

Wachstum von metallischen Nanoclustern auf Polymeroberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen

Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von

Jörg Faupel

aus Starnberg

Göttingen 2005

D7

Referent: Prof. Dr. H.U. Krebs

Korreferent: Prof. Dr. K. Samwer

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Herstellungs- und Untersuchungsmethoden	5
2.1	Gepulste Laserdeposition	5
2.2	Röntgenreflektometrie	6
2.3	Röntgenkleinwinkelstreuung	7
2.4	Elektronenmikroskopie	9
2.5	Rasterkraftmikroskopie	9
2.6	Infrarotspektroskopie	10
2.7	Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich	10
2.8	Wasserstoff-Beladung bei <i>in-situ</i> -Röntgenbeugung	11
2.9	SRIM-Simulationen	12
3	Charakterisierung der als Matrix verwendeten Polymere	14
3.1	Laserablation von Polymeren	15
3.2	Charakterisierung von Polymethylmethacrylat	15
3.3	Charakterisierung von Polycarbonat	20
4	Einzelprozesse bei der gepulsten Laserdeposition	27
4.1	Laserdeposition von Metallsystemen	29
4.2	Laserdeposition von Metallen auf Polymere	34
4.3	Ermittlung des Kondensationskoeffizienten	42
5	Wachstum von Metallen auf Polymeren	48
5.1	Wachstum von Silber auf Polycarbonat	50
5.1.1	Ag/PC im Vergleich mit der klassischen Wachstumstheorie	63
5.1.2	Simulationen zum Wachstum von Silber auf Polycarbonat	68
5.1.3	Perkolation von Silber-Clustern auf Polycarbonat	80
5.2	Wachstum von Gold auf Polycarbonat	84
5.3	Wachstum von Kupfer auf Polycarbonat	90

5.4	Wachstum von Palladium auf Polycarbonat	96
5.5	Wachstum von Palladium auf Polymethylmethacrylat	97
6	Eigenschaften von Clustern in Polymermatrizen	104
6.1	Wasserstoffbeladung von Pd-Clustern in PMMA	104
6.2	Optische Eigenschaften von Ag-Clustern auf PC	111
7	Zusammenfassung	114

1 Einleitung

Der römische Lycurgus-Kelch, datiert auf das vierte Jahrhundert, warf lange Zeit Rätsel um die Art und Weise seiner Färbung auf. Das heute im Britischen Museum zu bewundernde Glas erscheint, je nachdem, ob es in Reflexion oder in Transmission beleuchtet wird, grünlich bzw. rötlich. Im Mittelalter stießen Alchemisten erneut auf die außergewöhnlichen Eigenschaften metallischer Cluster. Die Glasmacher verwendeten eine Mischung aus Metallstaub und Gerbsäure, um Kirchenfenstern die gewünschte intensive Färbung zu verleihen. Durch Goldpartikel erzeugten sie Rubinrot, mit Hilfe von Silberstaub ein leuchtendes Gelb. Das Geheimnis um die Farbe des sogenannten Goldrubinglases konnte schließlich mit Hilfe von Mößbauerspektroskopie gelöst werden, 20 – 100 nm große Goldcluster wurden als Grund für die Färbung identifiziert (Haslbeck 1998). Ohne das Wissen, dass Oberflächenplasmonenresonanzen der metallischen Cluster der physikalische Grund für die Färbung sind, wurden somit seit langer Zeit metallische Nanocluster und ihre Eigenschaften zur Herstellung von mehr oder weniger alltäglichen Gegenständen genutzt.

Basierend auf dem gleichen physikalischen Prinzip wird aktuell, in entsprechender technischer Verfeinerung, die Herstellung von fälschungssicheren Markierungen in Form von Nanowasserzeichen für Siegel und Chipkarten getestet (Hagmueller u. a. 2004). Die optischen Eigenschaften von Clustern im Nanometerbereich eröffnen gleichzeitig einen Weg in die Nanooptik jenseits des Abbe-Limits (Krenn und Aussenegg 2002).

