

Quantitative Bestimmung mechanischer Eigenschaften mit Hilfe der PeakForce QNM®-Technologie

Hochauflösende Analyse zur Bestimmung der Materialstruktur, des Youngschen Elastizitätsmoduls, der Deformierbarkeit und der Hafteigenschaften von Oberflächen im Nanometerbereich

Bede Pittenger², Natalia Erina², Chanmin Su², herausgegeben von: Dr. André Kempe¹

¹ScienceAnalytics, ²Bruker Nano Surfaces Division

Dr. André Kempe, ScienceAnalytics, fasst im folgenden Artikel die die zentralen Funktionen einer neuen von Bruker Nano entwickelten Technologie zur Materialcharakterisierung zusammen.

ScienceAnalytics ist offizieller Partner der Bruker Nano und deutschlandweit Ansprechpartner für Vermessung von mechanischen Eigenschaften im Nanometer Bereich.

Einsatzbereich

Eindeutige quantitative Modul- und Adhäsionsdaten, die die PeakForce QNM®-Methode liefert, geben Auskunft über die Art und Verteilung von Stoffen auf Oberflächen von Materialien. QNM besticht hierbei durch eine Schnelligkeit und Auflösung, die sich mit keiner anderen herkömmlichen Methode erreichen lässt. Bei dieser bildgebenden Technik handelt es sich um eine spezielle Anwendung der Atomkraftmikroskopie (AKM). Durch Direktmessung der Normalkraft und Minimierung von Seitenkräften schont die Methode Messspitze und Untersuchungsmaterial. Rasterabbildungen mechanischer Eigenschaften wie Youngscher Elastizitätsmodul, Adhäsionsverteilungen und Deformierbarkeit lassen sich in direkte Korrelation zur Oberflächenstruktur des Materials bringen. Durch direkte Messung der Oberflächenkräfte werden mögliche Mehrdeutigkeiten, verursacht durch die Quelle der Bildgebung, wie sie oft bei anderen Methoden auftreten, vermieden. Abbildungen der Probenoberfläche sind quantitativ, störungsarm und können einen sehr weiten Bereich von Materialeigenschaften umfassen. Dank der Leistungsfähigkeit von PeakForce QNM® erhalten Forschungs- und Entwicklungsabteilungen Einblicke in kritische Materialeigenschaften auf Basis der Strukturen im Nanometerbereich.

Lange Zeit war das Rastersondenmikroskop (SPM)¹ die anerkannte Methode zur

Messung mechanischer Materialeigenschaften. Bis zur Einführung der QNM®-Technologie 2011 war es nicht möglich, echte quantitative Materialstrukturdaten mit der von der industriellen Analytik benötigten Auflösung und leichten Zugänglichkeit zu erheben. Zahlreiche neuere Weiterentwicklungen der Rastersondenmikroskop-Technik hatten die Überwindung dieser Einschränkungen zum Ziel. Erreicht wurde es mit der Bruker PeakForce QNM®-Technik, die eindeutige, hochaufgelöste Strukturen einer Materialoberfläche abbildet. Dieser Anwendungsbericht befasst sich mit den Grundlagen und Vorteilen der PeakForce QNM®-Methode im Rahmen unseres Dienstleistungsangebots für Forschung und Entwicklung.

Zerstörungsfrei für Messspitze und Probenmaterial

Die PeakForce Tapping®-Methode ("Abtast-Methode") ermöglicht die direkte Messung einer großen Anzahl von Lastkurven auf einer Probe, bei gleichzeitiger exakter Begrenzung der maximalen Normalkraft (und damit der Tiefe einer Deformation) und gleichzeitiger Vermeidung von Seitenkräften. Messspitze und Probe werden so geschont, topografische Effekte minimiert und kleinste Veränderungen der Messgrößen quantitativ erfassbar und darstellbar.

Eindeutige quantitative Datenerhebung über eine große Bandbreite von Materialien

Die Auswertung verschiedener Abschnitte der Lastkurve (Kraft-Abstands-Kurve) eines Scans erlaubt die voneinander unabhängige Bestimmung verschiedener Eigenschaften. Dank eines Angebots verschiedenster Messsonden ist die Analyse eines breiten Spektrums von Modul- oder Adhäsionsparametern bei exzellenter Rausch-Unterdrückung möglich.

