweise genaue Methode darstellt, um konservative und dissipative Anteile in der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu separieren. Insbesondere lässt sich aus der sehr guten Übereinstimmung der beiden Simulationsvarianten die Güte der harmonischen Näherung unter den hier gegebenen realen Bedingungen ablesen (vergleiche [18, 67]). Nur bei Werten  $z_0 < 20 \text{ nm}$  ergibt sich für die Phase der Amplituden-Abstands-Kurve auf PS eine deutliche Abweichung zwischen Experiment und Simulation. Die experimentell bestimmte Phase verhält sich dort entgegengesetzt zur Simulation. Begründen lässt sich diese Abweichung mit dem in Abbildung 2.16a gezeigten experimentellen Phasenverlauf. Im Bereich  $z_0 < 20 \text{ nm}$  ist  $k_{ts} > 0,2 \text{ N m}^{-1}$ , dies entspricht einer relativen Frequenzverschiebung von

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = 1 - \sqrt{1 + \frac{k_{ts}}{\omega_0^2 m}} < -0,0023. \quad (2.55)$$

Für solch große Frequenzverschiebungen verhält sich die detektierte Phase in Abbildung 2.16a aber entgegengesetzt zur Theorie und ist somit verantwortlich für die beobachteten Abweichungen auf PS. Da die Frequenzverschiebung auf PDMS wesentlich kleiner ist, ergibt sich hier keine gravierende Abweichung zwischen Simulation und Experiment.

Der prinzipielle Verlauf der in Abbildung 2.17 gezeigten Amplituden-Abstands-Kurven wurde bereits in Abschnitt 2.3.1 erklärt. Die verschiedenen mechanischen Eigenschaften von PDMS und PS ergeben jedoch einen leicht unterschiedlichen Verlauf für die jeweiligen Amplituden-Abstands-Kurven. So steigt auf PDMS die Phase mit sinkendem  $z_0$  wesentlich langsamer an als auf PS und die Amplituden-Kurve auf PDMS zeigt eine deutliche Krümmung. Ein Vergleich von  $k_{ts}$  und  $\alpha_e$  verdeutlicht einen unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismus auf PS und PDMS. Während auf PS die konservativen Kräfte überwiegen und über die Verschiebung der Resonanzfrequenz zu einer Reduzierung der Amplitude führen, wird die Reduzierung der Amplitude auf PDMS durch die Zunahme der Dämpfung dominiert. Sowohl die stärkere Dämpfung wie auch die Krümmung der Amplituden-Kurve auf PDMS ist ein Resultat der größeren Eindringung des Cantilevers in die Probe.

Aus dem Verlauf der Kurven in Abbildung 2.17 auf PDMS und PS lassen sich qualitative Aussagen für den in Unterabschnitt 2.3.2 diskutierten Phasenkontrast ableiten. Besitzt eine Probe zum Beispiel einen hart-weich Kontrast, dann erhält man in der Regel wegen der unterschiedlich starken Eindringung in beide Materialien auch einen dissipativen Kontrast und damit einen Phasenkontrast. Zu einem gegebenen Setpoint weist das weichere Material eine kleiner Phase als das härtere Material auf. Dementsprechend sind bei der Abbildung eines teilkristallinen Polymers die kristallinen Lamellen an den größeren Phasenwerten gegenüber den amorphen Lamellen erkennbar.

#### 2.4.6 Simulationen und Experimente zum Phasenkontrast

In diesem Abschnitt soll untersucht werden wie groß die Eindringung des Cantilevers sein muss, um Phasenkontrast zu erhalten. In Abschnitt 2.3.3 wurde gezeigt, dass diese Fragestellung einen entscheidenden Einfluss auf die laterale Auflösung von Zweiphasensystemen haben kann. Deswegen wurden die hier gezeigten Messungen an einem teilkristallinen Polymer vorgenommen, welches ein solches Zweiphasensystem darstellt. Bei dem hier verwendet Polymer handelt sich um ein linear low density Polyethylene (LLDPE) von Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. Dieses wurde oberhalb der Schmelztemperatur zwischen zwei Objektträger gepresst. Danach wurde der obere Objektträger entfernt und die Probe in einem Vakuumtrockenschrank erneut über die Schmelztemperatur aufgeheizt und dann langsam abgekühlt. Da die Glas-temperatur von Polyethylen weit unterhalb der Raumtemperatur liegt, weisen die kristallinen und amorphen Bereiche einen entsprechenden hart-weich Kontrast auf.

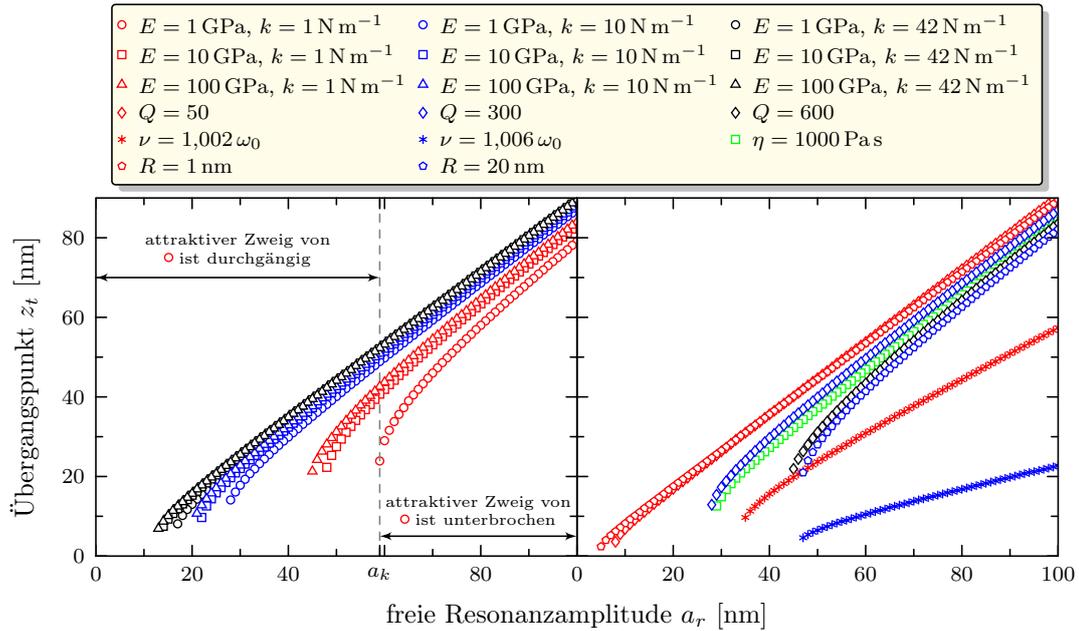
Zur experimentellen Untersuchung der obigen Fragestellung ist es notwendig, die Eindringung des Cantilevers im Intermittierenden Modus kontrollieren zu können. Idealerweise sollte die Eindringung  $\delta$  in einem Bereich um Null herum steuerbar

sein. STARK et al. [10] haben gezeigt, dass sich die Wechselwirkungskräfte zwischen Cantilever und Probe, und damit die Eindringung des Cantilevers, über die Wahl der Anregungsfrequenz steuern lassen. Die kleinste Eindringung des Cantilevers ergibt sich für eine überwiegend attraktive Wechselwirkung. Eine solche attraktive Wechselwirkung lässt sich für  $\nu > \omega_0$  erreichen (vergleiche Abbildung 2.10; [10]).

Für Anregungsfrequenzen  $\nu > \omega_0$  zeigen die Amplituden-Abstands-Kurven aber häufig ein bistabiles Verhalten (vergleiche Abbildung 2.10), da zwei stabile Schwingungszustände für den Cantilever existieren. In dem einen Zweig ist die Wechselwirkung im Mittel attraktiv (low-branch), während sie in dem anderen Zweig im Mittel repulsiv (high-branch) ist. Im netto-repulsiven Zweig ist die Eindringung des Cantilevers viel größer als im netto-attraktiven Zweig. Zufällige Wechsel zwischen diesen beiden Schwingungszuständen, wie in Abschnitt 2.3.1 diskutiert, verbieten eine genaue Kontrolle der Eindringung und sollten deshalb vermieden werden. Eine entscheidende Rolle für die Wechsel zwischen den Zweigen spielt der Übergangspunkt  $z_t$  (siehe Abschnitt 2.3.1). Denn für  $z_0 < z_t$  existiert keine Lösung mehr des netto-attraktiven Zweiges (vergleiche Abbildung 2.10), infolgedessen ist der Cantilever zum Wechsel in den netto-repulsiven Zweig gezwungen.

Um die Eindringung des Cantilevers kontrollieren zu können, muss die Größe  $z_t$  möglichst klein sein. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit für einen Wechsel zwischen den Zweigen reduziert. Idealerweise sollte  $z_t = 0$  nm sein, denn dadurch wird ein Wechsel in den repulsiven Zweig am besten vermieden. In Abbildung 2.18 wird der Einfluss unterschiedlicher Größen auf  $z_t$  diskutiert. Dort ist  $z_t$  in Abhängigkeit von der freien Resonanzamplitude  $a_r$  gezeigt. Die Daten wurden aus Simulationen nach der harmonischen Näherung gewonnen. Sofern nicht anders in der Legende von Abbildung 2.18 angegeben, wurden die in der Bildunterschrift angegebenen Parameter für die Simulation verwendet.

Aus Abbildung 2.18 wird deutlich, dass der Übergangspunkt  $z_t$  bei großen freien Resonanzamplituden (beziehungsweise Antriebskräften  $F_0/m \sim a_r$ ) zunächst linear mit fallender Resonanzamplitude abnimmt. Bei einer weiteren Reduzierung der Resonanzamplitude fällt der Übergangspunkt  $z_t$  immer stärker ab und hat schließlich unterhalb einer kritischen freien Resonanzamplitude  $a_k$  (gestrichelte Linie) gar keinen Wert mehr. Im Bereich  $a_r < a_k$  besitzt der netto-attraktive Zweig für alle  $z_0$  eine Lösung, er ist durchgängig. Aus diesem Grund existiert dort kein Übergangspunkt  $z_t$  mehr. Der genaue Wert der kritischen Resonanzamplitude hängt von vielen Parametern ab. Dazu gehören unter anderem der Elastizitätsmodul der Probe, die Steifigkeit des Cantilevers sowie dessen Güte. Außerdem haben alle Parameter einen Einfluss, welche die Stärke der attraktiven Wechselwirkung beeinflussen, wie zum Beispiel der Radius der Spitze  $R$  und die Hamaker-Konstante  $A_H$ . Abbildung 2.18 zeigt eine Zunahme der kritischen Resonanzamplitude  $a_k$ , wenn die Steifigkeit des Cantilevers sinkt, die Güte steigt oder der Elastizitätsmodul der Probe abnimmt. Analog führt auch eine Zunahme des Spitzenradius  $R$  beziehungsweise der Hamaker-Konstante zu einer Zunahme der kritischen Resonanzamplitude. Dagegen hat die Dämpfung zwischen Cantilever und Probe nur einen minimalen (vernachlässigbaren) Einfluss. Als letztes resultiert eine Erhöhung der Anregungsfrequenz sowohl in einer



**Abbildung 2.18:** Abhängigkeit des Übergangspunktes  $z_t$  von der freien Resonanzamplitude  $a_r$  bei unterschiedlichen Parametern. Die Daten wurden aus Simulationen gewonnen. Soweit in der Legende nicht anders angegeben, wurden folgende Parameter verwendet:  $\eta = 0 \text{ Pa s}$ ;  $E_t = 100 \text{ GPa}$ ;  $E_s = 1 \text{ GPa}$ ;  $\lambda_{s,t} = 0,3$ ;  $A_H = 0,2 \text{ aJ}$ ;  $R = 10 \text{ nm}$ ;  $d_0 = 0,3 \text{ nm}$ ;  $k = 10 \text{ N m}^{-1}$ ;  $Q = \sqrt{k m} / \alpha = 92,58 \cdot \sqrt{k}$ ,  $F_0 / m = a_r \omega_0^2 Q^{-1}$ ;  $\omega_0 = \sqrt{k / m} = 2,909 \cdot 10^5 \sqrt{k} \text{ rad s}^{-1}$ ; die Anregungsfrequenz  $\nu$  wurde so gewählt, dass  $\nu > \omega_0$  und  $a = 0,9 \cdot a_r$  ist.

Erhöhung der kritischen Resonanzamplitude wie auch in einem kleiner werdenden Anstieg von  $z_t(a_r)$ . Eine detaillierte Diskussion über die Abhängigkeit der kritischen Resonanzamplitude von der Anregungsfrequenz wurde bereits von SANTOS *et al.* vorgenommen [6].

Die oben gezeigte Abhängigkeit der kritischen Resonanzamplitude  $a_k$  von den Wechselwirkungsparametern und den Parametern der Oszillation lässt sich qualitativ verstehen. Dazu muss man sich zunächst klar machen, dass eine Reduzierung des Übergangspunktes  $z_t$  bei einer festen Anregungskraft (oder Resonanzamplitude  $a_r > a_k$ ) zu einer Erhöhung der kritischen Resonanzamplitude führt. In Unterabschnitt 2.3.1 wurde die Position des Punktes  $z_t$  bei einer festen Anregungskraft (Resonanzamplitude) diskutiert. Dort wurde gezeigt, dass sich der Übergangspunkt  $z_t$  aus einem Wechsel der Richtung der Verschiebung der Resonanzfrequenz ergibt. Dies geschieht, weil die Reduzierung der Schwingungsamplitude aufgrund attraktiver Kräfte nicht mehr ausreicht, um repulsive Beiträge entsprechend stark zu unterdrücken. Demnach ist es möglich, den Übergangspunkt  $z_t$  mit einer Veränderung der Sensitivität des Systems oder der wirkenden Kräfte zwischen Spitze und Probe zu verschieben. Insbesondere führt eine Erhöhung der Sensitivität des schwingenden Systems zu einer Verringerung von  $z_t$  und damit zu einer Erhöhung der kritischen Resonanzamplitude. Ähnlich verhält es sich bei einer Reduzierung der repulsiven

$\nu$ [rad s <sup>-1</sup> ]	$\omega_0$ [rad s <sup>-1</sup> ]	$F_0/m$ [m s <sup>-2</sup> ]	$m = k/\omega_0^2$ [kg]	$k$ [N m <sup>-1</sup> ]	$Q$
$2\pi \cdot 53\,977$	$2\pi \cdot 53\,838,5$	62,4	$10,49 \cdot 10^{-12}$	1,2	110

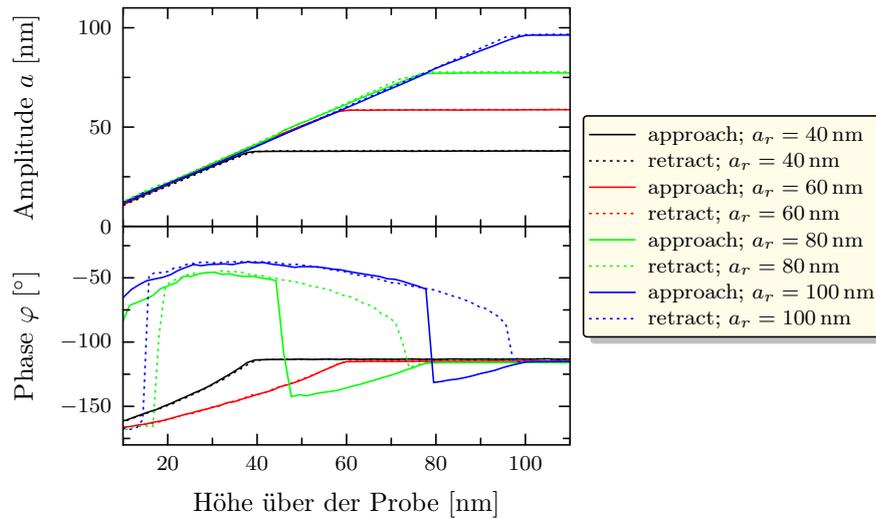
**Tabelle 2.2:** *Ermittelte Parameter für den hier verwendeten Cantilever*

beziehungsweise bei einer Erhöhung der attraktiven Kräfte. Dies kann zum Beispiel durch eine Verringerung des Elastizitätsmodules der Probe oder durch eine Vergrößerung des Spitzenradius erreicht werden. In beiden Fällen ergibt sich eine größere mögliche Verschiebung der Resonanzfrequenz durch die attraktiven Kräfte und damit eine Reduzierung von  $z_t$ .

Aus praktischer Sicht ergeben sich daraus drei Möglichkeiten, um einen durchgehenden netto-attraktiven Zweig und damit eine stabilere Messung zu erhalten. Eine dieser Möglichkeiten ist die Reduzierung der Anregungskraft und damit der Resonanzamplitude [89]. Unter den oben verwendeten Bedingungen müsste die Resonanzamplitude für einen Cantilever mit  $k = 42 \text{ N m}^{-1}$  kleiner als 15 Nanometer sein, um einen durchgehenden attraktiven Zweig zu erhalten. Bei solch kleinen Amplituden kann sich aber aufgrund von elektronischem und optischem Rauschen das Signal-zu-Rausch Verhältnis verschlechtern. Außerdem zeigen Simulationen, dass unter diesen Bedingungen der netto-attraktive Zweig nur in einem sehr kleinen Bereich der Anregungskraft überhaupt eine Eindringung des Cantilevers in die Probe aufweist. Die Eindringung ist aber für Phasenkontrast zwingend notwendig. Weitere Möglichkeiten, um einen durchgehenden attraktiven Zweig zu erhalten, sind eine Erhöhung der Güte oder die Verwendung eines Cantilevers mit einer kleineren Federkonstante  $k$ . Zur Erhöhung der Güte kann eine Q-Control verwendet werden [3, 90, 91]. Bei der Q-Control handelt sich um ein Gerät, bei dem das Detektorsignal um  $90^\circ$  phasenverschoben zum Anregungssignal des Cantilevers hinzu addiert wird. Dadurch wird eine selektive Verstärkung der Resonanz erreicht, die Güte  $Q$  wird größer. Allerdings hat die Q-Control zwei entscheidende Nachteile. Zum einen verringert sich damit die Scangeschwindigkeit (vergleiche Gleichung (2.22)), zum anderen ist die theoretische Behandlung der Oszillation des Cantilever mit Q-Control wesentlich schwieriger als ohne [91].

Aus diesen Gründen wurde hier auf die letzte Möglichkeit, die Reduktion der Cantilever Steifigkeit, zurückgegriffen. Für die im Folgenden gezeigten Messungen wurde ein Pointprobe<sup>®</sup> FM Cantilever von NanoWorld<sup>®</sup> mit einer Steifigkeit von  $k = 1,2 \text{ N m}^{-1}$  verwendet. Die Steifigkeit des Cantilevers wurde über eine Kurvenanpassung des thermischen Rauschens bestimmt [41, 45]. Alle anderen Parameter für diesen Cantilever wurden durch eine Kurvenanpassung an eine experimentell aufgenommene Resonanzkurve gewonnen (vergleiche vorhergehender Abschnitt). Die so gewonnen Parameter sind in Tabelle 2.2 bereitgestellt.

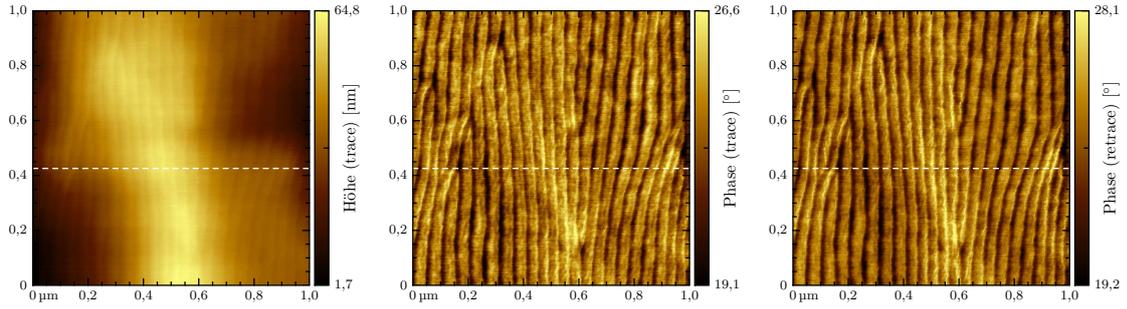
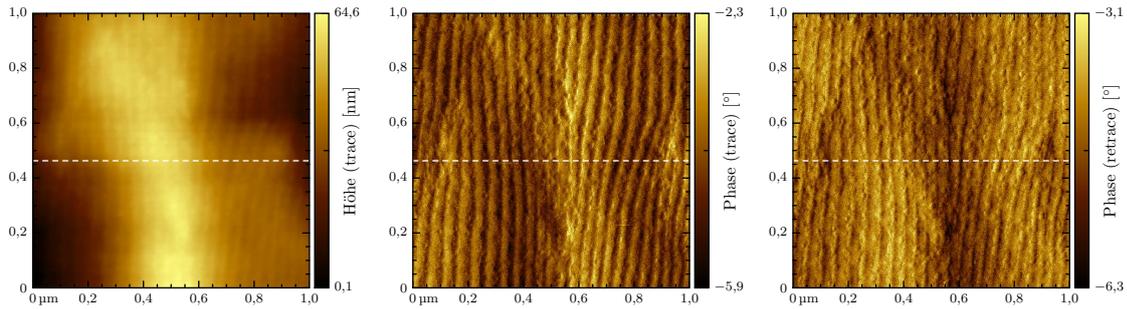
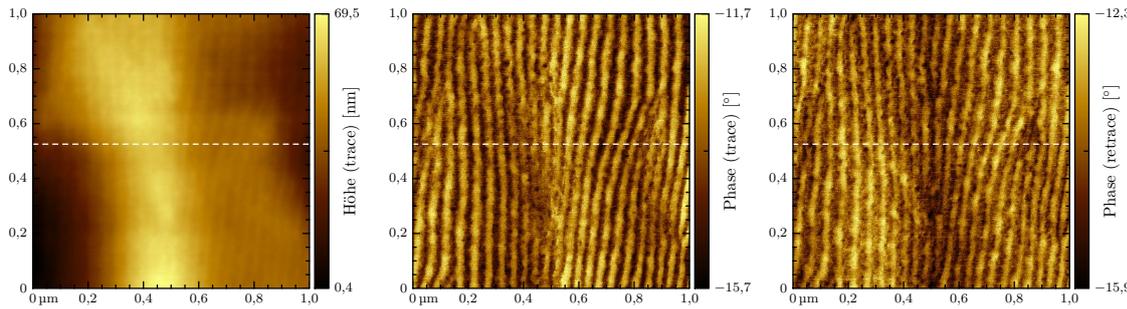
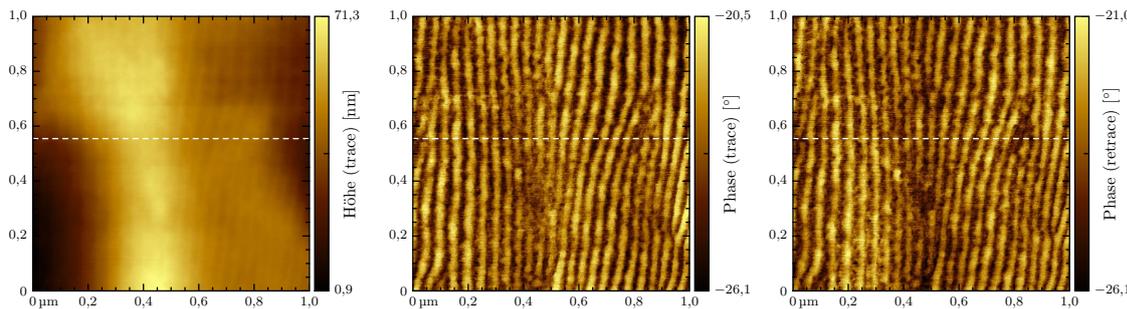
In Abbildung 2.19 sind experimentelle Amplituden-Abstands-Kurven mit dem hier verwendeten Cantilever auf Polystyrol ( $E_s \simeq 1 \text{ GPa}$ ) gezeigt. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren verschiedene Resonanzamplituden (oder Anregungskräfte; siehe Legende). Es sind außerdem Scans für das Heranfahren an die Probe



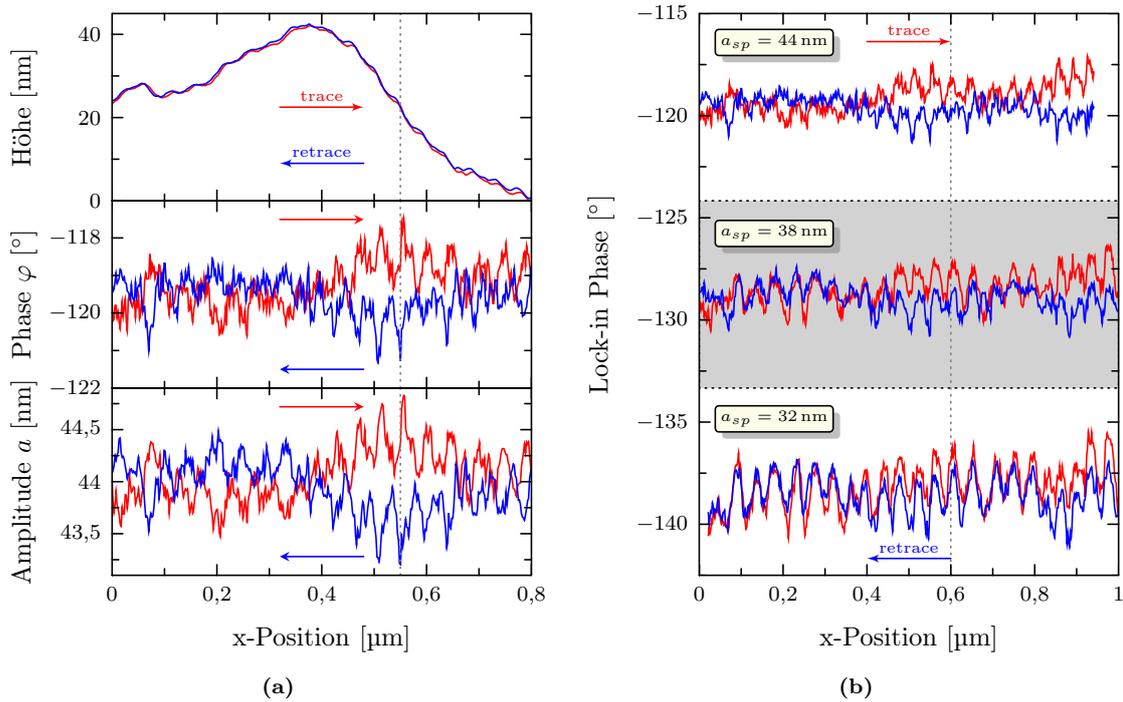
**Abbildung 2.19:** Experimentelle Amplituden-Abstandskurven für  $\nu > \omega_0$ ,  $k \simeq 1,2 \text{ N m}^{-1}$  und unterschiedliche freie Amplituden  $a_0$

(durchgezogene Linie) und das Entfernen des Cantilevers von der Probe (gepunktete Linie) dargestellt. Bei großen Anregungsamplituden ist deutlich die Hysterese zwischen dem Heranfahren und dem Zurückziehen des Cantilevers zu erkennen. Bei einer Resonanzamplitude von 100 nm und 80 nm können aus Abbildung 2.19 Übergangspunkte von  $z_t \simeq 80 \text{ nm}$  und  $z_t \simeq 47 \text{ nm}$  abgelesen werden. Ein Vergleich dieser Werte mit denen der entsprechenden Simulation aus Abbildung 2.18 (rote Kreise in der linken Grafik) liefert eine sehr gute Übereinstimmung. Das gilt auch für die kritische Resonanzamplitude  $a_k$ . Für diese ergibt sich in der Simulation ein Wert von etwas unter 60 nm. Der experimentell ermittelte Wert schwankt zwischen 60 nm und 65 nm. Offensichtlich spiegeln die Simulationen, mit den in Abbildung 2.18 gewählten Parametern, sehr gut das Experiment wider. Die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment beweist, dass die Parameter zur Modellierung der attraktiven Kräfte in der Simulation sehr gut gewählt wurden. Ansonsten wäre ein deutlicher Unterschied zwischen den ermittelten Werten für die kritische Resonanzamplitude aus Experiment und Simulation zu beobachten.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Phasenkontrastes von der Eindringung des Cantilevers wurde ein und dieselbe Stelle des oben beschriebenen Polyethylens mit unterschiedlichen Setpoints abgebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.20 dargestellt. Es wurde eine solche Stelle ausgewählt, an der die Lamellen hauptsächlich senkrecht zum Substrat stehen. Aus diesem Grund ist die abgebildete Struktur nicht repräsentativ für die gesamte Probe. Abbildung 2.20a zeigt zunächst das Höhenbild sowie den trace und retrace Scan der Phase für eine Messung im netto-repulsiven Regime. Dafür wurde ein steiferer Cantilever mit  $k = 42 \text{ N m}^{-1}$  und  $\nu < \omega_0$  verwendet. Für die repulsive Messung ist sowohl ein Phasenkontrast wie auch ein Höhenkontrast erkennbar. Vor allem stimmen der trace und der retrace Scan der Phase überein. Im Zusammenhang mit dem Höhenkontrast stellt sich hier unter anderem

(a) *repulsiv gemessen* ( $k \sim 42 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\nu < \omega_0$ )(b) *net-attractive* ( $k \sim 1,2 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\nu > \omega_0$ ,  $a_{sp} = 44 \text{ nm}$ )(c) *net-attractive* ( $k \sim 1,2 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\nu > \omega_0$ ,  $a_{sp} = 38 \text{ nm}$ )(d) *net-attractive* ( $k \sim 1,2 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\nu > \omega_0$ ,  $a_{sp} = 32 \text{ nm}$ )

**Abbildung 2.20:** AFM Höhen- und Phasenbilder aufgenommen an der gleichen Stelle auf einem teilkristallinen Polyethylen-Film. (a) Messung bei überwiegend repulsiver Wechselwirkung zwischen Cantileverspitze und Probe. (b,c,d) Messung bei überwiegend attraktiver Wechselwirkung zwischen Cantileverspitze und Probe. Durch eine Variation des Setpoints  $a_{sp}$  kann die Wechselwirkungskraft beeinflusst werden.



**Abbildung 2.21:** (a) Profile der Höhe, Phase und Amplitude zu Abbildung 2.20b, entlang der angedeuteten Linie. (b) Phasenprofile zu den Abbildungen 2.20b-d im Vergleich. (Zur Driftkorrektur wurde eine unterschiedliche Verschiebung in  $x$ -Richtung vorgenommen.)

die Frage, ob dieser künstlich, also durch die Regelung verursacht, oder real ist.

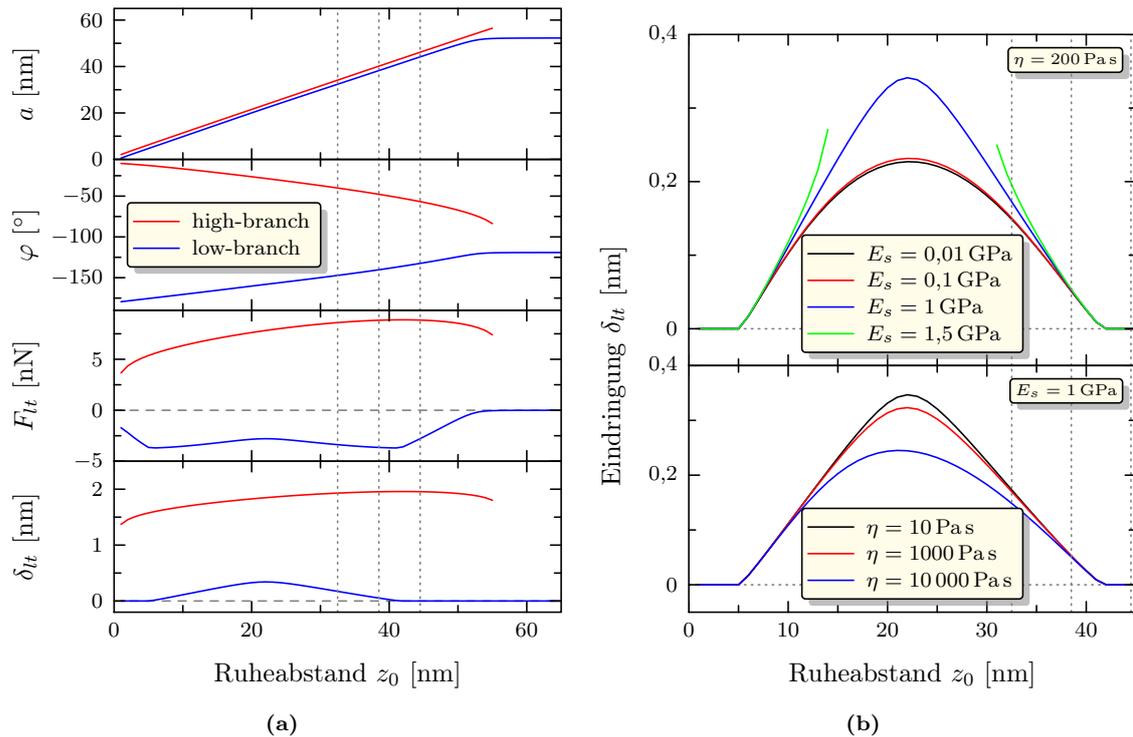
Weiterhin enthalten die Abbildungen 2.20b-c ebenfalls Höhen- und Phasenbilder (trace und retrace) an der gleichen Stelle. Doch hier wurde die Messung in einem netto-attraktiven Regime, wie oben beschrieben bei unterschiedlichen Setpoints durchgeführt. Ferner wurde der Cantilever bei einer freien Resonanzamplitude von  $a_r = 60$  nm betrieben. Mit der Variation des Setpoints lassen sich in einem gewissen Bereich verschiedene Eindringungen des Cantilevers realisieren. Für all diese Bilder scheint sowohl ein Phasenkontrast wie auch ein Höhenkontrast zu existieren. Eine genauere Betrachtung von Abbildung 2.20b ergibt jedoch für den höchsten Setpoint ein inverses Verhalten im trace und retrace Scan der Phase. Um dieses inverse Verhalten zu verstehen, sind in Abbildung 2.21a Profile von Höhe, Phase und Amplitude entlang der weißen Linie in Abbildung 2.20b dargestellt. Es ist jeweils der trace und der retrace Scan gezeigt, wobei der trace Scan rot und der retrace Scan blau dargestellt ist. Ein Vergleich des trace und retrace Scans zeigt eine gute Übereinstimmung in der Höhe, aber bei der Amplitude und der Phase verhalten sie sich invers. Für einen realen Phasenkontrast sollten der trace und retrace Scan der Phase allerdings übereinstimmen. Demzufolge muss die in der Phase sichtbare Struktur ein Fehlerbild sein, welches sich aus dem Regelungsfehler für die Amplitude ergibt. Das beobachtete Verhalten der Amplitude ist wiederum eine direkte Folge der Topographie der Probe.

Wie aus dem Höhenprofil in Abbildung 2.21a ersichtlich, gibt es in der Topographie relativ scharfe Stufen. An diesen Stufen kommt es aufgrund der Trägheit der Regelelektronik des AFM zu leichten Abweichungen der Amplitude vom eingestellten Setpoint (hier 44 nm). Die Richtung der Abweichung hängt dabei von der Scanrichtung ab. Wenn die Höhe entlang der Scanrichtung an einer Stufe abfällt, dann wird die Amplitude größer als der Setpoint und umgekehrt (siehe Abbildung 2.21a).

Bei einer weiteren Reduzierung des Setpoints, wie es in Abbildung 2.20c-d zu sehen ist, ergibt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen dem trace und dem retrace Scan der Phase. Abbildung 2.21b zeigt einen detaillierten Vergleich des trace und retrace Scans der Phase für die unterschiedlichen Setpoints an Profilen zu den Abbildungen 2.20b-d. Die Profile wurden mit Hilfe markanter Punkte, wie Gabelungen von Lamellen, so gewählt, dass immer die gleiche Stelle auf der Probe dargestellt ist. In den Abbildungen 2.20b-d sind die gewählten Profile durch eine weiß gestrichelte Linie gekennzeichnet. Zur Kompensation eines Drifts der Probe wurde zusätzlich eine kleine Verschiebung in der x-Richtung vorgenommen. Aus den in Abbildung 2.21b gezeigten Phasenprofilen wird deutlich, dass mit kleiner werdendem Setpoint der trace und retrace Scan der Phase immer besser übereinstimmen. Gleichzeitig bleibt das inverse Verhalten des trace und retrace Scans für die Amplitude erhalten. Offensichtlich ist bei kleineren Setpoints tatsächlich ein realer Phasenkontrast von der Probe vorhanden.

Um die Wirkung des Setpoints auf die Messung besser einschätzen zu können, ist in Abbildung 2.22a eine simulierte Amplituden-Abstands-Kurve mit der Kraft  $F_{lt}$  und der Eindringung  $\delta_{lt}$  im unteren Umkehrpunkt der Schwingung gezeigt. Die zuvor benutzten Setpoints sind dort als gestrichelte Linien eingezeichnet. Zur besseren Unterscheidung wurde der netto-repulsive Zweig (high-branch) rot und der netto-attraktive Zweig (low-branch) blau dargestellt, gleichwohl hier nur der netto-attraktive Zweig von Interesse ist. Die für die Simulation verwendeten Parameter entsprechen denen aus Tabelle 2.2 und der Bildunterschrift von Abbildung 2.18 ( $G_s = 1$  GPa). Gemäß Abbildung 2.22a gibt es für einen Setpoint von 44 nm keine Eindringung des Cantilevers in die Probe. Infolgedessen kann es auch keinen Phasenkontrast geben, weil die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe rein attraktiv ist.

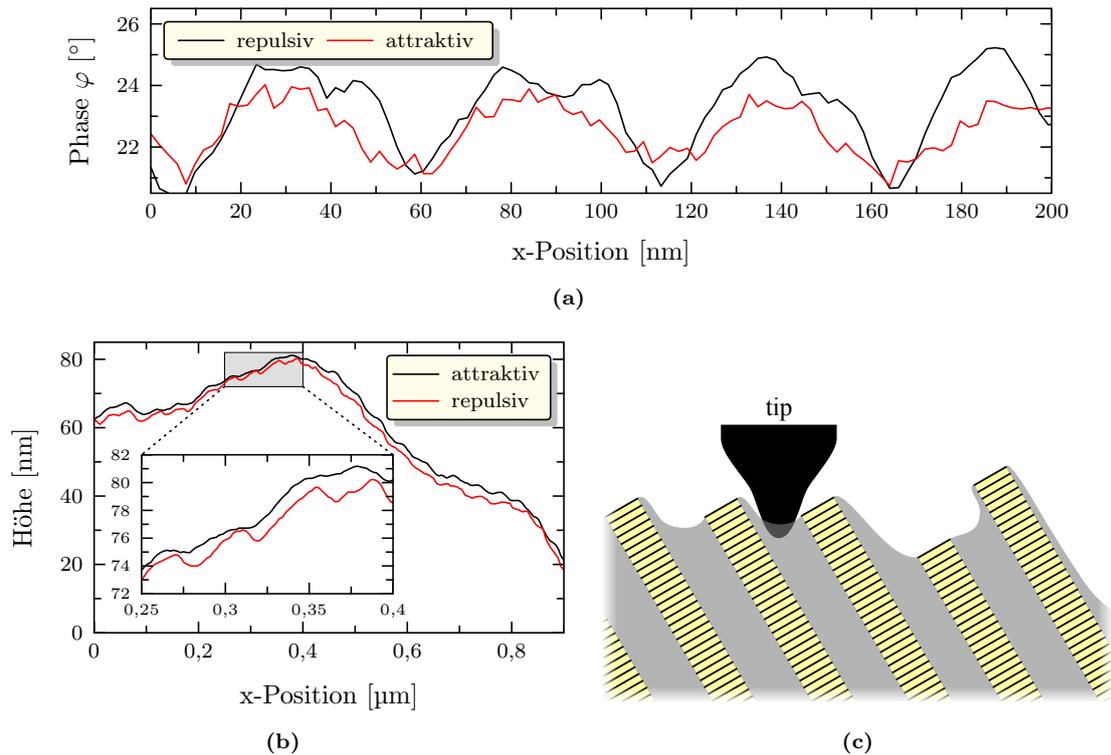
Erst bei den kleineren Setpoints von 38 nm und 32 nm gibt es eine kleine Eindringung des Cantilevers in die Probe. Augenscheinlich ist diese kleine Eindringung aber ausreichend, um einen realen Phasenkontrast hervorzurufen. In Abbildung 2.22b wird die Abhängigkeit der Eindringung des netto-attraktiven Zweiges von der Wechselwirkungskraft zwischen Cantilever und Probe näher betrachtet. Im unteren Teil der Abbildung wurde die Viskosität und damit die Dämpfung variiert. Es zeigt sich, dass die Dämpfung nur bei sehr großen Werten für die Viskosität  $\eta$  einen erkennbaren Einfluss auf die Eindringung hat. Auch der Einfluss des Elastizitätsmoduls der Probe ist relativ klein, zumindest in dem interessierenden Bereich. Wie aus dem oberen Teil von Abbildung 2.22b ersichtlich ist, steigt die Eindringung oberhalb eines gewissen Grenzwertes für den Elastizitätsmodul leicht an. Oberhalb einer gewissen Grenzlast (hier kleiner 1,5 GPa) „bricht“ der attraktive Zweig auf, das heißt



**Abbildung 2.22:** (a) Simulationen einer Amplituden-Abstands-Kurve mit Hilfe der harmonischen Näherung und unter den im Experiment verwendeten Bedingungen. (b) Abhängigkeit der Eindringung im low-branch von unterschiedlichen Einflussfaktoren.

er ist unterbrochen. Eine Erhöhung der attraktiven Wechselwirkung, zum Beispiel durch einen größeren Spitzenradius oder eine größere Hamaker-Konstante, würde zu einer Verringerung der Eindringung führen. Deswegen kann die maximal mögliche Eindringung unter den gegebenen Bedingungen auf einen Bereich zwischen 0 bis 0,4 nm eingeschränkt werden. Somit ist für teilkristallines Polyethylen und wahrscheinlich auch für viele andere teilkristalline Polymere eine Eindringung von unter 0,4 nm ausreichend, um Phasenkontrast zu erhalten.

Wenn für den Elastizitätsmodul der amorphen Bereiche ein Wert von  $E_a = 0,01$  GPa und für die kristallinen Bereiche ein Wert von  $E_k = 1$  GPa angenommen wird, dann ergibt sich aus hier nicht gezeigten Simulationen nur eine maximale Differenz in der Phase von  $0,1^\circ$ . Der tatsächlich beobachtete Phasenkontrast ist jedoch um ein Vielfaches größer (vergleiche Abbildung 2.21b), er liegt etwa zwischen 1 bis  $2^\circ$ . Ein solch starker Phasenkontrast lässt sich unter den gegebenen Bedingungen nur realisieren, wenn die Dämpfung in den kristallinen Bereichen extrem hoch ist. Um zum Beispiel bei einem Setpoint von 32 nm eine Phasendifferenz von etwa  $1^\circ$  zu erreichen, müssen für die Viskosität der amorphen Lamellen Werte zwischen 10 bis 100 Pa s und für die kristallinen Lamellen Werte größer 5000 Pa s angenommen werden. Aber selbst unter diesen extremen Bedingungen liegt der Unterschied in der Eindringung zwischen den amorphen und kristallinen Lamellen, bei einem Set-



**Abbildung 2.23:** (a, b) Höhen- und Phasenprofile für eine rein attraktive Messung aus (Abbildung 2.20c) im Vergleich zu einer repulsiven Messung (Abbildung 2.20a). (c) Resultierendes Modell von der Probenoberfläche.

point von 32 nm, noch unter 0,1 nm. Dies sind beste Bedingungen, um eine optimale Auflösung für die Dicke der kristallinen Lamellen zu erhalten.

Bei einem ersten Blick auf die Phasenbilder in Abbildung 2.20a und 2.20c scheint die kristalline Phase für die netto-attraktive Messung (Abbildung 2.20c) tatsächlich dünner zu sein. Aus entsprechenden Phasenprofilen, welche in Abbildung 2.23a gezeigt sind, ergibt sich eine um etwa 5 bis 10 nm kleinere Halbwertsbreite für die Messung im netto-attraktiven Regime. Dies stellt eine merkliche Verbesserung der Auflösung im Vergleich zur Messung im netto-repulsiven Regime dar, allerdings zu Lasten des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (siehe Abbildung 2.23a).

Ein ähnlicher Vergleich in Abbildung 2.23b für die Höhe der repulsiven Messung mit der rein attraktiven Messung aus Abbildung 2.20b zeigt für die repulsive Messung, wie zu erwarten, eine deutlich stärkere Eindringung in die amorphen Bereiche gegenüber den kristallinen Bereichen. Der Unterschied in der Eindringung beträgt etwa 1 nm. Dieser Wert deckt sich mit Werten aus Simulationen.

Die in der rein attraktiven Messung bestimmte Höhe entspricht nahezu der tatsächlichen Topographie der Probe. Ein kleiner Fehler kann noch von einem Unterschied in der attraktiven Wechselwirkung auf den amorphen und kristallinen Lamellen herrühren. Dies folgt aus der Abhängigkeit der Hamaker-Konstante von der Dichte  $\rho$  der Probe (s) und der Spitze (t):  $A_H = \pi^2 C \cdot \rho_t \rho_s$  [5]. Die Konstante  $C$  steht dabei

für die Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln der Spitze und der Probe. Bei einem typischen Dichteunterschied zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen von 10 bis 15 % ergibt sich unter Verwendung von Simulationen nur ein Fehler von etwa 0,02 nm in der Höhe. Die beobachtete Strukturierung der Topographie ist demnach real. Dementsprechend müssen die kristallinen Lamellen, wie in Abbildung 2.23c angedeutet, ein wenig aus der Probenoberfläche herausragen. Die zusätzlich eingezeichnete Neigung der Lamellen bezüglich der Probenoberfläche resultiert aus einem Vergleich von AFM- und Röntgendaten bezüglich der Langperiode [72].