Doch nicht nur die optischen Eigenschaften von Nanoclustern motivieren Forschung und Entwicklung auf diesem Gebiet. Sensibel dosierte Mengen von Silber-Clustern zeigen antibakterielle Wirkung und sind daher für Anwendungen in der Medizintechnik interessant. So kann durch die Verwendung von mit Silber angereichertem Polyurethan für periphere Venenverweilkatheter das Infektionsrisiko deutlich gesenkt werden (Joyce-Wohrmann und Munstedt 1999).

Desweiteren können Metallcluster auf Polymeroberflächen als Substrate zum Nachweis von Biomolekülen verwendet werden. In diesem Fall zeigen auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle, bedingt durch die Wechselwirkung mit den Nanoclustern, ein um Größenordnungen höheres Raman-Spektrum (Nie und Emory 1997).

Metallische Cluster in Polymeren bilden nur einen Teilbereich des Themenkomplexes

der Polymer/Metall-Verbundwerkstoffe. Diese neue Materialklasse weist in Richtung weiterer Anwendungsfelder. Der Einsatz von Polymeren mit niedriger Dielektrizitätskonstante in der Halbleitertechnik ist sicherlich ein Beispiel, welches die Forschung der letzten Jahre auf diesem Gebiet besonders stimulierte (Chi 1998).

Abgesehen von der breiten Verankerung des gesamten Themenkomplexes in Alltag und Technik der Vergangenheit und der Zukunft sind Polymer/Metall-Systeme ein lebhaftes Gebiet der Grundlagenforschung. Metallisierte Polymere, für deren Herstellung technische Polymersubstrate und eine klassische Dünnschichtmethode (thermisches Verdampfen, Sputterdeposition, etc.) kombiniert werden, wurden bereits vielfach untersucht (Faupel u. a. 2001; Zaporojtchenko u. a. 2001). Solche Verbundwerkstoffe befinden sich vom flexiblen Schaltungsträger bis zum Automobilscheinwerfer bereits in der Anwendung. Auch der umgekehrte Fall, die Beschichtung von Metallen mit dünnen Polymerschichten z.B. als Korrosionsschutz wird vielfach untersucht (Grundmeier u. a. 2003). Wenige Nanometer dicke Polymerschichten werfen jedoch ganz neue Fragestellungen auf, z.B. hinsichtlich der Oberflächenmorphologie, der Tauglichkeit als Diffusionsbarriere oder der Substrathaftung. Die Herstellung des Polymers in Form einer dünnen Schicht ist unter anderem durch Plasmapolymersation möglich (Biederman und Osada 1992). Aber auch mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition (Pulsed-Laser-Deposition, PLD) ist es möglich, dünne Polymerschichten herzustellen (Hansen und Robitaille 1988).

Ausgehend vom erfolgreichen Einsatz der gepulsten Laserdeposition zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitern (Dijkkamp u. a. 1987) ist diese flexible Depositionsmethode für eine immer größere Zahl verschiedener Materialsysteme angewandt worden. In Metallsystemen führen vor allem die bei PLD auftretenden hochenergetischen Ionen (~ 100 eV) zu charakteristischen Effekten wie Grenzflächendurchmischung, Übersättigung von Randphasen, Wiederabsputtereffekten etc. (einen Überblick gibt Krebs 2004). Die Verwendung einer so vielseitigen Methode erlaubt es nun, im Rahmen der vorliegenden Arbeit, sowohl die Polymermatrix als auch die metallische Komponente mit dem gleichen Verfahren in ein- und demselben Herstellungsgang zu präparieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Bild der gepulsten Laserdeposition von Polymer/Metall-Systemen zu geben. Das Wachstum der Metalle auf der Polymeroberfläche, die Strukturbildung, die ihr zugrunde liegenden Mechanismen, und nicht zuletzt die Eigenschaften der entstehenden Metallcluster, sollen betrachtet werden.