PeakForce Tapping®

Anders als beim Standard Tapping-Modus, bei dem die Schwingungsamplitude des Cantilevers über einen Regelkreis konstant gehalten wird, regelt das PeakForce Tapping® die Maximalkraft ("peak force") auf die Messspitze. Hierbei werden die Kontaktfläche und Deformationstiefe minimiert. Dies schützt die Spitze wie die Materialprobe vor Beschädigung. Die Technologie verbessert die Genauigkeit und Geschwindigkeit um mehrere Größenordnungen gegenüber anderen Methoden. Physikalische Strukturen von Oberflächen werden im Nanobereich aufgelöst.

Quantitative Analyse von Objekt-Strukturen

Basis für die Materialanalyse mit Hilfe der PeakForce QNM®-Methode ist die Fähigkeit des Systems, Kraftkurven mit einer Abtastfrequenz von 2 kHz aufzuzeichnen und einzelne Kurven von jeder Zeile des bildgebenden Prozesses zu analysieren.

Physikalische Eigenschaften der Probe (Adhäsion, Moduln, Verformung, Dissipation) werden aus den Kraftkurven abgeleitet und an die entsprechenden Bilddatenkanäle gesandt, während der Scanvorgang mit normaler Geschwindigkeit abläuft. Als Ergebnis erhält man Abbildungen von Materialeigenschaften in vom Anwender wählbaren Fehlfarben. Da das System bis zu acht Kanäle gleichzeitig erfassen kann, ist es möglich, alle gebräuchlichen Materialparameter in einem einzigen Scandurchgang abzubilden. Die räumliche Verteilung der Materialeigenschaften lässt sich offline aus den registrierten Daten berechnen.

Elastizitätsmodul

Für den Youngschen Elastizitätsmodul lässt sich die Retraktionskraft durch die Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) Gleichung² darstellen:

$$F - F_{adh} = \frac{4}{3} \times E^* \sqrt{R(d - d_0)^3}$$

$F - F_{adh}$ ist die auf den Cantilever wirkende Kraft abzüglich der Adhäsionskraft, R ist der Endradius der Messspitze und $d - d_0$ ist die Verformung der Probenoberfläche. Daraus ergibt sich der reduzierte Elastizitätsmodul E^* . Bei bekannter Poissonzahl lässt sich daraus der Youngsche Elastizitätsmodul der Probe (E_s) nach folgender Formel berechnen:

$$E^* = \left[\frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_{tip}^2}{E_{tip}} \right]^{-1}$$

Der Modul der Messspitze E_{tip} wird als unendlich angenommen und der Modul der Probe wird mit Hilfe der Poissonzahl (vom Benutzer unter NanoScope® Cantilever Parameter einzutragen) berechnet. Üblicherweise bewegt sich die Poissonzahl zwischen 0,2 und 0,5 (völlig inkompressibel), woraus eine Differenz von 4–25% zwischen reduziertem Modul und Probenmodul resultiert. Da genaue Poissonzahlen nicht allgemein bekannt sind, beziehen sich viele Publikationen nur auf den reduzierten Modul. Bei Eingabe des Wertes Null für die Poissonzahl berechnet das System den reduzierten Modul.

PeakForce QNM® liefert quantitative Modul-Ergebnisse im Bereich zwischen 700 kPa – 70 GPa unter der Voraussetzung, dass die geeignete Messsonde ausgewählt und kalibriert wurde und dass die DMT-Gleichung zutrifft. Die Kalibrierung geschieht entweder mit Hilfe einer Referenzprobe (Vergleichsmethode) oder durch Bestimmung des Messspitzen-Endradius und der Federkonstante (Absolutmethode). Bei beiden Methoden muss ebenfalls die Ablenk-Empfindlichkeit bestimmt werden. Kalibrierung ist für gewöhnlich ein mehrstufiger Prozess. Durch Eliminierung einiger Schritte und automatisierte Berechnung einiger Parameter wurde jedoch eine signifikante Verbesserung gegenüber der HarmoniX®-Methode erreicht.