## 2.5 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine harmonische Näherung zur Beschreibung des Intermittierenden Modus hergeleitet und diskutiert. Die Beschreibung des schwingenden Cantilevers erfolgt in dieser Näherung über einen harmonischen Oszillator mit effektiven Größen für die Resonanzfrequenz, die Dämpfung und den Ruheabstand zwischen Cantilever und Probe. Die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe ist in diesen effektiven Parametern versteckt.

Die Beschreibung des Intermittierenden Modus mit der harmonischen Näherung erlaubt ein qualitatives Erfassen der Zusammenhänge zwischen den Messgrößen und den Materialeigenschaften. Dadurch lassen sich zum Beispiel die notwendigen Bedingungen für Phasenkontrast ableiten. Neben diesen qualitativen Betrachtungen erlaubt die harmonische Näherung auch eine quantitative Auswertung der Messdaten. So können aus den experimentellen Daten die effektive Dämpfung und die effektive Resonanzfrequenz bestimmt werden. Dadurch wird eine Separation konservativer und dissipativer Beiträge in der Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe ermöglicht. Außerdem können mit der harmonischen Näherung noch stark vereinfachte Simulationen durchgeführt werden. Dafür war es erforderlich ein einfach zu interpretierendes Stabilitätskriterium herzuleiten.

Am Beispiel von zwei Spektroskopiekurven auf PS und PDMS wurde die Auswertung der experimentellen Daten mittels der harmonischen Näherung mit Simulationen verglichen. Die für die Simulationen verwendeten Materialparameter zur Modellierung der Wechselwirkung zwischen Messspitze und Probe wurden dabei durch eine manuelle Kurvenanpassung gewonnen. Sie zeigten eine gute Übereinstimmung mit rheologisch an den Proben bestimmten Werten. Gegenüber der typischerweise in der Literatur zu findenden direkten Berechnung der Wechselwirkungskraft hat das obige Verfahren einen entscheidenden Vorteil. Durch die Anpassung der simulierten Werte an die experimentellen Daten ergeben sich nämlich direkt Informationen über die Materialparameter. Vor diesem Hintergrund macht es Sinn, die Kurvenanpassung zukünftig zu automatisieren. Dann könnten aus einer einfachen Spektroskopiekurve quantitative Informationen über die elastischen und dissipativen Eigenschaften der Probe gewonnen werden.

In einem zweiten Teil dieses Kapitels wurde die für Phasenkontrast notwendige Eindringung des Cantilevers in die Probe analysiert. Hierfür wurde ein teilkristal-

lines Polyethylen als Modellsystem verwendet. Mit Hilfe von Messungen in einem überwiegend attraktiven Regime gelang es, die Eindringung des Cantilevers über den Setpoint kontinuierlich in einem Bereich von 0 bis 0,4 nm zu steuern. Für das Polyethylen war ein Phasenkontrast zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen schon bei einer Eindringung von 0,1 nm gegeben. Durch die Verringerung der Eindringung, war es möglich die Auflösung des AFM für die teilkristallinen Lamellen zu erhöhen. Als nachteilig ist dabei eine Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zu bewerten. Offen bleibt die Frage, wie sich der Radius der Spitze auf die hier vorgestellten Ergebnisse auswirkt. Insbesondere stellt sich die Frage, ob mit einer Spitze mit kleinerem Radius noch eine weitere Erhöhung der Auflösung des AFMs für heterogene Systeme umsetzbar ist.

# 3 Weitere experimentelle Methoden und Grundlagen

## 3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (kurz DSC) ist ein thermisches Verfahren zur Bestimmung der von einer Probe abgegebenen beziehungsweise aufgenommenen Wärmemenge bei isothermer Arbeitsweise beziehungsweise beim Aufheizen oder Abkühlen. Abbildung 3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Leistungsdifferenzkalorimeters wie es hier verwendet wurde. Dieses besteht aus zwei Messzellen, welche sich in einer Umgebung konstanter Temperatur befinden. Beide Messzellen verfügen jeweils über eine Heizeinrichtung und einen Temperatursensor. In der einen Messzelle, hier mit P gekennzeichnet, befindet sich die Probe. Die andere Messzelle ist leer, sie bildet die Referenz (R). [92]

Bei einer Messung werden beide Messzellen separat beheizt, so dass ihre Temperatur der Vorgabetemperatur des Messprogramms entspricht. Die Differenz der den beiden Messzellen zugeführten Leistung  $\Delta P = P_P - P_R$  ist dann ein Maß für die Wärmemenge  $\Delta Q$ , welche für eine Änderung der Temperatur der Probe um den Wert  $\Delta T$  aufzubringen ist. Anstelle der zugeführten Wärmemenge wird häufig auch die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  angegeben. Diese ergibt sich mit der Probenmasse  $m_P$  aus dem Zusammenhang  $c_p = \Delta Q \Delta T^{-1} m_P^{-1}$ .

Mit der Differenzkalorimetrie können exotherme oder endotherme Prozesse untersucht werden. Solche Prozesse sind zum Beispiel das Schmelzen oder die Kristallisation eines Stoffes. Für diese mit einer Umwandlungswärme verbundenen Transformationen ergibt sich für die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur ein Peak bei der Umwandlungstemperatur. Die von diesem Peak eingeschlossene

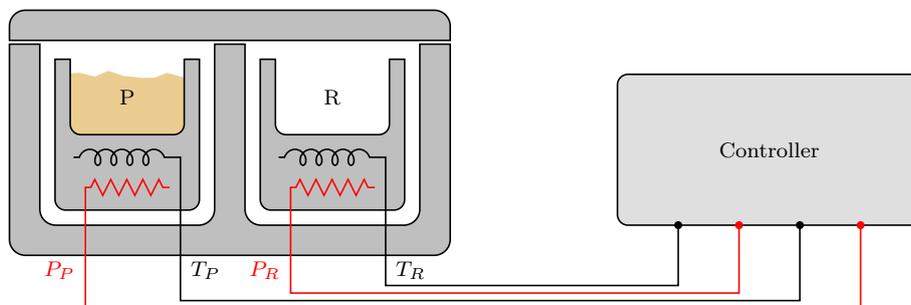
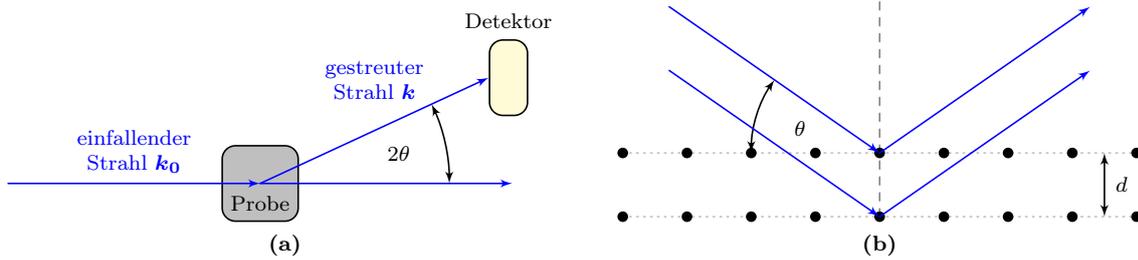


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Leistungsdifferenzkalorimeters. (nach [92])



**Abbildung 3.2:** (a) Schematische Darstellung eines Röntgenstreuexperimentes. (b) Schema zur Beugungsgeometrie nach Bragg. Die schwarzen Punkte repräsentieren die Atome.

Fläche ist ein Maß für die spezifische Enthalpie der Umwandlung.

Mit Hilfe der spezifischen Enthalpie  $h(T)$  ist es möglich, die Kristallinität einer Probe zu bestimmen. Dazu muss die spezifische Enthalpie aus einer gemessenen  $c_p(T)$  Kurve über folgenden Zusammenhang bestimmt werden [92]

$$h(T) = \int_{T=0\text{ K}}^T c_p dT = h_0(T_{start}) + \int_{T_{start}}^T c_p dT \quad (3.1)$$

mit der Konstanten  $h_0(T_{start})$  und der Starttemperatur  $T_{start}$  der Messung. Die Konstante  $h_0(T_{start})$  muss dabei aus einem Vergleich der bestimmten Enthalpie  $h(T)$  mit theoretisch berechneten Werten  $h_a(T)$  im vollständig amorphen (geschmolzenen) Zustand der Probe bestimmt werden. Die spezifische Enthalpie  $h_a(T)$  einer zu 100 % amorphen beziehungsweise  $h_c(T)$  einer zu 100 % kristallinen Probe liegen für Polymere tabelliert vor [93]. Für Temperaturen oberhalb der Glastemperatur  $T_g$  gilt [92]

$$h_c(T) \leq h(T) \leq h_a(T). \quad (3.2)$$

Die Kristallinität  $\chi_c$  ergibt sich nach [92] aus dem Zusammenhang

$$\chi_c(T) = \frac{h_a(T) - h(T)}{h_a(T) - h_c(T)}. \quad (3.3)$$

## 3.2 Röntgenstreuung

Röntgenstrahlung ist eine Form der elektromagnetischen Strahlung in einem Energiebereich von etwa 0,1 bis 250 keV. Dies entspricht einem Wellenlängenbereich von etwa 5 pm bis 10 nm. Aufgrund dieser kleinen Wellenlänge, die im Bereich atomarer Abstände liegt, ist die Röntgenstrahlung geeignet zur Strukturuntersuchung von Kristallen und molekularen Strukturen.

Abbildung 3.2a zeigt den schematische Aufbau eines Röntgenstreuexperimentes. Ein monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  und Intensität  $J_0$  wird an einer Probe gestreut. Die gestreute Intensität  $J$  wird durch einen Detektor im Abstand  $R$  zur Probe unter Variation des Winkels  $2\theta$  registriert. Das Ergebnis ist eine Intensitätsverteilung  $J(\mathbf{s})$  in Abhängigkeit vom Streuvektor  $\mathbf{s}$  beziehungsweise

$\mathbf{q}$ , welcher definiert ist als die Differenz der Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Strahles [94]:

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{q}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \quad (3.4)$$

Für den Fall elastischer Streuung, das heißt  $|\mathbf{k}_0| \simeq |\mathbf{k}|$ , gilt für den Betrag des Streuvektors:

$$|\mathbf{s}| = s = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \quad (3.5)$$

Was passiert eigentlich innerhalb der Probe? Die parallel einfallenden Strahlen des Primärstrahles treffen auf Elektronen an den Orten  $\mathbf{r}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) und wechselwirken mit diesen. Genauer gesagt versetzen sie diese in Schwingung. Die auf diese Weise angeregten Elektronen emittieren wiederum jeweils eine elektromagnetische Welle derselben Frequenz, welche mit der einfallenden Strahlung kohärent ist. Die von verschiedenen Elektronen ausgehenden Wellen interferieren miteinander, wodurch die gestreute Intensität von der Beobachtungsrichtung abhängt. Für die Amplitude  $A$  in einer bestimmten Beobachtungsrichtung erhält man bei Vernachlässigung von Vielfachstreuung (kinematische Theorie) [94]:

$$A(\mathbf{s}) = A_0 b_e \sum_{i=1}^N e^{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (3.6)$$

wobei  $A_0$  die Amplitude der einfallenden Welle ist und  $b_e$  die Streulänge, welche die Effizienz der Streuung an einem Elektron repräsentiert. Es wird über alle  $N$  an der Streuung beteiligten Elektronen summiert.

Die in einem realen Experiment gemessene Größe ist aber nicht die Amplitude, sondern die Intensität. Die am Detektor registrierte Intensität  $I$  ist proportional zum Betragsquadrat der Amplitude

$$I(\mathbf{s}) \sim |A(\mathbf{s})|^2. \quad (3.7)$$

Eingesetzt wird die Röntgenstreuung häufig, um die kristalline Struktur bestimmter Stoffe zu untersuchen. Entscheidend ist dabei die periodische Anordnung der Atome oder auch Moleküle in einem Kristallgitter. Dieses wird vollständig durch eine ganzzahlige Linearkombination von drei Basisvektoren  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  beschrieben. Im Rahmen der Bragg-Theorie werden die Atome oder Moleküle im Kristall in parallele Gitterebenen, den so genannten Netzebenen, angeordnet. Diese Netzebenen haben einen festen Abstand  $d$  und werden mit Hilfe der Millerschen Indizes ( $hkl$ ) charakterisiert, welche die Schnittpunkte  $h^{-1}\mathbf{a}_1$ ,  $k^{-1}\mathbf{a}_2$  und  $l^{-1}\mathbf{a}_3$  der Netzebene mit den Basisvektoren des Kristallgitters angeben. Wie in Abbildung 3.2b gezeigt, führt eine teilweise Reflexion der einfallenden Röntgenstrahlen an den parallelen Netzebenen genau dann zu konstruktiver Interferenz, wenn die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.8)$$

erfüllt ist. Wobei  $n$  eine natürliche Zahl ist. Die Bragg-Bedingung stellt nur ein notwendiges, aber keine hinreichendes Kriterium für konstruktive Interferenz dar.

### 3.2.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Unter Röntgenkleinwinkelstreuung versteht man die Streuung in einem Winkelbereich von  $\theta < 4,5^\circ$ . Entsprechend dem Bragg-Gesetz werden in diesem Winkelbereich periodische Strukturen auf einer makroskopischen Skala, mit einer Langperiode zwischen einem und mehreren hundert Nanometern, erfasst. Dies rechtfertigt einen Übergang von der diskreten Darstellung aus Gleichung (3.6) zu einer kontinuierlichen [94]

$$A(\mathbf{s}) = A_0 b_e \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

mit der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$ . Integriert wird über das gesamte Streuvolumen  $V$ . Gleichung (3.9) zeigt, dass die Streuamplitude proportional zur dreidimensionalen Fouriertransformation der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  ist. Die Fouriertransformation spielt deshalb eine entscheidende Rolle bei der Interpretation von Beugungsphänomenen.

Aus Gleichung (3.9) ergibt sich wiederum für die am Detektor gemessene Intensität

$$I(\mathbf{s}) \sim |A(\mathbf{s})|^2 = A(\mathbf{s}) \cdot A^*(\mathbf{s}) = A_0^2 b_e^2 V \int g(\mathbf{r}) e^{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (3.10)$$

Dabei ist  $g(\mathbf{r})$  die dreidimensionale Korrelationsfunktion

$$g(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}'} = \frac{1}{V} \int \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (3.11)$$

Insbesondere bei isotropen Systemen ist  $g(\mathbf{r})$  nur noch von  $r = |\mathbf{r}|$  abhängig. Durch den Übergang zu Kugelkoordinaten und Integration über den Winkelanteil ergibt sich dann für Gleichung (3.10)

$$I(s) \sim A_0^2 b_e^2 V 4\pi \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\sin[2\pi r s]}{2\pi r s} dr \quad (3.12)$$

### 3.2.2 Bestimmung der Strukturgrößen teilkristalliner Polymere

In der Regel ist die dreidimensionale Korrelationsfunktion  $g(r)$  nur schwierig zu interpretieren, da wegen der isotropen Mittelung Informationen verloren gehen, die nicht zurückgewonnen werden können. Polymere bilden hier eine Ausnahme, weil sie lamellenartige Strukturen während der Kristallisation ausbilden. Dabei ist die laterale Abmessung der Lamellen so groß, dass sie praktisch nicht zur Streuung im entsprechenden Winkelbereich beiträgt. Für diesen Fall kann die dreidimensionale Korrelationsfunktion  $g(r)$  auf eine eindimensionale Korrelationsfunktion  $K(z)$  zurückgeführt werden, welche nur von der Verschiebung senkrecht zur Lamellenoberfläche abhängt [95]:

$$g(r) = \frac{1}{2} \int_0^\pi K(r \cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 K(r \cos \theta) d(\cos \theta) \quad (3.13)$$

Einsetzen in Gleichung (3.10) liefert nach partieller Integration den Zusammenhang [95]:

$$2\pi s^2 I(s) = 2 \int_0^\infty K(z) \cos [2\pi sz] dz \quad (3.14)$$

$$K(z) = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) \cos [2\pi sz] ds \quad (3.15)$$

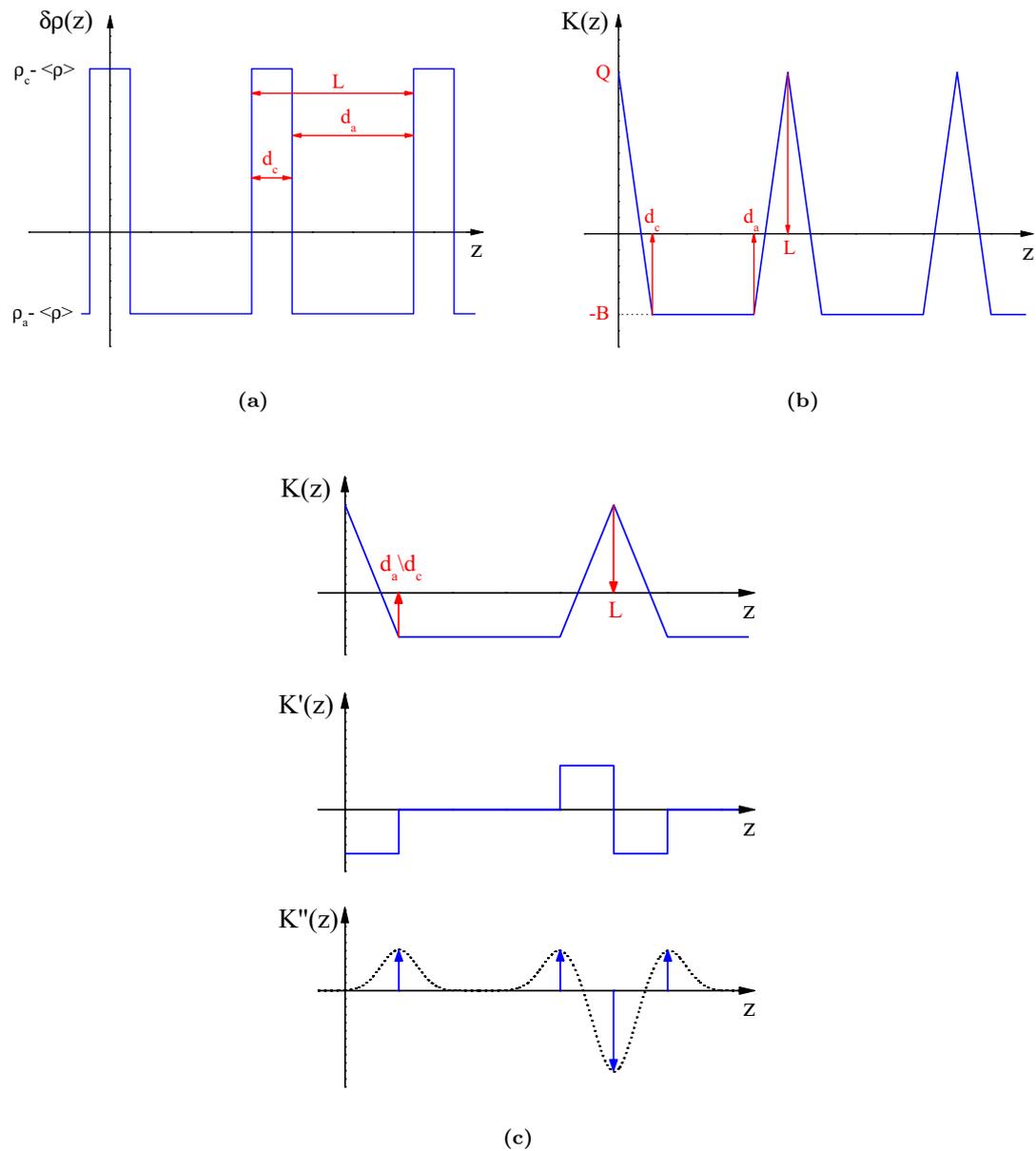
Das heißt, die eindimensionale Korrelationsfunktion, welche im Folgenden nur als Korrelationsfunktion bezeichnet wird, kann direkt aus den Streudaten berechnet werden. RULAND hat außerdem gezeigt, dass auch die zweite Ableitung der Korrelationsfunktion direkt aus den Streudaten berechnet werden kann [95, 96]

$$K''(z) = 16\pi^3 \int \left[ \lim_{s \rightarrow \infty} I(s) s^4 - I(s) s^4 \right] \cos [2\pi sz] ds. \quad (3.16)$$

Sowohl aus der Korrelationsfunktion, wie auch aus deren zweiter Ableitung lassen sich quantitative Informationen über Strukturgrößen gewinnen [97, 98]. Allerdings ist die zweite Ableitung der Korrelationsfunktion, die auch Grenzflächenverteilungsfunktion genannt wird, einfacher zu interpretieren. Sie beschreibt die Addition der verschiedenen Sehnenlängenverteilungsfunktionen [95, 96]:

$$K''(z) = c_1 [h_c(z) + h_a(z) - 2h_{ca}(z) + h_{cac}(z) + \dots] \quad (3.17)$$

Hier ist  $c_1$  eine materialspezifische Konstante und  $h_{..}(z)$  sind die Sehnenlängenverteilungsfunktionen für die verschiedenen Grenzflächenabstände (Sehnenlängen). Dabei bezeichnen die Indizes  $c, a, ca, \dots$  die Art des betrachteten Grenzflächenabstandes ( $c$  - kristalline Dicke,  $a$  - amorphe Dicke,  $ca$  - Langperiode,  $\dots$ ). Die Sehnenlängenverteilungsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an eine gegebene Sehnenlänge anzutreffen. In einem realen Zweiphasensystem wird sie meist die Form einer Gaußkurve annehmen. In Abbildung 3.3 ist die Interpretation der Korrelationsfunktion und der Grenzflächenverteilungsfunktion ausgehen von der Dichteverteilung eines teilkristallinen Polymers dargestellt.



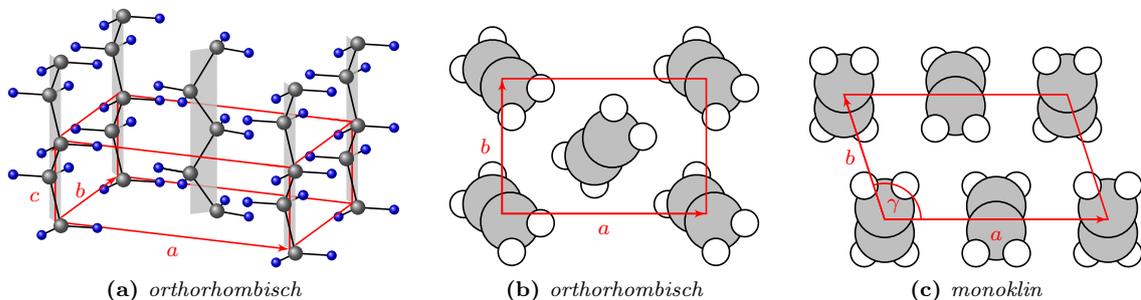
**Abbildung 3.3:** (a) Eindimensionale Elektronendichteverteilung für einen idealen Stapel aus kristallinen und amorphen Bereichen mit der Dicke  $d_a$  (amorph),  $d_c$  (kristallin) und der Langperiode  $L$ . (b) Korrelationsfunktion zu (a). (c) Ableitung der Grenzflächenverteilungsfunktion aus der Korrelationsfunktion. (Quelle: [97])

# 4 Kristallisation von Polymeren

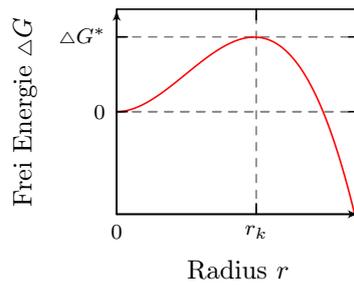
Ausgehend von der Schmelze, in welcher sich die verknäulten Kettenmoleküle gegenseitig durchdringen und im Falle hoher Molmassen eine große Anzahl von Verschlaufungen bilden, ist für Polymere kein vollständig kristalliner Zustand erreichbar. Die dafür notwendige Streckung und Entschlaufung der Kettenmoleküle würde eine viel zu lange Zeit in Anspruch nehmen. Zudem müssten sehr hohe entropische Barrieren überwunden werden. Polymere bilden deshalb einen teilkristallinen Zustand aus. Es entstehen schichtförmige Kristallite (Lamellen), mit einer typischen Dicke von zehn Nanometern. In den Kristalliten sind die Ketten gestreckt und regelmäßig angeordnet. Getrennt werden die Kristallite durch amorphe, ungeordnet gebliebene Bereiche. Die amorphen Bereiche enthalten Kettendefekte (wie zum Beispiel Verzweigungen) und Verschlaufungen, welche weder aufgelöst noch in die Kristallite eingebaut werden können.

Unter normalen Bedingungen kristallisiert zum Beispiel das Polyethylen in einem orthorhombischen Kristall. Abbildung 4.1a zeigt die 3D Darstellung des orthorhombischen Kristalls von Polyethylen. Des Weiteren ist in Abbildung 4.1b eine vereinfachte Ansicht für diesen Kristall parallel zur  $c$ -Achse gegeben. Die Kreise sollen dabei die Kohlenstoff- (grau) und Wasserstoffatome (blau/weiß) andeuten. Unter bestimmten Bedingungen kann das Polyethylen auch in anderen kristallinen Anordnungen existieren. Eine dieser unter Normalbedingungen instabilen Phasen ist die monokline Phase. Sie ist in Abbildung 4.1c gegeben. Die Gitterparameter beider Kristallstrukturen des Polyethylens sind in der Bildunterschrift von Abbildung 4.1 festgehalten.

Der Antrieb für die Kristallisation besteht in einer Reduzierung der Gibbsschen freien Energie  $G$  im Kristall gegenüber der Schmelze. In der thermodynamischen



**Abbildung 4.1:** Die zwei wichtigsten kristallinen Phasen des Polyethylens. (a) und (b) Orthorhombischer Kristall ( $a = 7,40 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,93 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,53 \text{ \AA}$ ). (c) Monokliner Kristall ( $a = 8,09 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,79 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,53 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 107,9^\circ$ ). (Quellen: [99–101])



**Abbildung 4.2:** Freie Energie eines kugelförmigen Keimes mit Radius  $r$ .

Beschreibung ergibt sich die freie Energie aus [102]

$$\Delta G = G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}} \quad (4.1a)$$

$$\Delta G = (H_k - H_s) - T(S_s - S_k) = \Delta H - T\Delta S \quad (4.1b)$$

Hier sind  $\Delta H$  die Enthalpie und  $\Delta S$  die Entropie der Kristallisation. Prinzipiell kann eine Kristallisation nur dann erfolgen, wenn die Differenz der freien Energie aus Gleichung (4.1a) zwischen Kristall und Schmelze kleiner gleich Null ist. Bei der Abkühlung aus der Schmelze ist allerdings keine sofortige Kristallisation beobachtbar, wenn die Schmelztemperatur  $T_m$  erreicht wird. Die Schmelztemperatur ist hier gegeben durch  $\Delta G = 0$ . Stattdessen ist eine deutliche Unterkühlung unter diese Schmelztemperatur erforderlich, damit die Kristallisation einsetzt. Außerdem beobachtet man, dass die Kristallisation nicht einheitlich verteilt über das gesamte Volumen einsetzt, sondern es bilden sich zunächst einzelne Keime. Diese Keime wachsen in ihrer Größe und füllen schließlich das gesamte Volumen mit kristallinem Material auf.

Die Notwendigkeit einer Unterkühlung lässt sich durch eine nähere Betrachtung des Kristallisationsprozesses verstehen. Jeder Kristall, der in der Schmelze entsteht, wird eine spezifische Grenzfläche zwischen dem Kristall und der Schmelze besitzen. Mit dieser Grenzfläche ist jedoch eine Grenzflächenenergie verbunden, welche immer positiv ist. Unter Berücksichtigung dieses Grenzflächeneffekts ergibt sich für Gleichung (4.1a) [102]

$$\Delta G = G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Schmelze}} + \sum A\sigma \quad (4.2)$$

mit der Oberfläche  $A$  und der spezifischen Oberflächenenergie  $\sigma$ . Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Abhängigkeit der freien Energie  $\Delta G$  vom Radius  $r$  eines kugelförmigen kristallinen Volumens. Unterhalb eines kritischen Radius  $r_k$  steigt die freie Energie zunächst mit dem Radius an. Deshalb wird ein Keim mit einer Größe von  $r < r_k$  nicht weiter wachsen. Er ist instabil und zerfällt wieder. Ein solcher kristalliner Keim kann nur wachsen, wenn er durch zufällige Fluktuationen eine Größe erreicht, die größer als die kritische Größe ist. Dieser Vorgang wird Nukleation oder Keimbildung genannt. Die Nukleation wird im Abschnitt 4.1 im Detail diskutiert.

Nach der Nukleation folgt ausgehend von dem nukleierten Keim ein radiales Wachstum der kristallinen Phase. Wie genau das Wachstum auf molekularer Ebe-

ne abläuft, ist dabei noch ungeklärt. Gegenwärtig gibt es hierfür zwei dominante Theorien, die Theorie nach HOFFMAN-LAURITZEN [103] und die Theorie nach STROBL [97, 104]. In der Theorie nach HOFFMAN-LAURITZEN wird davon ausgegangen, dass sich die in den Kristall einzubauenden Ketten in einer Art sekundärer Nukleation direkt an den Kristall anlagern. Dieses Modell wurde durch STROBL stark kritisiert, weil es nicht alle experimentellen Beobachtungen zuverlässig erklären kann. STROBL schlägt stattdessen eine Kristallisation über eine Mesophase vor. Diese Mesophase soll sich mit einer Dicke von einigen Nanometern direkt vor der Kristalloberfläche ausbilden. In ihr sind die Ketten teilweise gestreckt und vororientiert. Das eigentliche Kristallwachstum erfolgt dann durch eine Transformation dieser Mesomorphen Phase zum Kristall, welcher sich an den ursprünglichen Kristall angliedert.

Beiden Modellen gemein ist die Abhängigkeit der sich ausbildenden Struktur von der Kristallisationstemperatur. Je niedriger die Kristallisationstemperatur, desto kleiner ist die Dicke  $d_c$  der Kristallite. Dieser Umstand lässt sich als ein kinetisch kontrollierter Prozess auffassen. Zunächst einmal sind überhaupt nur Kristallite oberhalb einer bestimmten Dicke stabil. Denn durch die begrenzte Ausdehnung  $d_c$  der Kristallite kommt es zu einer Reduzierung der Schmelztemperatur  $T_s$ . Dieser Zusammenhang wird durch die Gibbs-Thomson-Gleichung ausgedrückt [97]

$$T_s(d_c) = T_s^\infty (1 - c_s d_c^{-1}), \quad (4.3)$$

wobei  $T_s^\infty$  die Gleichgewichtsschmelztemperatur und  $c_s$  eine materialspezifische Konstante ist. Die Gleichgewichtsschmelztemperatur gibt die Schmelztemperatur eines unendlich dicken Kristalls an. Wegen Gleichung (4.3) können bei der Kristallisation nur Lamellen einer solchen Dicke wachsen, für welche die Schmelztemperatur größer als die Kristallisationstemperatur ist. Auf der anderen Seite wachsen dünnere Lamellen lateral schneller als dickere Lamellen, denn für den Einbau in einen dickeren Kristall muss ein viel größerer Teil einer Kette gestreckt werden, was mehr Zeit erfordert. Folglich wird genau die Lamellendicke die Kristallisation dominieren, welche bei der eingestellten Kristallisationstemperatur gerade noch stabil ist.

## 4.1 Klassische Keimbildungstheorie

Das klassische Konzept der Keimbildung wurde durch GIBBS, VOLMER und KOSSEL entwickelt [102]. Es beruht auf der Annahme, dass die Nukleationsbarriere, aufgrund der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze, durch Fluktuationen in der Schmelze überwunden werden kann. Wenn der Druck und die Temperatur konstant sind, dann ist die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit eines Keims mit einer bestimmten Größe gemäß der Boltzmann-Statistik proportional zu [102]

$$e^{-\Delta G/k_B T}. \quad (4.4)$$

Die Größe  $k_B$  bezeichnet die Boltzmann-Konstante. Gleichung (4.4) beschreibt einen aktivierten Prozess.

Basierend auf Gleichung (4.4) und unter Verwendung der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit [105] haben TURNBULL und FISCHER [106] folgenden Zusammenhang für die Keimbildungsrate  $I$  abgeleitet [102]

$$I = Nk_B T \hbar^{-1} e^{-(\Delta G^* + \Delta G_\eta)/k_B T}. \quad (4.5)$$

Dabei gibt  $N$  die Zahl unkristallisierter Elemente an. Der zweite Term  $\Delta G_\eta$  im Exponenten repräsentiert die Diffusion eines zu kristallisierenden Elements über die Phasengrenze. Die Temperaturabhängigkeit dieses Terms ähnelt der Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  [102]. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird durch das Vogel-Fulcher-Gesetz beschrieben [97]

$$\ln \eta = a + \frac{b}{T - T_0} = \frac{\Delta G_\eta}{k_B T}. \quad (4.6)$$

Hier ist  $T_0$  die Vogeltemperatur. Die Vogeltemperatur liegt etwa 30 bis 70 K unterhalb der Glasübergangstemperatur, also der Temperatur bei der ein Polymer in den Glaszustand übergeht.

Gleichung (4.6) zeigt, dass  $\Delta G_\eta/k_B T$  für sehr hohe Temperaturen  $T \gg T_0$  näherungsweise konstant ist. Aus diesem Grund wird dieser Term sehr häufig vernachlässigt. Bei tiefen Temperaturen  $T \simeq T_0$  steigt dieser Term dagegen sehr schnell an und führt damit zu einer deutlichen Abnahme der Nukleationsrate in Gleichung (4.5).

Die Keimbildung wird in zwei Formen unterteilt, die homogene und die heterogene Keimbildung. Sind an der Nukleation keine fremden Oberflächen oder vorgeformte Keime beteiligt, so spricht man von homogener Nukleation. Bei der heterogenen Nukleation führt dagegen die Anwesenheit fremder Oberflächen zu einer Reduzierung der kritischen Größe des Keims und damit zu einer Verringerung der notwendigen Unterkühlung.

### 4.1.1 Homogene Keimbildung

Für eine homogene Keimbildung muss durch spontane Fluktuationen in der Schmelze ein Keim gebildet werden, dessen Größe die kritische Größe übersteigt. Die kritische Größe ist gerade die Größe eines kristallinen Keims, bei der die freie Energie ihr Maximum  $\Delta G^*$  erreicht (vergleiche Abbildung 4.2).

Um das Verhalten der Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Unterkühlung nach Gleichung (4.5) bestimmen zu können, ist es erforderlich die kritische freie Energie eines Keims zu berechnen. Der einfachste Fall ergibt sich hierbei für einen Keim mit der Form einer Kugel vom Radius  $r$ . Für einen solchen Keim ergibt sich die freie Energie zu [107, 108]

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \sigma, \quad (4.7)$$

wobei  $\Delta g$  der spezifische Gewinn an freier Energie und  $\sigma$  die spezifische Oberflächenenergie ist. Durch eine Extremwertanalyse von Gleichung (4.7) ergibt sich schließlich

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16}{3}\pi \sigma^3 \Delta g^{-2}. \quad (4.8)$$

Mit Hilfe der spezifischen Schmelzenthalpie  $\Delta h_s$  lässt sich  $\Delta g$  in Abhängigkeit von der Temperatur näherungsweise schreiben als [107, 108]

$$\Delta g \cong -\Delta h_s \frac{T_s^\infty - T}{T_s^\infty} = -\Delta h_s \frac{\Delta T}{T_s^\infty}. \quad (4.9)$$

Allerdings wurde durch HOFFMAN [109] gezeigt, dass für Temperaturen weit unterhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur eine zusätzliche Korrektur für die spezifische Schmelzenthalpie mit dem Faktor  $T/T_s^\infty$  erforderlich ist.

Einsetzen der vorangegangenen Faktoren in Gleichung (4.5) ergibt für die Keimbildungsrate der homogenen Nukleation bei Vernachlässigung von  $\Delta G_\eta$

$$I = VI_0 e^{-C(\Delta T)^{-2}T^{-3}} \quad (4.10)$$

mit den Konstanten  $I_0$ ,  $C$  und dem Volumen  $V$ . Der genaue Zusammenhang für die Konstante  $C$  hängt von der gewählten geometrischen Form des Keims ab. Sowohl die Volumenabhängigkeit, wie auch die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate aus Gleichung (4.10) konnte durch MASSA *et al.* [110–112] qualitativ und quantitativ bestätigt werden. Hierfür verwendeten die Autoren kleine Tröpfchen aus Polyethylenoxid, deren Volumen sie variierten. Jedes Tröpfchen diente dabei als ein Nukleationsexperiment, woraus sich bei einer gegebenen Temperatur und einer großen Anzahl von Tröpfchen eine Nukleationsrate bestimmen lässt.

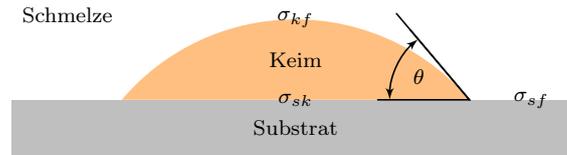
Alle bisher gezeigten Zusammenhänge für die Keimbildungsrate wurden für niedermolekulare Substanzen hergeleitet. Das heißt, der Kettencharakter der Polymere wird nicht berücksichtigt. Eine Berücksichtigung des Kettencharakters kann über die Behandlung der freien Energie nach FLORY vorgenommen werden [107]. Das Ergebnis dieser Behandlung ergibt im Grenzfall eines sehr großen Molekulargewichts die gleichen Zusammenhänge wie oben beschrieben.

### 4.1.2 Heterogene Keimbildung

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung sind bei der heterogenen Keimbildung fremde Oberflächen an der Keimbildung beteiligt. Für den Fall, dass die spezifische Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Oberfläche kleiner ist als die spezifische Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Schmelze, ergibt sich eine Reduzierung der Oberflächenenergie des Keims gegenüber der homogenen Keimbildung. Diese Reduzierung führt wiederum zu einer Erhöhung der Nukleationsrate bei einer gegebenen Kristallisationstemperatur.

Für eine weiterführende Diskussion der heterogenen Keimbildung wird als Modell ein Keim in Form einer Kugelkappe verwendet. Dieser Keim soll sich an der Grenzfläche zum Substrat befinden. Abbildung 4.3 zeigt eine schematische Abbildung eines solchen Keims. Ein Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel  $\theta$  und den spezifischen Grenzflächenenergien  $\sigma_{sk}$ ,  $\sigma_{kf}$  und  $\sigma_{sf}$  kann durch die Youngsche Gleichung angegeben werden [108]

$$\sigma_{kf} \cos \theta = \sigma_{sf} - \sigma_{sk} \quad (4.11)$$



**Abbildung 4.3:** Schematische Darstellung eines heterogen nukleierenden Keims in Form einer Kugelkappe.

Unter Benutzung der Zusammenhänge für das Volumen und die Oberfläche der Kugelkappe ergibt sich nach einer Extremwertanalyse folgende kritische freie Energie der heterogenen Keimbildung [108]

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16}{3} \pi \sigma_{kf}^3 \left( \frac{T_s^\infty}{\Delta h_s} \right)^2 \frac{1}{\Delta T^2} \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4} = \Delta G_{hom}^* f(\theta). \quad (4.12)$$

Bis auf den letzten Term ist dieser Ausdruck identisch mit dem Ausdruck für die homogene Keimbildung. Für Kontaktwinkel kleiner als  $90^\circ$  ergibt sich aber gerade aus diesem Term eine deutliche Reduzierung der kritischen freien Energie.

Im Unterschied zur homogenen Keimbildung ist die Nukleationsrate jetzt proportional zur Grenzfläche  $A$  zwischen Polymerschmelze und Substrat

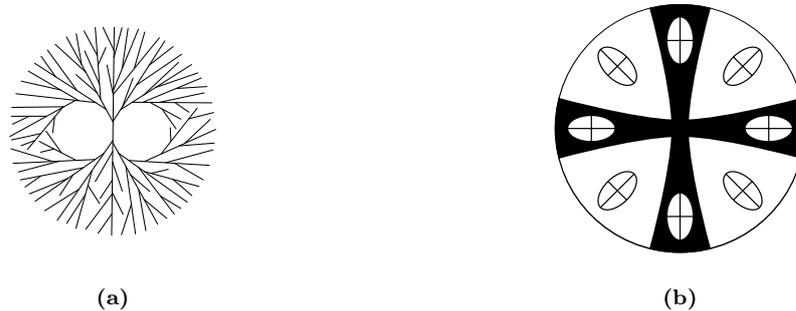
$$I = AI_0 e^{-\Delta G_{het}^*/k_B T}. \quad (4.13)$$

Eine detaillierte Diskussion zur heterogenen Keimbildung wurde von BINSBERGEN [113] vorgenommen. Demzufolge soll die heterogene Keimbildung hauptsächlich durch Stufen und Vertiefungen in der Oberfläche eines nukleierenden Materials hervorgerufen werden. Denn wegen der größeren Kontaktfläche zwischen Keim und Substrat wird die kritische freie Energie nochmals reduziert. Außerdem hat TURNBULL [114] gezeigt, dass in Vertiefungen kristallines Material noch oberhalb der Schmelztemperatur existieren kann. Dieses verbliebene kristalline Material wirkt dann als Keim für die Kristallisation.

Neben den oben angeführten Parametern ist auch noch die Größe der fremden Oberfläche von Bedeutung. Denn eine Nukleation kann nur dann stattfinden, wenn die Größe dieser Fläche mindestens mit der Dicke der zu initiierenden Lamelle übereinstimmt [113]. Aus diesem Grund können kleine Partikel eines Nukleierungsmittels erst ab einer gewissen Unterkühlung aktiv sein.

## 4.2 Die Sphärolithstruktur

Eine Besonderheit der Kristallisation von Polymeren ergibt sich aus der Nukleation mit anschließendem Kristallwachstum. Dadurch entstehen kugelförmige Objekte, die Sphärolithe genannt werden. In diesen Sphärolithen wachsen die kristallinen Lamellen bevorzugt in radialer Richtung (siehe Abbildung 4.4a). Die Ketten sind damit im Mittel tangential zur Oberfläche des Sphärolithen ausgerichtet. Durch



**Abbildung 4.4:** (a) Mikroskopische Struktur eines polymeren Sphärolithen. Die kristallinen Lamellen sind weitestgehend radial ausgerichtet. (b) Malteserkreuz eines Sphärolithen bei Beobachtung zwischen gekreuzten Polarisatoren. (Quelle: [97])

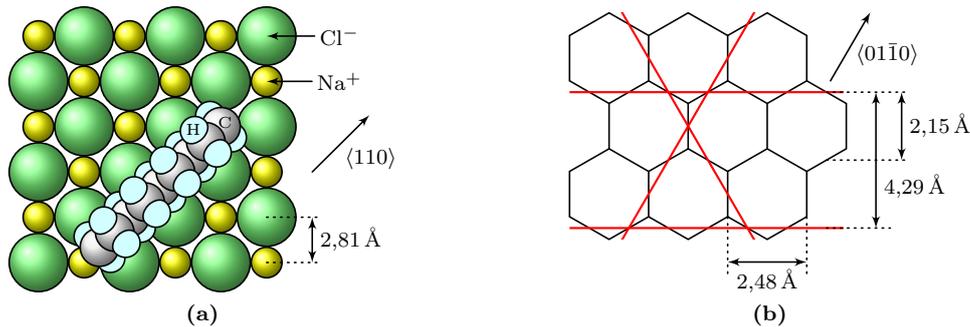
Verzweigungen der Kristallite wird der gesamte Sphärolith mit kristallinem Material aufgefüllt.

Wegen des Kettencharakters der Polymere sind die Eigenschaften der Kristallite stark anisotrop. Sie weisen unter anderem Doppelbrechung auf. In Verbindung mit der radialen Anordnung der Kristallite im Sphärolith, wird zwischen gekreuzten Polarisatoren ein Malteserkreuz sichtbar (siehe Abbildung 4.4b). Denn eine Aufhellung durch Doppelbrechung ist nur dann möglich, wenn die Polarisationsrichtung nicht parallel oder senkrecht zur Kettenrichtung ist [97].

### 4.3 Epitaktische Kristallisation

Als epitaktische Kristallisation oder kurz Epitaxie wird eine Form des Kristallwachstums bezeichnet, bei welcher der wachsende Kristall orientiert auf einem anderen Substrat oder Kristall aufwächst. Es existieren drei Formen der Epitaxie, die Homo-, Hetero- und Graphoepitaxie [115]. Die wichtigste dieser Formen ist die Heteroepitaxie, sie bezeichnet das orientierte Aufwachsen eines Kristalls auf einem Kristall mit anderer chemischer Zusammensetzung. Sind der Substratkristall und der aufwachsende Kristall dagegen chemisch identisch, so spricht man von Homoepitaxie. Dementgegen bezeichnet die Graphoepitaxie das orientierte Aufwachsen eines Kristalls auf einem mikroskopisch strukturierten Substrat, welches nicht zwangsläufig kristallin sein muss.