Zunächst soll die Polymermatrix hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften mit In-

frarotspektroskopie untersucht werden. Rauigkeit und Morphologie der Polymeroberfläche sollen mit Röntgenreflektometrie und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert werden. Um Struktur, Wachstum und Eigenschaften von Metallclustern auf und in Polymeren verstehen zu können, sollen zunächst die Einzelprozesse, wie sie bei der gepulsten Laserdeposition von Metallen auf Metalle, und von Metallen auf Polymere auftreten, betrachtet werden. Diese werden von SRIM-Simulationsrechnungen begleitet, die vor allem hinsichtlich des Implantations- und Sputterverhaltens bei der Deposition durchgeführt werden sollen. Als wichtige Kenngröße soll zudem der Kondensationskoeffizient der verwendeten Metalle für PLD bestimmt werden. Strukturbildung und Wachstum von Metallclustern auf Polymeren sollen mit konventioneller-, hochauflösender- und Querschnitts-Elektronenmikroskopie (TEM) sowie Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht werden. Zunächst sollen für das System Ag/PC die charakteristischen Größen wie Clustergrößenverteilungen, Clusterdichte, Bedeckungsgrad etc. ermittelt werden. Ferner wird die Möglichkeit Polymer/Metall-Schichtpakete mit PLD herzustellen für Silber auf Polycarbonat untersucht. Ein Vergleich mit der klassischen Wachstumstheorie erfolgt hinsichtlich der Bedeutung der kritischen Zeiten für Nukleation, Wachstum und Koaleszenz. Über einen Vergleich der Frühphasen des Wachstums mit dynamischen Monte-Carlo-Simulationen sollen Informationen vor allem hinsichtlich der Oberflächendiffusionskonstante gewonnen werden. Der Einfluss der unterschiedlichen verwendeten Metalle auf deren Strukturbildung, z.B. durch ihre unterschiedliche Reaktivität, soll durch einen Vergleich ihres Wachstums erfolgen. An ausgewählten Systemen werden zudem Untersuchungen hinsichtlich der Eigenschaften der präparierten Cluster vorgenommen. Es sollen die Wasserstoffsorption von Pd-Clustern in PMMA, und die optischen Eigenschaften von Ag-Clustern auf PC betrachtet werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Systeme sind auf der Seite der Polymere: Poly-bisphenol-A-Carbonat (Polycarbonat, PC) und Polymethylmethacrylat (PMMA). Auf diese Matrizen werden wahlweise Silber (Ag), Gold (Au), Palladium (Pd), oder Kupfer (Cu) deponiert. Die Auswahl der verwendeten Polymere motiviert sich zum einen aus ihrer technischen Bedeutung, zum anderen aus dem für das Material vorhandenen Erfahrungsschatz. Für PMMA existiert bereits eine gewisse Expertise, was die Herstellung dünner Schichten mittels PLD angeht (Süske 2001), für PC soll diese erworben werden. Die Eigenschaften der Nanocluster motiviert, neben deren unterschiedlicher Reaktivität, die Verwendung der ausgewählten Metalle. Zu Beginn sind bereits die optischen Eigenschaften von Ag- und Au-Clustern erwähnt worden, Pd-Cluster bieten zudem die Möglichkeit zur

Wasserstoffbeladung.

Nach einer Einführung in die wesentlichen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Untersuchungsmethoden (Kap. 2) erfolgt in Kapitel 3 eine Charakterisierung der beiden als Matrix verwendeten Polymere. Anschliessend folgt eine Betrachtung der Einzelprozesse, wie sie bei der gepulsten Laserdeposition von Metallen auf Metalle (Kap. 4.1) und von Metallen auf Polymere (Kap. 4.2) auftreten. Kapitel 4.3 behandelt die Bestimmung des Kondensationskoeffizienten. Die Ergebnisse zum Wachstum von Ag auf PC finden sich in Kapitel 5.1, und werden in Kapitel 5.1.1 mit der klassischen Wachstumstheorie und in Kapitel 5.1.2 mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen. Kapitel 5.1.3 beschreibt Untersuchungen zu den Spätphasen des Wachstums. Das Wachstum der weiteren Metalle (Au, Pd und Cu) wird in Kapitel 5.2 bis Kapitel 5.5 beschrieben, in das für Ag/PC entworfene Bild eingeordnet, und mit diesem verglichen. Die Eigenschaften von Clustern werden in Kapitel 6 betrachtet, zum einen die Wasserstoffbeladung von Pd-Clustern (Kap. 6.1), zum anderen die optischen Eigenschaften von Ag-Clustern (Kap. 6.2). Abschliessend werden in Kapitel 7 die Ergebnisse der Untersuchungen sowie die daraus abgeleiteten Hauptaussagen der vorliegenden Arbeit zusammengefasst.