Abbildung 1 zeigt, dass es für eine große Zahl von Materialien von Polydimethylsiloxanen (PDMS) bis zu Siliziumdioxid funktioniert. Die Daten in Abb. 1 wurden mit einem Set verschiedener Messsonden erhoben – ausgewählt nach höchstmöglicher Genauigkeit im spezifischen Bereich des jeweiligen Moduls.

Abbildung 2 listet die verwendeten Messsonden und deren ungefähre Messbereiche auf. Diese Daten wurden an homogenen Proben ermittelt und das System wurde mit der Absolutmethode kalibriert.

Auch wenn die DMT-Gleichung nicht zutrifft, liefert die Modul-Messung zutreffende –

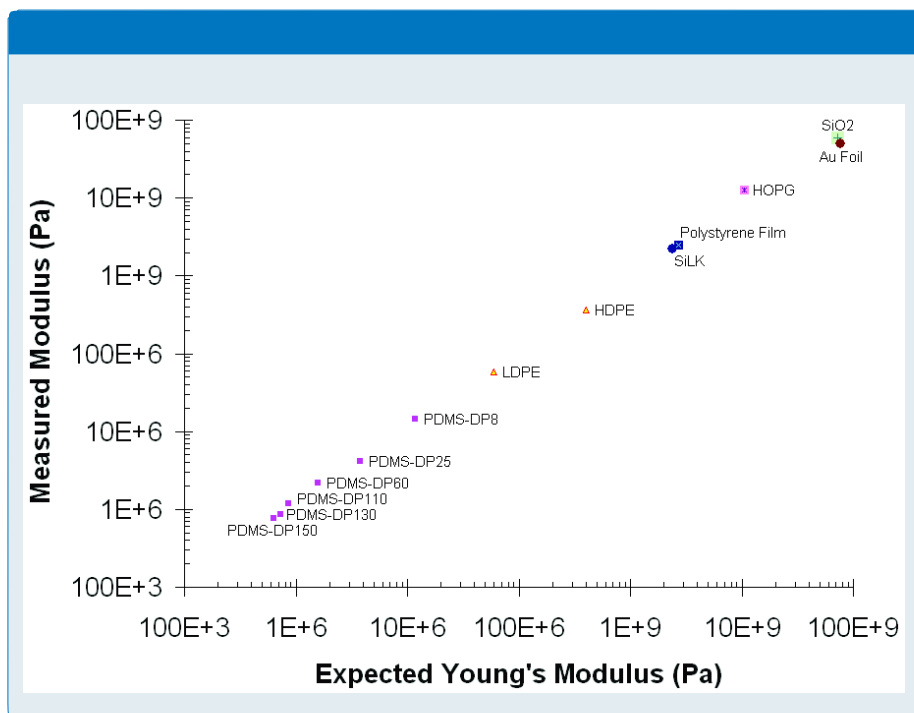


Abb.1: Gemessene Moduln vs. erwartete Youngsche Moduln (aus der Literatur oder durch SPM Nanoindentierung erhalten). Um den gesamten Bereich abzudecken wurden verschiedene Messsonden mit unterschiedlichen Federkonstanten benutzt. Jede Sonde wurde einzeln nach der Absolutmethode kalibriert.