Die Möglichkeit der heteroepitaktischen Kristallisation von Polymeren auf kristallinen Substraten wurde zuerst von WILLEMS [28, 116] für Polyethylen auf Steinsalz nachgewiesen. WILLEMS kristallisierte das Polyethylen aus Lösung auf dem Steinsalz und beobachtete mit Lichtmikroskopie kleine stäbchenförmige Strukturen auf dem Substrat. Die lange Achse dieser Nadeln war immer entlang der  $\langle 110 \rangle$  Richtung des Steinsalzes ausgerichtet. Kurze Zeit später zeigte FISCHER [27] unter Verwendung von Elektronenbeugung, dass es sich bei diesen Objekten um einzelne Kristallite handelt, die senkrecht (edge-on) auf dem Substrat stehen. Die Kristallite



**Abbildung 4.5:** Bevorzugte Orientierung einer Polyethylenkette bei epitaktischer Kristallisation auf (a) Natriumchlorid und (b) Graphit. Gezeigt ist jeweils eine  $\{001\}$  beziehungsweise  $\{0001\}$  Fläche vom Substrat. Auf dem Graphit entsprechen die roten Linien den möglichen Kettenrichtungen. (vergleiche [29, 31] sowie Abbildung 5.2a und 5.3)

zeigten die gewöhnliche orthorhombische Struktur, wobei die  $(110)$  Ebene des Polyethylens parallel zur  $\{001\}$  Ebene des Natriumchlorids war. Außerdem zeigte die  $\langle 001 \rangle$  Richtung des Polyethylen, welches die Kettenrichtung ist, in Richtung  $\langle 110 \rangle$  des Natriumchlorids (siehe Abbildung 4.5a).

WELLINGHOFF *et al.* [117] gelang es allerdings durch Elektronenbeugung zu zeigen, dass sich nicht die orthorhombische Phase, sondern die monokline Phase des Polyethylens im direkten Kontakt zum Natriumchlorid ausbildet. Die monokline Phase orientiert sich dabei mit der  $\{010\}$  Fläche parallel zur  $\{001\}$  Fläche des Natriumchlorids. In wenigen Nanometern Entfernung vom Substrat geht die monokline Phase dann in die orthorhombische Phase über [101, 118, 119]. Der Vorteil der Ausbildung einer monoklinen Phase besteht in einer besseren Übereinstimmung der Gitterparameter zwischen Polyethylen und Natriumchlorid. Als Maß für den Unterschied der Gitterkonstanten dient die Gitterfehlانpassung

$$f := \frac{a - a_0}{a_0} \quad (4.14)$$

wobei  $a$  und  $a_0$  die Gitterkonstanten des epitaktisch wachsenden Materials und des Substrates sind. Für die epitaktische Kristallisation von Polyethylen auf Natriumchlorid ergibt sich eine Gitterfehlانpassung von nur 1,6% beim Aufwachsen der monoklinen Phase in der  $\langle 010 \rangle$  Richtung. Demgegenüber beträgt die Gitterfehlانpassung 11,7% für die  $\langle 110 \rangle$  Richtung der orthorhombischen Phase des Polyethylens. In Kettenrichtung  $\langle 001 \rangle$  beträgt die Gitterfehlانpassung dagegen  $-4,7\%$ , wenn drei Perioden des Polyethylens mit einer Periode des Natriumchlorids verglichen werden. Auch die von MAURITZ *et al.* [29] theoretisch berechnete Vorzugsorientierung einer einzelnen Polyethylenkette stimmt mit der experimentell gefundenen Orientierung überein (siehe Abbildung 4.5a).

Uneinigkeit besteht über den Einfluss der Gitterfehlانpassung für das Auftreten von epitaktischem Wachstum der Polymere. Auf der einen Seite wurde Epitaxie von Polyethylen auf einer großen Anzahl von Alkalihalogeniden mit stark unterschiedlichen Gitterparametern beobachtet. Daraus wurde geschlussfolgert, dass eine kleine

Gitterfehlpassung keine notwendige Bedingung für Epitaxie von Polymeren darstellt [29, 120]. Auf der anderen Seite werden nicht nur unterschiedliche kristalline Modifikationen, sondern auch unterschiedliche Kontaktebenen dieser Modifikationen zugunsten einer besseren Gitterfehlpassung aufgezwungen [119].

Neben den Alkalihalogeniden gibt es noch viele weitere Substrate, sowohl organischer wie auch anorganischer Natur, auf denen eine epitaktische Kristallisation von Polyethylen beobachtet werden kann [29, 119]. So haben zum Beispiel TUINSTRAS und BAER [121] die epitaktische Kristallisation von Polyethylen auf Graphit nachgewiesen. Auch hier zeigten sich stäbchenförmige Strukturen, die in einer 3-fach Symmetrie angeordnet waren. Bei diesen stäbchenförmigen Strukturen handelte es sich wiederum um einzelne Kristallite, welche senkrecht auf der (0001) Ebene des Graphits stehen (vergleiche Abbildung 5.2a). Elektronenbeugung deutete dabei an, dass sich die {110} Ebene des orthorhombischen Polyethylens parallel zur (0001) Ebene des Graphits orientiert. Außerdem liegen die Ketten  $\langle 001 \rangle$  in der  $\langle 01\bar{1}0 \rangle$  Richtung des Graphits (siehe Abbildung 4.5b). Diese experimentell gefundene Ausrichtung der Polyethylenketten relativ zum Graphit wurde von BAUKEMA und HOPFINGER [31] durch theoretische Berechnungen an einer einzelnen Kette auf Graphit bestätigt. Außerdem ist es den Autoren zufolge für eine einzelne Kette energetisch günstiger, sich mit der zick-zack Richtung parallel zum Graphit zu legen.

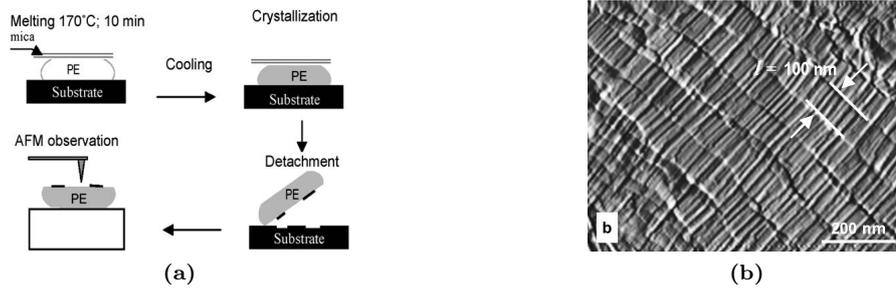
Entgegen den Ergebnissen von TUINSTRAS und BAER [121] zeigten TAKENAKA *et al.* [122], dass sich auch auf dem Graphit eine dünne Schicht der monoklinen Phase des Polyethylens ausbildet. Das bedeutet, die Zickzack-Richtung des Polyethylens steht senkrecht auf dem Graphit. Aus einem Vergleich der Gitterfehlpassungen senkrecht zu den Ketten für die monokline Phase mit  $-5,7\%$  und der orthorhombischen Phase mit  $3,9\%$ , ergibt sich kein klarer Vorteil für die Ausbildung der monoklinen Phase. TAKENAKA *et al.* begründen die Ausbildung der monoklinen Phase deshalb mit einem energetischen Vorteil für eine Ausdehnung des Kristalls gegenüber einer Kontraktion. Die Gitterfehlpassung in Kettenrichtung ist für beide Phasen gleich und beträgt  $2\%$ .

Die meisten Arbeiten zur epitaktischen Kristallisation basieren auf Kristallisation aus Lösung. Die Kristallisation aus einer verdünnten Lösung stellt aber einen Sonderfall gegenüber der Kristallisation aus der Schmelze dar, weil die Ketten in der Lösung nicht verschlauft sind und eine andere Dynamik besitzen. Demzufolge sollte sich auch die resultierende kristalline Struktur unterscheiden. Eine weitere Frage betrifft den Zusammenhang zwischen epitaktischer Kristallisation und heterogener Keimbildung.

### 4.3.1 Teilkristalline Struktur bei epitaktischer Kristallisation

Wie oben beschrieben, führt die epitaktische Kristallisation aus Lösung zum Aufwachsen einzelner Kristallite, welche entsprechend der Symmetrie des Substrates orientiert sind. Auch bei Kristallisation aus der Schmelze zeigt sich ein orientierender Einfluss auf die resultierende teilkristalline Struktur [38, 123].

Neben dem orientierenden Einfluss des Substrates scheinen aber auch die physika-



**Abbildung 4.6:** (a) Probenpräparation und AFM-Untersuchung von epitaktisch auf Graphit kristallisiertem Polyethylen. (b) AFM Amplitudenbild im intermittierenden Modus von der Kontaktfläche des Polyethylens zum Graphit. (Quelle: [34])

lischen Eigenschaften der teilkristallinen Struktur durch die epitaktische Kristallisation beeinflusst zu werden. In mehreren Arbeiten berichteten zum Beispiel TRACZ *et al.* [32–35] von einer ungewöhnlich großen Dicke der kristallinen Lamellen von Polyethylen in der Kontaktfläche zu Graphit (siehe Abbildung 4.6b). Gewonnen wurden diese Ergebnisse aus AFM Aufnahmen an der Grenzfläche des Polyethylens. Hierfür wurde das Polyethylen nach der Kristallisation vom Substrat abgezogen (siehe Abbildung 4.6a). Hierbei sind aber noch viele Fragen offen. Zum Beispiel ist bisher ungeklärt, wie weit sich diese Struktur in den Film fortsetzt.

In einer anderen Arbeit untersuchten MAGONOV *et al.* [38] das Schmelzen eines sogenannten Polyethylen Einkristalls, einer isolierten kristallinen Lamelle, auf Graphit. Beim Schmelzen dieses Kristalls bildete sich ein sehr dünner Polyethylenfilm um den Einkristall herum. Nach einer erneuten Abkühlung der Probe kam es zur Ausbildung epitaktisch gewachsener Lamellen mit einer Orientierung entsprechend der Symmetrie des Substrates. Diese Kristallite zeigten aber auch besondere thermische Eigenschaften. Beim erneuten Aufheizen der Proben schmolzen diese Lamellen nämlich erst bei einer Temperatur von über 160 °C. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur von Polyethylen.

# 5 Probenpräparation und Charakterisierung

## 5.1 Das Probensystem

Für die im Folgenden vorzustellenden Experimente wurden drei unterschiedliche Polyethylene (kurz PE) verwendet. Polyethylen wurde deshalb ausgewählt, weil relativ viele Substanzen bekannt sind, die eine epitaktische Kristallisation von PE induzieren. Außerdem ist Polyethylen eines der am Besten untersuchten System auf dem Gebiet der Polymerphysik.

Bei den hier verwendeten Polymeren handelt es sich um verzweigte lineare Polyethylene, welche sich in ihrem Verzweigungsgrad unterscheiden. Ein verzweigtes lineares Polyethylene bestehen aus einer linearen PE Hauptkette, an der sich statistisch verteilt kürzere PE Seitenketten befinden. Der Verzweigungsgrad definiert dabei die Zahl der Seitenketten entlang der Hauptkette. Mit wachsendem Verzweigungsgrad wird der statistische Abstand zwischen zwei benachbarten Seitenketten entlang der Hauptkette kleiner. Gerade dieser Abstand hat aber einen entscheidenden Einfluss auf die kristalline Struktur. Er bestimmt nämlich die maximale Dicke der kristallinen Lamellen, weil die Seitenketten nicht mit in den Kristall eingebaut werden können. Somit werden die kristallinen Lamellen mit wachsendem Verzweigungsgrad immer dünner. Die dünneren Lamellen führen auch zu einer Absenkung der Kristallisations- und Schmelztemperatur, weil diese von der Lamellendicke abhängig sind [97]. Außerdem ergibt sich aus den dünneren Lamellen eine kleinere Dichte des kristallisierten Polymers, da der Anteil der kristallinen Bereiche am Gesamtvolumen abnimmt. Man spricht deshalb auch von einem linear low density Polyethylen (LLDPE), wohingegen ein unverzweigtes Polyethylen als high density Polyethylen (HDPE) bezeichnet wird.

In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Daten für die einzelnen Proben zusammengestellt. Für jede Probe ist eine Kürzel angegeben, welches im Folgenden zur Zuordnung der Proben verwendet wird. Bei allen Proben handelt es sich um kommerzielle Polyethylene. Die erste Probe mit dem Kürzel LLDPE1 stammt von Polymer Source Inc.. Sie besitzt ein Molekulargewicht von  $M_n = 30 \text{ kg mol}^{-1}$  mit einer sehr schmalen Molekulargewichtsverteilung, wie an Hand des Polydispersitätsindex von  $PDI = 1,04$  ersichtlich ist. Dieses Polyethylen wurde durch Hydrierung von Polybutadien hergestellt. Aufgrund der Syntheseart enthält die lineare Polyethylenkette, laut Herstellerangaben, etwa fünf bis sechs Ethyl-Verzweigungen pro hundert Kohlenstoffatomen der Hauptkette. Mit Hilfe von DSC Messungen wurde nach einer

Kürzel	Quelle	$M_w$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	PDI	$T_s$ [°C]	$\chi_c$ [%]
LLDPE1	Polymer Source, Inc.	34,3	1,04	108	43
LLDPE2	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	—	—	124	48
HDPE	Sigma-Aldrich <sup>®</sup>	125	—	130	64

**Tabelle 5.1:** Gegenüberstellung der wichtigsten Daten zu den hier verwendeten Polyethylenen. Die angegebene Kristallinität wurde mittels DSC bestimmt (Wert bei Raumtemperatur; zugehörige DSC-Messungen sind in Abschnitt B.2 angegeben).

Kristallisation der Probe bei einer Kühlrate von 1 K min<sup>-1</sup> und einem anschließenden Aufheizen mit der selben Rate eine Schmelztemperatur von 108 °C ermittelt (Messungen siehe Abschnitt B.2).

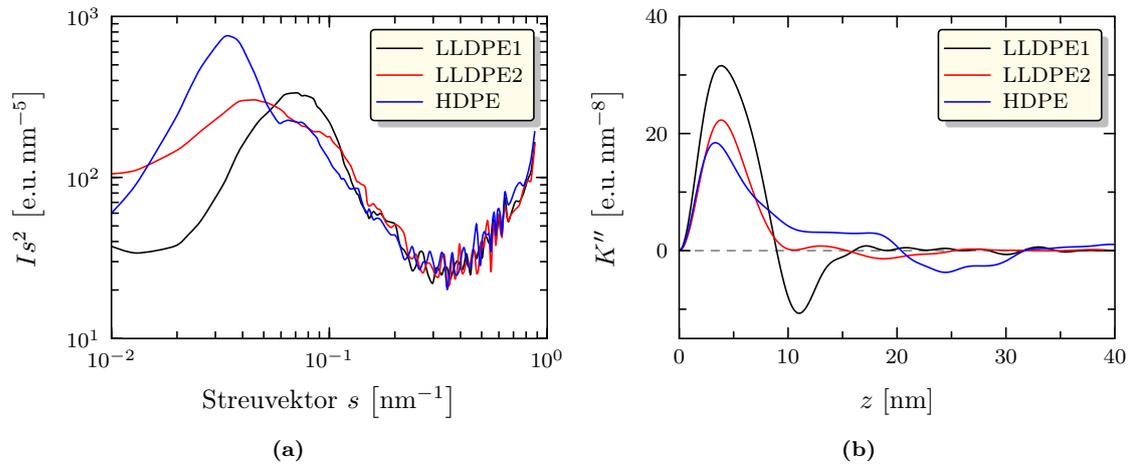
Die zweite Probe mit dem Kürzel LLDPE2 stammt von Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. Für diese Probe existieren keine Angaben zum Molekulargewicht oder der Molekulargewichtsverteilung. Auch über den Verzweigungsgrad dieses Polyethylens gibt es keine Aussagen vom Hersteller. Die mit dem DSC ermittelte Schmelztemperatur liegt bei etwa 124 °C und damit deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von unverzweigtem Polyethylen (siehe weiter unten). Gegenüber dem LLDPE1 ist die Schmelztemperatur aber größer, d.h. es müssen weniger Verzweigungen vorhanden sein, welche aber längerkettig sein könnten.

Bei der letzten Probe handelt sich um HDPE. In dieser Probe gibt es nur eine vernachlässigbare Anzahl an Verzweigungen. Dementsprechend ist die Schmelztemperatur für HDPE noch größer als für LLDPE2. Die aus DSC-Messungen ermittelte Schmelztemperatur beträgt 131 °C. Das typische Molekulargewicht beträgt laut Herstellerangabe  $M_w = 125$  kg mol<sup>-1</sup>.

Zur Bestimmung der Strukturparameter aller drei teilkristallinen Proben wurden Röntgenmessungen durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter Verwendung einer Kratky-Kamera mit Röntgenoptik [124,125]. Die Besonderheit der Kratky-Kamera besteht in einem strichförmigen Röntgenstrahl, wodurch eine zusätzliche Intensitätserhöhung erreicht wird. Die aufgrund der besonderen Geometrie des Primärstrahles auftretende Verschmierung der Streudaten wurde nach einem Algorithmus von STROBL korrigiert [126].

In Abbildung 5.1a sind Röntgenstreuintensitäten für alle drei Polyethylene in Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors  $s$  dargestellt. Für diese Messungen wurden aus allen drei Proben kleine Plättchen mit einer Dicke von etwa einem Millimeter präpariert (blasenfrei). Nach dem Aufschmelzen für 20 Minuten bei 180 °C in einem Vakuumtrockenschrank wurden diese Plättchen bei einer Kühlrate von etwa 1 K min<sup>-1</sup> kristallisiert.

Abbildung 5.1b zeigt die zu Abbildung 5.1a berechnete Grenzflächenverteilungsfunktion, gemäß Gleichung (3.16). Für die Berechnung wurde ein in der Fachgruppe vorhandenes Programm verwendet. Aus der Grenzflächenverteilungsfunktion lassen sich direkt die Strukturparameter ablesen. Alle drei Polyethylene weisen demnach eine vergleichbare Dicke der amorphen Lamellen von etwa 4 bis 5 nm auf. In der



**Abbildung 5.1:** SAXS an den bulk PE's. Es sind gezeigt  $I_s^2$  (a) und die Grenzflächenverteilungsfunktion  $K''$  (b).

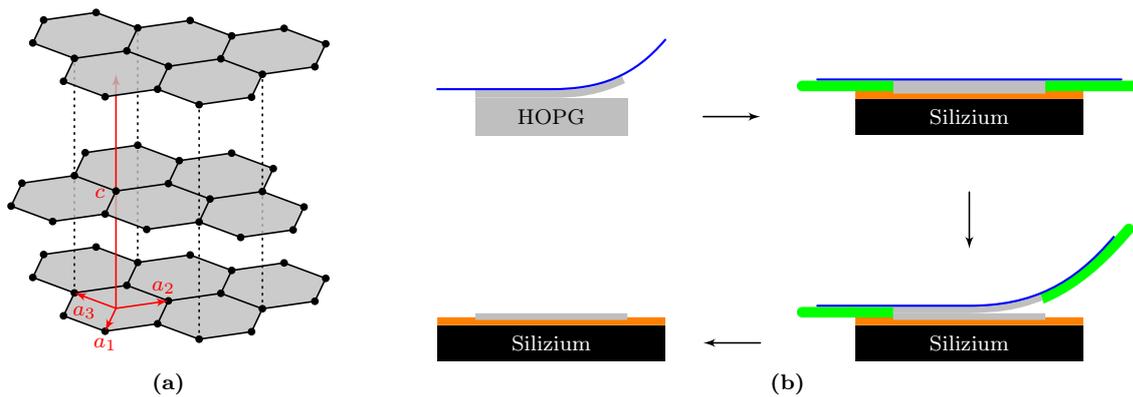
Langperiode gibt es dagegen deutliche Unterschiede und damit auch in der kristallinen Dicke. Für LLDPE1 beträgt die Langperiode etwa 12 nm. Folglich haben die Kristallite eine Dicke von etwa 6 bis 8 nm, dies deutet sich nur durch eine kleine Schulter im Maximum des amorphen Peaks an. Für LLDPE2 beträgt die Langperiode etwa 18 nm. Woraus sich wiederum eine Kristallitdicke von etwa 14 nm ergibt. Das HDPE zeigt eine sehr breite Verteilung der kristallinen Dicke um 15 bis 20 nm mit einer Langperiode von ungefähr 25 nm.

## 5.2 Auswahl und Präparation der Substrate

Vier unterschiedliche Substrate wurden nach zwei Kriterien ausgewählt. Zum einen sollten sowohl Substrate verwendet werden, die ein epitaktisches Wachstum von Polyethylen induzieren, wie auch solche, die kein epitaktisches Wachstum induzieren. Zum anderen müssen aber auch alle Substrate einfach zu reinigen sein, um Effekte von Verunreinigungen auf der Oberfläche ausschließen zu können. Nach diesen Gesichtspunkten wurden pyrolytisches Graphit und Natriumchlorid für die Untersuchung der epitaktischen Kristallisation ausgewählt, während Glimmer (mica) und Silizium-Wafer mit einer natürlichen Oxidschicht als nicht epitaktische Substrate dienen.

### Graphit

Bei dem hier verwendeten Graphit handelt es sich um hoch geordnetes pyrolytisches Graphit (kurz HOPG). Dies ist ein polykristallines Material, welches durch Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase gewonnen wird [127]. Die einzelnen Kristallite sind so angeordnet, dass die  $c$ -Achse senkrecht zur Oberfläche der Abscheidung steht. In Abbildung 5.2a ist die Kristallstruktur von Graphit dargestellt.



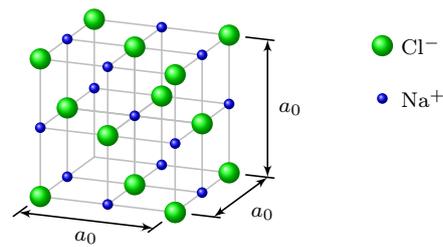
**Abbildung 5.2:** (a) Kristallstruktur des Graphits. (b) Schema der hier angewendeten Präparationsmethode zur Herstellung dünner Graphitfilme. Bedeutung der Farben: blau  $\hat{=}$  Klebestreifen; grün  $\hat{=}$  Teflonfolie; orang  $\hat{=}$  Kleber; grau  $\hat{=}$  HOPG.

Dort ist zu sehen, dass der Graphitkristall aus einzelnen Schichten besteht, welche nur lose gebunden sind. Diese lose Bindung erlaubt ein einfaches Abziehen der Schichten und damit die Bereitstellung sauberer und atomar glatter Oberflächen. Der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Schichten beträgt 0,335 nm. Aufgrund der Schichtstruktur sind die Eigenschaften des Graphits stark anisotrop. So ist die thermische und elektrische Leitfähigkeit entlang der  $c$ -Achse (also senkrecht zu den Schichten) sehr viel schlechter als senkrecht zur  $c$ -Achse.

HOPG ist kommerziell in drei unterschiedlichen Qualitätsstufen verfügbar. Diese Stufen heißen ZYA, ZYB und ZYH, wobei ZYA die beste und ZYH die schlechteste Qualität besitzt. Als Maß für die Qualität des HOPG dient die Breite des Bragg-Reflexes der Schichten senkrecht zur  $c$ -Achse in der Röntgenstreuung. Je schmaler der Bragg-Reflex ist, desto besser orientiert sind die Schichten und desto besser ist die Qualität [128].

Das hier verwendete HOPG stammt von der Firma NT-MDT und hat die mittlere Qualitätsstufe ZYB. Das Material wird in Form eines Blocks mit den Abmessungen  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  geliefert. Aus diesem Block wurden mehrere Proben gemäß dem in Abbildung 5.2b gezeigten Schema präpariert. Dazu wurde zunächst ein gewöhnlicher Klebestreifen (Tesa-Film) auf den Block geklebt und fest angedrückt. Wird der Klebestreifen jetzt vom Block abgezogen, dann verbleibt eine Schicht (mehrere Monolagen) des Graphits auf dem Klebestreifen. Die verbleibenden Klebeflächen des Klebestreifens, auf denen sich kein Graphit befindet, wurden anschließend mit einer dünnen Teflonfolie abgedeckt. Im vorletzten Schritt wurde der so präparierte Klebestreifen auf ein Stück Silizium-Wafer geklebt. Hierfür wurde ein 2-Komponenten Epoxidharzkleber (transparent) von Uhu verwendet. Die Teflonfolie verhindert dabei, dass sich eine feste Verbindung zwischen Klebestreifen und Kleber ausbilden kann. Deshalb lässt sich der Klebestreifen nach dem Aushärten des Klebers leicht abziehen und sowohl auf dem Kleber wie auch am Klebestreifen verbleibt eine dünne Schicht Graphit. Der Klebestreifen kann jetzt entsorgt werden.

Die Vorteile der nach dieser Art präparierten Proben liegen auf der Hand. Zum



**Abbildung 5.3:** Die Kristallstruktur des Natriumchlorids. Die Gitterkonstante beträgt  $a_0 = 0,563 \text{ nm}$

einen lassen sich so sehr viele Proben aus nur einem HOPG-Block gleichzeitig präparieren. Auf der anderen Seite ist der resultierende Graphitfilm sehr dünn, weshalb die schlechte thermische Leitfähigkeit senkrecht zum Film vernachlässigt werden kann. Schließlich hilft die glatte Auflagefläche des Siliziums noch bei der weiteren Probenpräparation.

## Natriumchlorid

Natriumchlorid ist ein Ionenkristall mit kubischem Kristallsystem. In Abbildung 5.3 ist das Gitter des Natriumchloridkristalls dargestellt. Über Natriumchlorid ist bekannt, dass es epitaktisches Wachstum von Polyethylen induzieren kann. Hier wurde ein Natriumchlorid Einkristall der Firma Korth Kristalle GmbH verwendet. Dieser Einkristall hatte eine Größe von  $70 \times 40 \times 20 \text{ mm}^3$ . Um aus diesem großen Einkristall kleinere Stücke zu präparieren, wurde eine Skalpell und ein kleiner Hammer verwendet. Das Skalpell wurde mit der Klinge senkrecht beziehungsweise parallel zu den Oberflächen des Einkristalls angesetzt. Wegen des ionischen Charakters des Natriumchloridkristalls führen leichte Hammerschläge auf die Rückseite der Klinge zur Abspaltung eines kleineren Kristallstücks. Die frische Spaltfläche diente als Substrat für die weiteren Experimente. Bei den Spaltflächen handelt es sich um  $\{001\}$  Flächen des Kristalls, dies wurde mit Hilfe von Röntgenstreuung sichergestellt (siehe Abbildung 6.9).

Häufig kommt es bei der Abspaltung kleinerer Kristallstücke zu Verunreinigungen der Oberfläche mit sehr kleinen Natriumchlorid Partikeln. Zu deren Entfernung wurde ein sehr kurzer Druckluftstoß verwendet. Für die weitere Verarbeitung wurden die abgespaltenen Kristallstücke außerdem auf einen kleinen Silizium-Wafer geklebt. Als Kleber wurde dabei Polydimethylsiloxan (Sylgard 184) verwendet, welches entsprechend vernetzt wurde.

Bei der Verarbeitung von Natriumchlorid müssen besonders die stark hygroskopischen Eigenschaften berücksichtigt werden. Ansonsten könnte ein sich auf der Oberfläche des Natriumchlorid bildender Wasserfilm die Wirkung vom Substrat auf das Polymer verhindern. Zur Vermeidung der Ansammlung von Wasser auf der Oberfläche wurden die Spaltung des Natriumchlorid immer nur direkt vor der weiteren Verarbeitung vorgenommen. Zusätzlich wurden die Natriumchlorid Substrate vor der Rotationsbeschichtung (siehe weiter unten) für mindestens 10 min unter Va-

kuum auf 160 °C aufgeheizt. Dadurch kann sich kein Wasserfilm auf der Oberfläche ablagern oder ein eventuell schon vorhandener Wasserfilm wird wieder entfernt.

## Glimmer (mica)

Als Glimmer (englisch: mica) wird eine Gruppe von Schichtsilikaten bezeichnet. Bei dem hier verwendeten Glimmer handelt es sich um Muskovite-Glimmer (V-1 Qualität) der Firma Science Services. Das Material wird in Form von Platten mit einer Dicke von 0,26 bis 0,31 mm geliefert. Die vereinfachte Summenformel für Muskovite-Glimmer lautet  $KAl_2 [AlSi_3O_{10} (OH)_2]$ . Strukturell bestehen alle Glimmer aus einer Oktaederschicht, die von zwei gegenüberliegenden Silikatschichten eingeschlossen wird [129]. Dieses Sandwich bildet wiederum Schichten, die nur sehr schwach über niedrig geladene Zwischenschichten aus Kationen verbunden sind. Charakteristisch für Glimmer ist deshalb die sehr gute Spaltbarkeit parallel zu diesen Schichtpaketen.

Durch das Spalten der Glimmer-Schichten lassen sich einfach saubere und atomar glatte Oberflächen herstellen. Zur Spaltung der Schichten kann einfach Klebeband verwendet werden. Dieses wird vollflächig auf die Glimmerplatte geklebt und abgezogen. Beim Abziehen des Klebestreifens werden die obersten Glimmerschichten mit dem Klebeband mitgerissen. Da die sehr dünnen Glimmerplättchen sich leicht durchbiegen, wurden auch diese mit 2-Komponenten Epoxidharzkleber von Uhu auf kleinere Silizium-Wafer aufgeklebt. Überstehende Ränder des Glimmer wurden mit einem Skalpell abgeschnitten. Neben der leichteren Handhabung bietet diese Form der Probenpräparation auch eine bessere Wärmeverteilung.

Glimmer induziert kein epitaktisches Wachstum von Polyethylen.

## Silizium-Wafer

Silizium-Wafer sind dünne Scheiben aus kristallinem, zumeist dotiertem, Silizium. Durch natürliche Oxidation bildet sich auf diesen Scheiben eine wenige Nanometer dünne Oxidschicht aus Siliziumdioxid. Diese Siliziumdioxidschicht ist amorph und bis auf Flusssäure ( $HF$ ) beständig gegen Säuren. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit der einfachen Reinigung der Oberfläche unter Verwendung starker Säuren.

Hier wurden zwei unterschiedliche Säuren zur Reinigung der Wafer verwendet. Dies war zum einen eine sogenannte Piranha-Lösung und zum anderen Schwefelsäure. Bei der Piranha-Lösung handelt es sich um eine Mischung von Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure und destilliertem Wasser im Verhältnis 35:100:15. Das Mischen der einzelnen Komponenten muss in einem Wasser- oder Eisbad erfolgen, da die Mischung stark exotherm reagiert. Die Wafer wurden für 15 Minuten bei einer Temperatur von 85 °C in der Piranha-Lösung behandelt. Alternativ kann zur Reinigung auch nur konzentrierte Schwefelsäure bei Raumtemperatur verwendet werden. Anschließend wurden die so gereinigten Wafer mit reichlich destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Zusätzlich zu diesem Vorgang wurden die Wafer noch mit einem SnowJet ( $CO_2$ -Kanone) vor und nach dem Ätzen mechanisch gereinigt.

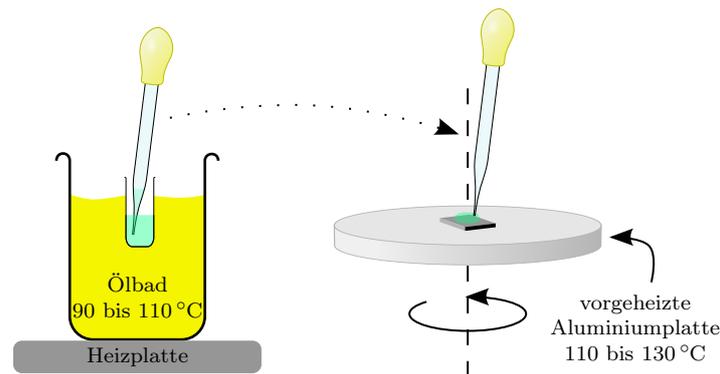


Abbildung 5.4: Herstellung dünner Polyethylenfilme durch Rotationsbeschichtung.

Durch diese Prozedur werden organische Verunreinigungen entfernt, die native Oxidschicht bleibt aber intakt. Wegen der amorphen Oxidschicht kann es auf diesem Substrat kein epitaktisches Wachstum von Polyethylen geben.

### 5.3 Präparation dünner Polyethylenfilme

Auf den oben vorgestellten Substraten wurden Polyethylenfilme mit unterschiedlicher Dicke aufgebracht. Dafür wurde das Verfahren der Rotationsbeschichtung verwendet [130,131]. Bei der Rotationsbeschichtung wird das auf ein Substrat aufzubringende Polymer zunächst in einem Lösungsmittel gelöst. Diese Lösung wird dann auf das gewünschte Substrat gegeben. Nach einer schnellen Rotation des Substrates verbleibt ein dünner Polymerfilm auf dem Substrat. Die resultierende Filmdicke hängt unter anderem von der Konzentration der Lösung, der Rotationsgeschwindigkeit sowie von den Eigenschaften des Lösungsmittels ab.

Für Polyethylen existieren keine guten Lösungsmittel. Infolgedessen muss die Lösung auf Temperaturen über 90 °C aufgeheizt werden, damit sich das Polyethylen überhaupt löst. Das gilt auch für die zu beschichtenden Substrate und alle Arbeitsgeräte. Ansonsten würde das Polyethylen sofort ausfallen, wenn sich die Lösung bei Kontakt mit dem kalten Substrat oder den Arbeitsgeräten abkühlt. Unter diesen Bedingungen kann eine möglichst homogene Filmdicke nur erreicht werden, wenn das Lösungsmittel sorgfältig ausgewählt wird. In dieser Arbeit fand Decahydronaphthalin (kurz Decalin) als Lösungsmittel Verwendung. Dieses hat eine relativ hohe Siedetemperatur von etwa 180 °C. Lösungsmittel mit deutlich niedrigerer Siedetemperatur führen häufig zu inhomogenen Filmdicken. Der Grund dafür sind Marangoni Instabilitäten, die durch die erhöhte Flüchtigkeit des Lösungsmittels nahe der Siedetemperatur hervorgerufen werden [132,133].

Abbildung 5.4 zeigt schematisch das Vorgehen für die Rotationsbeschichtung. Die Lösungen wurden in einem Ölbad auf 90 °C (LLDPE1) beziehungsweise 110 °C (LLDPE2 und HDPE) aufgeheizt. Nach circa fünfzehn Minuten hat sich das Polyethylen vollständig gelöst. Damit die Substrate während des Beschichtungsorgan-

ges nicht auskühlen können, wurde eine massive Aluminiumplatte angefertigt. Mit Hilfe einer Nut hält diese Platte sicher auf dem Rotationsbeschichter und kann nicht verrutschen. Zusammen mit Glaspipetten und den Substraten wurde die Aluminiumplatte in einem Trockenschrank auf 110 °C (LLDPE1) beziehungsweise 130 °C (LLDPE2 und HDPE) aufgeheizt.

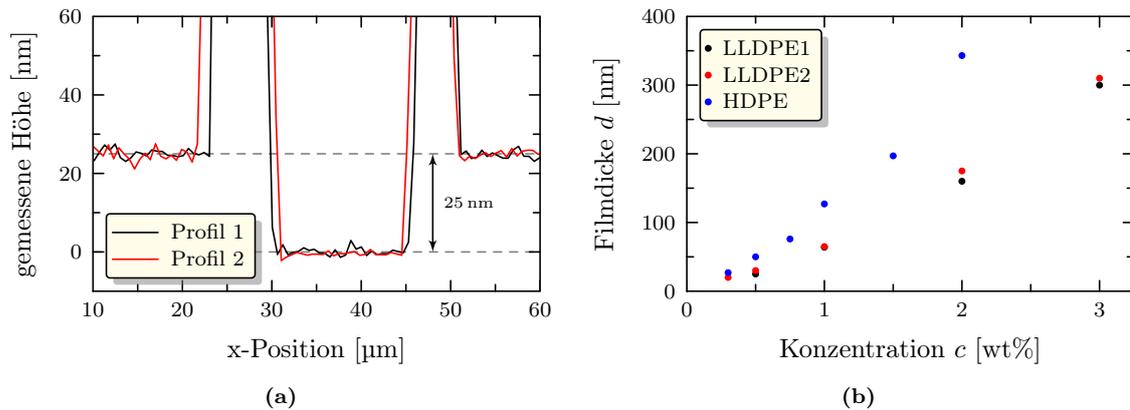
Erst unmittelbar vor der Beschichtung wurde die Aluminiumplatte mit dem Substrat auf den Rotationsbeschichter aufgesetzt (Halteeinrichtung mit Vakuum). Mit der ebenfalls vorgewärmten Glaspipette wurden dann etwa 100 µl der heißen Lösung auf das Substrat aufgebracht und der Rotationsvorgang gestartet. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 2000 min<sup>-1</sup> und die Rotation wurde für eine Minute aufrechterhalten.

Nach der Beschichtung wurden die Proben für mindestens zehn Stunden unter Vakuum bei etwa 80 °C getrocknet. Dadurch wird das bei der Beschichtung in den Filmen verbleibende Lösungsmittel entfernt. Im Anschluss wurden die Proben unter Vakuum im Trockenschrank für etwa eine Stunde auf 160 bis 180 °C, also deutlich oberhalb der Schmelztemperatur, aufgeheizt. Nach Ablauf der Stunde wurde der Trockenschrank einfach ausgeschaltet. Die folgende Abkühlung des Trockenschrankes und damit der Proben erfolgte mit einer Rate von 0,5 bis 1 K min<sup>-1</sup>. Erst nachdem der Trockenschrank auf unter 80 °C abgekühlt war, wurde das Vakuum gebrochen und die fertigen Proben entnommen.

Die Dicke der präparierten Filme wurde durch eine Veränderung der Konzentration  $c$  der Lösung variiert. Die Herstellung der Lösungen erfolgte durch Einwiegen der gewünschte Masse  $m_{pol}$  des Polymers und Auffüllen mit dem Lösungsmittel auf eine Gesamtmasse von  $m_g = c^{-1}m_{pol}$ . Das heißt, die hier angegebene Konzentration entspricht dem Massenanteil des Polymeres an der Lösung. Die Konzentration wurde in einem Bereich von 0,3 bis 3 wt% (Gewichtsprozent) variiert.

### 5.3.1 Bestimmung der Filmdicke

Zur Bestimmung der Filmdicke der präparierten Filme wurde das AFM verwendet. Hierzu wurde in die getrockneten Filme auf den Silizium-Wafern mit einem Skalpell ein Kratzer gemacht. Das Silizium wird dabei wegen seiner Härte nicht beschädigt. Der in dem Polymerfilm entstandene Kratzer wurde mit dem AFM vermessen. In Abbildung 5.5a ist an einem Beispiel das mit dem AFM gemessene Profil eines solchen Kratzers gezeigt. Deutlich ist die Vertiefung des Kratzers zu erkennen, an dessen Seite es eine markante Überhöhung der Filmdicke gibt. Der Grund für diese Überhöhung ist die Ablagerung von Material beim Erzeugen des Kratzers mit dem Skalpell. Wie in Abbildung 5.5a gezeigt, wurde die Dicke des Films aus der Tiefe des Kratzers bestimmt. Dazu wurde eine lineare Kurvenanpassung für die Substratebene und die Filmoberfläche durchgeführt. Um Fehler auszuschließen, wurde diese Messung jeweils an mehreren Stellen des Kratzers wiederholt und der Mittelwert für die resultierende Filmdicke gebildet. Zusätzlich wurde die Höhenkalibrierung des AFM mit kommerziell erhältlichen Höhengratings von NT-MDT überprüft.



**Abbildung 5.5:** Bestimmung der Dicke der produzierten Filme mittels AFM. Gezeigt sind Profile entlang eines Kratzers im Film auf Silizium (a). Die bestimmten Filmdicken in Abhängigkeit von der Konzentration der benutzten Lösung sind in (b) gezeigt.

Abbildung 5.5b zeigt die Abhängigkeit der Filmdicke von der Konzentration der Lösung für die unterschiedlichen Polyethylen. Alle Filme wurden wie oben beschrieben präpariert. Bei gleicher Konzentration ist die sich ergebende Filmdicke für HDPE viel größer als für die LLDPEs. Der Grund dafür muss ein deutlich größeres Molekulargewicht des HDPE gegenüber den LLDPEs sein. Dadurch wird die Viskosität der Lösung größer und dementsprechend der resultierende Film dicker [130].

## 5.4 Präparation der DSC-Proben

Für DSC-Messungen wurden die Substrate mit den Polyethylenen gemischt. Dazu wurden zunächst die Substrate zu einem feinen Pulver gemörsert. Jedes einzelne Pulver wurde dann ebenfalls im Mörser mit dem Polyethylen vermischt. Die Komponenten der Mischung wurden entsprechend abgewogen, so dass eine Mischung jeweils zwei Teile Polyethylen und einen Teil eines pulverisiertes Substrates enthielt. Die so präparierten Mischungen wurden anschließend in DSC-Pfännchen gepresst und für mindestens 10 min bei  $160^\circ$  im DSC aufgeschmolzen.



# 6 Einfluss des Substrates auf die Kristallisation von Polymeren

Ausgehend von strukturellen Beobachtungen und DSC Messungen wird in diesem Abschnitt zunächst der Einfluss der in Abschnitt 5.2 vorgestellten Substrate auf die Nukleation von Polyethylen mit verschiedenen Verzweigungsgraden untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf einer Unterscheidung zwischen epitaktischer und nicht epitaktischer Kristallisation.

Im Anschluss werden die Eigenschaften der teilkristallinen Struktur des Polyethylens bei epitaktischer Kristallisation auf Graphit und Natriumchlorid näher untersucht. Insbesondere der Einfluss des Verzweigungsgrades auf die teilkristalline Struktur steht dabei im Vordergrund des Interesses.

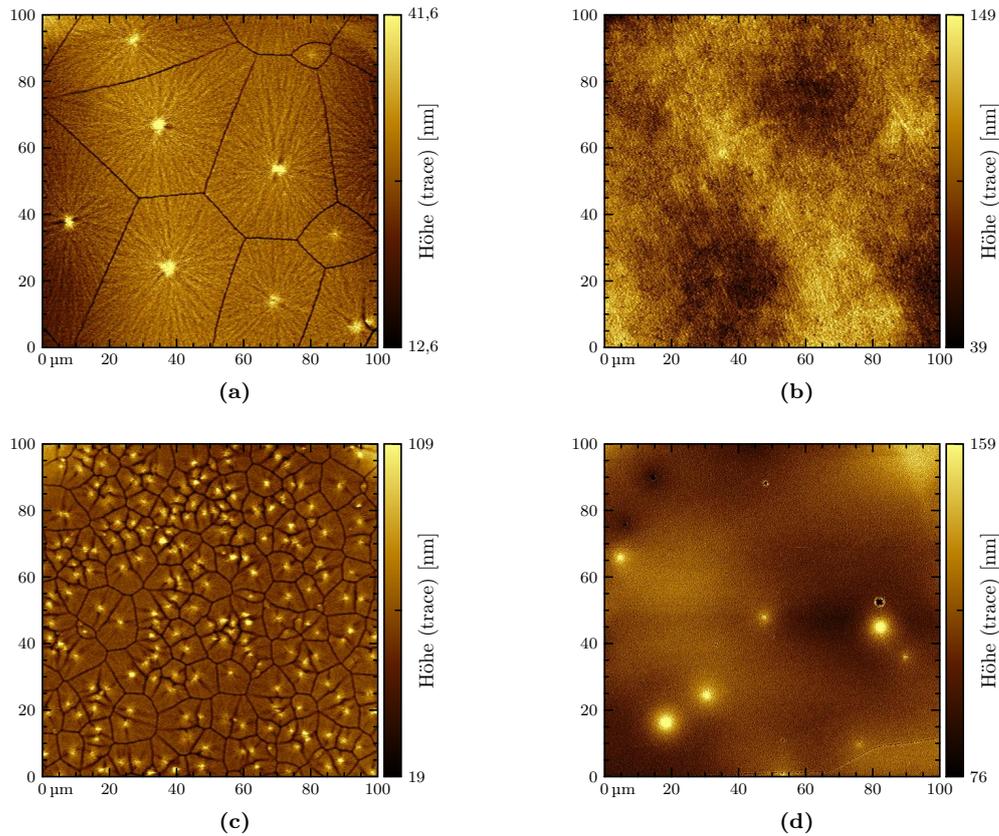
Zu Charakterisierung der Morphologie der teilkristallinen Struktur des Polyethylens kommt hauptsächlich das AFM zum Einsatz. Dazu wurden dünne Filme aus Polyethylen auf den unterschiedlichen Substraten präpariert und deren Oberseite mit dem AFM im Intermittierenden Modus untersucht. Alle Messungen wurden mit dem in Unterabschnitt 2.4.4 beschriebenen AFM und den dort aufgeführten Cantilevern durchgeführt. Es wurde stets eine überwiegend repulsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe eingestellt. Dazu wurde eine Anregungsfrequenz kleiner der Resonanzfrequenz des Cantilevers gewählt. Des Weiteren wurde der Setpoint immer so gewählt, dass er etwa das 0,7 bis 0,9 fache der freien Amplitude betrug.

## 6.1 Einfluss der Substrate auf die Nukleation

Für die Diskussion des Einflusses der unterschiedlichen Substrate auf die Nukleation des Polyethylens bietet sich zunächst eine Betrachtung der kristallinen Struktur auf einer relativ großen Skala an. Aber auch auf einer kleineren Skala sind verwertbare Informationen vorhanden. Des Weiteren dient die Kalorimetrie der Untersuchung des Nukleationsverhaltens der Substrate.