2 Herstellungs- und Untersuchungsmethoden

2.1 Gepulste Laserdeposition

Die in dieser Arbeit vorgestellten Proben sind alle mittels gepulster Laserdeposition (PLD) hergestellt worden. Mit Hilfe dieser flexiblen Methode ist es möglich, selbst zwei so unterschiedliche Materialklassen wie Polymere und Metalle in einem Herstellungsgang zu präparieren.

Der schematische Aufbau der Depositionsanlage ist in Abb. 2.1 zu sehen. Als Laserquelle dient ein KrF-Excimer Laser der Firma Lambda Physik Typ: LPX110i. In der beschriebenen Anlage sind zwei verschiedene Geometrien des Strahlengangs realisierbar. Im einen Fall wird der Laserstrahl mit Hilfe einer Linse auf das sich in der Hochvakuumkammer befindliche Target fokussiert, im zweiten Fall wird das Strahlaustrittsfenster des Lasers verkleinert auf das Target abgebildet. Für nähere Einzelheiten zu den Unterschieden dieser beiden Geometrien siehe (Fähler 1998). Alle Proben, ausgenommen den Messungen in Kapitel 4.3 wurden in fokussierender Geometrie hergestellt.

Der Laserstrahl trifft wie in Abb. 2.1 zu sehen auf eine exzentrisch rotierende Linse, was zu einer Bewegung des Laserspots auf dem Target führt. Auf diese Weise wird Ma-

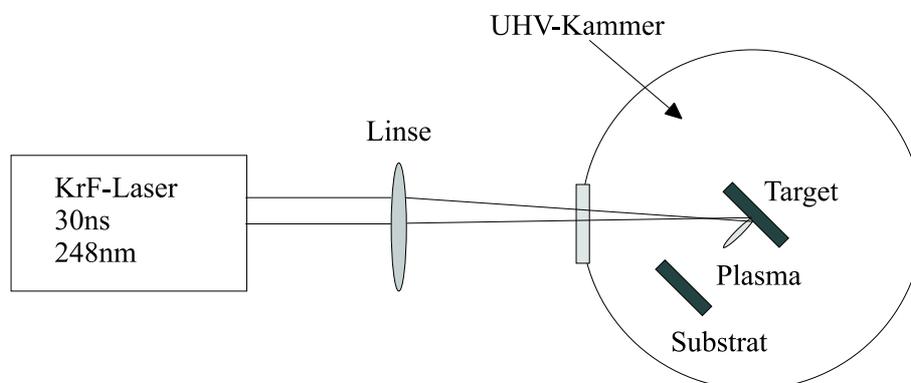


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der PLD-Anlage

terial aus einem größeren Oberflächenbereich des Targets abgetragen. An die mit Target bezeichnete Position wird nun entweder ein hochreines metallisches Target oder eine Polymerfolie gebracht. Untersucht wurden einerseits die Metalle Silber (Ag), Gold (Au), Kupfer (Cu) und Palladium (Pd). Als Polymere wurden Poly-bisphenol-A-Carbonat (Polycarbonat, PC) der Firma Goodfellow, und Polymethylmethacrylat (PMMA) der Firma Aldrich Chemical verwendet.