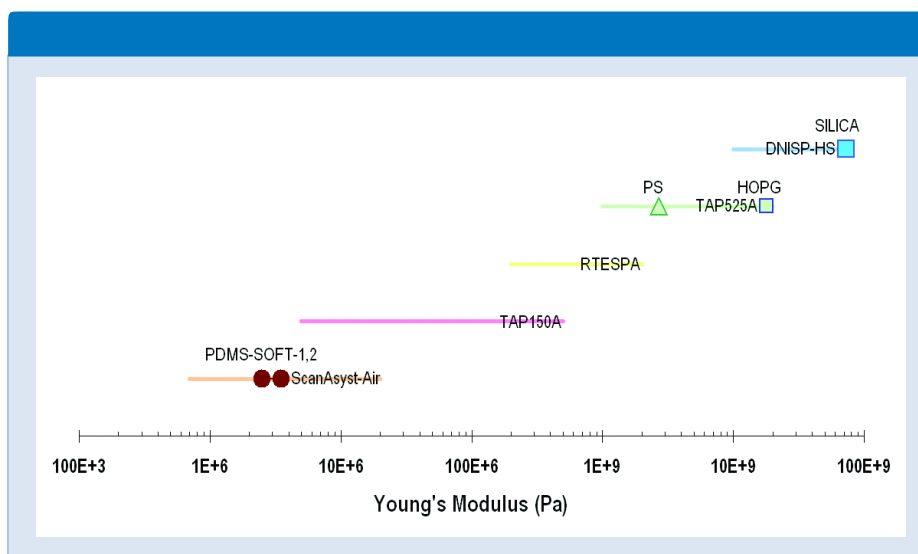


Abb. 2: Modulbereiche, abgedeckt durch verschiedene Messsonden. Für jeden Bereich ist das Modul und die Nummer der Bruker Referenzprobe angegeben

allerdings nur qualitative – Ergebnisse. Dies ist z. B. der Fall, wenn die Messsonde/Probe-Geometrie nicht als harte Kugel in Kontakt mit einer elastischen Ebene beschrieben werden kann, wenn der Rückzug der Messsonde (in den entsprechenden Zeiträumen) nicht den Gesetzen der elastischen Verformung gehorcht, oder wenn die Probe vertikal oder lateral an Umgebungsmaterialien grenzt, die nahe genug sind, um einen Ablenkungseffekt zu bewirken. Wird dies vermutet, kann eine Hochgeschwindigkeits-Datenerfassung in einem gewünschten

Abschnitt der Probe die Daten liefern, um die Kraftkurven direkt zu untersuchen und möglicherweise besser geeignete Berechnungsmodelle anzuwenden.

Sorgfältige Kalibrierung ist die Voraussetzung für eine gute Reproduzierbarkeit der PeakForce QNM®-Methode. Neuere Untersuchungen an homogenen Proben mit der Absolut-Methode im Bereich 1–400 MPa ergaben bei 10-facher Messung (mit verschiedenen Messspitzen) eine relative Standardabweichung von weniger als 25% für alle Proben. Wenn es darauf ankommt, zwischen

Bestandteilen in einem heterogenen System, in dem der Modul einer Komponente bekannt ist, zu differenzieren, verdient das Rausch-Level des Moduls besondere Beachtung. Bei unseren Messungen war die relative Standardabweichung nie höher als 6%.

Adhäsion

Eine weitere mechanische Eigenschaft, die durch Scannen von Oberflächen bestimmt werden kann, ist die Adhäsionskraft. Die Ursache für die Adhäsionskraft kann jegliche Anziehungskraft zwischen Messspitze und Materialprobe sein. In Luft können Van der Waals-, Kapillar- und elektrostatische Kräfte anteilig dazu beitragen – abhängig von Parametern wie Hamaker-Konstanten, Oberflächenladungen und Hydrophilie.

Wenn z. B. die Probe oder die Oberfläche der Messsonde hydrophil sind, wird sich üblicherweise ein Flüssigkeitsmeniskus bilden, was in einer Erhöhung der Adhäsion resultiert, die Nanometer über die Oberfläche hinaus wirkt. Bei Polymeren, in denen die langen Moleküle gleichsam als Meniskus wirken, kann die Adhäsion 2stellige Nanometerlängen über die Oberfläche hinaus wirken. Typischerweise erhöht sich die Adhäsion mit zunehmendem Radius der Nadelspitze der Messsonde. Einfache Oberflächenenergie-Modelle prognostizieren eine Proportionalität zwischen Adhäsion und Radius der Nadelspitze³. Der Bereich unterhalb der horizontalen Nulllinie der Kraftkurve und oberhalb der Entfernungskurve wird der Wirkung der Adhäsion zugeschrieben. Der Energieverlust wird hauptsächlich auf die Adhäsion zurückgeführt, wenn der peak force Sollwert so gewählt ist, dass der nicht-elastische Verformungsbereich (Hysterese über der Kraft-Nulllinie) im Verhältnis zur Adhäsionskraft vernachlässigt werden kann.