### 6.1.1 Folgerungen aus der teilkristallinen Struktur

Abbildung 6.1 zeigt AFM Höhenbilder von der Oberseite dünner Filme aus LLDPE1 auf Glimmer, Silizium, Graphit und Natriumchlorid (vergleiche Kapitel 5). Alle Filme wurden, wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, aus einer Lösung mit einer Konzentration von 2 wt% durch Rotationsbeschichtung präpariert und kristallisiert. Die

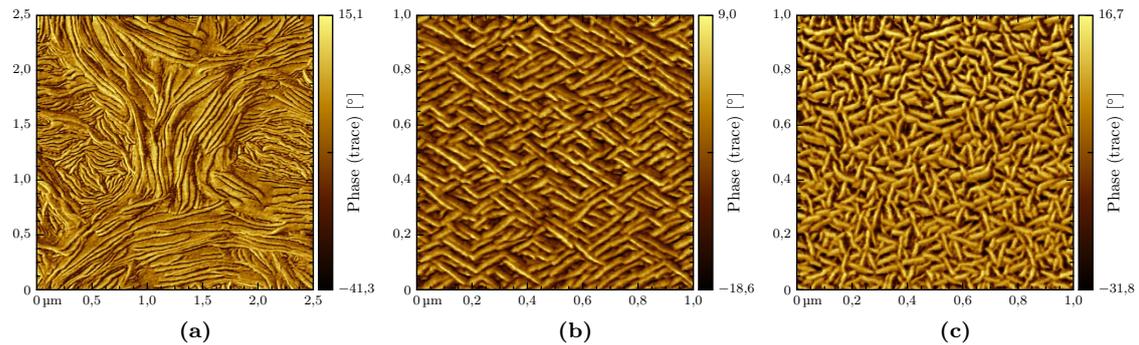


**Abbildung 6.1:** AFM Höhenbilder von Filmen aus LLDPE1 kristallisiert auf (a) Glimmer, (b) Graphit, (c) Silizium und (d) Natriumchlorid. Die Dicke der Filme beträgt etwa 160 nm.

resultierende Filmdicke der hier gezeigten Filme beträgt etwa 160 nm.

Für die Filme auf Glimmer und Silizium ist eine sphärolithische Struktur erkennbar, wobei im Zentrum der Sphärolithe eine deutliche Überhöhung auffällt. Direkt nach der Rotationsbeschichtung, das heißt vor der Kristallisation, waren keine solchen Überhöhungen vorhanden. Infolgedessen müssen die Überhöhungen ein direktes Resultat der Kristallisation sein. Die Kristallisation startet vorzugsweise mit heterogener Keimbildung, bei welcher sich der Keim an der Grenzfläche zum Substrat oder an im Film vorhandenen Partikeln bildet. Der neu gebildete Keim wächst nun zu einer Kugel aus kristallinem Material heran. In Anbetracht der begrenzten Dicke des Films, wird die Kugel schnell die Oberfläche des Films erreichen. Das Wachstum senkrecht zum Substrat wird gestoppt. Hierbei gibt es offensichtlich einen begrenzten Transport von kristallisierbarem Material in Richtung der Kristallisationsfront, so dass sich eine Überhöhung bildet. Das weitere Wachstum des Sphärolithen erfolgt nun in lateraler Richtung, also parallel zum Substrat.

In dem Bereich, wo zwei Sphärolithe aufeinander treffen, ist eine Rille beziehungsweise Vertiefung zu erkennen. Verantwortlich für die Entstehung dieser Rillen ist ebenfalls ein Transport von kristallisierbarem Material zu den Kristallisations-



**Abbildung 6.2:** AFM Phasenbilder von LLDPE1 auf mica(Glimmer)/Silizium, Graphit und Natriumchlorid (Achtung: laterale Skala von (a) ist größer)

fronten der aufeinanderstoßenden Sphärolithe. Im Vergleich zum Glimmer ist die Sphärolithdichte auf dem Silizium wesentlich größer. Dies könnte auf eine höhere Nukleationsrate hindeuten. Allerdings zeigen Aufnahmen mit dem optischen Mikroskop eine stark inhomogene Verteilung der Sphärolithdichte über den gesamten Film. Eine lokal erhöhte Nukleationsrate aufgrund von Verunreinigungen auf dem Substrat kann deshalb, trotz der aufwendigen Reinigungsprozedur, nicht ausgeschlossen werden. Für die weiteren Betrachtungen ist dieser Umstand aber nicht von Belang und kann vernachlässigt werden.

Im Gegensatz zum Glimmer und Silizium sind auf dem Graphit und dem Natriumchlorid, also den Substraten die ein epitaktisches Wachstum von Polyethylen induzieren, keine Sphärolithe erkennbar (siehe Abbildung 6.1b und d). So sind weder die zuvor beobachteten charakteristischen Überhöhungen im Zentrum der Sphärolithe noch Rillen an etwaigen Kontaktgrenzen zwischen Sphärolithen wahrzunehmen. Bei den vereinzelt Überhöhungen, die auf dem Natriumchlorid in Abbildung 6.1d zu sehen sind, handelt es sich um Verunreinigungen der Oberfläche.

Bis auf das Natriumchlorid sind bei LLDPE2 und HDPE die gleichen Strukturen auf diesen Substraten zu beobachten. Das Natriumchlorid nimmt hier eine Sonderrolle ein, denn auf diesem Substrat konnte für HDPE keine epitaktische Kristallisation beobachtet werden (siehe Abbildung B.4). Es bilden sich stattdessen auch dort Sphärolithe aus. Auch für LLDPE2 auf Natriumchlorid ist nicht immer eindeutige eine epitaktische Kristallisation erkennbar. Besonders in Filmen mit einer Dicke größer 300 nm ergibt sich dort ein sphärolithisches Wachstum. In dünneren Filmen ist teilweise eine geordnete lamellare Struktur der Lamellen zu erkennen. Offensichtlich stellt das LLDPE2 gerade den Übergang von der epitaktischen Kristallisation des LLDPE1 zur nicht epitaktischen Kristallisation des HDPE auf Natriumchlorid dar.

Neben der Struktur auf einer relativ großen Skala gibt es auch auf kleineren Skalen strukturelle Unterschiede. Abbildung 6.2 zeigt AFM Phasenbilder von dünnen Filmen aus LLDPE1 auf Glimmer, Graphit und Natriumchlorid. Die Dicke dieser Filme beträgt etwa 25 nm. Ein Film auf Silizium ist hier nicht gesondert dargestellt, weil die Strukturen mit denen auf Glimmer identisch sind. In allen Bildern ist

deutlich die teilkristalline Struktur des LLDPE1 in Form von hellen und dunklen Bereichen sichtbar. Die helleren Bereiche entsprechen dabei den kristallinen Lamellen, während die dunkleren Bereiche die amorphen Lamellen darstellen (siehe Unterabschnitt 2.3.2). Die teilkristalline Struktur bei epitaktischer Kristallisation unterscheidet sich demnach signifikant von der bei nicht epitaktischer Kristallisation.

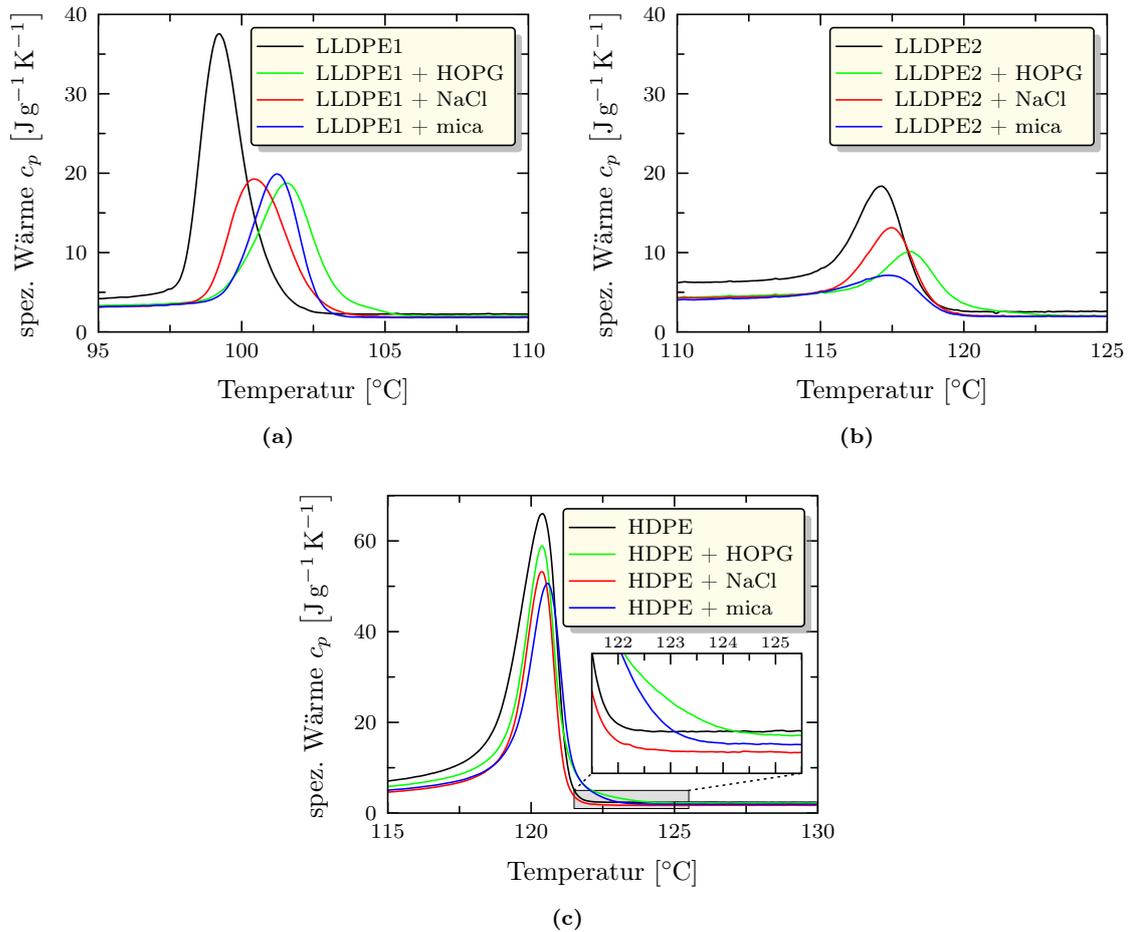
Auf den ersten Blick fällt die laterale Ordnung der teilkristallinen Struktur im Falle der epitaktischen Kristallisation auf Graphit und Natriumchlorid ins Auge. Dagegen scheint es auf Glimmer und Silizium keine bevorzugte laterale Orientierung zu geben. Für die gegenwärtige Diskussion spielt die laterale und auch die vertikale Orientierung der Lamellen jedoch keine Rolle. Diese werden später genauer untersucht. Entscheidend ist hier die laterale Länge der Lamellen. Während die Lamellen auf Glimmer und Silizium eine Länge von mehreren Mikrometern erreichen, sind die Lamellen auf Graphit und Natriumchlorid im Mittel nur einige hundert Nanometer lang. Dies wird besonders auf dem Natriumchlorid deutlich.

Prinzipiell kann die beobachtete Struktur auf zwei unterschiedliche Weisen gedeutet werden. Einerseits ist es vorstellbar, dass die Nukleationsrate im Falle der epitaktischen Kristallisation viel größer ist als bei nicht epitaktischer Kristallisation. Dann sollte insbesondere jede einzelne epitaktisch gewachsene Lamelle aus einem heterogenen Keim entstanden sein. Nur so lassen sich die kurzen Lamellen erklären. Andererseits besteht aber auch die Möglichkeit, dass die epitaktische Kristallisation nicht im klassischen Sinne, also gemäß Nukleation mit anschließendem Wachstum, abläuft. Wie die Kristallisation stattdessen ablaufen könnte, wird später in Unterabschnitt 6.1.3 diskutiert.

### 6.1.2 DSC Experimente

Die Differenzkalorimetrie stellt eine weitere Methode zur Untersuchung des nukleierenden Einflusses eines Materials auf ein anderes dar. Denn infolge einer effektiven heterogenen Keimbildung sollte es zu einer Verschiebung der Kristallisationstemperatur zu höheren Werten kommen. In Abbildung 6.3 ist die mit dem DSC ermittelte spezifische Wärmekapazität  $c_p$  für Kühlkurven von den hier verwendeten Polyethylenen und Mischungen von diesen mit pulverisiertem Glimmer, Graphit und Natriumchlorid dargestellt. Eine genaue Beschreibung der Präparation dieser Proben ist in Abschnitt 5.4 gegeben. Silizium wurde bei diesen Messungen nicht berücksichtigt, weil es sich dabei um ein kristallines Material mit einer amorphen Siliziumoxid Deckschicht handelt. Die notwendige Pulverisierung des Siliziums würde dementsprechend auch kristalline Oberflächen zur Verfügung stellen und möglicherweise zu epitaktischem Wachstum des Polyethylens führen. Vor den in Abbildung 6.3 gezeigten Kühlläufen wurden alle Proben für fünf Minuten auf 160 °C (LLDPE1) beziehungsweise 180 °C (LLDPE2, HDPE) aufgeheizt. Dadurch wird ein vollständiges Schmelzen der Proben gewährleistet. Der Kühllauf selbst erfolgte mit einer Rate von einem Kelvin pro Minute.

In Abbildung 6.3a sind Kühllkurven für LLDPE1 und dessen Mischungen ge-



**Abbildung 6.3:** DSC Kühlläufe mit einer Kühlrate von  $1 K min^{-1}$  für LLDPE1 (a), LLDPE2 (b), HDPE (c) und Mischungen von diesen mit Glimmer, Graphit und Natriumchlorid.

zeigt. Dort sind Peaks erkennbar, welche die einsetzende Kristallisation und die damit freiwerdende Schmelzwärme anzeigen. Bei genauerer Betrachtung fällt zunächst auf, dass die Peakflächen der Mischungen wesentlich kleiner sind als beim reinen Polyethylen. Dies ist ein Resultat des geringeren Anteils von Polyethylen an der Gesamtmasse der Probe. Neben der Reduzierung der Peakfläche ist aber auch eine deutliche Verschiebung der Kristallisationspeaks aller Mischungen zu höheren Temperaturen im Vergleich mit dem reinen LLDPE1 (schwarz) zu erkennen. Demzufolge sollten alle Substrate einen nukleierenden Einfluss auf das LLDPE1 haben. Vergleichbare Messungen für LLDPE2 in Abbildung 6.3b zeigen dementsgegen nur eine Verschiebung des Kristallisationspeaks bei der Mischung mit Graphit. Bei den anderen Mischungen stimmt das Maximum des Kristallisationspeaks mit dem des reinen LLDPE2 überein. Offenbar haben diese Substrate keine nachweisbare nukleierende Wirkung auf das LLDPE2.

Die entsprechenden Kühllkurven für HDPE sind in Abbildung 6.3c dargestellt.

Wiederholte Messungen an unterschiedlichen Proben des HDPE zeigen keine eindeutig reproduzierbare Verschiebung der Kristallisationspeaks der Mischungen gegenüber dem reinen HDPE. Die Ursache für nicht reproduzierbare Verschiebungen der Kristallisationstemperatur könnten Lufteinschlüsse in der Probe sein. Diese entstehen durch die Probenpräparation und können wegen des hohen Molekulargewichtes des HDPE nur schwer entweichen. Allerdings zeigt sich eine reproduzierbare Verschiebung der Onsettemperatur der Kristallisation für die Mischungen mit Graphit und Glimmer (siehe Inset von Abbildung 6.3c). Während die Kristallisation bei der Mischung mit Graphit etwa bei 124,5 °C einsetzt, ergibt sich für die Mischung mit Glimmer ein Wert von etwa 123,5 °C. Folglich hat das Graphit eine stärkere nukleierende Wirkung auf HDPE als der Glimmer. Erstaunlicherweise hat, wie schon zuvor beim LLDPE2, das Natriumchlorid keinen mit dieser Methode messbaren Effekt auf die Keimbildung von HDPE.

Leider können aus den hier gezeigten DSC-Daten keine quantitativen Ergebnisse für die Nukleationswahrscheinlichkeit gewonnen werden. Der Grund dafür liegt in einer nicht weiter spezifizierten Größe, Form und Verteilung der Substratpartikel in den Mischungen mit dem Polymer.

### 6.1.3 Zusammenfassung und Diskussion

Entsprechend den DSC Messungen ist offensichtlich das epitaktische Wachstum von Polyethylen auf Graphit mit einer stark nukleierenden Wirkung verbunden. Das gilt für alle hier untersuchten Polyethylene. Demgegenüber zeigt das Natriumchlorid nur eine nukleierende Wirkung auf LLDPE1, jedoch nicht auf LLDPE2 und HDPE. Untersuchungen der teilkristallinen Struktur mit dem AFM zeigen, dass im Falle der Kristallisation von LLDPE2 und HDPE auf Natriumchlorid kein beziehungsweise ein undefiniertes epitaktisches Wachstum erfolgt. Insofern geht mit dem Verlust des epitaktischen Wachstums eine deutliche Reduzierung der nukleierenden Wirkung des Natriumchlorids einher. Aber worin besteht der Unterschied bei der Kristallisation von LLDPE1 auf Natriumchlorid gegenüber der von LLDPE2 und HDPE? Der augenscheinlichste Unterschied sind die verschiedenen Kristallisationstemperaturen der verwendeten Polyethylene (vergleiche Abbildung 6.3). Je höher die Kristallisationstemperatur ist, desto unwahrscheinlicher ist eine epitaktische Kristallisation des Polyethylens auf Natriumchlorid.

Ein ähnlicher Effekt wie hier auf dem Natriumchlorid wurde früher schon von YAN *et al.* [123,134] für die epitaktische Kristallisation von Polyethylen auf Polypropylen beobachtet. Die Kristallisation dieses Systems wurde isotherm bei unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen durchgeführt. Epitaktische Kristallisation, im Sinne einer geordneten teilkristallinen Struktur konnten YAN *et al.* nur beobachten, wenn die Kristallisationstemperatur kleiner als eine gewisse Grenztemperatur war. Als Erklärung für diese Beobachtung führten die Autoren die begrenzte Ausdehnung der Lamellen des Polypropylens an. Demnach erfolgt keine epitaktische Kristallisation, wenn die sich bei der Kristallisationstemperatur ausbildende Lamellendicke des Polyethylens größer ist als die entsprechende Ausdehnung der Lamellen des

Polypropylens, auf denen die epitaktische Kristallisation erfolgt.

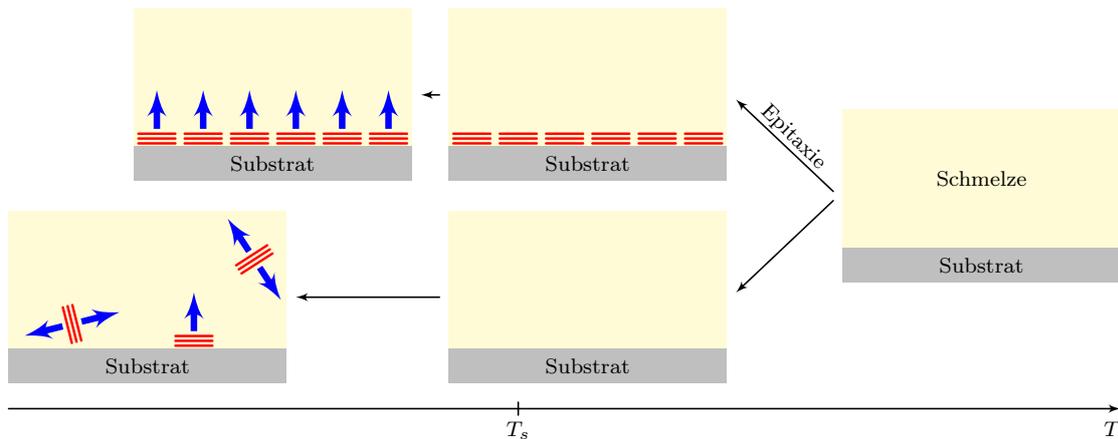
Im Gegensatz zu dem von YAN *et al.* verwendeten Polypropylen ist Natriumchlorid ein Einkristall. Daher besitzt dieses keine limitierenden Strukturen, in Form von Lamellen oder dergleichen. Somit sollten Lamellen einer beliebigen Dicke epitaktisch auf dem Natriumchlorid wachsen können. In Anbetracht dessen muss es einen anderen Grund für das beobachtete Verhalten der Kristallisation von Polyethylen auf Natriumchlorid geben. Einen weiteren Anhaltspunkt für eine mögliche Erklärung liefern die Arbeiten von MAGONOV *et al.* [38]. MAGONOV *et al.* haben gezeigt, dass bei epitaktisch kristallisiertem Polyethylen auf Graphit eine äußerst stabile kristalline Schicht des Polyethylens im direkten Kontakt zum Graphit existiert. Die ermittelte Schmelztemperatur dieser Schicht lag weit oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur des Polyethylens von etwa 141,6 °C [135].

Im Rahmen einer Diplomarbeit [136], welche während der Zeit der Niederschrift der vorliegenden Arbeit angefertigt wurde, ist die Schmelztemperatur einer solchen Schicht für LLDPE1 auf Graphit mittels hotstage AFM näher untersucht worden. In Filmen mit einer Dicke größer fünf Nanometer ist demzufolge keine messbare Erhöhung der Schmelztemperatur feststellbar. Die Schmelztemperatur dieser Filme liegt unter 110 °C und entspricht damit dem im DSC ermittelten Wert. Erst in Filmen mit einer wesentlich geringeren Dicke war eine Erhöhung der Schmelztemperatur um etwa 12 °C auf 120 °C zu beobachten. Wegen experimenteller Probleme gibt es jedoch keine verlässliche Aussage über den Grenzwert der Filmdicke, unterhalb dessen eine Erhöhung der Schmelztemperatur auftritt. Vermutlich beschränkt sich die Erhöhung der Schmelztemperatur aber nur auf wenige Monolagen des Polyethylens, was einer Filmdicke von 0,5 bis 2 nm entspricht.

Eine Erhöhung der Schmelztemperatur des Polyethylens durch eine Verdickung der Lamellen nahe dem Graphitsubstrat, wie von TRACZ *et al.* [33–35] gefunden, ist praktisch ausgeschlossen. Denn um eine Erhöhung der Schmelztemperatur im LLDPE1 um 12 °C zu erreichen, müssten die kristallinen Lamellen etwa doppelt so dick sein wie normal [137]. Tatsächlich ist aber die Langperiode in den Filmen von LLDPE1, die eine Erhöhung der Schmelztemperatur zeigen, vergleichbar mit der Langperiode in Filmen ohne Erhöhung der Schmelztemperatur. Unterstützt wird diese Aussage zusätzlich durch eine Arbeit von MAGONOV *et al.* [39, 138], in der ebenfalls eine Erhöhung der Schmelztemperatur für Alkane (sehr kurze PE Ketten) auf Graphit beobachtet wurden. Für dieses System kann keine weitere Verdickung der Lamellen erfolgen, weil die Alkanketten schon unter normalen Bedingungen im Alkankristall vollständig gestreckt sind. Ein weiteres Argument gegen eine Erhöhung der Schmelztemperatur durch eine Lamellenverdickung sind die von MAGONOV *et al.* [38] ermittelten Schmelztemperaturen im Polyethylen. Diese lagen weit oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur. Wobei die Gleichgewichtsschmelztemperatur die obere Grenze der Schmelztemperatur eines Polymers, nämlich die für einen unendlich ausgedehnten Polymerkristall, darstellt.

Gemäß Gleichung (4.1b) wird die Schmelztemperatur  $T_s$  definiert über

$$\Delta G = 0 = \Delta H_s - T_s \Delta S_s. \quad (6.1)$$



**Abbildung 6.4:** Modell für die Nukleation im epitaktischen Fall und im nicht epitaktischen Fall

Demzufolge ergibt sich eine Erhöhung der Schmelztemperatur aus einer Erhöhung der Schmelzenthalpie  $\Delta H_s$  oder aus einer Verringerung der Schmelzentropie  $\Delta S_s$ . Eine Verringerung der Schmelzentropie wäre zum Beispiel durch eine Adsorption der Polyethylenketten in der Schmelze nahe der Grenzfläche zum Substrat möglich. Auf der anderen Seite ist auch eine Erhöhung der Schmelzenthalpie durch eine direkte Wechselwirkung zwischen den Polyethylenketten im Kristall und dem Substrat denkbar. Das Entscheidende dabei ist allerdings die Tatsache, dass aus einer Erhöhung der Schmelztemperatur auch eine Erhöhung der Kristallisationstemperatur resultiert. Im Prinzip ist dann sogar eine Kristallisation des Polyethylens in einer dünnen Schicht nahe dem Substrat bei Temperaturen oberhalb der im Volumen beobachteten Schmelztemperatur vorstellbar.

Die ungewöhnliche Kristallisation in einer solchen dünnen Schicht nahe dem Substrat hat einen entscheidenden Einfluss auf den Ablauf der gesamten Kristallisation bei epitaktischem Wachstum. Es bietet sich deshalb an, den heterogenen Keimbildungsprozess und damit auch die Kristallisation in eine epitaktische und eine nicht epitaktische Keimbildung zu differenzieren. In Abbildung 6.4 ist schematisch der Unterschied im Ablauf der Kristallisation zwischen diesen beiden Formen der heterogenen Keimbildung dargestellt. Im Falle der epitaktischen Kristallisation aus der Schmelze kann sich demnach zunächst eine teilkristalline Schicht nahe dem Substrat ausbilden, wenn die Schmelze abgekühlt wird. Vermutlich erfolgt die Kristallisation dieser Schicht über eine Nukleation mit anschließendem Wachstum. Die roten Striche in Abbildung 6.4 verdeutlichen die Orientierung der Ketten im Polymerkristall. Die Kristallisationstemperatur dieser Schicht liegt nahe oder oberhalb der im Volumen beobachteten Schmelztemperatur  $T_s$ . Ist die Kristallisationstemperatur größer als  $T_s$ , dann bleibt das Kristallwachstum zunächst auf die Ausbildung dieser kristallinen Schicht beschränkt. Erst wenn die Schmelztemperatur  $T_s$  unterschritten wird, setzt sich das Wachstum ausgehend von der bereits ausgebildeten teilkristallinen Schicht nahe dem Substrat fort. Es ist keine weitere primäre Keimbildung mehr notwendig. Das Wachstum erfolgt hierbei, wie durch die blauen Pfeile angedeutet,

senkrecht zum Substrat in den Film hinein, bis dieser vollständig mit kristallinem Material aufgefüllt ist.

Das vollflächige Wachstum senkrecht zum Substrat liefert die Erklärung, weshalb bei der epitaktischen Kristallisation keine der für Sphärolithe typischen Eigenschaften in den dünnen Filmen beobachtet werden konnten. Im Besonderen kann es nicht die zwischen zwei Sphärolithen beobachteten Rillen geben, weil diese nur in der direkten Folge eines lateralen Wachstums entstehen.

Im Gegensatz zur epitaktischen Kristallisation bilden sich bei der nicht epitaktischen Kristallisation nur einzelne Keime aus und wachsen anschließend in ihrer Größe. Für die Keimbildung ist eine hohe Unterkühlung unter die Volumenschmelztemperatur  $T_s$  erforderlich. Wegen der heterogenen Nukleation entstehen die Keime bevorzugt an der Grenzfläche zum Substrat oder an heterogenen Keimbildnern im Polymer selber (vergleiche Abbildung 6.4). Da die Keime isoliert vorliegen, bilden sich in der anschließenden Wachstumsphase Sphärolithe aus.

Mit Hilfe des oben beschriebenen Verhaltens bei epitaktischer Kristallisation aus der Schmelze, kann auch das Ausbleiben einer epitaktisch gewachsenen Schicht für das HDPE auf Natriumchlorid erklärt werden. Die Argumentation erfolgt dabei unter Verwendung der Thermodynamik beziehungsweise Kinetik dieser Schicht. Denn bei welchen Temperaturen sich eine solche Schicht bilden kann, hängt von der Wechselwirkung mit dem Substrat ab. Ist die Wechselwirkung mit dem Substrat nur sehr schwach, dann wird sich eine kristalline Grenzschicht nur bei einer deutlichen Unterkühlung unter die Volumenschmelztemperatur  $T_s$  ausbilden können. Vermutlich überwiegt bei diesen Temperaturen das laterale Wachstum die Nukleation.

## 6.2 Teilkristalline Struktur in dünnen Filmen

Ziel dieses Abschnittes ist es, die Eigenschaften der teilkristallinen Struktur von Polyethylen bei epitaktischer Kristallisation aus der Schmelze genauer zu untersuchen. Besonders sollen dabei die Strukturgrößen der teilkristallinen Struktur in Abhängigkeit von der Entfernung zum Substrat mit denen einer nicht epitaktischen Kristallisation im Volumen verglichen werden. Dafür wurden dünne Filme unterschiedlicher Dicke auf verschiedenen Substraten verwendet. Die Dicke der Filme definiert hierbei den Abstand zum Substrat.

Durch die Verwendung von Polymeren mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden ist es zudem möglich, eine Verdickung der Lamellen zu begrenzen beziehungsweise zu verhindern. Dadurch lassen sich aussagekräftigere Informationen über die teilkristalline Struktur in den Filmen gewinnen.

### 6.2.1 Teilkristalline Struktur bei nicht epitaktischer Kristallisation

Zur Untersuchung der teilkristallinen Struktur von Polyethylen bei nicht epitaktischer Kristallisation wurden Glimmer (mica) und Silizium-Wafer als Substrate

verwendet. Auf diesen Substraten wurden Filme mit den Polyethylenen LLDPE1, LLDPE2 und HDPE, gemäß Kapitel 5, mit einer Filmdicke von 25 bis 340 nm präpariert.

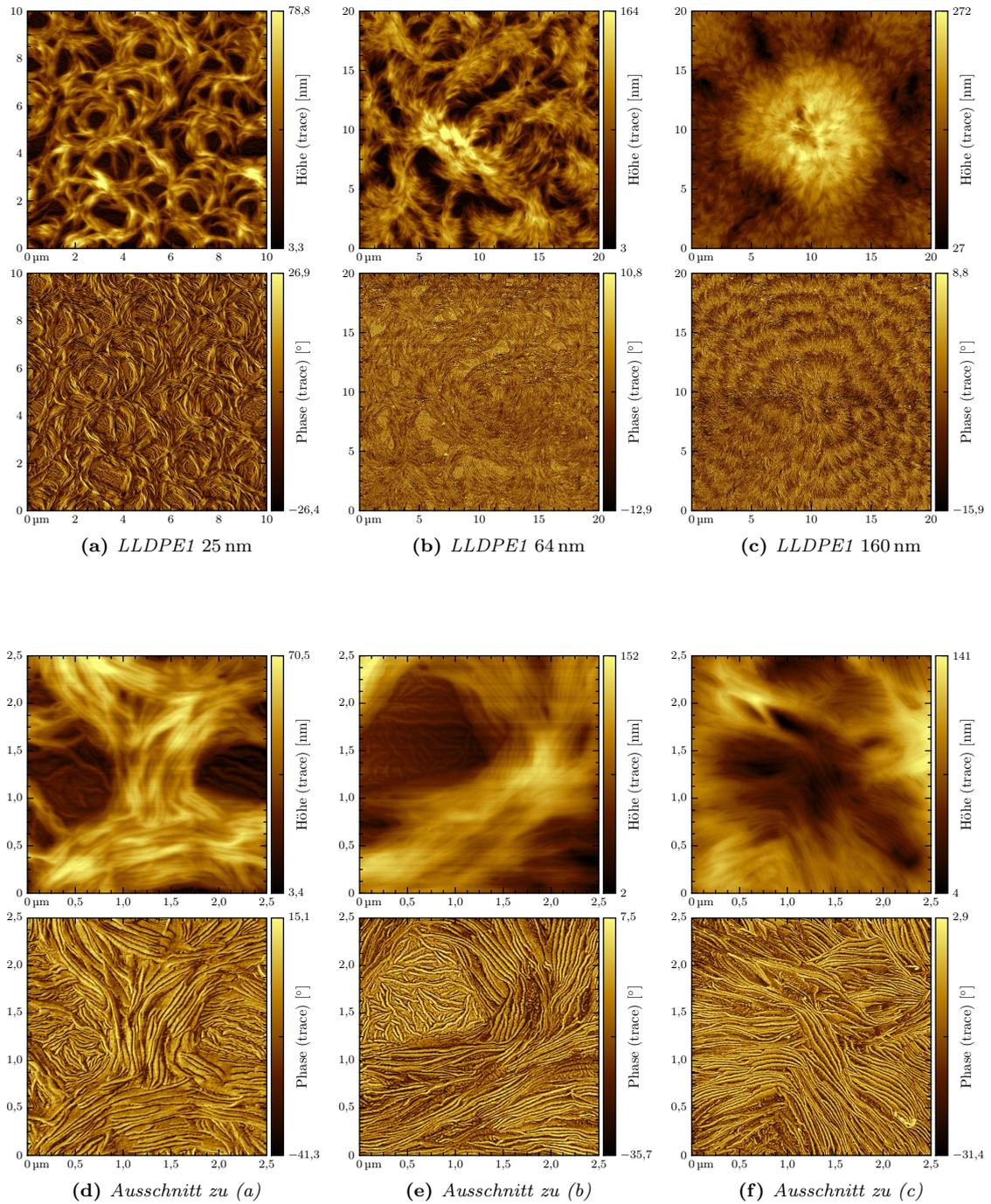
AFM Messungen an diesen Filmen zeigen für alle Polyethylene eine ähnliche Struktur, die sowohl auf Glimmer wie auch auf den Silizium-Wafern vorhanden ist. Es ist deshalb völlig ausreichend, an dieser Stelle nur das Verhalten der teilkristallinen Struktur von LLDPE1 auf Glimmer in Abhängigkeit von der Filmdicke im Detail zu diskutieren. In Abbildung 6.5 sind entsprechende AFM Höhen- und Phasenbilder von der Oberseite der Filme des LLDPE1 auf Glimmer mit Filmdicken von 25 nm, 70 nm und 160 nm dargestellt. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, handelt es sich bei den ausgebildeten Strukturen um Sphärolithe (siehe Abbildung B.3). Diese sind besonders in den dickeren Filmen sehr gut zu erkennen. Gemäß der Sphärolithstruktur sind die Lamellen im Mittel radial bezüglich der Sphärolithe ausgerichtet. In Bezug auf die Substratnormale gibt es keine ausgezeichnete Orientierung der Lamellen. Dies folgt aus der gewundenen Struktur der Sphärolithe („banded spherulites“; vergleiche Abbildung 6.5c), welche durch eine Drehung der Lamellen um den Radiusvektor der Sphärolithe verursacht wird [97].

In den dünneren Filmen mit einer Dicke kleiner 160 nm ist keine solche gewundene Struktur der Sphärolithe erkennbar. Stattdessen bilden sich Löcher aus und die Oberfläche des Films wirkt insgesamt rauer. Verursacht wird dieses Verhalten durch die Einschränkung der Kristallisation aufgrund der reduzierten Filmdicke. Damit das Polymer überhaupt kristallisieren kann, muss kristallisierbares Material zu den Kristallisationsfronten diffundieren. Es entstehen Löcher. Zudem deutet die in Abbildung 6.5d und 6.5e zu erkennende Terrassenstruktur der teilkristallinen Bereiche auf eine bevorzugte Verkippung der Lamellen bezüglich der Substratnormalen hin. Diese Tendenz kann mittels eines kinetischen Argumentes erklärt werden. Denn in Anbetracht der reduzierten Filmdicke, werden solche Lamellen den Film am schnellsten ausfüllen, welche deutlich gegen die Substratnormale geneigt sind. Für Lamellen, die dagegen senkrecht zum Substrat wachsen, wird die Kristallisation an der Oberfläche des Films oder des Substrates gestoppt.

Detailliertere Untersuchungen zur Abhängigkeit der teilkristallinen Struktur von der Kristallisationstemperatur und der Filmdicke bei nicht epitaktischer Kristallisation von Polyethylen auf Silizium wurden von JEON und KRISHNAMOORTI [139] vorgenommen. In Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur beobachteten die Autoren mittels AFM unterschiedliche Morphologien des Polyethylens. Generell zeigt sich aber eine Tendenz in Richtung einer flat-on Orientierung der Lamellen mit sinkender Filmdicke (die Lamellen liegen parallel zum Substrat). Dadurch werden die hier gefundenen Ergebnisse bestätigt.

### 6.2.2 Teilkristalline Struktur bei epitaktischer Kristallisation

In diesem Abschnitt soll die teilkristalline Struktur von Polyethylen bei epitaktischer Kristallisation genauer bestimmt werden. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf dem Einfluss des Verzweigungsgrades des Polyethylens auf die resultie-



**Abbildung 6.5:** AFM Höhen- und Phasenbilder von der Oberseite dünner LLDPE1 Filme mit unterschiedlicher Dicke (siehe jeweilige Bildunterschrift) auf Glimmer. (Noch größere Ausschnitte zu diesen Bildern sind in Abbildung B.3 auf Seite 148 gegeben)

rende teilkristalline Struktur. Hierfür wurden die drei sich im Verzweigungsgrad unterscheidenden Polymere LLDPE1, LLDPE2 und HDPE verwendet (vergleiche Abschnitt 5.1). Ein Großteil der im Folgenden vorzustellenden Ergebnisse bezieht sich auf die epitaktische Kristallisation des Polyethylens auf Graphit. Zusätzlich werden noch Messungen für die epitaktische Kristallisation auf Natriumchlorid gezeigt. Da allerdings nur eine epitaktische Kristallisation von LLDPE1 auf Natriumchlorid beobachtet werden konnte, beschränken sich diese Betrachtungen auf einen qualitativen und quantitativen Vergleich der sich ausbildenden Strukturen zu denen auf dem Graphit.

### Epitaktische Kristallisation auf Graphit

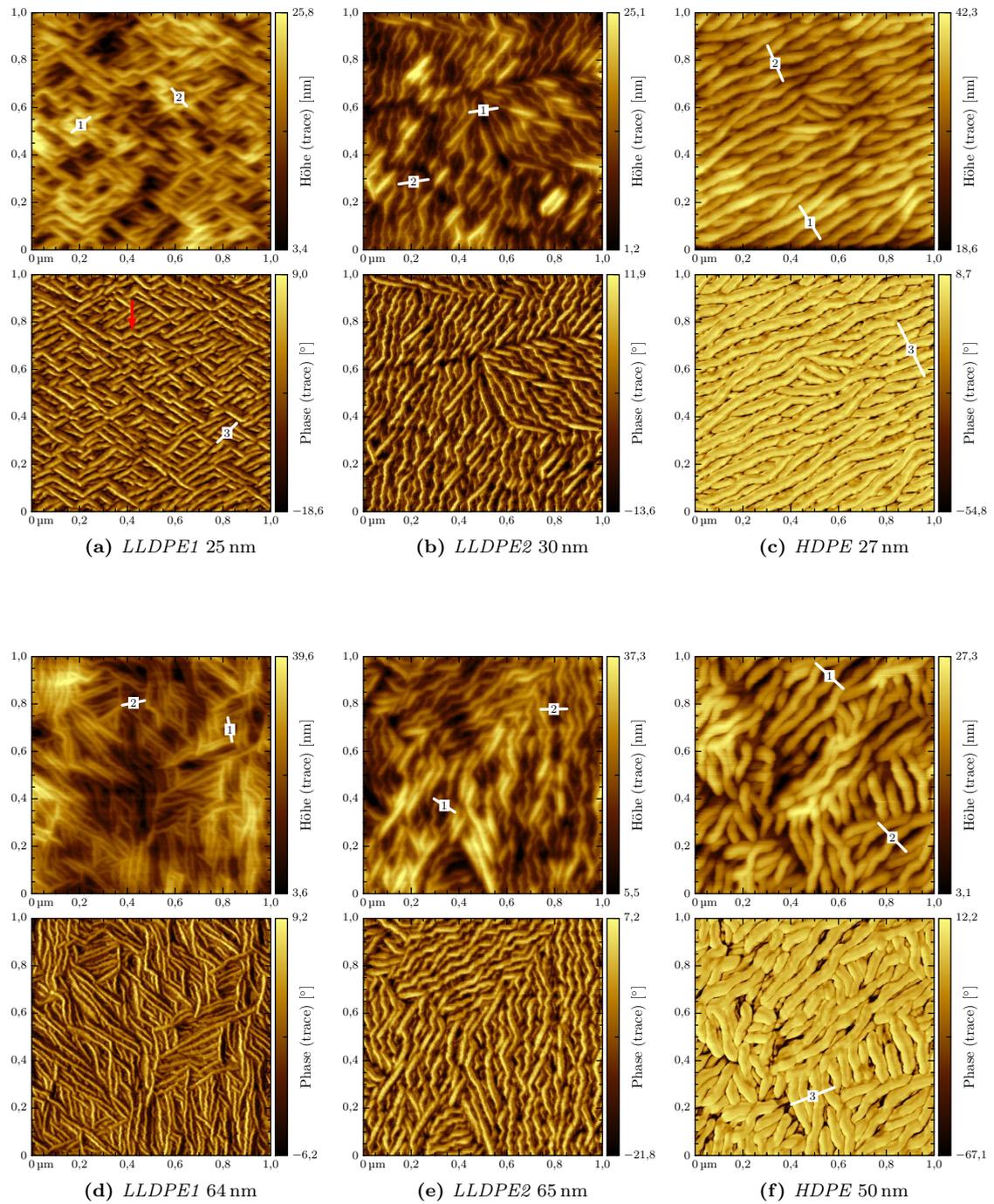
In Abbildung 6.6 sind jeweils Höhen- und Phasenbilder von der Oberseite dünner Filme mit unterschiedlicher Dicke von LLDPE1, LLDPE2 und HDPE auf Graphit gezeigt. Die Filmdicke und das Polymer sind in der jeweiligen Bildunterschrift der Bilder festgehalten. Eine Zeile in Abbildung 6.6, also zum Beispiel die Bilder 6.6a-c, entspricht einer vergleichbaren Filmdicke für die drei verwendeten Polyethylene. Dagegen repräsentieren die Spalten die unterschiedlichen Polyethylene. In der ersten Spalte sind die Ergebnisse für LLDPE1, in der zweiten Spalte die Ergebnisse für LLDPE2 und in der dritten Spalte die für HDPE dargestellt.

Als erstes fällt auf, dass in allen Filmen eine edge-on Orientierung der Lamellen vorzuherrschen scheint. Das bedeutet, die Lamellen stehen wie bei der epitaktischen Kristallisation aus Lösung mit ihrer schmalen Seite auf dem Substrat. Die laterale Ausrichtung der Lamellen ist durch ausgezeichnete Richtungen gekennzeichnet. Eine detailliertere Diskussion der Strukturen soll im Folgenden zunächst getrennt für die einzelnen Polyethylene geführt werden.

### Epitaktische Kristallisation von LLDPE1 auf Graphit

Die Abbildungen 6.6a, d, g und j zeigen die teilkristalline Struktur von LLDPE1 bei epitaktischer Kristallisation auf Graphit in Abhängigkeit von der Filmdicke. Zur quantitativen Erfassung der Strukturgrößen in diesen Filmen wurde eine zweidimensionale Fouriertransformation verwendet. Mit Hilfe der Fouriertransformation können Periodizitäten und eine mögliche Orientierung besser quantitativ erfasst werden. In Abbildung 6.7a (links) ist der Betrag einer zweidimensionalen Fast Fouriertransformation (FFT) des Phasensignales eines  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$  großen Ausschnittes aus der größeren Abbildung B.6a (siehe Anhang) gegeben. Zur Berechnung der FFT wurde das Programm „Gwyddion“ verwendet. Da für die Berechnung der FFT periodische Randbedingungen angenommen werden, ist es erforderlich eine Fensterfunktion zu verwenden. Die Fensterfunktion zwingt die Daten an den Rändern auf Null. Ohne eine entsprechende Fensterfunktion kommt es zu einer Aufweitung der Spektrallinien und zum Auftauchen von zusätzlichen Spektrallinien aufgrund von Unstetigkeiten an den Rändern. Hier wurde die Hann-Fensterfunktion verwendet.

Aus dem Betrag der Fouriertransformation in Abbildung 6.7a (links) ist gut die



**Abbildung 6.6:** AFM Höhen- und Phasenbilder von der Oberseite dünner Filme aus LLDPE1, LLDPE2 und HDPE auf Graphit (in der jeweiligen Bildunterschrift ist das Polymer und die Filmdicke angegeben).