Die Laserparameter sind eine Wellenlänge von 248 nm und eine Pulsdauer von 30 ns, bei einer Repetitionsrate zwischen 1– und 10 Hz. Je nachdem ob Polymere oder Metalle hergestellt werden sollen, wird die Energiedichte zwischen 70 – 200 mJ/cm² bzw. 5 – 6 J/cm² variiert. Ein weiterer entscheidender Parameter insbesondere für die Angabe von Depositionsraten ist der bei der Probenherstellung verwendete Abstand zwischen Target und Substrat. Alle in dieser Arbeit erwähnten Proben sind bei einem Target-Substrat-Abstand von 50 mm hergestellt worden. In der verwendeten UHV-Kammer wird ein Basisdruck von weniger als 10⁻⁸ mbar erreicht. Als Substrate wurden je nach Bedarf der Analysemethode Si, Al₂O₃, Polymerfolien oder ein mit amorphem-Kohlenstoff bedampftes Cu-TEM-Netz verwendet. Für die in Kap. 4.3 erwähnten Messungen wurde an die in Abb. 2.1 zu sehende Anlage an den mit Substrat bezeichneten Ort ein Ratenmonitor (Schwingquarz) montiert. Ein allgemeiner Überblick zur Methode der gepulsten Laserdeposition findet sich in (Chrissey und Hubler 1994), eine Übersicht zur Laserdeposition von Metallen findet sich in (Krebs 2004; Krebs 1997).

2.2 Röntgenreflektometrie

Zur Bestimmung von Oberflächenrauigkeiten sowie der Rauigkeit innerer Grenzflächen, sowohl von dünnen Polymerschichten als auch von Polymer-Metall Schichtsystemen, wurden Röntgenreflektometriemessungen durchgeführt. Verwendet wurde ein Diffraktometer der Firma Philips vom Typ X'Pert, welches mit Co-K_α-Strahlung ($\lambda = 0,179$ nm) arbeitet. Sekundärseitig wurde ein Graphit-Monochromator verwendet. Zur Auswertung der Röntgenspektren wurden mit Hilfe der Software *IMD* Simulationen an die Spektren angepasst (Windt 1998).

Die Röntgenreflektivität von Grenzflächen ist bestimmt durch eine Variation der Elektronendichte. Der komplexe Brechungsindex $n = 1 - \delta + i\beta$ setzt sich aus einem Dispersions- (δ) und einem Absorptionsteil (β) zusammen. Die Dispersion ist abhängig

von der Röntgenwellenlänge und der Elektronendichte des Materials, und ist typischerweise eine Größenordnung höher als die Absorption. Der Realteil von n ist daher stets kleiner 1. Die Röntgenreflektivität einer idealen Grenzfläche ist durch die Fresnel-Gleichungen bestimmt (Bergmann und Schäfer 1993). Um Grenzflächenrauigkeiten Rechnung zu tragen, wird in einem zweiten Schritt der Wechsel des Brechungsindex nicht mehr als stufenförmig sondern in der Form einer Fehlerfunktion angenommen. Die Fresnellkoeffizienten werden in Folge dessen mit Korrekturfaktoren versehen (Stearns 1989). Über die Stetigkeit der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes an den Grenzflächen lässt sich nun die Gesamtrelektivität eines Multilagensystems, durch iterative Berechnung von Transmission und Reflexion, beginnend bei der untersten Lage bis zur Oberfläche, bestimmen (Gibaud und Hazra 2000; Parrat 1954).

Zur Anpassung der Simulationsrechnungen an die gemessenen Spektren werden neben den inneren Rauigkeiten und der Oberflächenrauigkeit, die jeweilige Dichte der Materialien sowie deren Schichtdicken als Fit-Parameter verwendet. Die Werte für die Brechungsindizes werden für die Metalle der in *IMD* enthaltenen Literaturdatenbank entnommen, für die Polymere wird ein Brechungsindex, gemäß der stöchiometrischen Zusammensetzung der Monomereinheit, aus den atomaren Streufaktoren berechnet.