Durch Funktionalisierung der Messspitze lässt sich die Adhäsionskraft wesentlich verstärken. In diesem Fall ist die Adhäsion auf chemische Wechselwirkungen zwischen spezifischen Molekülen auf Messspitze und Probe zurückzuführen, d. h. der Adhäsions-Scan beinhaltet die chemische Information.

Dissipation

Der Energieverlust W einer Schwingungsperiode ergibt sich aus der Formel:

$$W = \int \vec{F} \times d\vec{Z} = \int_0^T \vec{F} \times \vec{v} dt$$

F = Kraftvektor der Wechselwirkung
 dZ = Vektor der Phasenverschiebung

Da die Geschwindigkeit mit jedem halben Zyklus ihre Richtung umkehrt, ist das Integral bei Überschneidung der Kurven gleich Null.

Für rein elastische Deformation besteht keine Hysterese zwischen den repulsiven Abschnitten des Schwingungszyklus, was einem sehr geringen Energieverlust entspricht. In diesem Fall ist in erster Linie der Einfluss der Adhäsion für den Energieverlust verantwortlich. Der Energieverlust wird ausgedrückt in Elektronenvolt als Verlust mechanischer Energie pro Schwingungszyklus.

Verformung

Eine vierte Eigenschaft ist die Maximalverformung, definiert als Eindringen der Messspitze in die Probenoberfläche bei Maximalkraft unter Abzug der Verformung des Cantilevers. Die Verformung der Probe erhöht sich mit Zunahme der Belastung durch die Spitze bis zu einem Maximum bei Maximalkraft. Die gemessene Verformung kann elastischer und plastischer Natur sein. Bei bekannter Messspitzen-Geometrie und Kontaktfläche kann dieser Parameter zur Charakterisierung der Härte herangezogen werden (üblicherweise jedoch nur in Fällen von vorwiegend plastischer Verformung).

Die maximale Probenverformung lässt sich aus der Differenz zwischen dem Nullkraft-Punkt und dem Maximalkraft-Punkt der

Annäherungskurve berechnen. Diese Messmethode beinhaltet eine gewisse Ungenauigkeit bedingt durch die Tatsache, dass die Messspitze die Probenoberfläche am Abสปрungspunkt zum Kontakt früher berührt als am Schnittpunkt mit der Nulllinie.

Methoden zur Analyse mechanischer Eigenschaften von Oberflächen – Zusammenfassung

Im Vergleich zu anderen Detektionstechniken auf Basis der Rasterkraftmikroskopie besteht die PeakForce QNM®-Methode durch die bei weitem genaueste Steuerung der Spitzenkraft bei gleichzeitiger Erhaltung der Geschwindigkeit und Auflösung der Tapping-Methode. Unter den schnellen und hochauflösenden Tapping-Methoden bietet nur HarmoniX die Möglichkeit, verschiedene mechanische Eigenschaften unabhängig voneinander zu bestimmen und keine der anderen Methoden steuert die Spitzenkraft direkt.

Der Schlüsselfaktor für das breite Spektrum möglicher quantitativer nanomechanischer Messungen mit der PeakForce QNM®-Methode ist das breite Angebot an Messsonden für die verschiedensten Messumgebungen. Cantilever mit Federkonstanten von 0,3–