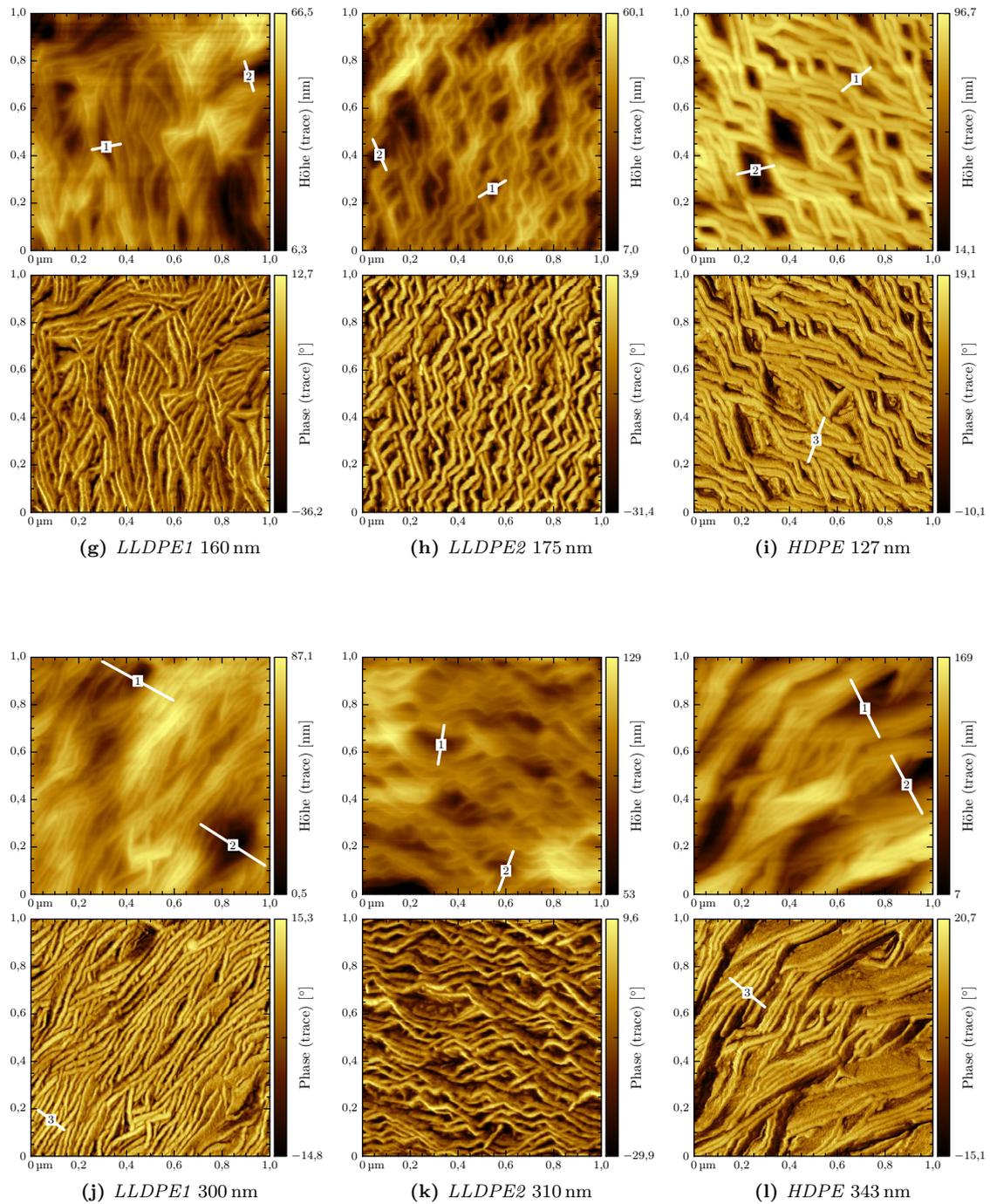
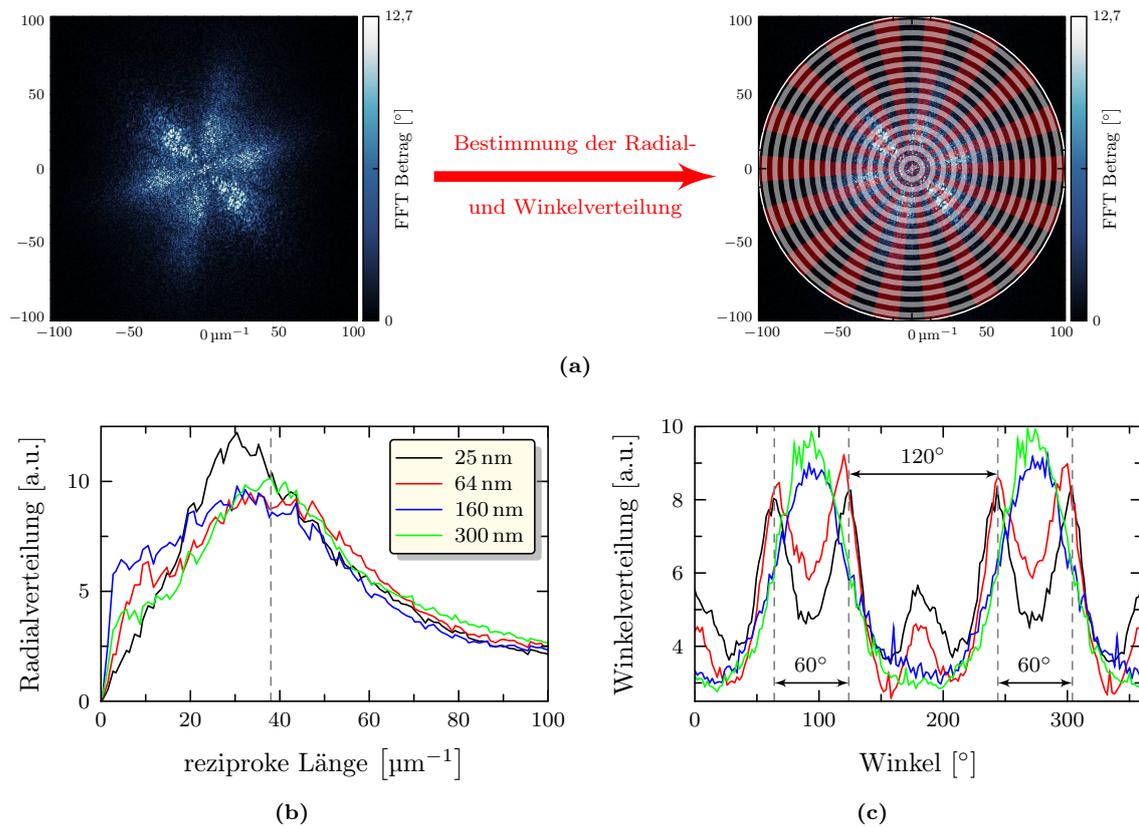


Abbildung 6.6: (Fortsetzung von vorheriger Seite)



**Abbildung 6.7:** (a) Zweidimensionale Fouriertransformation der Phase für einen  $2,5\ \mu\text{m}$  großen Ausschnitt von Abbildung B.6a (links) und Schema zur Bestimmung der Radial- und Winkelverteilung (rechts). (b, c) Radial- und Winkelverteilung für LLDPE1 auf Graphit von jeweils größeren Ausschnitten zu den in Abbildung 6.6 gezeigten Bildern.

3-zählige Symmetrie der Anordnung der Kristallite auf dem Graphit zu erkennen. Allerdings ist es schwierig, aus dieser Darstellung die Langperiode der Kristallite zu bestimmen. Deshalb wurde gemäß dem Schema in Abbildung 6.7a (rechts) eine Radial- und Winkelverteilung aus diesen Daten bestimmt. Hierfür wurde ein selbst geschriebenes C++ Programm verwendet. Zur Bestimmung der Radialverteilung wird die zweidimensionale Verteilung zunächst in Ringe einer festen Breite aufgeteilt. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 6.7a (rechts) durch die hellen und dunklen Ringe angedeutet. Im Anschluss wurden die Werte aller Pixel, die sich auf einem Ring befinden, aufsummiert und unter Verwendung der Summe aller Pixel der Fouriertransformierten normiert. Das Ergebnis dieser Berechnung ist eine normierte Radialverteilung der Spektraldichte. Diese Radialverteilung ist bis auf einen Vorfaktor vergleichbar mit der Lorentz korrigierten Streuintensität  $I s^2(s)$  einer isotropen Probe in der Röntgenstreuung [140], wobei  $s$  der Streuvektor ist.

Zur Bestimmung der winkelabhängigen Verteilung wurde analog zur Bestimmung der Radialverteilung verfahren. Im Folgenden wird die winkelabhängige Verteilung als Winkelverteilung bezeichnet. Zunächst wurde der in Abbildung 6.7a (rechts) gezeigte Kreis in gleichgroße Kreissektoren zerlegt (rote und dunkle Bereiche) und

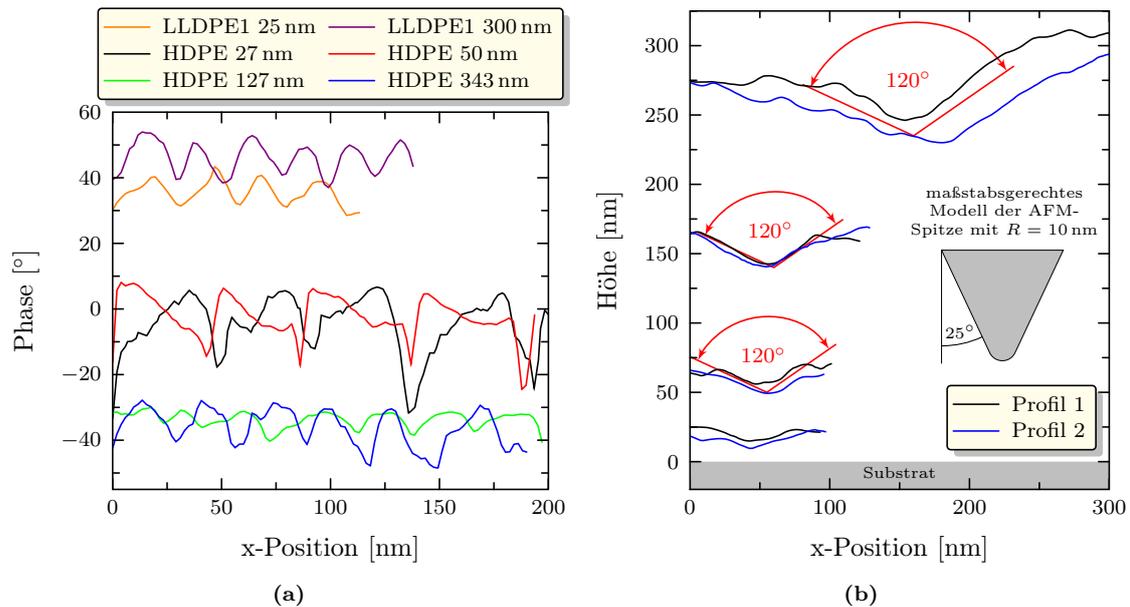
anschließend alle Werte des Betrages der Fouriertransformierten auf den einzelnen Kreissektoren aufsummiert. Auch diese Werte wurden mittels der Summe aller Pixel normiert.

Die Berechnung der Radial- und Winkelverteilung wurde für alle Filmdicken des LLDPE1 auf Graphit durchgeführt. Abbildung 6.7b und c zeigen die Ergebnisse dieser Berechnungen, wobei die y-Achse in beliebigen Einheiten (a.u.) aufgetragen ist, denn die entsprechenden Werte enthalten keine wertvollen Informationen. Als Grundlage für die Berechnung der Radial- und Winkelverteilung dienten Phasenbilder mit einer Größe von  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$  von denen zuvor die zweidimensionale Fouriertransformation unter Verwendung des Programms Gwyddion bestimmt wurde. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Werte der Winkelverteilung entlang der x-Achse verschoben.

Bis auf den dünnsten Film zeigt die Radialverteilung einen Peak an immer der gleichen Position bei etwa  $38 \mu\text{m}^{-1}$ . Die Position dieses Peaks entspricht dem Kehrwert der Langperiode der teilkristallinen Struktur. Damit erhält man für die mittlere Langperiode der teilkristallinen Struktur einen Wert von etwa 26 nm. Im Vergleich ist der hier ermittelte Wert der Langperiode etwa doppelt so groß wie der im Volumen ermittelte Wert für die Langperiode (siehe Abbildung 5.1b). Fehler durch eine falsche Kalibrierung des AFM sind dabei ausgeschlossen, weil die laterale sowie auch die vertikale Kalibrierung des hier verwendeten AFM unter Verwendung von Hexacontan auf Graphit und kommerziell erhältlichen Höhengratings überprüft worden ist. Die deutlich größere Lamellendicke ist außergewöhnlich, denn aufgrund der Verzweigungsstruktur des LLDPE1 sollten eigentlich nur unwesentlich dickere Lamellen beobachtbar sein. Wie diese große Langperiode zustande kommen kann, soll später diskutiert werden.

Auffällig ist die Verschiebung des Peaks der Radialverteilung für den dünnsten Film zu kleineren reziproken Längen. Das würde bedeuten, dass die Langperiode in diesem Film nochmals deutlich größer ist. Um einen direkten Eindruck von der Langperiode zu bekommen, sind in Abbildung 6.8a Phasenprofile entlang den Profilen mit der Nummer drei aus Abbildung 6.6a und j dargestellt, also für den dünnsten und den dicksten Film. Demnach ist nur eine geringfügige Erhöhung der Langperiode zu erkennen. Diese ist aber nicht so groß wie die der entsprechenden Radialverteilung der Fouriertransformierten. Ein erneuter Blick auf Abbildung 6.6a liefert eine mögliche Erklärung, warum die mit der Fouriertransformation ermittelte Langperiode größer sein könnte. Die laterale Länge der Kristallite liegt nämlich in der Größenordnung der Langperiode. Sie ist jedoch etwas größer. Da die laterale Länge der Lamellen auch zu der mit der Fouriertransformation bestimmten Langperiode beiträgt, kommt es zu einer Erhöhung dieser.

In der Winkelverteilung der Fouriertransformierten in Abbildung 6.7c sind für die beiden dünnsten Filme sechs Peaks ersichtlich. Der Abstand zwischen diesen Peaks beträgt jeweils  $60^\circ$ . Damit sind die Lamellen in diesen Filmen in einer 3-fach Symmetrie angeordnet. Diese Symmetrie entspricht der Symmetrie des Substrates und gibt die möglichen Orientierungsrichtungen der Polyethylenketten auf dem Graphit wieder. Aus Abbildung 6.7c ist aber auch ersichtlich, dass zwei Orientierungsrichtungen



**Abbildung 6.8:** (a) Phasenprofile für LLDPE1 und HDPE auf Graphit zu den Profilen mit der Nummer drei in Abbildung 6.6. (b) Höhenprofile für LLDPE1 auf Graphit zu den in Abbildung 6.6 gezeigten Bildern.

gegenüber der Dritten ausgezeichnet sind. Die unterdrückte Orientierungsrichtung ist durch die beiden kleineren Peaks (mit einem Abstand von  $180^\circ$ ) gegeben. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen gibt es in den beiden dickeren Filmen nur noch zwei Peaks in der Winkelverteilung. Diese haben einen Abstand von  $180^\circ$ . Anstelle einer 3-fach Symmetrie bildet sich in diesen Filmen also eine 2-fach Symmetrie aus. Eine 2-fach Symmetrie bedeutet in diesem Zusammenhang nichts anderes, als dass die Ketten nur eine einzige Orientierung aufweisen.

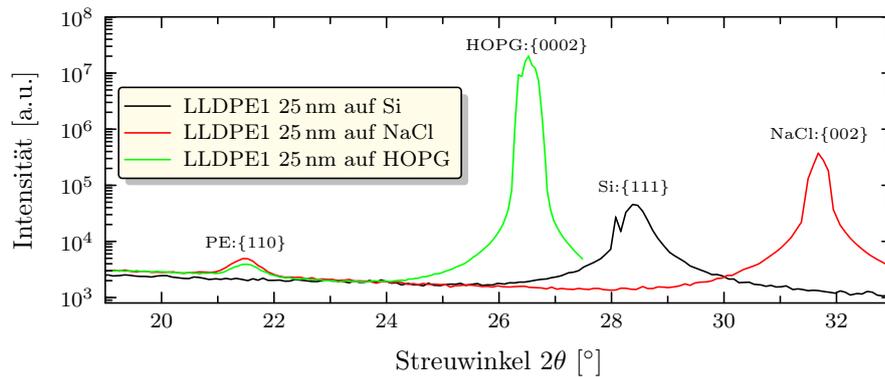
Bei einer genaueren Betrachtung der Phasenbilder in Abbildung 6.6a und d ist noch eine weitere Besonderheit der teilkristallinen Struktur erkennbar. Die Lamellen sind nicht einfach nur gerade, sie knicken regelmäßig an vielen Stellen um  $60^\circ$  ab (siehe roter Pfeil in Abbildung 6.6a). Dieses Abknicken erfolgt aber nicht einfach nur in eine Richtung, sondern die Lamellen knicken abwechselnd einmal links und einmal nach rechts ab. Dieses regelmäßige Abknicken führt zu einer Art Zickzackstruktur der Lamellen. Wobei zwischen zwei aufeinander folgenden Abknickungen eine charakteristische Länge zu existieren scheint, welche im Bereich von 20 bis 200 nm liegt. Die Zickzackstruktur ist nur in den dünneren Filmen klar ausgeprägt. In den Filmen mit einer Dicke größer 160 nm sind die Zickzackstrukturen dagegen wesentlich seltener vorhanden. Dort sind die Lamellen über einen viel größeren Bereich als in den dünneren Filmen gestreckt.

Zusätzlich zu der Zickzackstruktur gibt es noch eine weitere Beobachtung. In den Höhenbildern der dickeren Filme von LLDPE1 auf Graphit in Abbildung 6.6g und j sind vereinzelte Löcher erkennbar. Noch deutlicher sind diese Löcher in den größeren Ausschnitten von Abbildung B.6 wahrzunehmen. Aber auch in den dünneren

Filmen lassen sich bei genauem Hinsehen kleine Löcher in den Filmen entdecken. In Abbildung 6.8b sind Höhenprofile von diesen Löchern dargestellt. Sie zeigen jeweils einen Schnitt senkrecht zu den Lamellen durch die Löcher. Für jede Filmdicke sind zwei Profile für verschiedene Löcher gezeigt. Die entsprechende Lage der Profile ist in den Höhenbildern von Abbildung 6.6 durch eine weiße Linie, welche entsprechend mit der Nummer eins oder zwei gekennzeichnet ist, angegeben. Die mit dem AFM aufgezeichnete relative Höhe dieser Profile wurde so verschoben, dass sie in etwa der absoluten Filmdicke entspricht, wobei die Substratoberfläche die Höhe Null vorgibt. Demnach reichen die Löcher ihrer Tiefe nach zu urteilen nicht bis zum Substrat. Aus diesem Grund kann zum Beispiel eine Entnetzung des LLDPE1 auf dem Graphit als direkte Ursache für die Entstehung dieser Löcher ausgeschlossen werden. Bei näherer Inspektion der Höhenprofile fällt noch etwas auf: Alle untersuchten Löcher scheinen einen festen Öffnungswinkel aufzuweisen. Wie in Abbildung 6.8b angedeutet ist, beträgt dieser Öffnungswinkel etwa  $120 \pm 10^\circ$  und ist unabhängig von der Filmdicke.

Als eine mögliche Ursache für den fixen Öffnungswinkel der Löcher wäre die Geometrie der AFM-Spitze denkbar. Bei den hier verwendeten AFM-Spitzen von NanoWorld® ist die Spitze laut Herstellerangabe pyramidenförmig mit einem halben Öffnungswinkel von 20 bis  $30^\circ$ . Folglich müsste der fixe Öffnungswinkel der Löcher kleiner als  $60^\circ$  sein, wenn er durch die Geometrie der Spitze verursacht wäre. Um sich hier ein genaueres Bild über den Einfluss der Geometrie der Spitze auf die bestimmte Struktur der Löcher verschaffen zu können, ist in Abbildung 6.8b ein maßstabsgetreues Abbild der AFM-Spitze im Verhältnis zu den gezeigten Profilen angegeben. Für die Darstellung wurde ein Spitzenradius von  $R = 10$  nm verwendet. Laut Herstellerangaben ist der Spitzenradius typischerweise kleiner als 10 nm. Ein Vergleich der abgebildeten AFM-Spitze mit den Höhenprofilen zeigt, dass die Geometrie der Spitze vor allem bei den dickeren Filme nicht maßgeblich für die bestimmte Struktur verantwortlich sein kann. Vorsicht ist bei den dünneren Filmen geboten. Da die Löcher dort deutlich kleiner sind als in den dickeren Filmen, kann ein Einfluss der Spitzengeometrie nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Zusätzlich zu den AFM Messungen an den Filmen wurden für den dünnsten Film auf Graphit noch Röntgenmessungen in Reflexion durchgeführt. Hierfür wurde eine Diffraktometer der Firma Panalytical in paralleler Strahlgeometrie mit Hybridmonochromator und Parallelplattenkollimator verwendet. Das Ergebnis dieser Röntgenmessungen ist in Abbildung 6.9 in Abhängigkeit vom Streuwinkel dargestellt. Zum Vergleich sind in Abbildung 6.9 auch äquivalente Messungen auf Natriumchlorid und Silizium angegeben. Die Streukurven der Filme auf Graphit und Natriumchlorid weisen jeweils zwei Peaks auf. Der erste (kleinere) Peak liegt für beide Substrate beim gleichen Streuwinkel. Er entspricht einer Reflexion an den  $\{110\}$  Ebenen des Polyethylens. Es ist daher sicher, dass das Polyethylen bei der epitaktischen Kristallisation auf Graphit und Natriumchlorid mit der  $\{110\}$  Ebene parallel zum Substrat kristallisiert (vergleiche Abschnitt 4.3). Der zweite Peak in den Streukurven von LLDPE1 auf Graphit und Natriumchlorid entspricht der Streuung vom Substrat. Im Gegensatz dazu ist in den Streudaten des LLDPE1 auf Silizium kein



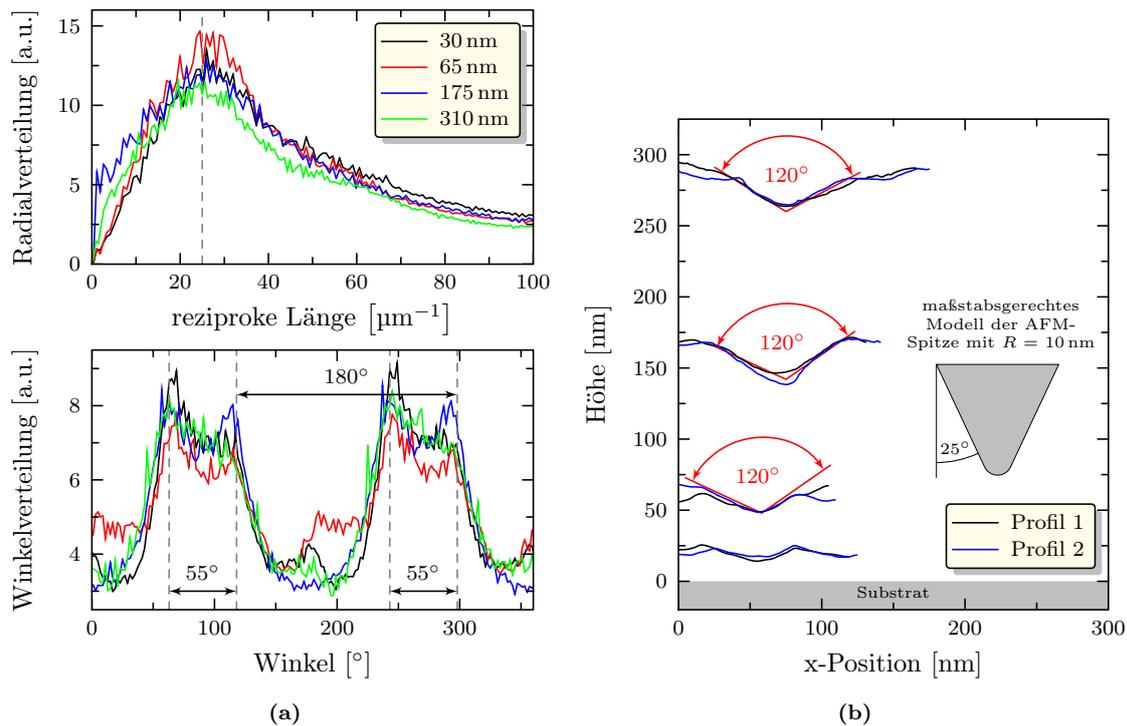
**Abbildung 6.9:** Röntgenmessungen in Reflexion an Filmen von LLDPE1 auf Graphit, Natriumchlorid und Silizium. Die Dicke der Filme betrug 25 nm.

(110) Reflex des Polyethylens vorhanden. Dies spricht für eine bevorzugte Neigung der Lamellen bezüglich der Substratnormalen auf diesem Substrat. Ansonsten, wenn eine beliebige Orientierung der Lamellen bezüglich der Substratnormalen vorhanden wäre, sollte die Intensität des (110) Reflexes nur reduziert sein.

### Epitaktische Kristallisation von LLDPE2 auf Graphit

In Abbildung 6.6b, e, h und k sind Höhen- und Phasenbilder der AFM Messungen an den Filmen des LLDPE2 auf Graphit gezeigt. Ein Vergleich dieser Bilder mit denen für das LLDPE1 auf Graphit zeigt viele Ähnlichkeiten. Trotzdem gibt es kleine Unterschiede. Einer der augenscheinlichsten Unterschiede besteht in einer stärkeren Ausprägung der Zickzackstruktur im LLDPE2. So findet sich nicht nur in den dünnen Filmen des LLDPE2 auf Graphit eine Zickzackstruktur, sondern auch in den dickeren Filmen. Außerdem ist die Zickzackstruktur viel regelmäßiger als im LLDPE1. Genauer gesagt, es existiert eine charakteristische Länge zwischen zwei aufeinander folgenden Abknickungen einer Lamelle. Der Mittelwert dieser charakteristischen Länge liegt schätzungsweise zwischen 50 nm und 100 nm. Zusätzlich zu diesen offensichtlichen Unterschieden gibt es noch verborgene, welche nicht auf den ersten Blick ersichtlich sind. Am einfachsten lassen sich diese Unterschiede unter Verwendung der Radial- und Winkelverteilung des Betrages der zweidimensionalen Fouriertransformation zu den gezeigten Bildern erfassen. In Abbildung 6.10a sind die entsprechenden Radial- und Winkelverteilungen der unterschiedlichen Filmdicken abgebildet. Wie schon zuvor beim LLDPE1 beschrieben, wurden für die Berechnung der Radial- und Winkelverteilung Phasenbilder mit einer Größe von  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  zugrunde gelegt.

Die Radialverteilung in Abbildung 6.10a weist für alle untersuchten Filmdicken ein Maximum bei einer reziproken Länge von etwa  $25 \mu\text{m}^{-1}$  auf. Dieser Wert entspricht einer Langperiode von etwa 40 nm im Realraum. Der mittels Röntgenstreuung an einer isotropen Probe ermittelte Werte für die Langperiode von LLDPE2 im Volumen beträgt um die 20 nm (siehe Abschnitt 5.1). Das bedeutet, die hier gefun-

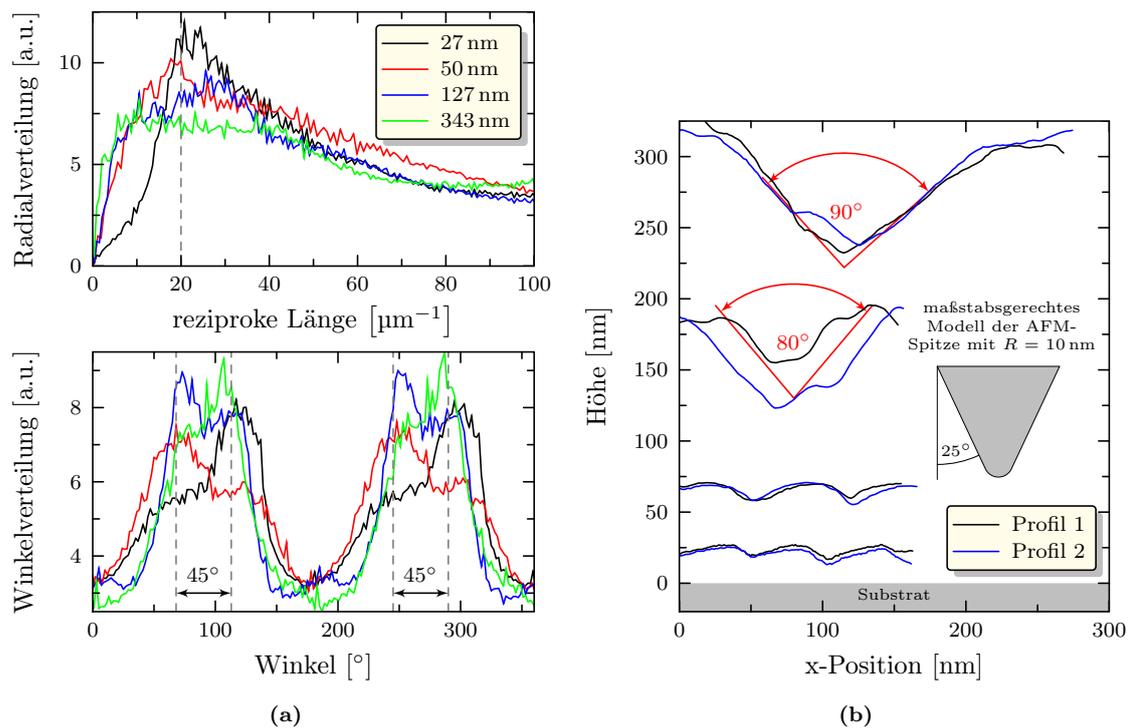


**Abbildung 6.10:** (a) Radial- und Winkelverteilung von 2D FFT-Daten für LLDPE2 auf Graphit von jeweils größeren Ausschnitten zu den in Abbildung 6.6 gezeigten Bildern. (b) Höhenprofile für LLDPE2 auf Graphit zu den in Abbildung 6.6 gezeigten Bildern.

dene Langperiode der teilkristallinen Struktur ist, wie schon zuvor beim LLDPE1, etwa zweimal so groß wie der mit Röntgenstreuung im Volumen ermittelte Wert.

Ein Unterschied im Vergleich zum LLDPE1 ist aus der Winkelverteilung der Fouriertransformierten ersichtlich. Dort sind ähnlich wie in den dünneren Filmen beim LLDPE1 zwei Zweiergruppen von Peaks erkennbar. Der Abstand zwischen diesen beiden Zweiergruppen beträgt  $180^{\circ}$ . Folglich stellt die zweite Zweiergruppe die symmetrische Fortsetzung der ersten Gruppe dar. Aber warum gibt es hier nur zwei Winkel und nicht drei? Offensichtlich zeigt die lange Achse der Lamellen bevorzugt in eine Richtung. Nur durch die aufgeprägte Zickzackstruktur der Lamelle, ergibt sich eine Aufspaltung in zwei Peaks. Das bedeutet aber auch, dass der Abstand der beiden Peaks den Abknickwinkel der Zickzack innerhalb der Lamelle wiedergibt. Die Besonderheit liegt nun in der Größe dieses Abstandes, welcher hier nämlich nur  $55^{\circ}$  beträgt. Dieser Wert ist etwa  $5^{\circ}$  kleiner als beim LLDPE1. Offensichtlich ist der Wert von  $55^{\circ}$  auch nicht mit der Symmetrie des Substrates vereinbar.

Auch auf dem LLDPE2 können Löcher in der Oberfläche des Films und der teilkristallinen Struktur beobachtet werden. In Abbildung 6.10b sind entsprechende Höhenprofile zu den in Abbildung 6.6 dargestellten Profilen mit der Nummer eins und zwei gegeben. Die relative Höhe der Profile ist mittels der Filmdicke wieder so verschoben worden, dass sie einer absoluten Höhe mit dem Substrat im Nullpunkt entspricht. Obwohl die Löcher etwas kleiner sind als beim LLDPE1, findet man auch



**Abbildung 6.11:** (a) Radial- und Winkelverteilung von 2D FFT-Daten für HDPE auf Graphit von jeweils größeren Ausschnitten zu den in Abbildung 6.6 gezeigten Bildern. (b) Höhenprofile für HDPE auf Graphit zu den in Abbildung 6.6 gezeigten Bildern.

hier einen festen Öffnungswinkel von  $120 \pm 10^\circ$ .

### Epitaktische Kristallisation von HDPE auf Graphit

In Abbildung 6.6c, f, i und l sind die Höhen- und Phasenbilder der AFM Messungen an den Filmen des HDPE auf Graphit gezeigt. Aufgrund der Präparation weichen die untersuchten Filmdicken des HDPE geringfügig von denen der LLDPEs ab (siehe jeweilige Bildunterschrift). Nichtsdestotrotz sind diese Filme mit denen der LLDPEs vergleichbar. Ein charakteristischer Unterschied der teilkristallinen Struktur des HDPE gegenüber der Struktur der LLDPEs fällt bei einem Vergleich der Abbildungen 6.6a, b und c sofort ins Auge. Während in den dünneren Filmen der LLDPEs eine Zickzackstruktur der Lamellen beobachtet werden kann, ist diese in den dünneren Filmen des HDPE deutlich unterdrückt. Nur vereinzelt knicken die Lamellen ab. In den dickeren Filmen des HDPE ist die Zickzackstruktur dagegen wesentlich stärker ausgeprägt.

Für eine quantitative Analyse der Strukturen sind in Abbildung 6.11a abermals die Radial- und Winkelverteilung der zweidimensionalen Fouriertransformierten gezeigt. Diese wurden für  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  große Ausschnitte zu den in Abbildung B.6 gezeigten Bildern berechnet (siehe oben). Nur in den beiden dünneren Filmen des HDPE ist ein eindeutiger Peak in der Radialverteilung bei einer reziproken Länge von etwa  $20 \mu\text{m}^{-1}$  zu sehen, was einer Langperiode von 50 nm entspricht. Dieser

Wert für die Langperiode ist ebenfalls etwa doppelt so groß wie die mit Röntgenstreuung im Volumen ermittelte Langperiode. In dem Film mit einer Dicke von 127 nm verschiebt sich der Peak in der Radialverteilung plötzlich zu einer größeren reziproken Länge von etwa  $30 \mu\text{m}^{-1}$ . Infolgedessen reduziert sich die Langperiode auf etwa 33 nm.

Schwierigkeiten bereitet der dickste Filme, denn für diesen besitzt die Radialverteilung einen sehr breiten Peak. Dieser ist so breit, dass keine eindeutige Langperiode bestimmt werden kann. Die Ursache für diese beträchtliche Verbreiterung des Peaks wird bei einem Blick auf Abbildung 6.6l klar. Denn nur an wenigen Stellen gibt es noch parallel liegende Lamellen. Stattdessen wird die Struktur von Löchern dominiert, welche mit unterschiedlichsten Längenskalen zur Fouriertransformierten beitragen und dadurch zu der beobachteten Verbreiterung des Peaks der Radialverteilung führen. Um dennoch Informationen über die Langperiode in dem dicksten Film zu erhalten, sind in Abbildung 6.8a Phasenprofile zu den in Abbildung 6.6 angedeuteten Profilen mit der Nummer drei dargestellt. Für alle Filmdicken ist jeweils ein repräsentatives Profil angegeben. Zur Trennung der einzelnen Profile wurden diese teilweise in der Phase verschoben. Die gezeigten Profile bestätigen nochmals die bisher gewonnen Informationen. Während die Phasenprofile der beiden dünneren Filme eine Langperiode um 50 nm zeigen, ist diese in den dickeren Filmen deutlich kleiner. Dabei scheint die Langperiode des dicksten Films (Dicke: 343 nm) mit einem Wert unter 30 nm noch etwas kleiner zu sein als die Langperiode des nächst dünneren Films.

Die Winkelverteilung der Fouriertransformierten der Phasenbilder weist für die dickeren Filme das schon bekannte Verhalten auf. Es sind zwei Doppelpeaks ersichtlich. Allerdings ist der Abstand zwischen den beiden Peaks eines Doppelpeaks nochmals reduziert gegenüber dem LLDPE2. Er beträgt im Mittelwert nur etwa  $45^\circ$ . In den dünneren Filmen ist jeweils nur noch ein Peak mit einer sehr breiten Schulter zu kleineren Winkeln hin sichtbar. Diese Form der Winkelverteilung ist ein Resultat der unterdrückten Zickzackstruktur und einer bevorzugten lateralen Orientierung der Lamellen. Die breitere Schulter wird dabei lokal durch Inseln einer begrenzten Größe mit verschiedenen Orientierungen der Lamellen hervorgerufen (siehe Abbildung B.6c).

Genauso wie bei den LLDPEs sind auch beim HDPE Löcher in der Oberfläche der dickeren Filme beobachtbar. In Abbildung 6.11b sind entsprechende Höhenprofile von diesen Löchern gezeigt. Zusätzlich sind noch Profile für die beiden dünneren Filme angegeben. Die Profile der dünneren Filme zeigen keine Löcher, sondern Höhenprofile von Lamellenstapeln. Die gemessene Höhe aller Profile wurde jeweils so verschoben, dass sie der Filmdicke entspricht (vergleiche oben). Die Zuordnung der Profile zu Abbildung 6.11b erfolgt über die Höhe (Dicke des Films) sowie die Nummer des Profils. Aus den Profilen in Abbildung 6.11b ist wiederum ein weitestgehend konstanter Öffnungswinkel der Löcher feststellbar. Die Werte für den Öffnungswinkel der Löcher bewegen sich in einem Bereich zwischen  $80^\circ$  und  $90^\circ$ . Verglichen mit den LLDPEs ist dieser Öffnungswinkel weitaus kleiner.

Bei genauerer Betrachtung der Höhenprofile der beiden dünnsten Filme in Ab-

bildung 6.11b fällt eine leichte Asymmetrie der Peaks auf. Die Kombination dieser Asymmetrie mit dem festen Öffnungswinkel führt zu der Vermutung, dass die Lamellen gegen die Oberflächennormale des Graphits geneigt sind.

### Epitaktische Kristallisation von LLDPE1 auf Natriumchlorid

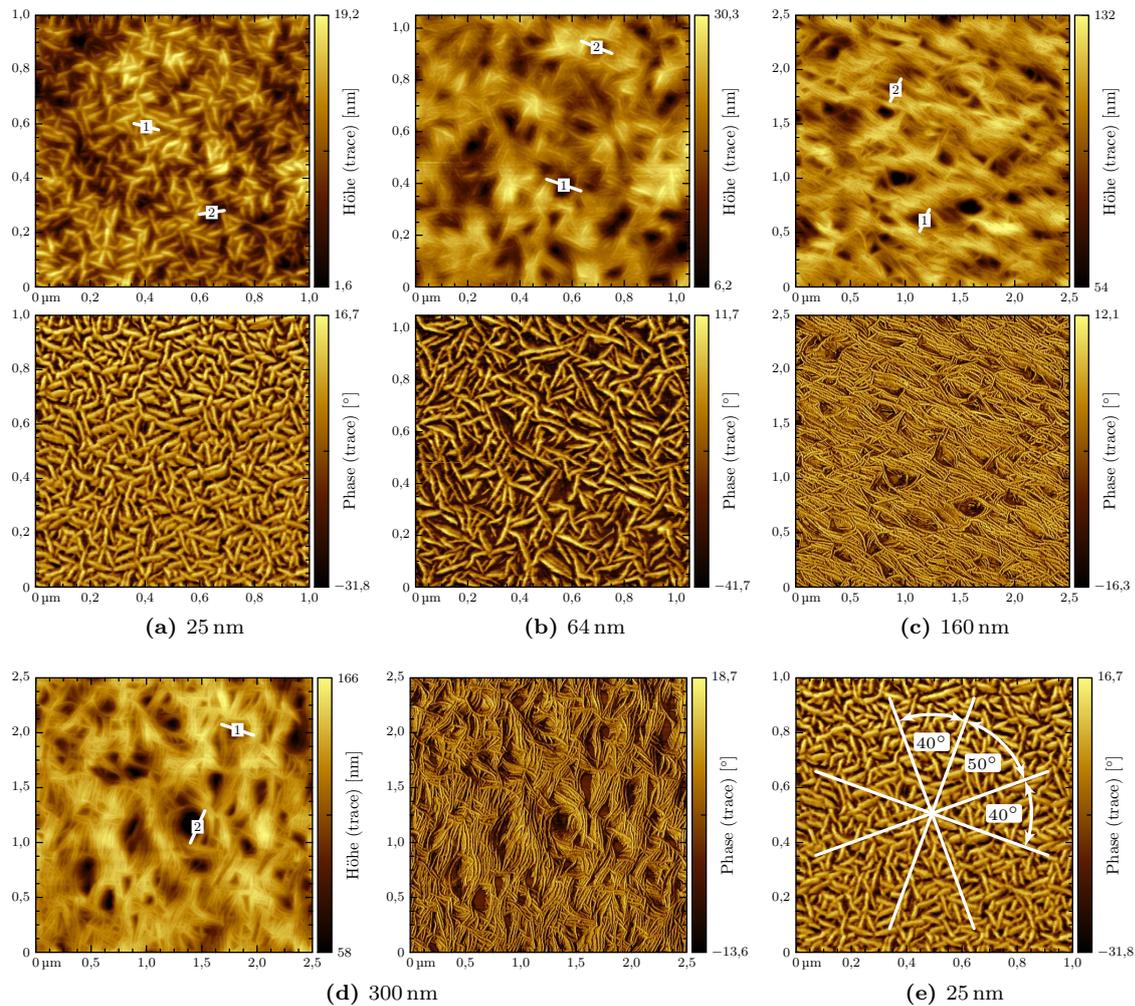
Ein epitaktisches Wachstum im Sinne einer geordneten kristallinen Struktur konnte auf Natriumchlorid nur für LLDPE1 beobachtet werden. Aus diesem Grund wird hier nur dieser Fall betrachtet. Die im Folgenden gezeigten Filme wurden nach dem gleichen Schema wie die Filme auf Graphit präpariert. In Anbetracht dessen sind die Filmdicken identisch zu denen auf dem Graphit.

Abbildung 6.12 zeigt die mit dem AFM aufgenommenen Höhen- und Phasenbilder von der Oberfläche der Filme in Abhängigkeit von der Filmdicke. In dem dünnsten Film in Abbildung 6.12a sind wie auch schon auf dem Graphit Lamellen erkennbar die edge-on, also mit ihrer schmalen Kante, auf dem Substrat stehen. Zusätzlich zeigen die Lamellen eine laterale Orientierung. Im Gegensatz zum Graphit ist die laterale Orientierung der Lamellen jetzt nicht mehr 3-zählig. Um mehr über die laterale Orientierung sowie die Langperiode der teilkristallinen Struktur in den Filmen zu erfahren, wurden wiederum die Phasenbilder fouriertransformiert und die entsprechende Radial- und Winkelverteilung des Betrages der zweidimensionalen Fouriertransformation bestimmt (vergleiche weiter oben). Für die Berechnungen wurden auch hier Bilder mit einer Größe von  $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$  verwendet. Die bestimmten Radial- und Winkelverteilungen sind für die unterschiedlichen Filmdicken in Abbildung 6.13a dargestellt.

Für die dünneren Filmen sind in der Winkelverteilung insgesamt acht Maxima ersichtlich. Es gibt folglich vier mögliche laterale Orientierungsrichtungen der Lamellen auf dem Natriumchlorid. Dies widerspricht den bisherigen Beobachtungen in der Literatur. Dort sind immer nur zwei mögliche Orientierungsrichtungen gemäß der Symmetrie des Substrates angegeben (vergleiche Abschnitt 4.3). Eine Betrachtung der Abstände zwischen den Maxima der Winkelverteilung in den dünneren Filmen zeigt, dass diese zyklisch wechseln zwischen  $40^\circ$  und  $50^\circ$  (siehe Abbildung 6.13a). Aufgrund dieses Wechsels ergibt sich nur eine 4-zählige Symmetrie in der lateralen Orientierung der Lamellen. In Abbildung 6.12e sind zum Vergleich die möglichen lateralen Orientierungen der Lamellen des LLDPE1 auf dem Natriumchlorid für den dünnsten Film eingezeichnet. Durch Abbildung 6.12e werden die zuvor gefundenen Ergebnisse nochmals bestätigt.

In den dickeren Filmen wechselt das Verhalten der Winkelverteilung der Fouriertransformierten. Anstelle von acht Maxima sind nur noch zwei größere Maxima vorhanden. Dieses Verhalten wurde zuvor schon bei der epitaktischen Kristallisation des LLDPE1 auf Graphit beobachtet. Es verdeutlicht eine einzige dominante laterale Orientierung der Lamellen. Jedoch können auch andere Orientierungen der Lamellen existieren, was anhand der kleineren Nebenmaxima in der Winkelverteilung der Fouriertransformierten für diese Filme erkennbar ist.

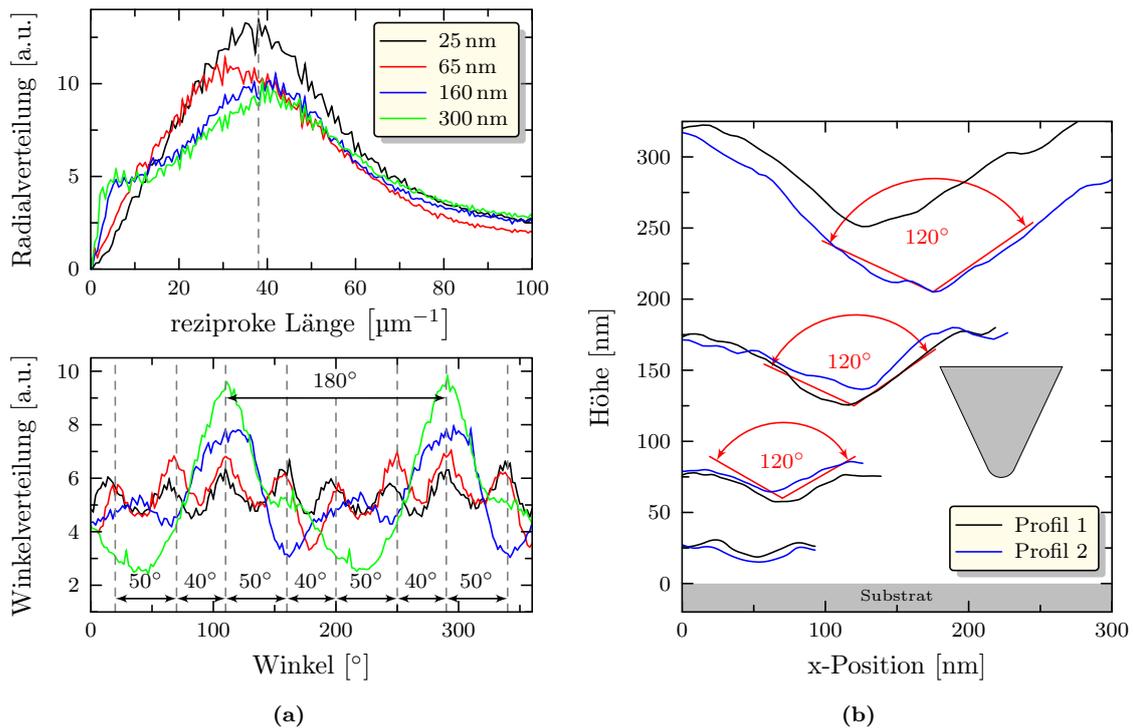
In Abbildung 6.13a sind außerdem noch die Radialverteilungen der Fouriertrans-



**Abbildung 6.12:** AFM Höhen- und Phasenbilder von dünnen LLDPE1 Filmen auf Natriumchlorid mit unterschiedlichen Filmdicken (Die Dicke der Filme ist in der jeweiligen Bildunterschrift angegeben).

formierten für die unterschiedlichen Filmdicken gegeben. Diese besitzen bis auf den 64 nm dicken Film alle ein Maximum bei etwa  $38 \mu\text{m}^{-1}$ . Dieser Wert gleicht dem für die epitaktische Kristallisation auf Graphit gefundenen Wert, welcher einer Langperiode von rund 26 nm entspricht. Fraglich ist, wieso der Film mit einer Dicke von 64 nm hier aus der Reihe tanzt. Für diesen Film ist die Langperiode etwas größer als in den anderen Filmen. Unter Berücksichtigung von Abbildung 6.12b resultiert die Erhöhung der Langperiode aus einem größeren amorphen Anteil (dunklere Bereiche im Phasenbild) und nicht aus einer Verdickung der Lamellen.