2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Zur Analyse des Perkulationsverhaltens von Ag-Clustern auf Polycarbonat wurden Messungen mit Röntgenkleinwinkelstreuung (GISAX) durchgeführt. Die Messungen fanden an der Beamline ID-13/ESRF in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Stephan Roth statt. Um an einer einzigen Probe das Perkulationsverhalten der Ag-Cluster studieren zu können, wurde durch Verwendung einer wenige Millimeter oberhalb der Probenoberfläche montierten Maske ein Gradient der Depositionsrate erzeugt, welcher zu einem Gradienten der Clustergröße führt.

In Abb. 2.2 ist eine schematische Skizze des Messaufbaus zu sehen. Eine Besonderheit ist die Spotgröße des einfallenden Röntgenstrahls von lediglich $5\ \mu\text{m}$. Allein dieser Aufbau erlaubt es Gradientenproben mit hinreichend genauer Ortsauflösung zu untersuchen, um ein definiertes Bild der einzelnen Wachstumsstadien zu gewinnen. Diese spezielle Methode wird auch als μGISAX (microbeam GISAX) bezeichnet. Bei den durchgeführten Messungen wird entlang der Scanachse y bei konstantem Einfallswinkel α_i , im Abstand

von 200 μm jeweils ein Streubild aufgenommen. Durch die Verwendung eines Flächendetektors wird sowohl die spekuläre Streuung unter dem Winkel α_f ($2\Theta = 0$), als auch die diffuse Streuung ($2\Theta \neq 0$) gemessen. Strukturelle Veränderungen der Probe in z -Richtung (z.B. Oberflächenrauigkeit) führen zu Veränderungen des diffusen und spekulären Streubildes in q_z -Richtung. Variationen in der x - y -Ebene hingegen führen zu Streuintensitäten mit endlichem q_y , d.h. $2\Theta \neq 0$ (Holý und Baumbach 1994). Eine genaue Beschreibung des experimentellen Aufbaus ist in (Riekel 2000) zu finden.

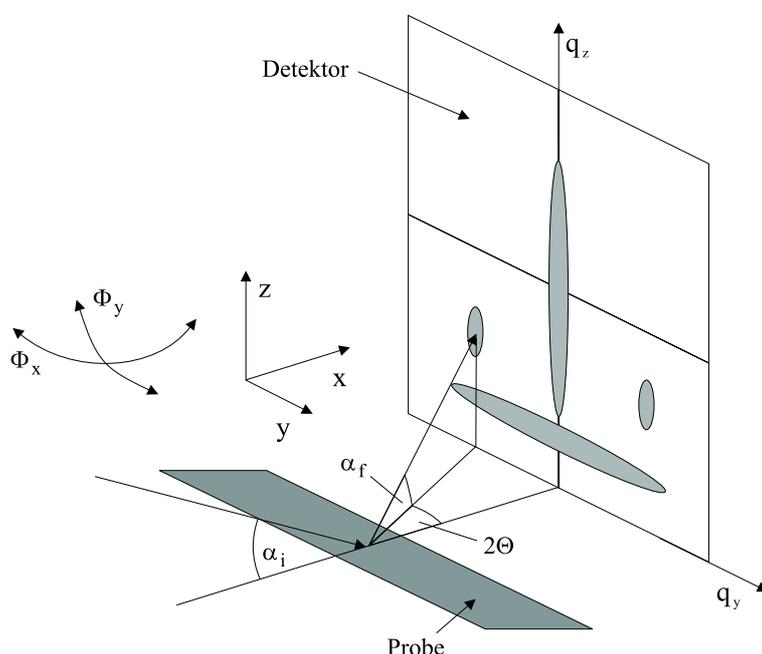


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des μGISAX Messaufbaus ID13/ESRF. Die Probe wird auf einem Dreiaachsenverfahrtisch (xyz) sowie ein Zweiachsgoniometer (Φ_x, Φ_y) montiert. Der von links unter dem Winkel α_i einfallende monochromatische Röntgenstrahl ($\lambda = 9,755 \times 10^{-2} \text{ nm}$), wird auf der Probenoberfläche auf eine Spotgröße von $5 \mu\text{m}$ fokussiert. Mittels eines hochauflösenden Flächendetektors wird das spekuläre und diffuse Streubild aufgenommen. Durch eine Scanbewegung der Probe in y -Richtung ist es im skizzierten Aufbau möglich, mit einer lateralen Ortsauflösung von $5 \mu\text{m}$ GISAX-Messungen durchzuführen.