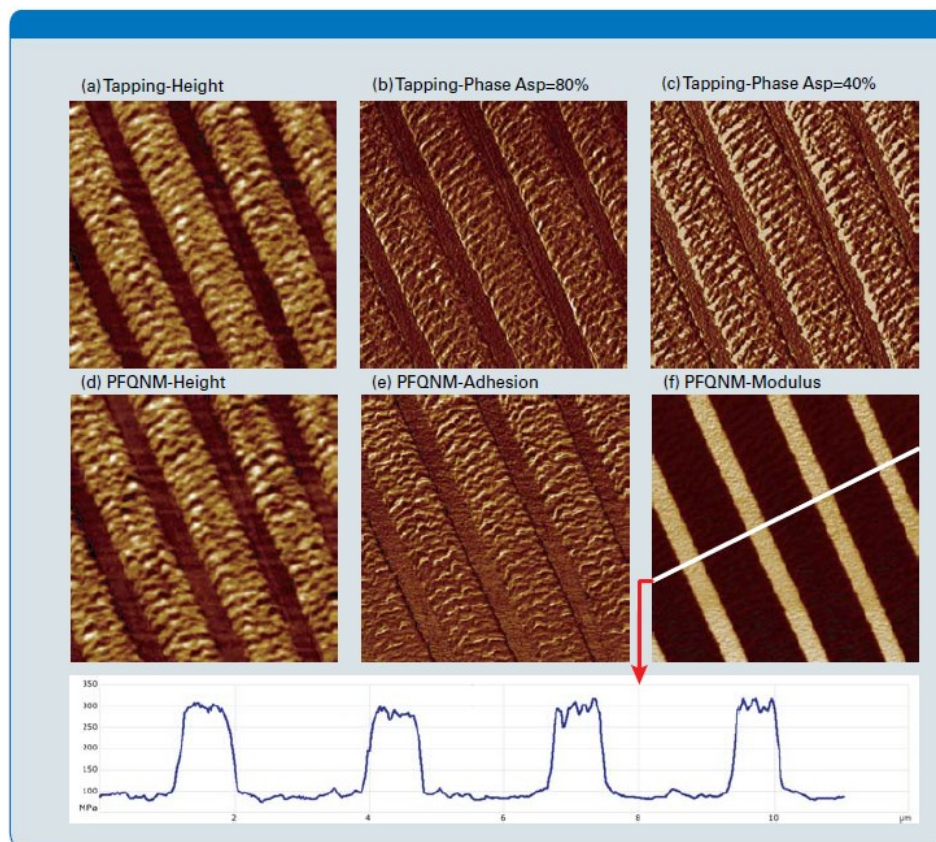


Abb. 3: Optische Folie mit mehrschichtiger Polymerstruktur: Vergleich der Scans erhalten mittels Tapping-Methode (a–c) und PeakForce QNM®-Methode (d–f). Scanbreite 10 µm. Das Bild (b) wurde aufgenommen mit einer Sollwertvorgabe von 80% der freien Amplitude, das Bild (c) mit einem Sollwert von 40%. Das untere Konturprofil ist ein Scan entlang der Linie im Bild (f) von links nach rechts. Die Bilder (b) und (e) sind fast identisch und der Kontrast ist umgekehrt im Vergleich zum Modul-Bild.

300 N/m erschließen der PeakForce QNM®-Methode Kraftmodulationen im Bereich von Piko- bis Mikronewton. Pikonewton-Kraftsteuerung, normalerweise nur in flüssigem Medium möglich, ist auch unter Umgebungsbedingungen möglich. Das Ergebnis sind eine Verbesserung der Bildqualität und eine geringere Belastung der Messspitze im Vergleich zu den bewährten Tapping-Methoden. Der so erreichte Kraft-Messbereich ermöglicht die quantitative Charakterisierung von Materialien mit Modulbereichen von Hydrogelen über Metalle zu Halbleitern.

Praktisches Anwendungsbeispiel Polymergemisch

Oft besteht das Interesse oder die Notwendigkeit, Proben unter Flüssigkeiten oder unterhalb der Raumtemperatur über oder unterhalb der Raumtemperatur abzubilden. PeakForce QNM® funktioniert gut unter diesen Bedingungen und hat einige Vorteile gegenüber der Standard Tapping-Methode: Bei Änderungen von Temperatur oder Medium muss der Cantilever nicht neu kalibriert werden. Bei der Tapping-Methode bewirken Temperaturveränderungen Änderungen der Resonanzfrequenz und Q des Cantilevers, was eine Anpassung der Anregungsamplitude und Frequenz für jede wesentliche Temperaturänderung erfordert. Beim PeakForce Tapping® wird das System nicht bei der Resonanzfrequenz gefahren; es ist daher unempfindlich gegenüber Resonanzfrequenz-Änderungen der Messsonde und Q.