Bei nochmaliger Betrachtung der Höhen- und Phasenbilder in Abbildung 6.12 lässt sich noch ein Unterschied zur epitaktischen Kristallisation auf dem Graphit ausmachen. Die Lamellen zeigen nämlich keine beziehungsweise nur in vereinzelt Fällen eine Zickzackstruktur.



**Abbildung 6.13:** (a) Radial- und Winkelverteilung von 2D FFT-Daten für LLDPE1 auf Natriumchlorid von jeweils größeren Ausschnitten zu den in Abbildung 6.12 gezeigten Bildern. (b) Höhenprofile für HDPE auf Graphit zu den in Abbildung 6.12 gezeigten Bildern.

Analog zur epitaktischen Kristallisation auf dem Graphit sind auch bei der epitaktischen Kristallisation auf dem Natriumchlorid Löcher in den dickeren Filmen zu beobachten. In Abbildung 6.13b sind entsprechende Höhenprofile von diesen Löchern senkrecht zu den Lamellen gezeigt. Die relative Höhe der Profile wurde wie gehabt so verschoben, dass sie der Filmdicke entspricht. Über ihre Nummer und mit der Dicke des Films können die Profile den in Abbildung 6.12 angedeuteten Profilen zugeordnet werden. Ähnlich der epitaktischen Kristallisation auf Graphit ist auch hier der Öffnungswinkel der Löcher weitestgehend konstant und beträgt etwa  $120 \pm 10^\circ$ .

Alles in allem ähneln sich die teilkristallinen Strukturen bei epitaktischer Kristallisation auf Natriumchlorid und Graphit sehr stark. Die einzigen beiden Unterschiede bestehen zum einen in einer verschiedenen lateralen Orientierung der Lamellen, welche durch die Symmetrie des Substrates induziert wird und zum anderen in der Abwesenheit der Zickzackstruktur der Lamellen auf dem Natriumchlorid.

### 6.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

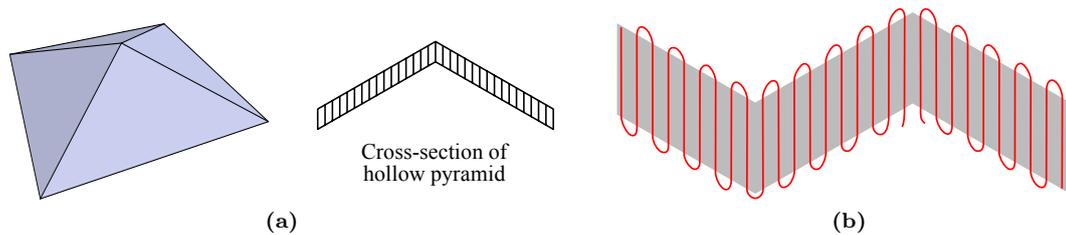
In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde die teilkristalline Struktur von Polyethylen in dünnen Filmen bei epitaktischer und bei nicht epitaktischer Kristallisation untersucht. Im Falle einer nicht epitaktischen Kristallisation ist eine sphä-

rolithische Struktur der Lamellen erkennbar. Mit einer Reduzierung der Filmdicke zeigt sich eine Tendenz von einer beliebigen Orientierung der Lamellen relativ zur Substratnormalen hin zu einer Verkippung der Lamellen gegen die Substratnormale. Im Gegensatz dazu ist bei der epitaktischen Kristallisation eine Orientierung der Lamellen sowohl in lateraler Richtung wie auch senkrecht zum Substrat zu beobachten. Bei der epitaktischen Kristallisation scheinen die Lamellen mit ihrer schmalen Seite (edge-on) auf dem Substrat zu stehen.

Für eine detailliertere Untersuchung der epitaktischen Kristallisation wurden drei verschiedene Polyethylene verwendet, die sich in ihrem Verzweigungsgrad unterscheiden. Wegen der Orientierung der Lamellen relativ zur Substratnormalen kann aus den mittels AFM untersuchten Filmen die Langperiode der teilkristallinen Struktur bestimmt werden. Diese Werte für die Langperiode wurden mit Werten aus der Röntgenstreuung verglichen, wobei alle Proben unter gleichen Bedingungen kristallisiert wurden. Der Vergleich zeigt, dass die Langperiode bei der epitaktischen Kristallisation für alle Polyethylene bis auf das HDPE immer um einen Faktor zwei größer ist als der mit Röntgenstreuung ermittelte Wert. Beim HDPE konnte eine Erhöhung der Langperiode um einen Faktor zwei nur in Filme mit einer Dicke bis zu 50 nm beobachtet werden. In dickeren Filmen nahm die Langperiode des HDPE deutlich ab, aber im Vergleich zur Röntgenstreuung im Volumen war sie immer noch erhöht.

In den dickeren Filmen aller Polyethylene waren außerdem in jedem Fall Löcher zu beobachten. Eine genauere Untersuchung der Löcher mittels Profilen förderte einen bemerkenswerten Zusammenhang zu Tage. Alle Löcher wiesen einen fixen Öffnungswinkel auf, dessen Größe vom Polyethylen abhängig war. Während der Öffnungswinkel für die beiden LLDPEs im Mittel  $120^\circ$  betrug, war dieser beim HDPE mit etwa  $85^\circ$  deutlich kleiner. Die Spitzegeometrie als Ursache für diesen fixen Winkel konnte ausgeschlossen werden, denn den Angaben des Herstellers zufolge sollten die verwendeten Spitzen eine zuverlässige Detektion eines Öffnungswinkels größer  $60^\circ$  ermöglichen. Im Übrigen wird diese Aussage zusätzlich durch den kleineren Öffnungswinkel auf dem HDPE unterstützt. In Anbetracht der epitaktischen Kristallisation des LLDPE1 auf Natriumchlorid wird zudem klar, dass die beobachtete Struktur nicht nur auf die epitaktische Kristallisation des Polyethylens auf Graphit beschränkt ist. Denn auch dort konnten die Löcher in den Filmen nachgewiesen werden. Gleiches gilt für die um den Faktor zwei größere Langperiode.

Neben den Löchern in den dickeren Filmen ergab sich noch eine spezielle Geometrie der Lamellen. Für alle Polyethylene konnte nämlich eine Zickzackstruktur der Lamellen bei der epitaktischen Kristallisation auf Graphit beobachtet werden. Nur in den beiden dünnsten Filmen des HDPE auf Graphit und in den dickeren Filmen des LLDPE1 war diese Struktur gar nicht oder nur selten vorhanden. Auch bei der epitaktischen Kristallisation des LLDPE1 auf Natriumchlorid war keine Zickzackstruktur der Lamellen vorhanden. Zunächst einmal stellt sich die Frage, wie die Ketten in den Lamellen angeordnet sein müssen, damit eine solche Zickzackstruktur überhaupt möglich ist. Einen ersten Anhaltspunkt für eine Erklärung liefern aus einer verdünnten Lösung gewachsene Polymereinkristalle. Bei diesen handelt es sich

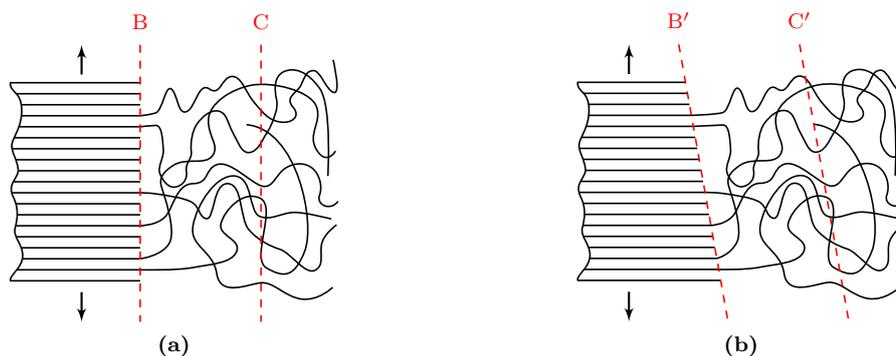


**Abbildung 6.14:** (a) 3D-Modell und Schnittansicht eines Polyethylenkristalls. (b) Modell einer Lamelle mit Zickzackstruktur. Die Ketten sind rot dargestellt. (Quellen: [99, 141])

um einzelne Lamellen, welche eine besondere Form besitzen [99]. Polyethylen Einkristalle weisen häufig eine Pyramidenform auf. Abbildung 6.14a zeigt schematisch einen solchen pyramidenförmigen Einkristall sowie dessen Schnittansicht. Die vertikalen Linien in der Schnittansicht repräsentieren die Orientierung der Ketten im Kristall. Aus der Schnittansicht wird deutlich, dass die Ketten gegen die Oberfläche des Einkristalls geneigt sind. An der Oberfläche des Einkristalls sind die Ketten regelmäßig gefaltet. Wegen begrenzter Rotationsmöglichkeiten der Kohlenstoffbindungen im Polyethylen ist diese Faltung asymmetrisch [142]. Dadurch werden die Ketten im Kristall bei jeder Faltung um ein kleines Stückchen in der  $c$ -Richtung verschoben. In Folge dessen ist die Normale der Faltoberfläche des Einkristalls gegen die Kettenrichtung geneigt [99, 142]. Typische Werte für den Neigungswinkel liegen um die  $30^\circ$ .

Inwiefern hilft die Betrachtung der Struktur der Einkristalle bei der Erklärung der beobachteten Zickzackstruktur der Lamellen? Die Beobachtungen bei den Einkristallen demonstrieren, dass zur Erklärung des Abknickens der Lamellen eine Neigung der Kettenachse bezüglich der Lamellennormalen zwingend vorausgesetzt werden muss. In Abbildung 6.14b ist die Anordnung der Ketten in einer abknickenden Lamelle schematisch dargestellt. Die Ketten (rot) stehen vertikal und sind um einen bestimmten Winkel gegen die Lamellennormale (Lamelle = grauer Bereich) geneigt. Die Neigung entsteht durch eine Verschiebung jeder nachfolgenden Kette in der  $c$ -Richtung (in Kettenrichtung). Durch ein plötzliches Umschalten der Verschiebung in Kettenrichtung in die entgegengesetzte Richtung entsteht ein Knick. Die gesamte Lamelle knickt um den doppelten Neigungswinkel der Kettenrichtung gegen die Lamellennormale ab. Unklarheit besteht jedoch über die Ursache für den plötzlichen Wechsel der Verschiebungsrichtung der Kettenachse. Mögliche Ursachen könnten zum Beispiel Kristalldefekte beziehungsweise Kettendefekte oder Verspannungen im Kristall sein.

In Abbildung 6.14b sind die Ketten an der Oberfläche der Lamelle, wie beim Einkristall, regelmäßig gefaltet. Tatsächlich wird eine solch regelmäßige Faltung bei der Kristallisation aus der Schmelze nicht möglich sein. Denn aufgrund von Verschlaufungen der Ketten untereinander, ist bei der Kristallisation aus der Schmelze keine regelmäßige Faltung der Ketten an der Kristalloberfläche vorhanden. Trotzdem war



**Abbildung 6.15:** (a) Betrachtung einer Grenzfläche zwischen einem kristallinen (links) und einem amorphen Bereich (rechts). Sowohl der Kristall wie auch die Schmelze werden als unendlich angenommen. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle aus dem Kristall austretenden Ketten eingezeichnet. (b) Betrachtung mit Neigung der Kettenachse bezüglich der Grenzflächennormalen des Kristalls.

in den vorgestellten Messungen eine Zickzackstruktur zu beobachten, welche nur durch eine Neigung der Ketten bezüglich der Lamellennormalen erklärbar ist. Demzufolge muss es neben der regelmäßigen Faltung der Ketten an der Lamellenoberfläche noch andere Mechanismen geben, welche zu einer entsprechenden Neigung der Ketten führen. Ein solches Argument wurde von FLORY [143] gegeben und beruht auf dem Kettencharakter der Polymere.

FLORYS Argumentation basiert auf der Annahme, dass die regelmäßige Anordnung der Ketten im Kristall beim Übergang in die amorphe Phase nicht abrupt an den Kristallgrenzflächen abgebaut werden kann. In Abbildung 6.15a ist der Übergang zwischen einem Polymerkristall und der amorphen Phase (Schmelze) senkrecht zur  $c$ -Richtung des Kristalls dargestellt. Die Ausdehnung des Kristalls und der Schmelze wird dabei als unendlich angenommen. Alle aus dem Kristall austretenden Ketten passieren die Ebene B und gehen nach der Durchquerung eines Grenzbereiches nahe dem Kristall in die Schmelze über. Einige dieser Ketten kreuzen dann die Ebene C, welche sich im isotropen, flüssigkeitsartigen amorphen Bereich befindet. Wenn  $A_c$  die Querschnittsfläche pro Kette im Kristall bezeichnet, dann ist die Zahl  $N_c$  der Ketten pro Fläche, die aus dem Kristall in der Ebene B austreten, gegeben durch [143, 144]

$$N_c = 1/A_c. \quad (6.2)$$

In einem zweiten Schritt gilt es die Zahl  $N_a$  der Ketten pro Fläche zu berechnen, welche die Ebene C kreuzen. Im Unterschied zur Ebene B können die Ketten die Ebene C unter einem beliebigen Winkel  $\theta$ , gemessen gegen die Normale der Ebene C, durchqueren. Zur Berechnung von  $N_a$  wird eine Kette mit frei drehbaren Segmenten der Länge  $l$  angenommen. Weiterhin sollen die mittlere Querschnittsfläche  $A_a$  einer Kette und das mittlere spezifische Volumen pro Kettensegment  $V_a$  in der Schmelze gegeben sein. Schneidet eine Kette die Ebene C unter einem Winkel  $\theta$ , dann ist die Schnittfläche mit der Ebene C gegeben durch  $A_a \cos^{-1} \theta$ . In Anbetracht dessen

kann die Zahl  $N_a$  der Ketten, die pro Fläche durch die Ebene C hindurchtreten, aus der folgenden Mittelung über die Oberfläche einer Halbkugel mit dem Radius eins berechnet werden [143]

$$N_a = \frac{1}{2\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} A_a^{-1} \cos \theta \sin \theta \, d\varphi d\theta = \frac{1}{2} A_a^{-1}. \quad (6.3)$$

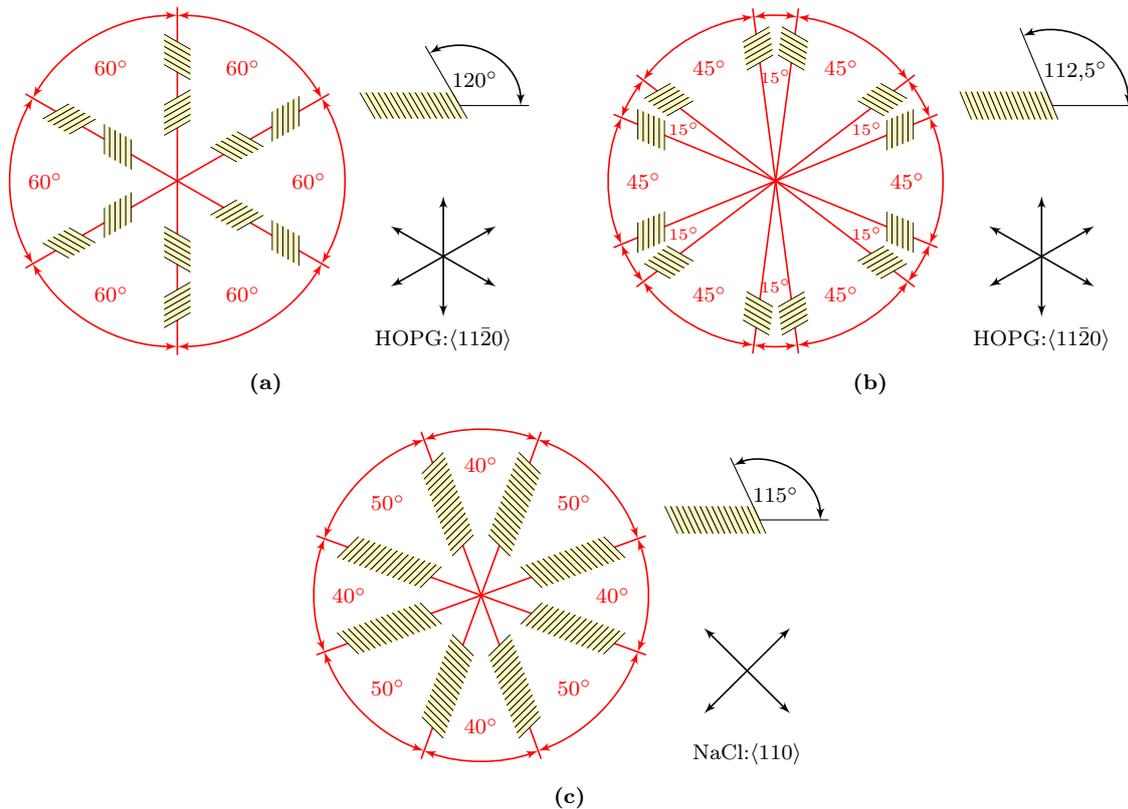
Aus Gleichung (6.3) und (6.2) ergibt sich für das Verhältnis des Kettenflusses zwischen der Schmelze und dem Kristall

$$\frac{N_a}{N_c} = \frac{1}{2} \frac{A_c}{A_a} = \frac{1}{2} \frac{A_c l m_s}{A_a l m_s} = \frac{1}{2} \frac{\varrho_a}{\varrho_c} \quad \text{mit} \quad \varrho_{a,c} = \frac{m_s}{A_{a,c} l}, \quad (6.4)$$

wobei  $m_s$  die Masse eines Kettensegmentes ist. Außerdem bezeichnet  $\varrho_{a,c}$  die Dichte der amorphen beziehungsweise der kristallinen Phase. Dabei wurde vorausgesetzt, dass das mittlere spezifische Volumen pro Kettensegment gegeben ist durch  $V_{a,c} = l A_{a,c}$ . In erster Näherung ist das Verhältnis  $\varrho_a/\varrho_c$  der Dichten der Schmelze und des Kristalls ungefähr gleich eins. Zur Erhaltung des Kettenflusses  $N_a = N_c$  muss folglich mindestens die Hälfte der Ketten, die den Kristall verlassen, in irgendeiner Art und Weise verbraucht werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten diese Bedingung zu erfüllen. Die offensichtlichste ist eine Rückfaltung der Ketten in den Kristall [144]. Überdies kann der Kettenfluss im Kristall aber auch durch eine Neigung der Kettenachse gegen die Oberflächennormale des Kristalls abgebaut werden. Auf diese Weise wird nämlich die Schnittfläche mit der Kette in der Ebene B' virtuell vergrößert (siehe Abbildung 6.15b).

Mit dem Kettenflussargument von FLORY gibt es demnach auch bei der Kristallisation aus der Schmelze die Möglichkeit einer Neigung der Ketten gegen die Lamellennormale. Ein eindrucksvoller Nachweis der Kettenneigung im Polyethylenkristall bei Kristallisation aus der Schmelze wurde von BASSETT und HODGE geliefert [145, 146]. Die Autoren kristallisierten Polyethylen isotherm aus der Schmelze bei Temperaturen nahe der Gleichgewichtsschmelztemperatur. Nach einer Kristallisation von mehr als 20 h konnte ähnlich der hier beobachteten Struktur eine Zickzackstruktur einzelner Lamellen nachgewiesen werden. Allerdings waren die Zickzackstrukturen nur unter diesen speziellen Kristallisationsbedingungen vorhanden. In späteren Arbeiten zeigten STACK *et al.* [147] und VOIGT-MARTIN *et al.* [148], dass Lamellen mit einer Zickzackstruktur auch bei normalen Kristallisationsbedingungen vorhanden sein können, sofern das Molekulargewicht des Polyethylens klein genug ist ( $M_n \simeq 5 \text{ kg mol}^{-1}$ ).

Im Vergleich zu den Arbeiten von BASSETT und STARK haben die in dieser Arbeit vorgestellten teilkristallinen Strukturen einen entscheidenden Vorteil. Durch die epitaktische Kristallisation sind nämlich die kristallographischen Richtungen des Polyethylenkristalls fest vorgegeben ( $\{110\}$  Ebene parallel zum Substrat). Aus diesem Grund ist aus dem Knickwinkel der gezackten Lamellen direkt die Neigung der Ketten bezüglich der Lamellennormalen ablesbar. Für LLDPE1 mit einem Knickwinkel der Lamellen von  $60^\circ$  beträgt der Neigungswinkel der Kettenrichtung gegen



**Abbildung 6.16:** Mögliche Orientierungen der Lamellen von LLDPE1 auf Graphit (a), von HDPE auf Graphit (b) und von LLDPE1 auf Natriumchlorid (c).

die Lamellennormale  $30^\circ$ . Da im LLDPE2 und im HDPE die Knickwinkel kleiner sind, muss bei diesen Polymeren auch der Neigungswinkel der Ketten bezüglich der Lamellennormalen kleiner sein. Er beträgt für das LLDPE2 etwa  $27,5^\circ$  und für das HDPE etwa  $22,5^\circ$ .

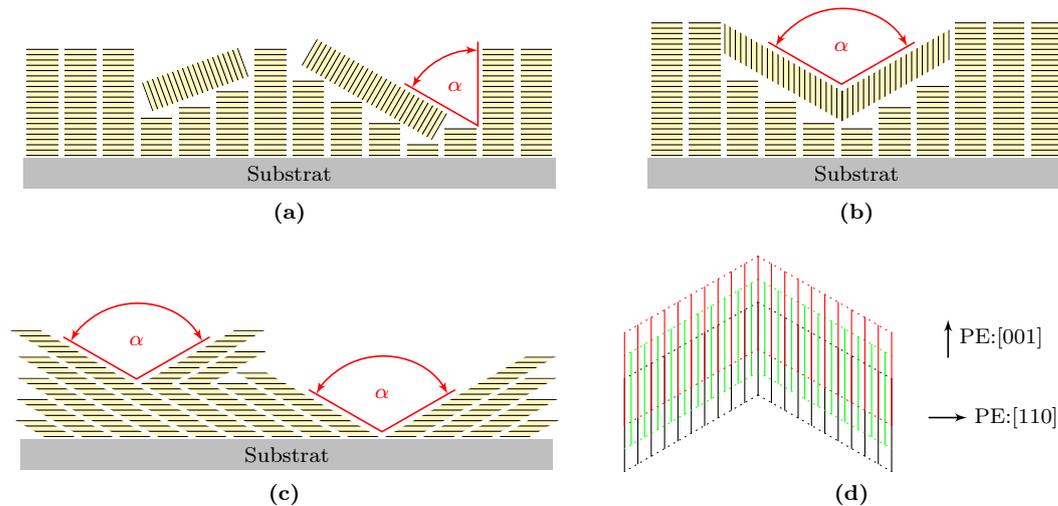
Für alle drei untersuchten Polyethylene unterscheiden sich die Neigungswinkel der Kettenachsen bezüglich den Lamellennormalen. Aus den Daten ist sogar ein Trend erkennbar. Mit abnehmendem Verzweigungsgrad nimmt nämlich auch der Neigungswinkel der Kettenachsen bezüglich der Lamellennormalen ab. Mögliche Ursachen für diesen Trend werden später noch diskutiert. Erst einmal soll der Einfluss des Neigungswinkels der Ketten auf die laterale Orientierung der Lamellen bestimmt werden. In Abbildung 6.16a sind alle möglichen Orientierungen einer Lamelle mit einem Neigungswinkel der Ketten von  $30^\circ$  auf Graphit dargestellt. Dieser Fall entspricht dem Fall der epitaktischen Kristallisation von LLDPE1 auf Graphit. Die Lamellen sind gelb hervorgehoben, während die Ketten durch die schwarzen Striche repräsentiert werden. Alle  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  Richtungen, in denen sich die Polyethylenketten auf dem Graphit orientieren können, sind ebenfalls gezeigt. Für den in Abbildung 6.16a angegebenen Fall existieren genau drei mögliche laterale Orientierungsrichtungen der Lamellen. Zusätzlich existieren zu jeder lateralen Orientierungsrichtung der Lamellen

zwei mögliche Orientierungen der Ketten.

Abbildung 6.16b zeigt die möglichen Orientierungen der Lamellen des HDPE auf Graphit. Wegen des Knickwinkels der Lamellen von  $45^\circ$  im HDPE müssen die Ketten um  $22,5^\circ$  gegen die Lamellennormale geneigt sein. Wie aus Abbildung 6.16b ersichtlich ist, resultiert diese kleine Änderung des Neigungswinkels in einer wesentlich größeren Anzahl von möglichen lateralen Orientierungen der Lamellen auf dem Graphit. Anstelle von drei möglichen Orientierungen ergeben sich nun sechs. Der Winkel zwischen zwei aufeinander folgenden Orientierungen beträgt entweder  $15^\circ$  oder  $45^\circ$ . Die Orientierungen mit einem Winkelabstand von  $45^\circ$  weisen die gleiche relative Orientierung der Ketten auf. Aus den entsprechenden AFM-Bildern für HDPE in Abbildung 6.6 ist diese hohe Anzahl von möglichen Orientierungen nicht ersichtlich. Der Grund hierfür ist die große laterale Ausdehnung der Lamellen des HDPE auf dem Graphit. Innerhalb einer Lamelle wird sich die Kettenrichtung bezüglich des Substrates nicht ändern. Damit bleiben nur noch zwei mögliche laterale Orientierungen der Lamelle auf dem Graphit übrig. Da außerdem noch ein Großteil der Lamellen parallel verlaufen, müssen auch diese Lamellen die gleiche Orientierung der Ketten aufweisen. Eine analoge Diskussion kann für die epitaktische Kristallisation von LLDPE2 auf Graphit geführt werden.

Bei der epitaktischen Kristallisation von LLDPE1 auf Natriumchlorid waren vier laterale Orientierungsrichtungen der Lamellen vorhanden. Diese Orientierungen hatten einen Winkelabstand von  $40^\circ$  oder  $50^\circ$ . Unter Berücksichtigung der möglichen Orientierungen der Polyethylenketten auf dem Natriumchlorid (entlang der  $\langle 110 \rangle$  Richtungen des Natriumchlorids) ergibt sich ein Neigungswinkel der Kettenachsen im Kristall bezüglich der Lamellennormalen von  $25^\circ$ . In Abbildung 6.16c sind alle möglichen Orientierungen der Lamellen in dieser Geometrie aufgetragen. Die  $\langle 110 \rangle$  Richtungen des Natriumchlorid und damit die möglichen Orientierungsrichtungen der Polyethylenketten auf dem Natriumchlorid sind in Abbildung 6.16c durch schwarze Pfeile gekennzeichnet. Prinzipiell sind auch in der Geometrie des LLDPE1 auf Natriumchlorid Abknickungen der Lamellen möglich. Allerdings konnten solche Abknickungen nur vereinzelt in den experimentellen Daten (siehe Abbildung 6.12) beobachtet werden. Dementgegen sind bemerkenswerterweise aber alle möglichen Orientierungsrichtungen der Lamellen auch experimentell nachweisbar. Dies war für das HDPE auf Graphit nicht der Fall (siehe oben).

Begründen lassen sich die vorangegangenen Beobachtungen wiederum mit der lateralen Länge der Lamellen. Während das HDPE auf Graphit sehr lange Lamellen ausbildet, sind diese für LLDPE1 auf Natriumchlorid relativ kurz. Die kurzen Lamellen des LLDPE1 verleiten zu der Annahme, dass jede einzelne Lamelle ein Nukleationsereignis der Kristallisation darstellt. Weil jedes Nukleationsereignis unabhängig von den anderen ist, können sich in jeder Lamelle unterschiedliche Orientierungen der Kettenrichtung einstellen. Folglich müssen alle möglichen lateralen Orientierungen der Lamellen gleichmäßig vertreten sein. Insbesondere wird dadurch auch die Unterdrückung der Zickzackstruktur der Lamellen von LLDPE1 auf Natriumchlorid erklärt. Denn wie wir in Unterabschnitt 6.2.2 gesehen hatten, scheint es zwischen zwei aufeinander folgenden Abknickungen einer Lamelle eine charakteris-



**Abbildung 6.17:** (a), (b) und (c) Drei mögliche Modelle zur Erklärung der bei epitaktischer Kristallisation des Polyethylens gefundenen Löcher. Die wahrscheinlichste Erklärung liefert das Modell in (c). (d) Weiterführende Betrachtung zu (c). Gezeigt sind drei Monolagen mit Blick auf die (110) Ebene des Polyethylens.

tische Länge zu geben. Liegt die laterale Länge der Lamellen in der Größenordnung dieser charakteristischen Länge, so werden nur selten Zickzackstrukturen zu beobachten sein. Dadurch wurde indirekt gezeigt, dass sich die in Unterabschnitt 6.1.3 geforderte stabile Grenzschicht nahe dem Substrat über Nukleation und Wachstum ausbilden muss. Offensichtlich ist die Nukleationsrate in dieser Grenzschicht beim HDPE geringer als beim LLDPE1. Dies ist aber auch nicht verwunderlich, da das LLDPE1 erst bei einer viel stärkeren Unterkühlung unter die Gleichgewichtsschmelztemperatur kristallisiert.

Es verbleibt die Frage, warum die Zickzackstruktur des HDPE in den dünneren Filmen auf dem Graphit gegenüber den dickeren Filmen unterdrückt ist. Gegenwärtig kann hierauf keine zufriedenstellende Antwort gegeben werden.

Neben der Zickzackstruktur der Lamellen wurden auch noch eine Erhöhung der Langperiode und Löcher mit festem Öffnungswinkel in den epitaktisch gewachsenen Filmen beobachtet. Da die Spitzegeometrie als Ursache für den festen Öffnungswinkel ausscheidet, muss die teilkristalline Struktur selber diese bedingen. In Abbildung 6.17 sind drei verschiedene Möglichkeiten dargestellt, die als Erklärung für die beobachteten Löcher in Frage kommen. In der ersten Variante, welche in Abbildung 6.17a dargestellt ist, wird eine senkrechte Orientierung (edge-on) der Lamellen relativ zum Substrat angenommen. In diesem Modell sind Löcher mit einem festen Öffnungswinkel möglich, wenn Verzweigungen der Lamellen mit einem festen Winkel vorausgesetzt werden. Aus dieser Geometrie folgt allerdings eine Asymmetrie der Löcher, die experimentell nicht beobachtet wurde. Zusätzlich müsste in dieser Konfiguration die kristalline Dicke etwa doppelt so groß sein wie im Volumen, um die experimentell ermittelte Langperiode erklären zu können. Gerade für die LLDPEs

ist eine solche Verdickung der kristallinen Lamellen aber höchst unwahrscheinlich, weil die Verzweigungsstruktur der Ketten dies unterbindet.

Auch das in Abbildung 6.17b gezeigte Modell basiert auf senkrecht zum Substrat stehenden Lamellen. Zusätzlich bedient sich dieses Modell der schon beobachteten gezackten Struktur der Lamellen. Demnach ist ein Loch durch eine flach auf dem Substrat liegende gezackte Lamelle gegeben. Wie es zu dieser Orientierung der flach liegenden Lamelle kommt, stellt ein anderes Problem dar. Besonders verlockend an diesem Modell ist die Tatsache, dass bei den LLDPEs der innere Öffnungswinkel einer gezackten Lamelle dem Öffnungswinkel der Löcher von  $120^\circ$  entspricht. Dem widersprechen jedoch die Messungen am HDPE. Auf der einen Seite nimmt beim HDPE der Knickwinkel der Lamellen ab. Dadurch wird der innere Winkel der gezackten Struktur größer (etwa  $135^\circ$ ). Auf der anderen Seite ist der beobachtete Öffnungswinkel der Löcher in den HDPE Filmen kleiner als bei den LLDPEs. Mit anderen Worten die bestimmten Winkel der Zickzackstruktur und der Öffnungswinkel der Löcher verhalten sich invers. Dementsprechend stellt dieses Modell keine konsistente Erklärung für die beobachteten Strukturen dar. Obendrein liefert dieses Modell immer noch keine Erklärung für die beobachtete Langperiode.

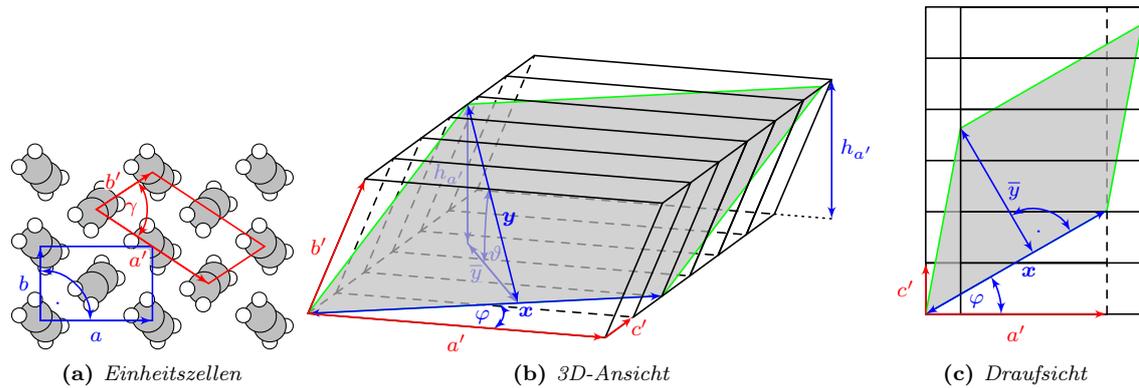
Das dritte zur Erklärung der Löcher ist in Abbildung 6.17c abgebildet. In diesem Modell stehen die Lamellen nicht senkrecht zum Substrat, sondern sie sind um einen festen Winkel gegen die Normale der Substratoberfläche geneigt. Trotz dieser Neigung liegen die Kettenachsen im Kristall weiterhin parallel zum Substrat. Dies folgt aus den in Abbildung 6.9 gegebenen Röntgenmessungen, welche zeigen, dass die  $\{110\}$  Ebene des Polyethylens in den epitaktisch gewachsenen Filmen parallel zum Substrat liegt. In Anbetracht dessen, muss die Neigung der Lamellen gegen die Substratnormale durch eine Neigung der Kettenachsen gegen die Lamellennormale verursacht werden. Somit wären die Kettenachsen in zweifacher Hinsicht gegen die Lamellennormale geneigt. Zum einen sind die Ketten in der Substratebene gegen die Lamellennormale geneigt. Zum anderen sind sie aber auch wie hier gezeigt senkrecht zum Substrat geneigt. Mit Abbildung 6.17d sollen diese beiden Neigungsrichtungen der Ketten genauer erklärt werden. Dargestellt sind drei Monolagen des Polyethylens mit Blick auf die  $(110)$  Ebene des Polyethylenkristalls, also senkrecht zum Substrat (Graphit, Natriumchlorid). Die vertikalen Linien sollen die Ketten sein, während die gestrichelten Linien die Grenzen der Lamelle angeben. Die erste Monolage ist schwarz eingefärbt. Sie besitzt eine gezackte Struktur. Die zweite Monolage ist grün hervorgehoben und ist gegenüber der ersten Monolage nach oben (in Kettenrichtung) verschoben. Gleiches gilt für die dritte Monolage (rot).

Bisher wurde mit dem Modell aus Abbildung 6.17c noch nicht die Entstehung der Löcher erklärt. Unter der Annahme, dass die Lamellen genauso wie in der Ebene parallel zum Substrat abknicken können, ergeben sich fast automatisch Löcher. Weil der Knickwinkel dem doppelten Neigungswinkel der Ketten bezüglich der Lamellennormalen entspricht, sind die resultierenden Löcher symmetrisch und zeigen einen festen Öffnungswinkel. Im Fall der LLDPEs betrug der Öffnungswinkel etwa  $120^\circ$ . Demzufolge müssen die Lamellen und dementsprechend auch die Ketten um  $60^\circ$  gegen die Normale der Substratoberfläche beziehungsweise die Lamellennormale

geneigt sein. Beim HDPE, welches Öffnungswinkel der Löcher von etwa 80 bis 90° zeigte, beträgt die Neigung der Lamellen immerhin noch 40 bis 45°.

Neben den Löchern in den epitaktisch kristallisierten Filmen kann mit dem Modell aus Abbildung 6.17c auch die beobachtete Langperiode erklärt werden. Durch die Neigung der Lamellen gegen die Substratnormale erhöht sich nämlich die senkrecht zum Substrat beobachtete Langperiode. Aber wie viel größer ist die beobachtete Langperiode in den Filmen? Bei einem Neigungswinkel von 60° ist die Langperiode entsprechend um den Faktor  $\cos^{-1} 60^\circ = 2$  erhöht. Exakt dieser Faktor zwei ergab sich bei einem Vergleich der in den Filmen von LLDPE1 und LLDPE2 mittels AFM bestimmten Langperiode mit Röntgendaten. Wegen des kleineren Neigungswinkel beim HDPE sollte die Langperiode der teilkristallinen Struktur dort immerhin noch um einen Faktor von  $\cos^{-1} 40^\circ = 1,3$  größer erscheinen. In den Filmen des HDPE auf Graphit mit einer Dicke größer gleich 127 nm war dies tatsächlich der Fall. In den dünneren Filmen war die Langperiode dagegen doppelt so groß wie im Volumen (Röntgendaten). Vorausgesetzt der Neigungswinkel der Lamellen hängt nicht von der Filmdicke ab, könnte es sich hier um eine reale Verdickung der Lamellen handeln. Ein solche Verdickung der Lamellen wurde schon von TRACZ *et al.* gefunden. Allerdings sollten vor dem Hintergrund der hier gezeigten Ergebnisse auch die Ergebnisse von TRACZ *et al.* kritisch betrachtet werden. Denn auch dort könnte eine virtuelle Verdickung der Lamellen durch eine Neigung dieser vorhanden sein.

Wenn die Verdickung der Lamellen in den dünneren Filmen des HDPE real sein sollte, wie ließe sich diese dann erklären? Eine durch Wechselwirkung mit dem Substrat direkt induzierte Verdickung der Lamellen kann weitestgehend ausgeschlossen werden, weil auch in dem 50 nm dicken Film noch eine zusätzliche Verdickung der Lamellen beobachtet wurde. Vielmehr könnte man diese zusätzliche Verdickung der Lamellen sowie deren Abnahme mit wachsender Filmdicke als einen weiteren Beweis für die Ausbildung der in Unterabschnitt 6.1.3 geforderten stabilen kristallinen Grenzschicht im Polyethylen nahe dem Substrat interpretieren. Es wurde vorausgesetzt, dass sich diese Grenzschicht schon bei sehr hohen Kristallisationstemperaturen ausbildet, welche unter Umständen auch oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur liegen könnte. Allerdings ist diese Schicht auf den direkten Kontakt zum Substrat (wenige Nanometer) begrenzt. Aufgrund der nicht isothermen Kristallisationsbedingungen erfolgt beim Unterschreiten der Gleichgewichtsschmelztemperatur ausgehend von dieser grenzflächennahen Schicht ein weiteres Wachstum in den Film hinein (senkrecht zum Substrat). Gemäß der Gibbs-Thomson-Gleichung (4.3) werden sich bei Kristallisationstemperaturen nahe der Gleichgewichtsschmelztemperatur sehr dicke Lamellen ausbilden. Diese wachsen jedoch nur sehr langsam (vergleiche Kapitel 4) und werden nicht sofort den gesamten Film ausfüllen. Mit weiter sinkender Kristallisationstemperatur werden die Lamellen immer dünner und wachsen entsprechend schneller. Folglich wird bei nicht isothermer Kristallisation die Dicke der Lamellen mit zunehmender Entfernung vom Substrat abnehmen bis zu dem im Volumen beobachteten Wert. Die genaue Verteilung der Dicken senkrecht zum Substrat hängt dabei von den dickenabhängigen Wachstumsgeschwindigkeiten der Lamellen und der Kühlrate bei der nicht isothermen Kristallisation ab.



**Abbildung 6.18:** Modell zur Bestimmung des Kettenflusses an der Oberfläche der Lamellen.

Dem einen oder anderen mag die weiter oben gezeigte Neigung der Lamellen von bis zu  $60^\circ$  gegen die Substratnormale, trotz der guten Übereinstimmung mit dem Experiment, nicht plausibel erscheinen. Insbesondere scheint der Neigungswinkel relativ groß zu sein. Als Antrieb für die Neigung der Kettenachse bezüglich der Lamellennormale wurde weiter oben das Kettenflussargument von FLORY angeführt. Mit Hilfe dieses Arguments lässt sich die Plausibilität der entsprechenden Neigung der Ketten überprüfen. Hierfür muss zunächst der Kettenfluss an der Oberfläche einer solchen Lamelle berechnet werden. Durch die Wahl einer neuen Einheitszelle für das Polyethylen lassen sich die Rechnungen entscheidend vereinfachen. In Abbildung 6.18a sind die standardmäßige Einheitszelle des orthorhombischen Kristallsystems (blau) und die neu gewählte Einheitszelle (rot) gegenübergestellt. Die Vektoren der neuen Einheitszelle sind mit gestrichelten Buchstaben angegeben. Die neue Einheitszelle wurde so gewählt, dass der Vektor  $a'$  parallel zum Substrat liegt. Für den Fall, dass die Ketten senkrecht zur Lamellennormalen stehen ist der Kettenfluss gegeben durch  $N_c = 2/(ab) = 2/(a'b' \sin \gamma)$ , weil jede der beiden Einheitszellen zwei Ketten enthält. Nun gilt es die Schnittebene mit den Lamellen zu neigen. Dazu sind in Abbildung 6.18b mehrere Einheitszellen des gestrichelten Systems hintereinander dargestellt. In der  $a'c'$ -Ebene wird die Schnittfläche nun um den Winkel  $\varphi$  geneigt. Beträgt der Winkel  $\varphi$  gerade  $30^\circ$ , dann zeigt der  $\mathbf{x}$ -Vektor in Richtung [201] des gestrichelten Systems. Im Anschluss wird die so erhaltene Ebene zusätzlich noch um den Winkel  $\theta = (90^\circ - \vartheta)$  um den  $\mathbf{x}$ -Vektor herum verkippt. Der Winkel  $\theta = (90^\circ - \vartheta)$  entspricht hier dem Neigungswinkel einer Lamelle bezüglich der Substratnormalen. Die ursprüngliche Fläche vergrößert sich dadurch auf die grau hervorgehobene Fläche. Deren Schnittkanten mit den Einheitszellen sind grün hervorgehoben. Für ein leichteres Verständnis ist in Abbildung 6.18c noch eine Draufsicht zu Abbildung 6.18b dargestellt. Gemäß Abbildung 6.18b ist der Flächeninhalt der resultierenden trapezförmigen Fläche gegeben durch

$$A = |\mathbf{x}| \cdot |\mathbf{y}| = \frac{a'}{\cos \varphi} \cdot \frac{h_{a'}}{\sin \vartheta} = \frac{a'}{\cos \varphi} \cdot \frac{b' \sin \gamma}{\sin \vartheta} = a'b' \sin \gamma (\cos \varphi \cos \theta)^{-1} \quad (6.5)$$

Da die Zahl der Ketten, welche durch die Fläche  $A$  hindurchtreten, konstant bleibt, ergibt sich mit Gleichung (6.5) für den Kettenfluss

$$N'_c = 2 \frac{\cos \varphi \cos \theta}{a'b' \sin \gamma} = N_c \cos \varphi \cos \theta. \quad (6.6)$$

Somit wird der Kettenfluss durch die Neigung der Ketten gegen die Lamellennormale um den Faktor  $\cos \varphi \cos \theta$  reduziert. Einsetzen von Gleichung (6.6) in Gleichung (6.4) liefert schließlich den folgenden Zusammenhang

$$N'_c = 2 \frac{\rho_c}{\rho_a} N_a \cos \varphi \cos \theta. \quad (6.7)$$

Der Unterschied in den Dichten zwischen Kristall und Schmelze beträgt typischerweise 10 bis 15 %. Außerdem wurden zuvor für das LLDPE1 auf Graphit die Werte  $\varphi = 30^\circ$  und  $\theta = 60^\circ$  ermittelt. Einsetzen der vorangegangenen Werte in Gleichung (6.7) führt zu  $N'_c \simeq N_a$ . Das bedeutet, der gesamte Kettenfluss im Kristall wird durch die Neigung der Kettenachse relativ zur Lamellennormalen dissipiert. Es sind offensichtlich keine Rückfaltungen der Ketten an der Oberfläche der Lamellen des LLDPE1 vorhanden. In Anbetracht der großen Anzahl an Verzweigungen der Hauptkette im LLDPE1 macht dies auch Sinn. Eine Rückfaltung der Kette erfordert nämlich zwei angrenzende Kettensegmente, die beide so lang sind, dass sie in den Kristall eingefügt werden können. Die Wahrscheinlichkeit dafür sinkt jedoch stark mit zunehmendem Verzweigungsgrad.