2.4 Elektronenmikroskopie

Die Strukturbildung von Metallen auf und in Polymeren wurde mittels Transmissions-elektronenmikroskopie untersucht. Für konventionelle Elektronenmikroskopie (TEM) wurden die Geräte EM 400 und EM 420 der Firma Philips mit maximalen Beschleunigungsspannungen von 100 bzw. 120 kV verwendet. Hochauflösende Elektronenmikroskopie (HRTEM) wurde an einem Philips CM 200-UT-FEG mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer Punktauflösungsvermögen von $0,187 \text{ nm}^{-1}$ durchgeführt (Seibt 2004). Die Präparation von Trilayern aus Polymer/Metall-Clustern/Polymer direkt auf einem mit Kohlenstoff beschichtetem Cu-TEM-Netz erlaubt hierbei eine direkte Analyse ohne weitere Präparationsschritte. Querschnittspräparationen von Polymer-Metall Schichtpaketen können auf unkonventionelle Weise erfolgen. Das ebenfalls auf einem polymeren Träger hergestellte Schichtpaket wird in eine Kunstharzmatrix eingebettet und analog zu biologischen Gewebeschnitten mit einem Ultramikrotom geschnitten. Diese Präparationen wurden in Zusammenarbeit mit dem Zentrum Anatomie, Abt. Histologie der Universität-Göttingen unter Verwendung eines Ultramikrotoms der Firma Leica durchgeführt. Eine gute Einführung in die Elektronenmikroskopie gibt (Heimendahl 1970).

Anhand der TEM-Bilder wurden Clustergrößenverteilungen, Clusterdichten etc. gemessen. Clustergrößen wurden unter Verwendung des Programmes *DEPP* durch anfitten von Ellipsen an die in den TEM-Bildern zu sehenden Cluster ermittelt (Voß u. a. 1998). Clusterdichten und Bedeckungsgrade wurden entweder per Hand oder unter Verwendung der Software *Matrox Inspector* gemessen.

2.5 Rasterkraftmikroskopie

Zur Analyse der Oberfläche von Polymerschichten wie auch von Polymer-Metall Verbundsystemen wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt. Verwendet wurde ein NanoScope 4 der Firma Digital Instruments. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an Luft durchgeführt. AFM-Untersuchungen an Polymeroberflächen können sowohl im Kontaktmodus wie auch im Tapping-Modus durchgeführt werden. Für Untersuchungen im Kontaktmodus sind sehr weiche Cantilever erforderlich ($0,06\text{--}0,58 \text{ N/m}$), im Tapping-Modus hingegen werden härtere Cantilever (50 N/m) verwendet. Da im Tapping-Modus die Spitze die Probe jedoch nur während des Bruchteiles einer Schwingungsdauer berührt

ist diese im Rahmen dieser Arbeit verwendete Arbeitsart des AFM weniger invasiv als der Kontaktmodus, und daher für die Untersuchung von Polymeroberflächen gut geeignet. Die aufgenommenen Bilder wurden mit entsprechender Auswertesoftware analysiert und teilweise aufbereitet. Einen guten Überblick über die Rasterkraftmikroskopie von Polymeren gibt (Rabe 1998). Eine gute Einführung in die Methode der Rasterkraftmikroskopie gibt (Sarid 1994).