Abbildung 4 zeigt einen Versuch mit PeakForce QNM® bei verschiedenen Temperaturen. In diesem Experiment wurde ein mechanisches Gemisch aus syndiotaktischem Polypropylen (sPP) und Polyethylenoxid (PEO) einem sequentiellen Erhitzungs- und Abkühlungsprozess mit unterschiedlichen Temperatur-Intervallen unterworfen. Dabei wurde die Temperatur der Probe so erhöht, dass die PEO-Matrix schmolz, während die sPP-Bereiche gleichsam als Bezugsstrukturen im festen Aggregatzustand verblieben. In einem ersten Versuch wurde die Probe schnell aufgeheizt bis das PEO komplett geschmolzen war (b). Dann wurde die Temperatur schnell abgesenkt, was eine schnelle Kristallisation des PEO's bewirkte (c). Vergleicht man diese Oberflächenstruktur mit der Ausgangsstruktur (a), so lassen sich nur geringe Unterschiede feststellen. Dies beweist den so genannten "Memoryeffekt" bei schneller Temperaturabsenkung, d. h. die Kristallisationskeime bleiben aktiv, selbst wenn das Polymer offensichtlich vollständig geschmolzen ist.

In einem zweiten Versuch wurde die Temperatur nach dem Aufheizen langsam gesenkt.