Für HDPE (mit  $\theta = 0,5 \cdot 85^\circ$  und  $\varphi = 0,5 \cdot 45^\circ$ ) auf Graphit ergibt sich aus Gleichung (6.7)  $N'_c \simeq 1,5 N_a$ . Im Unterschied zum LLDPE1 müssen folglich beim HDPE Rückfaltungen der Ketten vorhanden sein, damit das Kettenflussargument nach FLORY ( $N_c = N_a$ ) erfüllt ist.

### 6.3 Ausblick

Bei dem hier vorgestellten Wachstumsmechanismus für die epitaktische Kristallisation stellt sich ein Wachstum der Kristalle senkrecht zum Substrat ein. Das bedeutet, die Kristallisationsfront ist parallel zur Substratoberfläche lokalisiert. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit die Kristallisationsfront in-situ mit Röntgenstreuung zu untersuchen. Daraus ließen sich dann Informationen über die Kristallisation auf molekularer Ebene gewinnen. Dies könnte zur Klärung der Frage beitragen, ob die Kristallisation nach dem Stroblschen Modell abläuft oder nicht [104].

Des Weiteren sollte durch eine isotherme epitaktische Kristallisation der Einfluss der Kristallisationstemperatur auf den Neigungswinkel der Kettenachsen gegen die Lamellennormale bestimmt werden. Ein Rückschluss von diesem Neigungswinkel auf die Zahl der vorhandenen Rückfaltungen an der Oberfläche der Lamelle könnte ebenfalls zu Informationen über den Kristallisationsprozess führen.

## 7 Zusammenfassung

Diese Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Während sich der erste Teil mit methodischen Aspekten der Rasterkraftmikroskopie beschäftigt, wird im zweiten Teil die teilkristalline Struktur des Polyethylens in dünnen Filmen auf unterschiedlichen Substraten mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird zunächst eine vollständige analytische Beschreibung des Intermittierenden Modus basierend auf einer harmonischen Näherung hergeleitet. Der zentrale Gedanke dieser harmonischen Näherung ist die störungstheoretische Beschreibung der Schwingung des Cantilevers mit Hilfe eines getriebenen harmonischen Oszillators. Die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe wird dabei mittels effektiver Größen für die Dämpfung, die Resonanzfrequenz und den mittleren Abstand zwischen Cantilever und Probe berücksichtigt. Die Berechnung der effektiven Größen erfolgt durch eine Mittelung der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe über eine komplette Schwingungsperiode des Cantilevers. Eine ausführliche Diskussion des prinzipiellen Verhaltens der effektiven Größen ermöglicht ein einfaches Verständnis für die Zusammenhänge zwischen den Messgrößen und den Material- oder Oberflächeneigenschaften. In der bisherigen Literatur wurden solche Zusammenhänge bisher fast ausschließlich empirisch unter Verwendung von numerischen Simulationen bestimmt.

Neben der analytischen Beschreibung des Intermittierenden Modus gibt es noch weitere Anwendungen der harmonischen Näherung. Dazu zählt auch die quantitative Auswertung von rasterkraftmikroskopischen Messungen. Durch die Berechnung der effektiven Größen aus experimentellen Daten ergibt sich zum Beispiel die Möglichkeit der Separation von konservativen und dissipativen Anteilen der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe. Des Weiteren können mit der harmonischen Näherung vereinfachte Simulationen durchgeführt werden. Für die Lösungen dieser Simulationen wurde ein einfach zu interpretierendes Stabilitätskriterium hergeleitet. Durch einen Vergleich zwischen simulierten und experimentell gewonnenen Daten wurde außerdem die Eignung der harmonischen Näherung zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe aus experimentellen Daten unter Beweis gestellt.

Weiterhin wurde noch die für Phasenkontrast erforderliche minimale Eindringung des Cantilevers in die Probe analysiert. Diese Fragestellung hat einen direkten Bezug zum Auflösungsvermögen des Rasterkraftmikroskopes von Zweiphasensystemen. Als Modellsystem zur Untersuchung dieser Fragestellung wurde ein teilkristallines Polyethylen verwendet. Auf diesem Modellsystem wurden rasterkraftmikroskopische Messungen in einem überwiegend attraktiven Regime der Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe durchgeführt. Unter diesen Bedingungen war es möglich, die

Eindringung des Cantilevers durch eine Variation des Setpoints in einem Bereich von 0 bis 0,4 nm beliebig einzustellen. Der exakte Wert für die Eindringung wurde dabei aus parallel zu den Experimenten durchgeführten Simulationen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass schon eine Eindringung von 0,1 nm ausreichend ist, um zumindest zwischen den amorphen und kristallinen Bereichen des Polyethylens einen Phasenkontrast zu erhalten. Tatsächlich konnte unter diesen Bedingungen auch eine wesentlich bessere Auflösung der teilkristallinen Bereiche im Vergleich zu Standardmessungen (repulsiv mit größerer Eindringung) erreicht werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die teilkristalline Struktur von Polyethylen nach epitaktischer und nichtepitaktischer Kristallisation in dünnen Filmen untersucht. Hierfür wurden dünne Filme des Polyethylens auf unterschiedlichen Substraten präpariert. Während Glimmer und Silizium als Substrate für ein nichtepitaktisches Wachstum dienten, wurden Graphit und Natriumchlorid für die Untersuchungen der epitaktischen Kristallisation verwendet. Entgegen der üblichen Vorgehensweise in der Literatur wurden die Polyethylenfilme nicht aus Lösung, sondern aus der Schmelze kristallisiert. Die Oberseite der so präparierten Filme auf den Substraten wurde zur Bestimmung der teilkristallinen Struktur mit dem Rasterkraftmikroskop abgebildet.

Ein Vergleich der teilkristallinen Struktur bei epitaktischer und nichtepitaktischer Kristallisation erlaubt eine Analyse des Wachstums. Während bei der nichtepitaktischen Kristallisation das Kristallwachstum überwiegend in lateraler Richtung des Films erfolgt, scheint dieses Wachstum im Falle einer epitaktischen Kristallisation fast ausschließlich senkrecht zum Substrat stattzufinden. Diese Eigenschaft der epitaktischen Kristallisation kann durch eine dünne Grenzschicht nahe dem Substrat erklärt werden. Durch die direkte Wechselwirkung mit dem Substrat kann diese Grenzschicht schon bei Temperaturen um beziehungsweise oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur kristallisieren. Erst nach Unterschreiten der Gleichgewichtsschmelztemperatur setzt sich die Kristallisation ausgehend von dieser Schicht senkrecht zum Substrat in den Film fort. Die weiteren Kristallisationsbedingungen bestimmen nun die Dicke der wachsenden Lamellen. Im Prinzip können hier sehr dicke Lamellen beobachtet werden, denn es ist keine zusätzliche Nukleation erforderlich.

Aus einer detaillierten Untersuchung der teilkristallinen Struktur nach epitaktischer Kristallisation folgt eine Verkippung der Kettenachsen im Polyethylenkristall gegen die Lamellennormale. Dies äußerte sich in einer Zickzackstruktur der Lamellen in lateraler Richtung zum Film und in einer Verkippung der Lamellen bezüglich der Substratnormalen. Anhand der spezifischen Eigenschaften der teilkristallinen Struktur kann der Kippwinkel der Kettenachsen gegen die Lamellennormale eindeutig bestimmt werden. Der Kippwinkel steht dabei im direkten Zusammenhang zur Anzahl der Rückfaltungen der Ketten an der Lamellenoberfläche.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. BINNIG, C. F. QUATE und C. GERBER: *Atomic force microscope*. Phys. Rev. Lett. **56**(9), S. 930–933 (1986).
- [2] Y. MARTIN, C. C. WILLIAMS und H. K. WICKRAMASINGHE: *Atomic force microscope force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*. J. Appl. Phys. **61**(10), S. 4723–4729 (1987).
- [3] B. BHUSHAN, H. FUCHS und S. HOSAKA, Hg.: *Applied scanning probe methods*. Springer-Verlag (2004).
- [4] S. S. SHEIKO: *Imaging of polymers using scanning force microscopy: From superstructures to individual molecules*. Adv. Polym. Sci. **151**, S. 61–174 (2000).
- [5] J. N. ISRAELACHVILI: *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2. Aufl. (1994).
- [6] S. SANTOS, V. BARCONS, J. FONT und N. H. THOMSON: *Bi-stability of amplitude modulation AFM in air: deterministic and stochastic outcomes for imaging biomolecular systems*. Nanotechnology **21**(22), S. 225710 (2010).
- [7] J. P. AIME, R. BOISGARD, L. NONY und G. COUTURIER: *Nonlinear dynamic behavior of an oscillating tip-microlever system and contrast at the atomic scale*. Phys. Rev. Lett. **82**(17), S. 3388–3391 (1999).
- [8] L. NONY, R. BOISGARD und J. P. AIME: *Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip-cantilever system in the tapping mode*. J. Chem. Phys. **111**(4), S. 1615–1627 (1999).
- [9] F. JAMITZKY, M. STARK, W. BUNK, W. M. HECKL und R. W. STARK: *Chaos in dynamic atomic force microscopy*. Nanotechnology **17**(7), S. S213–S220 (2006).
- [10] R. W. STARK, G. SCHITTER und A. STEMMER: *Tuning the interaction forces in tapping mode atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **68**(8), S. 085401 (2003).
- [11] A. SAN PAULO und R. GARCÍA: *Amplitude, deformation and phase shift in amplitude modulation atomic force microscopy: a numerical study for compliant materials*. Surf. Sci. **471**(1-3), S. 71–79 (2001).

- [12] R. GARCÍA und R. PÉREZ: *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surf. Sci. Rep. **47**(6-8), S. 197–301 (2002).
- [13] R. GARCÍA et al.: *Identification of nanoscale dissipation processes by dynamic atomic force microscopy*. Phys. Rev. Lett. **97**(1), S. 016103 (2006).
- [14] H. HÖLSCHER: *Quantitative measurement of tip-sample interactions in amplitude modulation atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **89**(12), S. 123109 (2006).
- [15] U. DÜRIG: *Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **75**(3), S. 433–435 (1999).
- [16] U. DÜRIG: *Conservative and dissipative interactions in dynamic force microscopy*. Surf. Interface Anal. **27**(5-6), S. 467–473 (1999).
- [17] F. J. GIESSIBL: *Advances in atomic force microscopy*. Rev. Mod. Phys. **75**(3), S. 949–983 (2003).
- [18] L. G. WANG: *Analytical descriptions of the tapping-mode atomic force microscopy response*. Appl. Phys. Lett. **73**(25), S. 3781–3783 (1998).
- [19] S. N. MAGONOV: *Encyclopedia of analytical chemistry*, Bd. 8. John Wiley & Sons Ltd. (2000).
- [20] G. BAR, R. BRANDSCH und M. H. WHANGBO: *Effect of viscoelastic properties of polymers on the phase shift in tapping mode atomic force microscopy*. Langmuir **14**(26), S. 7343–7348 (1998).
- [21] G. BAR, L. DELINEAU, R. BRANDSCH, M. BRUCH und M. H. WHANGBO: *Importance of the indentation depth in tapping-mode atomic force microscopy study of compliant materials*. Appl. Phys. Lett. **75**(26), S. 4198–4200 (1999).
- [22] R. GARCÍA, J. TAMAYO, M. CALLEJA und F. GARCÍA: *Phase contrast in tapping-mode scanning force microscopy*. Appl. Phys. A **66**, S. S309–S312 (1998).
- [23] S. N. MAGONOV, V. ELINGS und M. H. WHANGBO: *Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy*. Surf. Sci. **375**(2-3), S. L385–L391 (1997).
- [24] A. SCHIRMEISEN et al.: *Dynamic force spectroscopy using the constant-excitation and constant-amplitude modes*. Nanotechnology **16**(3), S. S13–S17 (2005).
- [25] H. HÖLSCHER und B. ANCZYKOWSKI: *Quantitative measurement of tip-sample forces by dynamic force spectroscopy in ambient conditions*. Surf. Sci. **579**(1), S. 21–26 (2005).

- [26] S. HU und A. RAMAN: *Inverting amplitude and phase to reconstruct tip-sample interaction forces in tapping mode atomic force microscopy*. *Nanotechnology* **19**(37), S. 375704 (2008).
- [27] E. W. FISCHER: *Orientierte Kristallisation des Polyäthylens auf Steinsalz*. *Kolloid-Z.* **159**(2), S. 108–118 (1958).
- [28] J. WILLEMS: *Oriented growth in the field of organic high polymers*. *Disc. Farad. Soc.* **25**, S. 111–113 (1958).
- [29] K. A. MAURITZ, E. BAER und A. J. HOPFINGER: *The epitaxial crystallization of macromolecules*. *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.* **13**, S. 1–61 (1978).
- [30] J. C. WITTMANN und B. LOTZ: *Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates*. *Prog. Polym. Sci.* **15**(6), S. 909–948 (1990).
- [31] P. R. BAUKEMA und A. J. HOPFINGER: *The energetics of the epitaxial deposition of polyethylene onto the basal-plane (0001) of graphite*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **20**(3), S. 399–409 (1982).
- [32] A. TRACZ, J. K. JESZKA, I. KUCIŃSKA, J.-P. CHAPEL und G. BOITEUX: *Influence of the crystallization conditions on the morphology of the contact layer of polyethylene crystallized on graphite: Atomic force microscopy studies*. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**(6), 14319 (2002).
- [33] A. TRACZ, J. K. JESZKA, I. KUCIŃSKA, J.-P. CHAPEL und G. BOITEUX: *Nanoscale morphology of melt crystallized polyethylene/graphite (HOPG) interphase*. *Macromol. Symp.* **169**, S. 129–135 (2001).
- [34] A. TRACZ, I. KUCIŃSKA und J. K. JESZKA: *Unusual crystallization of polyethylene at melt/atomically flat interface: Lamellar thickening growth under normal pressure*. *Polymer* **47**(20), 15743 (2006).
- [35] A. TRACZ, I. KUCIŃSKA und J. K. JESZKA: *Formation of highly ordered, unusually broad polyethylene lamellae in contact with atomically flat solid surfaces*. *Macromolecules* **36**(26), S. 10130–10132 (2003).
- [36] A. TRACZ, D. WOSTEK-WOJCIECHOWSKA und J. JESZKA: *The influence of micro- and nanoparticles on model atomically flat surfaces on crystallization of polyethylene*. *Eur. Polym. J.* **41**(3), S. 501–509 (2005).
- [37] H. CHANG et al.: *A study on the epitaxial ordering process of the polycaprolactone on the highly oriented polyethylene substrate*. *Macromolecules* **43**(1), S. 362–366 (2010).
- [38] S. N. MAGONOV, N. A. YERINA, Y. K. GODOVSKY und D. H. RENEKER: *Annealing and recrystallization of single crystals of polyethylene on graphite: An atomic force microscopy study*. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **45**(2), S. 169–194 (2006).

- [39] S. N. MAGONOV und N. A. YERINA: *High-temperature atomic force microscopy of normal alkane  $C_{60}H_{122}$  films on graphite*. Langmuir **19**(3), S. 500–504 (2003).
- [40] G. MEYER und N. M. AMER: *Novel optical approach to atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **53**(12), S. 1045–1047 (1988).
- [41] D. G. COLE: *Difficulties in fitting the thermal response of atomic force microscope cantilevers for stiffness calibration*. Meas. Sci. Technol. **19**(12), S. 125101 (2008).
- [42] J. E. SADER, J. W. M. CHON und P. MULVANEY: *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*. Rev. Sci. Instrum. **70**(10), S. 3967–3969 (1999).
- [43] J. L. HUTTER und J. BECHHOEFER: *Calibration of atomic-force microscope tips*. Rev. Sci. Instrum. **64**(7), S. 1868–1873 (1993).
- [44] R. W. STARK und W. M. HECKL: *Fourier transformed atomic force microscopy: tapping mode atomic force microscopy beyond the Hookian approximation*. Surf. Sci. **457**(1-2), S. 219–228 (2000).
- [45] H. J. BUTT und M. JASCHKE: *Calculation of thermal noise in atomic-force microscopy*. Nanotechnology **6**(1), S. 1–7 (1995).
- [46] J. E. SADER: *Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope*. J. Appl. Phys. **84**(1), S. 64–76 (1998).
- [47] T. R. RODRÍGUEZ und R. GARCÍA: *Tip motion in amplitude modulation (tapping-mode) atomic-force microscopy: Comparison between continuous and point-mass models*. Appl. Phys. Lett. **80**(9), S. 1646–1648 (2002).
- [48] H. HERTZ: *Über die Berührung fester elastischer Körper*. J. reine angew. Math. **92**, S. 156–171 (1882).
- [49] K. L. JOHNSON, K. KENDALL und A. D. ROBERTS: *Surface energy and contact of elastic solids*. Proc. R. Soc. Lond. A **324**(1558), S. 301–313 (1971).
- [50] B. V. DERJAGUIN, V. M. MULLER und Y. P. TOPOROV: *Effect of contact deformations on adhesion of particles*. J. Colloid Interface Sci. **53**(2), S. 314–326 (1975).
- [51] E. BARTHEL: *Adhesive elastic contacts: JKR and more*. J. Phys. D: Appl. Phys. **41**(16), S. 163001 (2008).
- [52] W. N. UNERTL: *Implications of contact mechanics models for mechanical properties measurements using scanning force microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A **17**(4), S. 1779–1786 (1999).

- [53] D. MAUGIS: *Adhesion of spheres - The JKR-DMT transition using a dugdale model*. J. Colloid Interface Sci. **150**(1), S. 243–269 (1992).
- [54] M. K. CHAUDHURY: *Interfacial interaction between low-energy surfaces*. Mater. Sci. Eng. R **16**(3), S. 97–159 (1996).
- [55] Y. L. CHEN, C. A. HELM und J. N. ISRAELACHVILI: *Molecular mechanisms associated with adhesion and contact-angle hysteresis of monolayer surfaces*. J. Phys. Chem. **95**(26), S. 10736–10747 (1991).
- [56] J. D. FERRY: *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley (1980).
- [57] J. N. GOODIER: *Slow viscous flow and elastic deformation*. Philos. Mag. **22**, S. 678–681 (1936).
- [58] R. W. DOUGLAS, W. L. ARMSTRONG, J. P. EDWARDS und D. HALL: *A penetration viscometer*. Glass Technology **6**(2), S. 52 (1965).
- [59] J. TAMAYO und R. GARCÍA: *Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **71**(16), S. 2394–2396 (1997).
- [60] L. D. LANDAU und E. M. LIFSHITZ: *Hydrodynamik*, Bd. 6 von *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademie Verlag GmbH, 5. Aufl. (1991).
- [61] J. C. BUTCHER: *The numerical analysis of ordinary differential equations*. John Wiley & Sons Ltd. (1987).
- [62] J. C. BUTCHER: *Numerical methods for ordinary differential equations*. John Wiley & Sons Ltd. (2003).
- [63] H. SCHWETLICK und H. KRETZSCHMAR: *Numerische Verfahren für Naturwissenschaftler und Ingenieure*. Fachbuchverlag GmbH Leipzig, 1. Aufl. (1991).
- [64] *GSL - GNU Scientific Library* (2010).  
URL <http://www.gnu.org/software/gsl/>
- [65] H. J. PAIN: *The physics of vibrations and waves*. Wiley (2007).
- [66] J. P. CLEVELAND, B. ANCZYKOWSKI, A. E. SCHMID und V. B. ELINGS: *Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **72**(20), S. 2613–2615 (1998).
- [67] L. G. WANG: *The role of damping in phase imaging in tapping mode atomic force microscopy*. Surf. Sci. **429**(1-3), S. 178–185 (1999).
- [68] F. J. GIESSBL: *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*. Phys. Rev. B **56**(24), S. 16010–16015 (1997).

- [69] T. R. ALBRECHT, P. GRUTTER, D. HORNE und D. RUGAR: *Frequency-modulation detection using high- $Q$  cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. J. Appl. Phys. **69**(2), S. 668–673 (1991).
- [70] M. H. WHANGBO, G. BAR und R. BRANDSCH: *Description of phase imaging in tapping mode atomic force microscopy by harmonic approximation*. Surf. Sci. **411**(1-2), S. L794–L801 (1998).
- [71] H. HÖLSCHER, U. D. SCHWARZ und R. WIESENDANGER: *Calculation of the frequency shift in dynamic force microscopy*. Appl. Surf. Sci. **140**(3-4), S. 344–351 (1999).
- [72] K. SCHRÖTER, A. PETZOLD, T. HENZE und T. THURN-ALBRECHT: *Quantitative analysis of scanning force microscopy data using harmonic models*. Macromolecules **42**(4), S. 1114–1124 (2009).
- [73] A. J. KATAN, M. H. V. ES und T. H. OOSTERKAMP: *Quantitative force versus distance measurements in amplitude modulation AFM: a novel force inversion technique*. Nanotechnology **20**(16), S. 165703 (2009).
- [74] B. ANCZYKOWSKI, D. KRUGER und H. FUCHS: *Cantilever dynamics in quasiconnact force microscopy: Spectroscopic aspects*. Phys. Rev. B **53**(23), S. 15485–15488 (1996).
- [75] B. ANCZYKOWSKI, D. KRUGER, K. L. BABCOCK und H. FUCHS: *Basic properties of dynamic force spectroscopy with the scanning force microscope in experiment and simulation*. Ultramicroscopy **66**(3-4), S. 251–259 (1996).
- [76] S. SANTOS, V. BARCONS, J. FONT und N. H. THOMSON: *Cantilever dynamics in amplitude modulation AFM: continuous and discontinuous transitions*. J. Phys. D: Appl. Phys. **43**(27), S. 275401 (2010).
- [77] L. MERZ und H. JASCHEK: *Grundkurs der Regelungstechnik*. Oldenbourg, 14. Aufl. (2003).
- [78] R. GARCÍA, J. TAMAYO und A. SAN PAULO: *Phase contrast and surface energy hysteresis in tapping mode scanning force microscopy*. Surf. Interface Anal. **27**(5-6), S. 312–316 (1999).
- [79] R. BRANDSCH, G. BAR und M. H. WHANGBO: *On the factors affecting the contrast of height and phase images in tapping mode atomic force microscopy*. Langmuir **13**(24), S. 6349–6353 (1997).
- [80] A. KNOLL, R. MAGERLE und G. KRAUSCH: *Tapping mode atomic force microscopy on polymers: Where is the true sample surface?* Macromolecules **34**(12), S. 4159–4165 (2001).

- [81] Y. GAN: *Atomic and subnanometer resolution in ambient conditions by atomic force microscopy*. Surf. Sci. Rep. **64**(3), S. 99–121 (2009).
- [82] A. YACOOT und L. KOENDERS: *Aspects of scanning force microscope probes and their effects on dimensional measurement*. J. Phys. D **41**(10), S. 103001 (2008).
- [83] N. MINORSKY: *Nonlinear oscillations*. Robert E. Krieger Publishing Company, Inc. (1987).
- [84] *Qt - A cross-platform application and UI framework* (2010).  
URL <http://qt.nokia.com/>
- [85] J. BLANCHETTE und M. SUMMERFIELD: *C++ GUI programming with Qt 4*. Prentice Hall/Trolltech, 2. Aufl. (2008).
- [86] JPK Instruments AG: *JPK NanoWizard<sup>®</sup> AFM User Manual* (2006).
- [87] A. PETZOLD: *Abbildung von Strukturen teilkristalliner Polymere mit Rasterkraftmikroskopie*. Diplomarbeit, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg (2006).
- [88] S. BASAK, A. RAMAN und S. V. GARIMELLA: *Hydrodynamic loading of microcantilevers vibrating in viscous fluids*. J. Appl. Phys. **99**(11), S. 114906 (2006).
- [89] R. GODEHARDT et al.: *Optimum topographical and morphological information in AFM tapping mode investigation of multicomponent polyethylene*. Eur. Polym. J. **40**(5), S. 917–926 (2004).
- [90] J. MERTZ, O. MARTI und J. MLYNEK: *Regulation of a microcantilever response by force feedback*. Appl. Phys. Lett. **62**(19), S. 2344–2346 (1993).
- [91] H. HÖLSCHER, D. EBELING und U. D. SCHWARZ: *Theory of Q-controlled dynamic force microscopy in air*. J. Appl. Phys. **99**(8), S. 084311 (2006).
- [92] V. B. F. MATHOT, Hg.: *Calorimetry and thermal analysis of polymers*. Carl Hanser Verlag (1994).
- [93] E. M. PYDA: *ATHAS DataBank* (2010).  
URL <http://athas.prz.edu.pl/>
- [94] R.-J. ROE: *Methods of x-ray and neutron scattering in polymer science*. Oxford University Press (2000).
- [95] T. ALBRECHT: *Mechanismen des partiellen Schmelzens in teilkristallinen Polymeren*. Dissertation, Freiburg i. Br. (1994).

- [96] W. RULAND: *The evaluation of small-angle scattering of lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions*. Kolloid-Z. Z. Polym. **255**(5), S. 417–427 (1977).
- [97] G. STROBL: *Physics of polymers*. Springer, 3. Aufl. (2007).
- [98] G. STROBL und M. SCHNEIDER: *Direct evaluation of the electron density correlation function of partially crystalline polymers*. J. Polym. Sci. **18**, S. 1343–1359 (1980).
- [99] U. W. GEDDE: *Polymer physics*. Chapman & Hall, 1. Aufl. (1995).
- [100] H. F. MARK, N. M. BIKALES, C. G. OVERBERGER, G. MENGES und J. I. KROSCWITZ, Hg.: *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Bd. 6. John Wiley & Sons Inc., 2. Aufl. (1986).
- [101] T. SETO, T. HARA und K. TANAKA: *Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene*. Jpn. J. Appl. Phys. **7**(1), S. 31–42 (1968).
- [102] WUNDERLICH: *Macromolecular physics - Crystal nucleation, growth, annealing*, Bd. 2. Academic Press (1976).
- [103] K. ARMITSTEAD und G. GOLDBECK-WOOD: *Polymer crystallization theories*. Adv. Polym. Sci. **100**, 13172 (1992).
- [104] G. STROBL und T. Y. CHO: *Growth kinetics of polymer crystals in bulk*. Eur. Phys. J. E **23**(1), 16312 (2007).
- [105] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING: *The theory of rate processes*. McGraw-Hill (1941).
- [106] D. TURNBULL und J. C. FISHER: *Rate of nucleation in condensed systems*. J. Chem. Phys. **17**(1), S. 71–73 (1949).
- [107] L. MANDELKERN: *Crystallization of polymers - Kinetics and mechanisms*, Bd. 2. Cambridge University Press, 2. Aufl. (2004).
- [108] R. A. L. JONES: *Soft condensed matter*. Oxford University Press (2003).
- [109] J. D. HOFFMAN: *Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes*. J. Chem. Phys. **29**(5), S. 1192–1193 (1958).
- [110] M. V. MASSA, J. L. CARVALHO und K. DALNOKI-VERESS: *Confinement effects in polymer crystal nucleation from the bulk to few-chain systems*. Phys. Rev. Lett. **97**(24), 15810 (2006).
- [111] M. V. MASSA, J. L. CARVALHO und K. DALNOKI-VERESS: *Direct visualisation of homogeneous and heterogeneous crystallisation in an ensemble of confined domains of poly(ethylene oxide)*. Eur. Phys. J. E **12**(1), 13108 (2003).

- [112] M. V. MASSA und K. DALNOKI-VERESS: *Homogeneous crystallization of poly(ethylene oxide) confined to droplets: The dependence of the crystal nucleation rate on length scale and temperature*. Phys. Rev. Lett. **92**(25), 13056 (2004).
- [113] F. L. BINSBERGEN: *Heterogeneous nucleation in crystallization of polyolefins. 3. Theory and mechanism*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **11**(1), S. 117–135 (1973).
- [114] D. TURNBULL: *Kinetics of heterogeneous nucleation*. J. Chem. Phys. **18**(2), 14782 (1950).
- [115] A. HERMAN, W. RICHTER und H. SITTER: *Epitaxy - Physical principles and technical implementations*. Springer (2004).
- [116] J. WILLEMS und I. WILLEMS: *Über die orientierte Aufwachsung von Polyäthylen auf Steinsalz*. Experientia **13**(12), S. 465–465 (1957).
- [117] S. WELLINGHOFF, F. RYBNIKAR und E. BAER: *Epitaxial crystallization of polyethylene*. J. Macromol. Sci., Part B: Phys. **B 10**(1), S. 1–39 (1974).
- [118] Y. TAKAHASHI, T. ISHIDA und M. FURUSAKA: *Monoclinic-to-orthorhombic Transformation In Polyethylene*. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **26**(11), S. 2267–2277 (1988).
- [119] J. C. WITTMANN und B. LOTZ: *Epitaxial crystallization of monoclinic and orthorhombic polyethylene phases*. Polymer **30**(1), S. 27–34 (1989).
- [120] J. A. KOUTSKY, A. G. WALTON und E. BAER: *Epitaxial crystallization of homopolymers on single crystals of alkali halides*. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **4**(4PA2), S. 611–629 (1966).
- [121] F. TUINSTRÄ und E. BAER: *Epitaxial crystallization of polyethylene on graphite*. J. Polym. Sci. B Polym. Lett. **8**(12), S. 861–865 (1970).
- [122] Y. TAKENAKA et al.: *Interface structure of epitaxial polyethylene crystal grown on HOPG and MoS<sub>2</sub> substrates*. Macromolecules **37**(26), S. 9667–9669 (2004).
- [123] S. YAN, M. BONNET und J. PETERMANN: *A comparison of the crystallization behavior of HDPE on oriented iPP and sPP substrates*. Polymer **41**(3), S. 1139–1145 (2000).
- [124] O. KRATKY und H. STABINGER: *X-ray small angle camera with block-collimation system an instrument of colloid research\**. Colloid Polym. Sci. **262**(5), S. 345–360 (1984).

- [125] T. HENZE: *Aufbau einer Apparatur zur Röntgenkleinwinkelstreuung mit Multilayer-Optik und Anwendung dieser für die Untersuchung von teilkristallinen Strukturen in Polymeren*. Diplomarbeit, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg (2006).
- [126] G. R. STROBL: *A new method for evaluating slit-smeared small-angle x-ray scattering data*. Acta Crystallogr. A **A26**, S. 367–357 (1970).
- [127] J. PAPPIS und S. L. BLUM: *Properties of pyrolytic graphite*. J. Am. Ceram. Soc. **44**(12), S. 592–597 (1961).
- [128] SPI SUPPLIES: *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* (2010).  
URL <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsub.php>
- [129] M. RIEDER et al.: *Nomenclature of the micas*. Can. Mineral. **36**, S. 905–912 (1998).
- [130] D. W. SCHUBERT und T. DUNKEL: *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*. Mater. Res. Innovations **7**(5), S. 314–321 (2003).
- [131] O. MELLBRING, S. K. OISETH, A. KROZER, J. LAUSMAA und T. HJERTBERG: *Spin coating and characterization of thin high-density polyethylene films*. Macromolecules **34**(21), S. 7496–7503 (2001).
- [132] K. E. STRAWHECKER, S. K. KUMAR, J. F. DOUGLAS und A. KARIM: *The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films*. Macromolecules **34**(14), S. 4669–4672 (2001).
- [133] P. G. DE GENNES: *Instabilities during the evaporation of a film: Non-glassy polymer plus volatile solvent*. European Physical Journal E **6**(5), S. 421–424 (2001).
- [134] S. YAN und J. PETERMANN: *Critical crystallization temperature for the occurrence of epitaxy between high-density polyethylene and isotactic polypropylene*. J. Appl. Polym. Sci. **66**(10), S. 2029–2034 (1997).
- [135] WUNDERLICH: *Macromolecular physics - Crystal melting*, Bd. 3. Academic Press (1980).
- [136] A.-K. LÖHMANN: *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Schmelztemperatur dünner Polyethylenfilme auf Graphit*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2010).
- [137] T. Y. CHO, B. HECK und G. STROBL: *Equations describing lamellar structure parameters and melting points of polyethylene-co-(butene/octene)s*. Colloid And Polymer Science **282**(8), S. 825–832 (2004).

- [138] E. GILBERT, P. REYNOLDS und J. WHITE: *Application of small-angle scattering to the study of graphite-adsorbed hydrocarbons*. J. Appl. Cryst. **33**(1), S. 744–748 (2000).
- [139] K. JEON und R. KRISHNAMOORTI: *Morphological behavior of thin linear low-density polyethylene films*. Macromolecules **41**(19), S. 7131–7140 (2008).
- [140] K. SCHMIDT-ROHR: *Simulation of small-angle scattering curves by numerical Fourier transformation*. J. Appl. Cryst. **40**, S. 16–25 (2007).
- [141] D. C. BASSETT, F. C. FRANK und A. KELLER: *Some new habit features in crystals of long chain compounds. Part III. Direct observations on unflattened monolayer polyethylene crystals*. Philos. Mag. **8**(94), S. 1739–1751 (1963).
- [142] U. W. GEDDE und A. MATTOZZI: *Polyethylene morphology*. Adv. Polym. Sci. **169**, S. 29–73 (2004).
- [143] P. J. FLORY: *On the morphology of the crystalline state in polymers*. J. Am. Chem. Soc. **84**(15), S. 2857–2867 (1962).
- [144] L. MANDELKERN: *The structure of crystalline polymers*. Acc. Chem. Res. **23**(11), S. 380–386 (1990).
- [145] D. C. BASSETT und A. M. HODGE: *On the morphology of melt-crystallized polyethylene I. lamellar profiles*. Proc. R. Soc. Lond. A **377**(1768), S. 25–37 (1981).
- [146] D. C. BASSETT und A. M. HODGE: *On lamellar organization in certain polyethylene spherulites*. Proc. R. Soc. Lond. A **359**(1696), S. 121–132 (1978).
- [147] G. M. STACK, L. MANDELKERN und I. G. VOIGTMARTIN: *Crystallization, melting, and morphology of low-molecular weight polyethylene fractions*. Macromolecules **17**(3), S. 321–331 (1984).
- [148] I. VOIGT-MARTIN, E. FISCHER und L. MANDELKERN: *Morphology of melt-crystallized linear polyethylene fractions and its dependence on molecular-weight and crystallization temperature*. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **18**(12), S. 2347–2367 (1980).
- [149] N. BOGOLIUBOV und Y. MITROPOLSKY: *Asymptotic methods in the theory of non-linear oscillations*. Hindustan Publishing Corporation (India) (1961).
- [150] R. E. MICKENS: *An introduction to nonlinear oscillations*. Cambridge University Press (1981).
- [151] A. A. ANDRONOV, A. A. VITT und S. KHAIKIN: *Theory of oscillators*. Dover Publications, Inc. (1987).



# A Herleitungen

## A.1 Herleitung der harmonischen Näherung mittels asymptotischer Approximation

Die in Unterabschnitt 2.2.4 gezeigte Herleitung für die harmonische Näherung ist aus physikalischer Sicht sehr einleuchtend, nur liefert sie keinerlei Aussagen über das zeitliche Verhalten der Amplitude  $a$  und Phase  $\varphi$ . Diese zeitliche Abhängigkeit ist aber erforderlich für eine Stabilitätsanalyse (siehe Unterabschnitt 2.4.1). Aus diesem Grund soll hier eine weitere Herleitung der harmonischen Näherung nach BOGOLIUBOV und MITROPOLSKY vorgestellt werden [83, 149, 150].

Ausgangspunkt für die Herleitung nach BOGOLIUBOV und MITROPOLSKY ist ein störungstheoretischer Ansatz. Das heißt, die Wechselwirkungskraft wird als eine kleine Störung zur freien Lösung aufgefasst. Demnach kann für die ursprüngliche Differentialgleichung (2.2) [83]:

$$m\ddot{z} + k(z - z_0) = \varepsilon F_{ts}(z, \dot{z}) + F_0 \cos \nu t \quad (\text{A.1})$$

geschrieben werden. Wobei  $\varepsilon > 0$  und  $\varepsilon \ll 1$  gelten soll. Der Einfachheit halber ist der Dämpfungsterm  $\alpha\dot{z}$  in der Wechselwirkungskraft  $F_{ts}$  enthalten. Bei Abwesenheit der Störung, also  $\varepsilon = 0$ , erhält man den einfachen getriebenen, harmonischen Oszillator, dessen stationäre Lösung gegeben ist durch:

$$z(t) = z_0 + a \cos \nu t \quad \text{mit} \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m}. \quad (\text{A.2})$$

Wird nun die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe angeschaltet ( $\varepsilon \neq 0$ ), so ergibt sich unter anderem eine Anregung höherer Harmonischer in der Bewegung des Cantilevers. Wir erwarten deshalb ganz allgemein eine Lösung der Art:

$$z(t) = z_e(a) + a \cos(\nu t + \varphi) + \varepsilon u_1(a, \varphi, \nu t) + \varepsilon^2 u_2(a, \varphi, \nu t) + \dots \quad (\text{A.3})$$

wobei die Amplitude  $a$  und der Phasenwinkel  $\psi$  Funktionen der Zeit sind und über die folgenden Differentialgleichungen bestimmt werden können [83]:

$$\frac{da}{dt} = \varepsilon A_1(a, \varphi) + \varepsilon^2 A_2(a, \varphi) + \dots \quad (\text{A.4a})$$

$$\frac{d\psi}{dt} = \omega_0 + \varepsilon B_1(a, \varphi) + \varepsilon^2 B_2(a, \varphi) + \dots \quad (\text{A.4b})$$

Die eigentliche Aufgabe besteht jetzt darin, die Größen  $u_n(a, \varphi, \nu t)$ ,  $A_n(a, \varphi)$  und  $B_n(a, \varphi)$  so zu bestimmen, dass sie eine Lösung von Gleichung (A.1) darstellen. Die folgenden Betrachtungen halten sich im Wesentlichen, bis auf einige Vereinfachungen, an die Ausführungen von MINORSKY [83].

Aus einer vollständigen Behandlung des Problems folgt  $u_1 \sim \varepsilon$ . Da wir hier aber nur an einer Lösung erster Ordnung interessiert sind, können folgende Vereinfachungen für die Gleichungen (A.3) und (A.4) eingeführt werden

$$z(t) = z_e(a) + a \cos \psi + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad \text{mit} \quad \psi = \nu t + \varphi \quad (\text{A.5a})$$

$$\frac{da}{dt} = \varepsilon A_1(a, \varphi) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{A.5b})$$

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{d\varphi}{dt} + \nu = \omega_0 + \varepsilon B_1(a, \varphi) + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \quad (\text{A.5c})$$

Zur Bestimmung von  $A_1$  und  $B_1$  bilden wir zunächst  $\frac{d^2 z}{dt^2}$ :

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{d^2 a}{dt^2} \cos \psi - 2 \frac{da}{dt} \frac{d\psi}{dt} \sin \psi - a \frac{d^2 \psi}{dt^2} \sin \psi - a \left( \frac{d\psi}{dt} \right)^2 \cos \psi, \quad (\text{A.6})$$

aus Gleichung (A.5b) und (A.5c) erhält man außerdem:

$$\frac{d^2 a}{dt^2} = \varepsilon (\omega_0 - \nu) \frac{\partial A_1}{\partial \varphi} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{A.7a})$$

$$\frac{d^2 \psi}{dt^2} = \varepsilon (\omega_0 - \nu) \frac{\partial B_1}{\partial \varphi} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{A.7b})$$

$$\left( \frac{d\psi}{dt} \right)^2 = \omega_0^2 + 2\omega_0 \varepsilon B_1 + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (\text{A.7c})$$

$$\frac{da}{dt} \frac{d\psi}{dt} = \omega_0 \varepsilon A_1 + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \quad (\text{A.7d})$$

Einsetzen dieser Beziehungen in Gleichung (A.6), führt auf

$$\begin{aligned} \frac{d^2 z}{dt^2} = \varepsilon \left[ (\omega_0 - \nu) \frac{\partial A_1}{\partial \varphi} - 2\omega_0 a B_1 \right] \cos \psi - \\ \varepsilon \left[ a (\omega_0 - \nu) \frac{\partial B_1}{\partial \varphi} + 2\omega_0 A_1 \right] \sin \psi - \omega_0^2 a \cos \psi + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Nun entwickeln wir noch die rechte Seite der Differentialgleichung (A.1) in eine Fourierreihe

$$\varepsilon F_{ts}(z, \dot{z}) + F_0 \cos \nu t = \varepsilon \left[ \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\psi + b_n \sin n\psi) \right] + F_0 \cos \nu t \quad (\text{A.9})$$

wobei die Fourierkoeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  durch Gleichung (2.25) gegeben sind. Mit Hilfe der Beziehung aus Gleichung (2.30) erhält man schließlich:

$$\varepsilon F_{ts}(z, \dot{z}) + F_0 \cos \nu t = \frac{\varepsilon a_0}{2} + (\varepsilon a_1 + F_0 \cos \varphi) \cos \psi + (\varepsilon b_1 + F_0 \sin \varphi) \sin \psi + \varepsilon \sum_{n=2}^{\infty} (a_n \cos n\psi + b_n \sin n\psi) \quad (\text{A.10})$$

Einsetzen dieser Beziehungen in die ursprüngliche Differentialgleichung (A.1) liefert:

$$m\varepsilon \left[ (\omega_0 - \nu) \frac{\partial A_1}{\partial \varphi} - 2\omega_0 a B_1 \right] \cos \psi - m\varepsilon \left[ a (\omega_0 - \nu) \frac{\partial B_1}{\partial \varphi} + 2\omega_0 A_1 \right] \sin \psi + k(z_e(a) - z_0) = \frac{\varepsilon a_0}{2} + (\varepsilon a_1 + F_0 \cos \varphi) \cos \psi + (\varepsilon b_1 + F_0 \sin \varphi) \sin \psi + \varepsilon \sum_{n=2}^{\infty} (a_n \cos n\psi + b_n \sin n\psi). \quad (\text{A.11})$$

Durch Gleichsetzen von Termen gleicher Phasenlage ergibt sich daraus ein Differentialgleichungssystem zur Bestimmung von  $A_1$ ,  $B_1$  und  $z_e$

$$(\omega_0 - \nu) \frac{\partial A_1}{\partial \varphi} - 2\omega_0 a B_1 = \frac{a_1}{m} + \frac{F_0}{\varepsilon m} \cos \varphi \quad (\text{A.12a})$$

$$-a (\omega_0 - \nu) \frac{\partial B_1}{\partial \varphi} - 2\omega_0 A_1 = \frac{b_1}{m} + \frac{F_0}{\varepsilon m} \sin \varphi \quad (\text{A.12b})$$

$$z_e(a) = z_0 + \frac{\varepsilon a_0}{2k} \quad (\text{A.12c})$$

Zur Bestimmung der Lösung dieses Differentialgleichungssystems wird zunächst Gleichung (A.12b) nach  $A_1$  umgestellt und nach  $\varphi$  abgeleitet

$$\frac{\partial A_1}{\partial \varphi} = -\frac{F_0}{2\varepsilon m \omega_0} \cos \varphi - a \frac{\omega_0 - \nu}{2\omega_0} \frac{\partial^2 B_1}{\partial \varphi^2} \quad (\text{A.13})$$

Diesen Ausdruck setzt man wiederum in Gleichung (A.12a) ein und erhält

$$a \frac{(\omega_0 - \nu)^2}{2\omega_0} \frac{\partial^2 B_1}{\partial \varphi^2} + 2\omega_0 a B_1 = -\frac{a_1}{m} - \frac{F_0}{2\varepsilon m \omega_0} (3\omega_0 - \nu) \cos \varphi \quad (\text{A.14})$$

Bei näherer Betrachtung wird deutlich, dass diese Gleichung gerade der Differentialgleichung eines getriebenen harmonischen Oszillators entspricht, weshalb

$$B_1(a, \varphi) = c_1 + c_2 \cos \varphi \quad (\text{A.15})$$

als Lösungsansatz gewählt werden kann [65]. Durch Einsetzen und Betrachten gleicher Harmonischer ergibt sich:

$$B_1(a, \varphi) = -\frac{a_1(a)}{2ma\omega_0} - \frac{F_0}{\varepsilon ma(\omega_0 + \nu)} \cos \varphi \quad (\text{A.16})$$

und damit auch

$$A_1(a, \varphi) = -\frac{b_1(a)}{2m\omega_0} - \frac{F_0}{\varepsilon m(\omega_0 + \nu)} \sin \varphi. \quad (\text{A.17})$$

Schließlich lässt sich die gewünschte Zeitabhängigkeit für  $a$  und  $\varphi$  mit Hilfe von Gleichung (A.5b) und (A.5c) angeben:

$$\frac{da}{dt} = -\frac{\varepsilon}{2\pi m\omega_0} \int_0^{2\pi} F_{ts}(a, \psi) \sin \psi \, d\psi - \frac{F_0}{m(\omega_0 + \nu)} \sin \varphi \quad (\text{A.18a})$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \omega_0 - \nu - \frac{\varepsilon}{2\pi m a \omega_0} \int_0^{2\pi} F_{ts}(a, \psi) \cos \psi \, d\psi - \frac{F_0}{m a (\omega_0 + \nu)} \cos \varphi \quad (\text{A.18b})$$

Unter Verwendung der schon zuvor eingeführten effektiven Werte  $\omega_e(a)$  und  $\alpha_e(a)$  aus Gleichung (2.28) und (2.29) (mit  $\alpha = 0$ ) lassen sich die Beziehungen aus (A.18) auch schreiben als:

$$\frac{da}{dt} = -\frac{a\nu}{2m\omega_0} \varepsilon \alpha_e(a) - \frac{F_0}{m(\omega_0 + \nu)} \sin \varphi = P(a, \varphi) \quad (\text{A.19a})$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \omega_e(a) - \nu - \frac{F_0}{m a (\omega_0 + \nu)} \cos \varphi = Q(a, \varphi), \quad (\text{A.19b})$$

wobei folgende Näherung benutzt wurde

$$\begin{aligned} \omega_e(a) &= \sqrt{\omega_0^2 + \frac{\varepsilon k_{ts}(a)}{m}} = \omega_e|_{\varepsilon k_{ts}=0} + \frac{1}{1!} \frac{\partial \omega_e}{\partial (\varepsilon k_{ts})} \Big|_{\varepsilon k_{ts}=0} \varepsilon k_{ts}(a) + \dots \\ &= \omega_0 + \frac{\varepsilon}{2m\omega_0} k_{ts}(a) + \mathcal{O}(\varepsilon^2). \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Es bleibt noch zu zeigen, dass die in Gleichung (A.19) gegebenen Lösungen im stationären Fall auf die schon im vorhergehenden Abschnitt hergeleiteten Zusammenhänge führen. Für den stationären Fall sind Amplitude und Phase konstant, es muss also gelten:

$$\frac{da}{dt} = P(a, \varphi) \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{und} \quad \frac{d\varphi}{dt} = Q(a, \varphi) \stackrel{!}{=} 0. \quad (\text{A.21})$$

Dies führt auf folgende Beziehungen

$$-\frac{a\nu}{2m\omega_0} \varepsilon \alpha_e(a) - \frac{F_0}{m(\omega_0 + \nu)} \sin \varphi = 0 \quad (\text{A.22a})$$

$$\omega_e(a) - \nu - \frac{F_0}{m a (\omega_0 + \nu)} \cos \varphi = 0, \quad (\text{A.22b})$$

welche man bis zu Termen von  $\mathcal{O}(\varepsilon^2)$  und unter der Annahme, dass  $\nu/\omega_0 \simeq 1$  ist, auch schreiben kann als

$$-a\nu\varepsilon\alpha_e(a) = F_0 \sin \varphi; \quad m a [\omega_e^2(a) - \nu^2] = F_0 \cos \varphi. \quad (\text{A.23})$$

Durch Eliminierung des Phasenwinkels  $\varphi$  ergibt sich hieraus:

$$m^2 a^2 \left[ (\omega_e^2(a) - \nu^2)^2 + \frac{\nu^2}{m^2} \varepsilon^2 \alpha_e^2(a) \right] = F_0^2 \quad (\text{A.24})$$

Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungskraft  $F_{ts}$  zwischen Spitze und Probe kleine ist, kann  $\varepsilon = 1$  gesetzt werden. Dann ist Gleichung (A.24) unter Verwendung von Gleichung (2.34) identisch zu Gleichung (2.33b). Analog ergibt sich für den Phasenwinkel  $\varphi$  der schon in Gleichung (2.33c) gefundene Zusammenhang.

## A.2 Herleitung des allgemeinen Stabilitätskriteriums

Die Stabilitätsanalyse beschäftigt sich mit der zeitlichen Entwicklung einer Lösung nach Zugabe einer kleinen Störung. Wir nehmen zunächst an  $a_0$  und  $\varphi_0$  seien Lösungen von Gleichung (2.45). Außerdem sollen die tatsächliche Amplitude und Phase zum Zeitpunkt  $t = 0$  jeweils um eine kleine Störung der Größe  $\delta a(t = 0)$  und  $\delta\varphi(t = 0)$  von der gegebenen stationären Lösung abweichen. Die zeitabhängige Entwicklung der Amplitude und Phase lässt sich dann wie folgt beschreiben [83]:

$$a(t) = a_0 + \delta a(t) \quad \text{und} \quad \varphi(t) = \varphi_0 + \delta\varphi(t). \quad (\text{A.25})$$

Die Lösungen  $a_0$  und  $\varphi_0$  sind genau dann asymptotisch stabil, wenn gilt [83]

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta a(t) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \delta\varphi(t) = 0 \quad (\text{A.26})$$

Zur Bestimmung der Größen  $\delta a(t)$  und  $\delta\varphi(t)$  werden die in Gleichung (A.19) abgeleiteten Zusammenhänge benutzt und die Beziehungen aus Gleichung (A.25) eingesetzt. Nach einer Taylorentwicklung um die ungestörten Werte  $a_0$  und  $\varphi_0$  bis zur ersten Ordnung, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{d(a_0 + \delta a)}{dt} &= P(a_0, \varphi_0) + \frac{\partial P}{\partial a}(a_0, \varphi_0) \delta a + \frac{\partial P}{\partial \varphi}(a_0, \varphi_0) \delta\varphi + \\ &\quad \mathcal{O}(\delta a^2, \delta\varphi^2, \delta a \delta\varphi) \end{aligned} \quad (\text{A.27a})$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\varphi_0 + \delta\varphi)}{dt} &= Q(a_0, \varphi_0) + \frac{\partial Q}{\partial a}(a_0, \varphi_0) \delta a + \frac{\partial Q}{\partial \varphi}(a_0, \varphi_0) \delta\varphi + \\ &\quad \mathcal{O}(\delta a^2, \delta\varphi^2, \delta a \delta\varphi). \end{aligned} \quad (\text{A.27b})$$

Da  $a_0$  und  $\varphi_0$  Lösungen der Gleichungen (A.21) sind, ergeben sich die sogenannten Variationsgleichungen zur Bestimmung von  $\delta a(t)$  und  $\delta\varphi(t)$  [83, 151]

$$\frac{d\delta a}{dt} = P_a^0 \delta a + P_\varphi^0 \delta\varphi \quad (\text{A.28a})$$

$$\frac{d\delta\varphi}{dt} = Q_a^0 \delta a + Q_\varphi^0 \delta\varphi \quad (\text{A.28b})$$

Hier sind  $P_a^0$ ,  $P_\varphi^0$ ,  $Q_a^0$  und  $Q_\varphi^0$  die partiellen Ableitungen von  $P$  und  $Q$  bezüglich  $a$  und  $\varphi$  an der Stelle  $a = a_0$ ,  $\varphi = \varphi_0$ .

Zur Vereinfachung führen wir nun eine lineare Transformation der Variablen  $\delta a$  und  $\delta\varphi$  ein [83, 151]:

$$\xi(t) = c_1\delta a(t) + c_2\delta\varphi(t) \quad \text{und} \quad \eta(t) = c_3\delta a(t) + c_4\delta\varphi(t). \quad (\text{A.29})$$

Dadurch kann Gleichung (A.28) auf die kanonische Form reduziert werden

$$\frac{d\xi}{dt} = S_1\xi \quad \text{und} \quad \frac{d\eta}{dt} = S_2\eta. \quad (\text{A.30})$$

Für einen stabilen Zustand muss gemäß Gleichung (A.26) auch hier gelten:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \xi(t) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t) = 0 \quad (\text{A.31})$$

Da aber die Lösungen von Gleichung (A.30) die Form

$$\xi(t) = e^{S_1 t} \quad \text{und} \quad \eta(t) = e^{S_2 t} \quad (\text{A.32})$$

annehmen, ist Gleichung (A.31) nur erfüllt, wenn gilt [83]:

$$S_1 < 0 \quad \text{und} \quad S_2 < 0. \quad (\text{A.33})$$

Zur Bestimmung von  $S_1$  und  $S_2$  differenzieren wir zunächst die Gleichungen (A.29) nach der Zeit  $t$  und erhalten unter Verwendung der Beziehungen (A.28) sowie (A.30) [83]:

$$S_1(c_1\delta a + c_2\delta\varphi) = c_1(P_a^0\delta a + P_\varphi^0\delta\varphi) + c_2(Q_a^0\delta a + Q_\varphi^0\delta\varphi) \quad (\text{A.34a})$$

$$S_2(c_3\delta a + c_4\delta\varphi) = c_3(P_a^0\delta a + P_\varphi^0\delta\varphi) + c_4(Q_a^0\delta a + Q_\varphi^0\delta\varphi). \quad (\text{A.34b})$$

Woraus wiederum durch Vergleichen der Koeffizienten für  $\delta a$  und  $\delta\varphi$  folgende Beziehungen ableitbar sind:

$$c_1(P_a^0 - S_1) + c_2Q_a^0 = 0 \quad c_3(P_a^0 - S_2) + c_4Q_a^0 = 0 \quad (\text{A.35a})$$

$$c_1P_\varphi^0 + c_2(Q_\varphi^0 - S_1) = 0 \quad c_3P_\varphi^0 + c_4(Q_\varphi^0 - S_2) = 0 \quad (\text{A.35b})$$

Diese Beziehungen entsprechen aber gerade der zu Gleichung (A.28) gehörigen Eigenwertgleichung und eine nicht triviale Lösung ist nur unter der Bedingung

$$\begin{vmatrix} P_a^0 - S & Q_a^0 \\ P_\varphi^0 & Q_\varphi^0 - S \end{vmatrix} = S^2 - (P_a^0 + Q_\varphi^0)S + (P_a^0Q_\varphi^0 - P_\varphi^0Q_a^0) = 0 \quad (\text{A.36})$$

gegeben ( $S = S_1, S_2$ ). Gleichung (A.36) wird auch als Charakteristische Gleichung bezeichnet [83]. Wegen der Forderung  $S_1 < 0$  und  $S_2 < 0$  ist Gleichung (A.36) nur erfüllbar unter den Bedingungen [83, 149]:

$$P_a^0 + Q_\varphi^0 < 0 \quad (\text{A.37a})$$

$$P_a^0Q_\varphi^0 - P_\varphi^0Q_a^0 > 0 \quad (\text{A.37b})$$

Gleichung (A.37) stellt die allgemeinen Bedingungen für asymptotische Stabilität dar. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass durch die Näherung erster Ordnung in den Variationsgleichungen (A.28) dieses Stabilitätskriterium nur auf einen sehr kleinen Bereich um den zu betrachtenden Punkt eingeschränkt ist. Man spricht in diesem Zusammenhang auch häufig von infinitesimaler Stabilität.

Wir betrachten zunächst das erste Kriterium aus Gleichung (A.37a) und erhalten unter Verwendung der Gleichungen (A.19) und (A.22a)

$$\begin{aligned} P_a^0 + Q_\varphi^0 &= \left[ -\frac{\nu}{2m\omega_0} \varepsilon \frac{d[a\alpha_e(a)]}{da} + \frac{F_0}{ma(\omega_0 + \nu)} \sin \varphi \right]_{a_0, \varphi_0} \\ &= \left[ -\frac{\nu}{2m\omega_0} \varepsilon \frac{d[a\alpha_e(a)]}{da} - \frac{\nu}{2m\omega_0} \varepsilon \alpha_e(a) \right]_{a=a_0} < 0 \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Da die Amplitude  $a$  immer größer als Null ist, können wir auf beiden Seiten mit  $a$  multiplizieren und weiter vereinfachen:

$$\left[ -\frac{\nu}{2m\omega_0} \varepsilon \frac{d[a^2\alpha_e(a)]}{da} \right]_{a=a_0} < 0. \quad (\text{A.39})$$

Für die gewöhnlicherweise in der Physik verwendeten Reibungsgesetze ist

$$\frac{d[a^2\alpha_e(a)]}{da} > 0, \quad (\text{A.40})$$

weshalb Bedingung (A.37a) immer erfüllt ist [83, 149] (siehe Unterabschnitt 2.2.5).

Zur genaueren Untersuchung des zweiten Kriteriums aus Gleichung (A.37b) differenzieren wir zunächst Gleichung (A.21) nach  $\nu$  und berücksichtigen, dass  $P$  und  $Q$  explizit von  $\nu$  abhängen

$$P_\nu + P_a \frac{\partial a}{\partial \nu} + P_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = 0 \quad (\text{A.41a})$$

$$Q_\nu + Q_a \frac{\partial a}{\partial \nu} + Q_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = 0 \quad (\text{A.41b})$$

Multipliziert man nun Gleichung (A.41a) mit  $Q_\varphi$  und Gleichung (A.41b) mit  $P_\varphi$  und subtrahiert beide voneinander, so ergibt sich

$$P_a Q_\varphi - P_\varphi Q_a = \left( \frac{\partial a}{\partial \nu} \right)^{-1} [P_\varphi Q_\nu - P_\nu Q_\varphi]. \quad (\text{A.42})$$

Unter der Voraussetzung, dass  $\alpha_e$  nicht explizit von  $\nu$  abhängt, was unter den getroffenen Annahmen in Gleichung (2.2) nur für ein geschwindigkeitsproportionales Reibungsgesetz der Fall ist, kann für die partiellen Ableitungen geschrieben werden

$$P_\varphi = -\frac{F_0}{m(\omega_0 + \nu)} \cos \varphi \quad Q_\nu = \frac{F_0}{ma(\omega_0 + \nu)^2} \cos \varphi - 1 \quad (\text{A.43a})$$

$$Q_\varphi = \frac{F_0}{ma(\omega_0 + \nu)} \sin \varphi \quad P_\nu = \frac{F_0}{m(\omega_0 + \nu)^2} \sin \varphi - \frac{a\varepsilon\alpha_e}{2m\omega_0} \quad (\text{A.43b})$$

woraus folgt

$$P_\varphi Q_\nu - P_\nu Q_\varphi = \frac{1}{\omega_0 + \nu} \left[ \frac{F_0}{m} \cos \varphi + \frac{\varepsilon \alpha_e}{2m^2 \omega_0} F_0 \sin \varphi - \frac{F_0^2}{m^2 a (\omega_0 + \nu)^2} \right] \quad (\text{A.44})$$

Einsetzen von Gleichung (A.23) und (A.24) liefert für den vorangegangenen Ausdruck unter der Voraussetzung  $\nu \simeq \omega_0$

$$P_\varphi Q_\nu - P_\nu Q_\varphi = \frac{a}{\omega_0 + \nu} \left[ (\omega_e^2 - \nu^2) - \frac{\nu}{\omega_0} \frac{\varepsilon^2 \alpha_e^2}{2m^2} - \frac{(\omega_e^2 - \nu^2)^2 + \frac{\nu^2}{m^2} \varepsilon^2 \alpha_e^2}{(\omega_0 + \nu)^2} \right] \quad (\text{A.45a})$$

$$P_\varphi Q_\nu - P_\nu Q_\varphi \simeq \frac{a}{\omega_0 + \nu} \left[ (\omega_e^2 - \nu^2) - \frac{\varepsilon^2 \alpha_e^2}{2m^2} - \frac{(\omega_e^2 - \nu^2)^2}{(\omega_0 + \nu)^2} - \frac{\varepsilon^2 \alpha_e^2}{4m^2} \right]. \quad (\text{A.45b})$$

Berücksichtigt man nun noch dass für  $\omega_0, \nu > 0$  und  $\nu \simeq \omega_0$

$$\frac{(\omega_e^2 - \nu^2)^2}{(\omega_0 + \nu)^2} \ll 1 \quad (\text{A.46})$$

gilt, dann folgt

$$P_\varphi Q_\nu - P_\nu Q_\varphi \simeq \frac{a}{\omega_0 + \nu} \left[ (\omega_e^2 - \nu^2) - \frac{3}{4} \frac{\varepsilon^2 \alpha_e^2}{m^2} \right] \quad (\text{A.47})$$

und dementsprechend mit Gleichung (A.42) auch [83, 149]

$$P_a^0 Q_\varphi^0 - P_\varphi^0 Q_a^0 \simeq \left[ \frac{a}{\omega_0 + \nu} \left( \frac{\partial a}{\partial \nu} \right)^{-1} \left\{ (\omega_e^2 - \nu^2) - \frac{3}{4} \frac{\varepsilon^2 \alpha_e^2}{m^2} \right\} \right]_{a=a_0} > 0. \quad (\text{A.48})$$

Die Bedingung (A.49) ist ein hinreichendes Kriterium für asymptotische Stabilität im Punkt  $a_0, \varphi_0$ . Unter der Annahme einer schwachen Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe kann  $\varepsilon = 1$  gesetzt werden und es folgt:

$$P_a^0 Q_\varphi^0 - P_\varphi^0 Q_a^0 \simeq \left[ \frac{a}{\omega_0 + \nu} \left( \frac{\partial a}{\partial \nu} \right)^{-1} \left\{ (\omega_e^2 - \nu^2) - \frac{3}{4} \frac{\alpha_e^2}{m^2} \right\} \right]_{a=a_0} > 0. \quad (\text{A.49})$$

# B Zusätzliche Messungen

## B.1 Rheologische Messungen an Polystyrol und PDMS

In Abbildung B.1 sind rheologische Messungen zu den in Unterabschnitt 2.4.5 verwendeten PS und PDMS gezeigt. Die Daten wurden mit einem Rheometer vom Typ RDA II der Firma Rheometrics aufgenommen. Die Datensätze für den Speichermodul  $G'$  und den Verlustmodul  $G''$  wurden bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen und durch die Temperatur-Frequenz-Superposition zu einer Messkurve bei einer Referenztemperatur  $T_{ref}$  zusammengesetzt [87]. Die Referenztemperatur für die in Abbildung B.1a gezeigte Messung an PS ist  $T_{ref} = 117^\circ\text{C}$ . Dagegen ist die Referenztemperatur für die in Abbildung B.1b dargestellte Messung an PDMS  $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ .

Aus dem Speichermodul kann der Elastizitätsmodul über die Beziehung  $E = 2G'(1 + \lambda)$  bestimmt werden. Analog kann aus dem Verlustmodul eine Viskosität ermittelt werden. Dazu wird die Beziehung  $\eta = G''/\omega$  verwendet, wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz der Deformation angibt. Bei der in Abbildung B.1a gezeigten Referenztemperatur von  $T_{ref} = 117^\circ\text{C}$  verhält sich PS bei einer Anregungsfrequenz von  $\omega = 2\pi \cdot 300\,000 \text{ rad s}^{-1}$  glasig. Für Raumtemperatur verschiebt sich die in Abbildung B.1a gezeigte Kurve zu niedrigeren Temperaturen. Darum muss sich das PS auch bei Raumtemperatur für die weiter oben angegebene Anregungsfrequenz

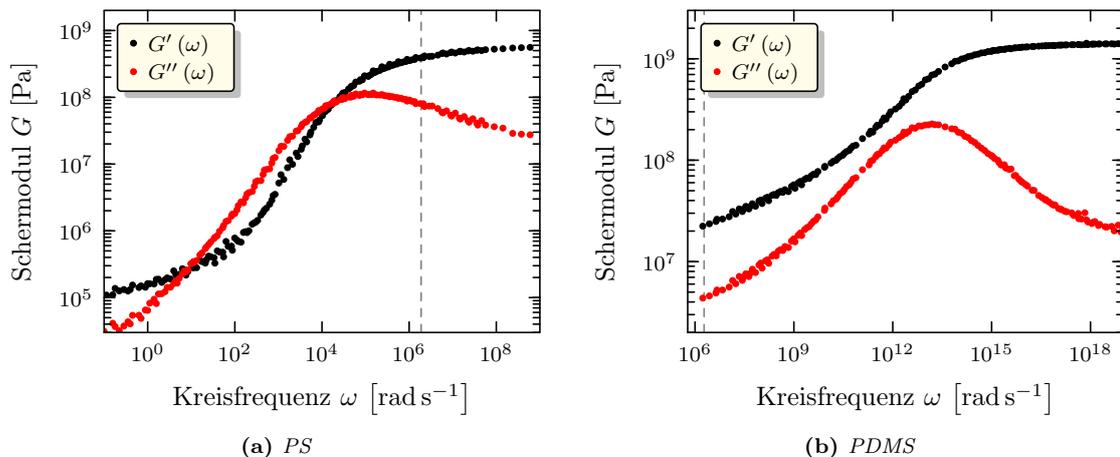


Abbildung B.1: Rheologische Messungen an PS und PDMS (Quelle: [87])

glasig verhalten. Aus dem asymptotischen Verhalten des Speichermodul lässt sich deshalb ein Elastizitätsmodul von 1,2 GPa (mit der Poisson-Zahl  $\lambda = 0,38$ ) abschätzen [87]. Analog erhält man aus dem Verlustmodul für die Viskosität  $\eta$  näherungsweise  $\eta \simeq 3 \cdot 10^7 / 1,8 \cdot 10^6 \text{ Pa s} = 16 \text{ Pa s}$ .

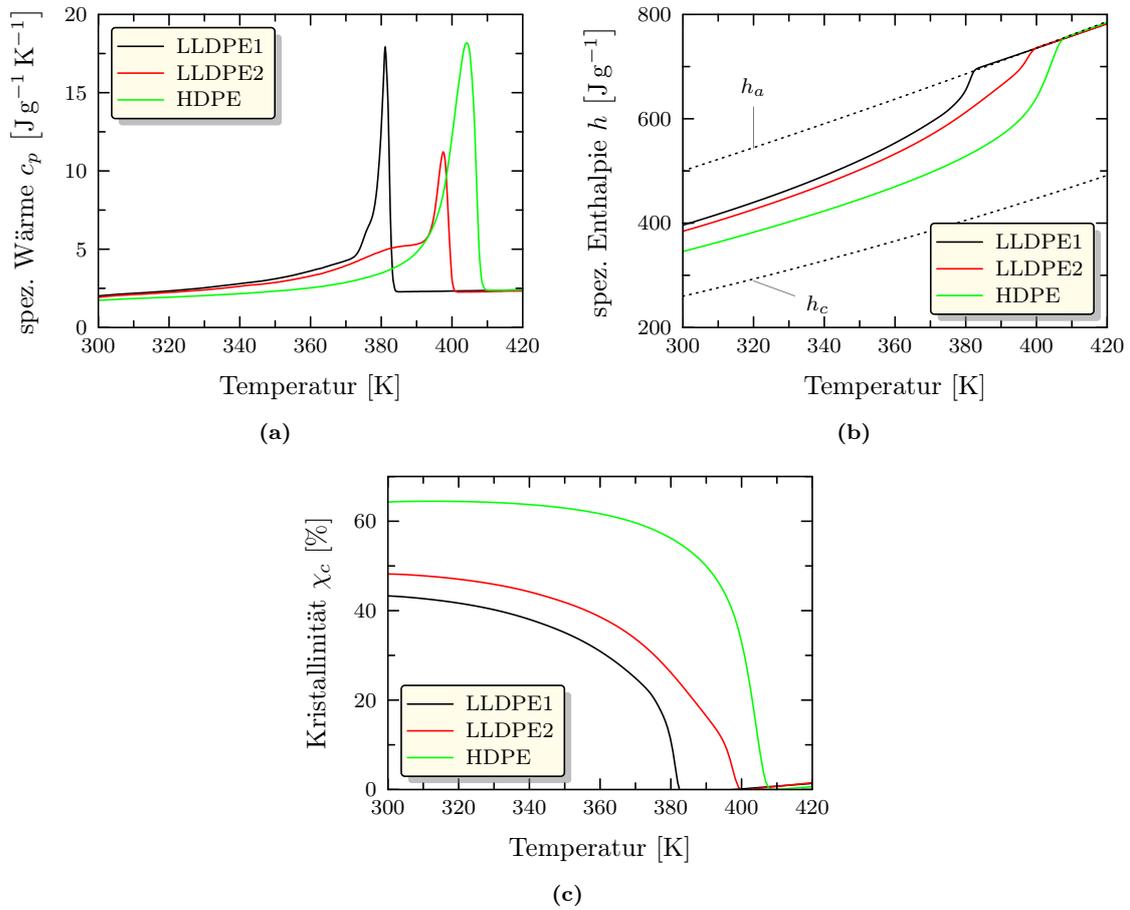
Aus den Messungen am PDMS können der Schub- und Speichermodul direkt abgelesen werden. Da gummiartige Polymere, wie das PDMS in guter Näherung inkompressibel sind ( $\lambda = 0,5$ ), ergibt sich für den Elastizitätsmodul  $E = 2G'(1 + \lambda) \simeq 0,06 \text{ GPa}$ . Für die Viskosität ergibt sich  $\eta = G''/\omega \simeq 4 \cdot 10^6 / 1,8 \cdot 10^6 \text{ Pa s} = 2 \text{ Pa s}$ .

## B.2 DSC Messungen zur Charakterisierung der Polyethylene

Zur Charakterisierung der hier verwendeten Polyethylene wurde die Kalorimetrie verwendet. In Abbildung B.2a sind DSC-Messungen für einen Heizlauf mit einer Rate von  $1 \text{ K min}^{-1}$  an LLDPE1, LLDPE2 und HDPE gezeigt. Aufgetragen ist die spezifische Wärmekapazität gegen die absolute Temperatur. Vor den Messungen wurden die Proben über die Schmelztemperatur aufgeheizt und anschließend mit einer Rate von  $1 \text{ K min}^{-1}$  bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus den Positionen der Peaks in Abbildung B.2a kann die Schmelztemperatur der Proben bestimmt werden. Die Werte für die Schmelztemperaturen sind in Tabelle 5.1 auf Seite 78 angegeben.

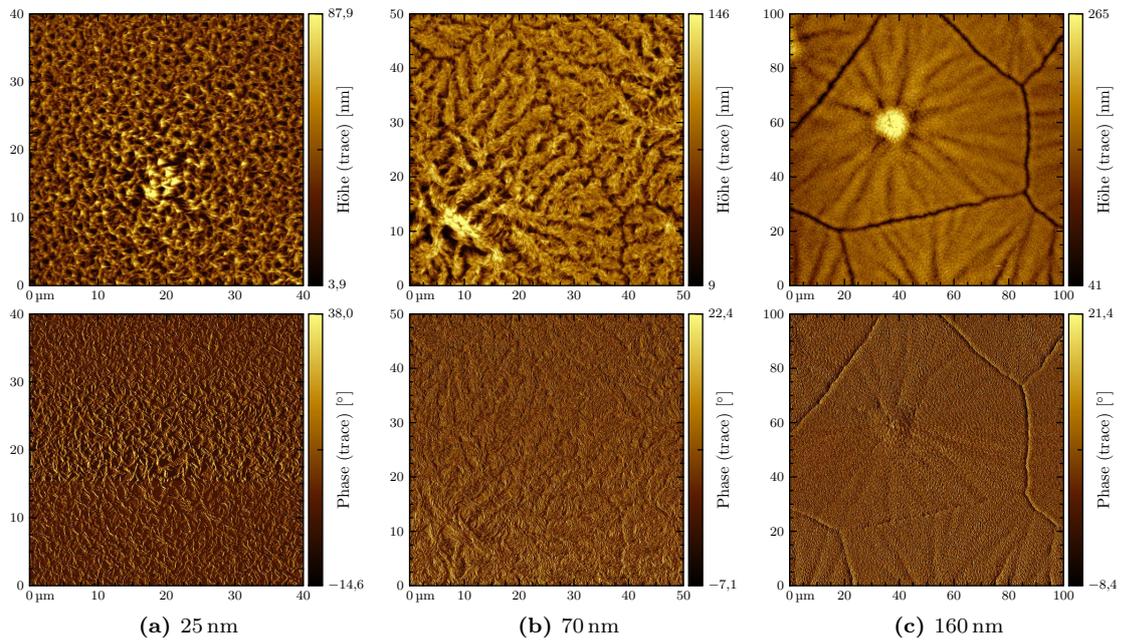
Zur Berechnung der Enthalpie wurden die in Abbildung B.2a gezeigten Kurven gemäß Gleichung (3.1) integriert. Die Ergebnisse dieser Integration sind in Abbildung B.2b dargestellt. Alle Werte für die Enthalpie wurden mit einem konstanten Term  $h_0$  addiert. Dies ist notwendig, weil keine Messdaten für Temperaturen zwischen 0 K und 300 K existieren (vergleiche Abschnitt 3.1). Die Konstante  $h_0(T_{start})$  wurde mit Hilfe der ebenfalls in Abbildung B.2b angegebenen theoretischen Werte für die Enthalpie  $h_a$  des zu hundert Prozent amorphen Polyethylens [93] bestimmt (für Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur müssen die experimentell bestimmten Enthalpien mit  $h_a$  übereinstimmen). Zusätzlich zu  $h_a$  sind in Abbildung B.2b auch noch die theoretischen Werte der Enthalpie  $h_c$  eines zu hundert Prozent kristallinen Polyethylens angegeben.

Unter Verwendung der experimentell ermittelten spezifischen Enthalpie und den theoretischen Werten für  $h_a$  und  $h_c$  kann nun die Kristallinität der Polyethylene über Gleichung (3.3) berechnet werden. In Abbildung B.2c ist die Kristallinität der einzelnen Polyethylene in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Man sieht, dass die Kristallinität mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt. Die Werte der Kristallinität bei Raumtemperatur sind wiederum in Tabelle 5.1 auf Seite 78 angegeben.

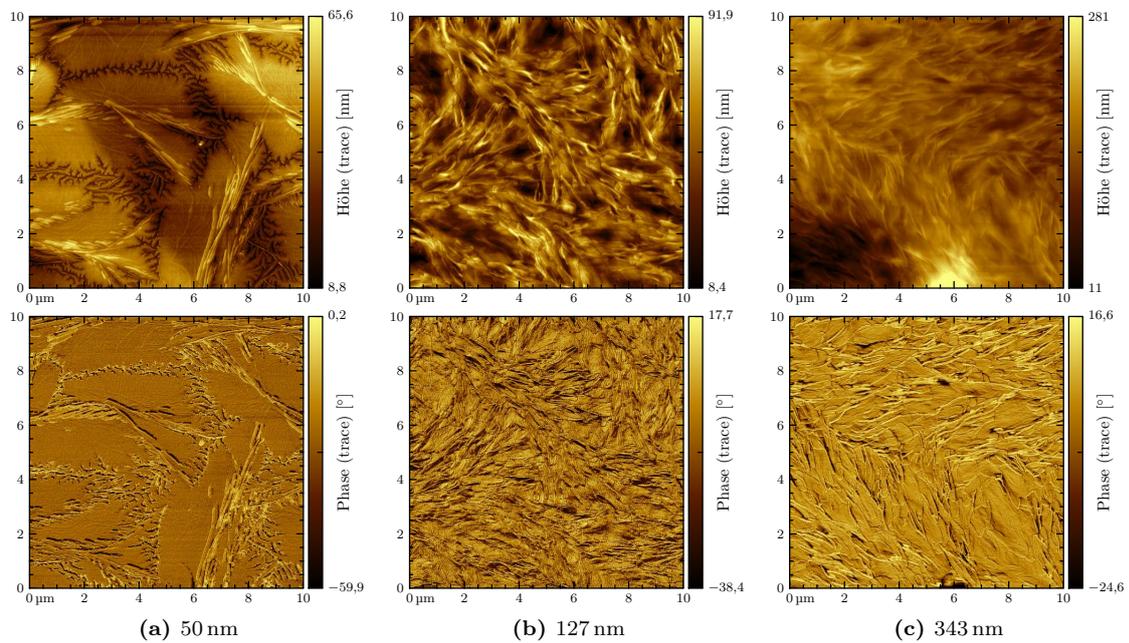


**Abbildung B.2:** (a) Spezifische Wärmekapazität von LLDPE1, LLDPE2 und HDPE bestimmt mit DSC für einen Heizlauf mit  $1 K min^{-1}$ . (b) Zu (a) berechnete Enthalpie. Es sind zusätzlich die theoretisch berechneten Enthalpien eines zu hundert Prozent amorphen  $h_a$  und zu hundert Prozent kristallinen  $h_c$  Polyethylens angegeben (c) Mit Gleichung (3.3) berechnete Kristallinität der Polyethylene.

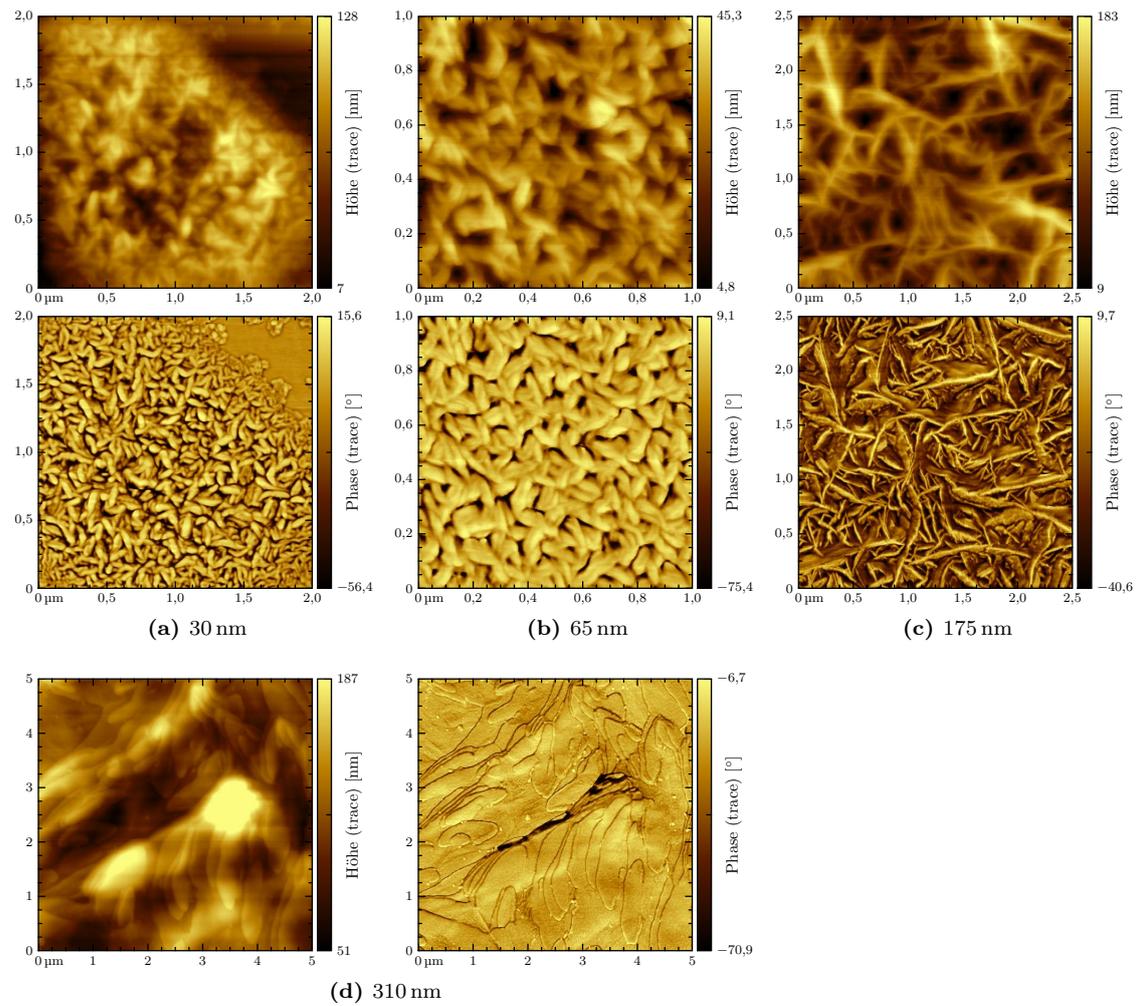
## B.3 Ergänzende AFM-Messungen



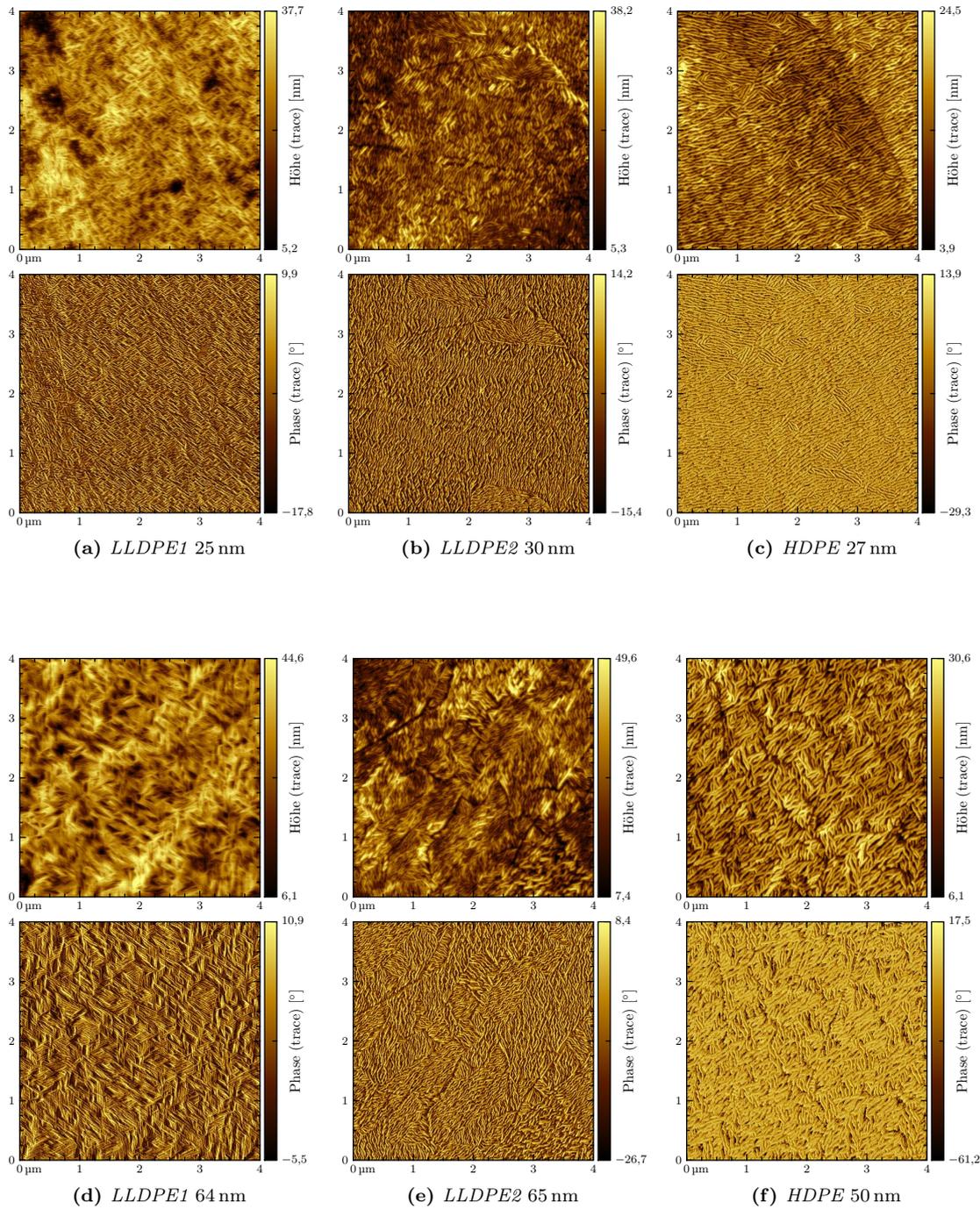
**Abbildung B.3:** AFM Höhen- und Phasenbilder von der Oberseite dünner Filme des LLDPE1 mit unterschiedlicher Filmdicke auf Glimmer (die Dicke der Filme ist in der jeweilige Bildunterschrift angegeben).



**Abbildung B.4:** AFM Höhen- und Phasenbilder von der Oberseite dünner Filme des HDPE mit unterschiedlicher Filmdicke auf Natriumchlorid (die Dicke der Filme ist in der jeweilige Bildunterschrift angegeben).



**Abbildung B.5:** AFM Höhen- und Phasenbilder von der Oberseite dünner Filme des LLDPE2 mit unterschiedlicher Filmdicke auf Natriumchlorid (die Dicke der Filme ist in der jeweilige Bildunterschrift angegeben).



**Abbildung B.6:** AFM Höhen- und Phasenbilder von der Oberseite dünner Filme des LLDPE1, LLDPE2 und HDPE mit unterschiedlicher Filmdicke auf Graphit (die Dicke der Filme und das Polymer sind in der jeweilige Bildunterschrift angegeben).

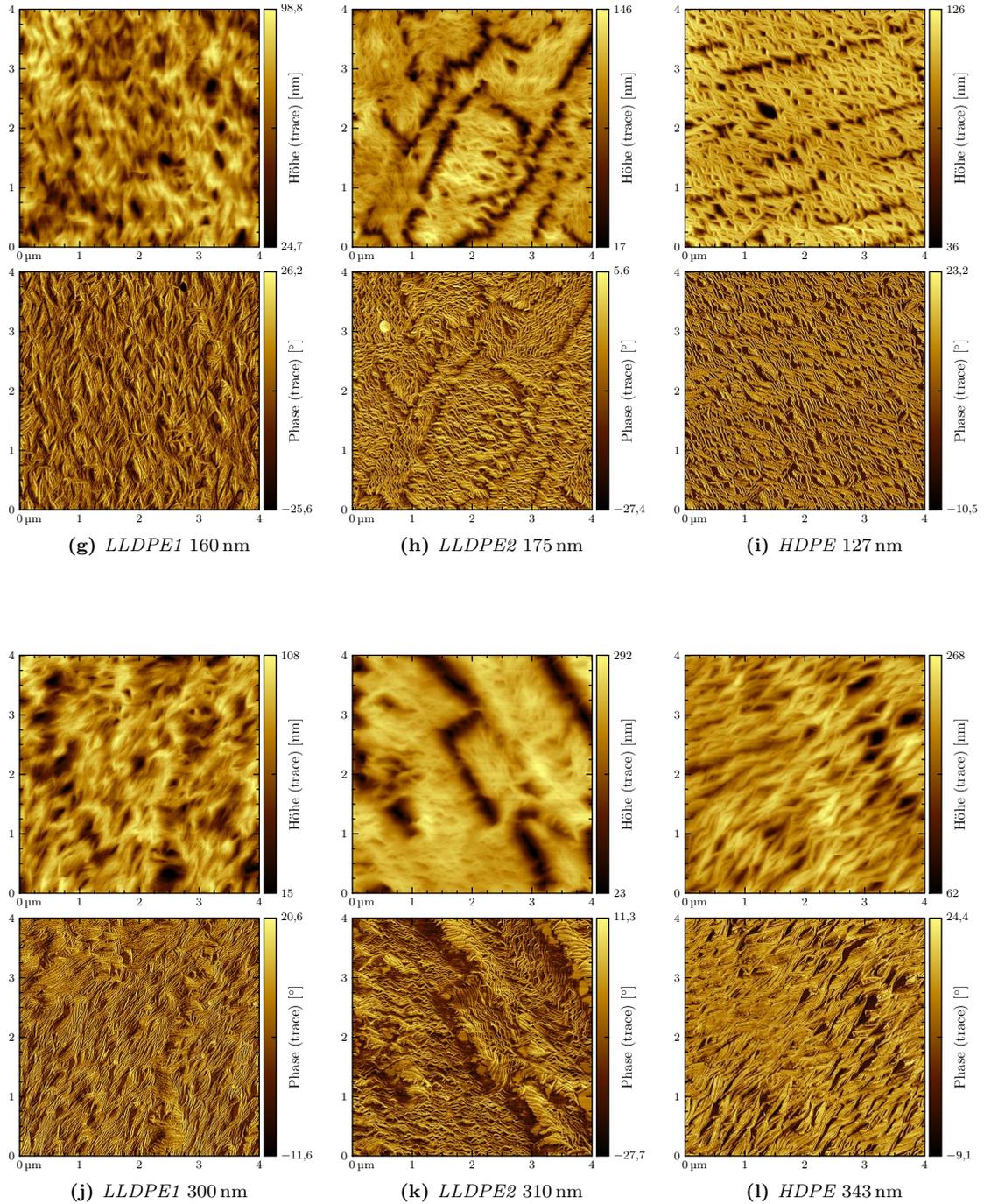


Abbildung B.6: (Fortsetzung von vorheriger Seite)



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht für das interessante Thema, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und ganz besonders für seine ständige Gesprächsbereitschaft
- Dr. K. Schröter für die Hilfe bei der Lösung von besonders kniffligen Problemen
- PD Dr. M. Beiner, Dr. P. Kohn und A. Petzold für fruchtbare Diskussionen bei gemütlichen Kaffeerunden

Nicht zuletzt hat die überaus freundschaftliche Atmosphäre in der Arbeitsgruppe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dafür möchte ich allen Mitgliedern der Fachgruppe meinen Dank aussprechen.



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der im beigefügten Literaturverzeichnis angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Halle, 30. November 2010

Ort, Datum

\_\_\_\_\_  
Unterschrift



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

*Name:* Dipl.-Phys. Thomas Henze

*Geburtsdatum:* 26. September 1981

*Geburtsort:* Halle (Saale), Deutschland

*Familienstand:* unverheiratet

## Schulbildung

*1988 - 1994* Grundschule in Berlin (Hellersdorf)

*1994 - 2000* Gymnasium im Bildungszentrum Halle (Saale)

## Wehrdienst

*2000 - 2001* Sanitätsregiment 1 Hildesheim

## Studium

*09/2001 - 12/2006* Physik Studium, MLU Halle-Wittenberg

*12/2005 - 12/2006* Diplomarbeit in experimenteller Polymerphysik,  
MLU Halle-Wittenberg

*seit 01/2007* Promotion in experimenteller Polymerphysik,  
MLU Halle-Wittenberg

30. November 2010



## Publikationsliste

- K. SCHRÖTER, A. PETZOLD, T. HENZE und T. THURN-ALBRECHT: *Quantitative analysis of scanning force microscopy data using harmonic models*. *Macromolecules* **42**(4), S. 1114–1124 (2009).