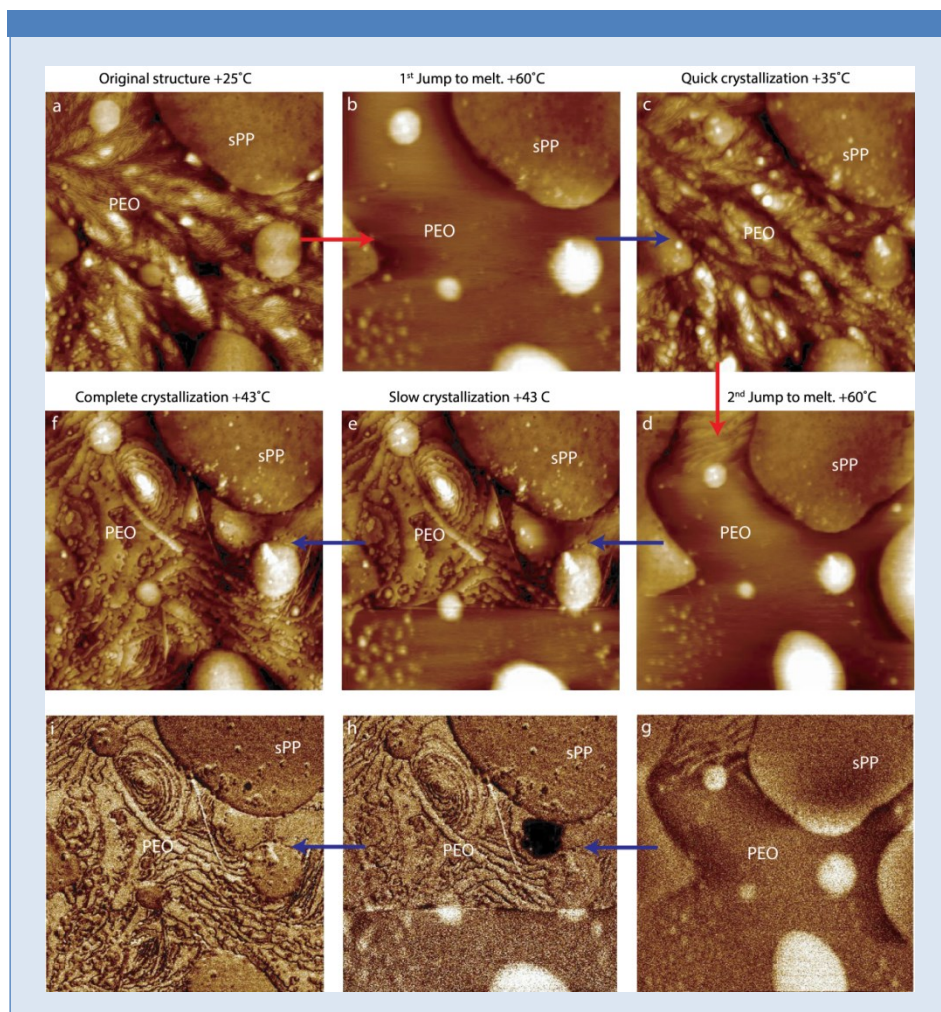


Abb. 4: Erhitzungs-/Kühl-Versuch an einem mechanischen Gemisch aus syndiotaktischem Polypropylen und Polyethylenoxid. Die Bilder a – f dokumentieren die Veränderungen der Oberflächenstrukturen, die Bilder g – i zeigen die entsprechenden Veränderungen der Moduln; Bildbreite 5 µm.

Das Teilbild (e) zeigt den abrupten Übergang von der Schmelze in den Festzustand, etwa 1/3 vom unteren Bildrand entfernt (Scanbeginn vom unteren Bildrand). Bemerkenswert ist, dass die PEO Morphologie sich nun völlig von der ursprünglichen Oberflächenstruktur (a) unterscheidet: eine Neuorientierung der Schmelzlamellen von hochkant (a) zu flach (f). Die Bilder (g) bis (i) sind Modul-Scans des zweiten Kristallisations-Versuchs. Ausgehend von der Oberflächenstruktur im Bild (e) könnte man folgern, dass das PEO vollständig kristallisiert ist. Der entsprechende Modul-Scan im Teilbild (h) zeigt jedoch einen dunklen runden Fleck rechts von der Bildmitte, der erst verschwindet, sobald die Probe vollständig kristallisiert ist (i).

Im Standard Tapping-Modus hätte dieser Versuch bei jedem Heiz-/Kühlzyklus eine mehrfache Anpassung der Schwingungsamplitude und Frequenz des Cantilevers erfordert (für gewöhnlich reicht eine Anpassung vor einem Scan bei Temperaturänderungen über mehr als 10°C). Beim

PeakForce Tapping® hat eine Wärmeinduzierte Verschiebung der Resonanzfrequenz keinen Einfluss auf das Messergebnis, da das System ja fern der Resonanzfrequenz des Cantilevers arbeitet. Kalibrierungen während des Experiments erübrigten sich damit. Der Scan-Vorgang kann als kontinuierlicher Arbeitsgang durchgeführt werden, solange der reflektierte Laserstrahl auf den Photodetektor trifft.

Ein wesentliches Merkmal der PeakForce Tapping® Methode ist ihre universelle Anwendbarkeit in Flüssigkeiten, unter Umgebungsbedingungen und unter Vakuum. Bei der Standard Tapping-Methode hingegen haben verschiedene Umgebungsbedingungen massive Auswirkungen auf das Resonanzverhalten des Cantilevers und damit auf die Komplexität des Rastervorgangs und auf Schwankungen in der Analyseleistung. Durch Betrieb weit unterhalb der Resonanzfrequenz liefert die PeakForce Tapping®-Methode stabile Scan-Ergebnisse, unbeeinflusst von komplexen dynamischen Einwirkungen. Eine Feinabstimmung des Cantilevers erübrig

sich ebenso wie eine Anpassung der Schwingungsamplitude und des Sollwerts bei Änderung der Scan-Bedingungen. Wegen der geringen Störanfälligkeit gegenüber Umgebungsbedingungen und dank eines breiten Angebots an Messsonden ist PeakForce Tapping® der Standard Tapping-Methode überlegen. Da PeakForce QNM® keine speziellen Messsonden benötigt, kann es auch in Kombination mit anderen Methoden, die spezielle Messsonden benötigen, angewandt werden, z. B. Thermalanalyse VITA⁴ im Nanobereich.

Literatur

1. G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986): 930 -33.
2. D. Maugis, *Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids* (Springer-Verlag, Berlin, 2000).
3. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, New York, 1992).
4. T. Mueller, "VITA: Quantitative Nanoscale Characterization and Unambiguous Material Identification for Polymers," *Bruker application note AN124, Rev. B0* (2011).