2.6 Infrarotspektroskopie

Die chemische Struktur der Polymermatrix wurde mit Fouriertransformierter Infrarotspektroskopie (FTIR) untersucht. Verwendet wurde ein Gerät der Firma Bruker vom Typ Tensor 37. Polymerfilme wurden auf einem aufgerauten Si- oder Aluminium-Substrat in Reflektionsgeometrie bei einem Einfallswinkel zwischen 40– und 80° gemessen. Ein raues Substrat ist in diesem Fall zur Vermeidung von Schichtdickenoszillationen in der Messung gegenüber einem glatten Substrat zu bevorzugen. Zur Charakterisierung der Polymermatrix wird ein Literaturspektrum mit dem Spektrum der gemessenen Schicht verglichen. Dieser qualitative und quantitative Vergleich erlaubt es, gewisse für das Polymer charakteristische Schwingungsbanden zu identifizieren, und auf diese Weise Rückschlüsse auf die chemische Struktur zu ziehen. Eine gute Beschreibung der IR-Spektroskopie findet sich in (Guenzler und Heise 1996).

2.7 Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich

Optische Eigenschaften von Metallclustern wurden mittels Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich untersucht (UV-Vis). Verwendet wurde ein Spektrometer Cary 50 der Firma Varian. Die Proben wurden auf Saphir-Substraten (Al_2O_3) hergestellt und in Durchstrahlung gemessen. Als Hintergrundspektrum wurde die Messung einer Polymer-schicht gleicher Schichtdicke, wie sie später als Matrix für die Clusterbildung verwendet wurde, aufgenommen. Die Messungen der optischen Eigenschaften von Metallclustern wurden um dieses Hintergrundspektrum korrigiert. Eine gute Einführung in Methode und Anwendung der UV/Vis-Spektroskopie gibt (Gottwald und Heinrich 1998), einen guten Über-

blick über optische Eigenschaften von Metallclustern gibt (Kreibig und Vollmer 1995).

2.8 Wasserstoff-Beladung bei *in-situ*-Röntgenbeugung

Pd-Cluster in PMMA wurden während einer Wasserstoffbeladung mittels Röntgenbeugung *in-situ* untersucht. Die Messungen wurden an der Beamline B2/HASYLAB durchgeführt. Die verwendete Röntgenwellenlänge wurde mit einem Ge(111)-Doppelmonochromator eingestellt.

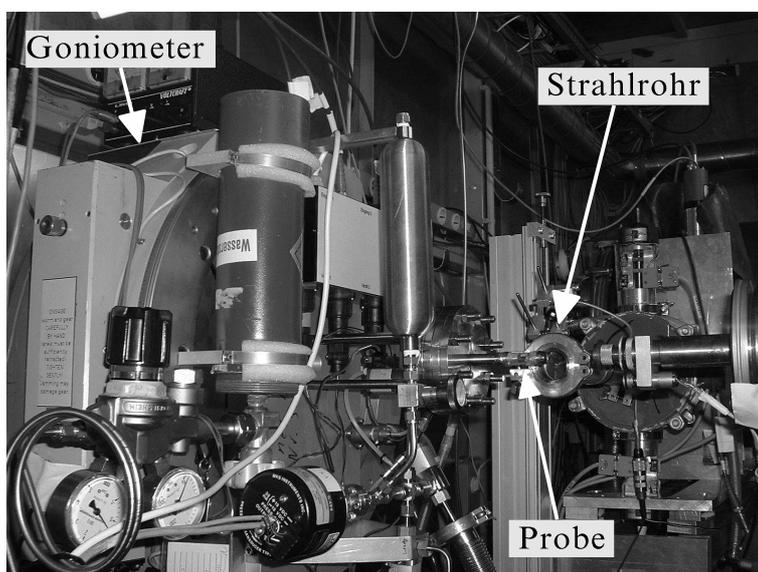


Abbildung 2.3: *in-situ* Wasserstoffbeladungszelle B2/HASYLAB/DESY. Links im Bild ist ein Teil des Goniometers zu sehen auf dem die Beladungsanlage montiert ist. In der Mitte ist die Probenkammer, welche unmittelbar vor dem Strahlrohr montiert ist zu sehen.

Für die Messungen wurde eine speziell zu diesem Zweck konstruierte Beladungszelle verwendet (Abb. 2.3), die eine Wasserstoffbeladung aus der Gasphase erlaubt. Die verwendete Anlage erreicht einen Basisdruck von ca. 10^{-3} mbar. Die Beladung fand bei Drücken zwischen 1 – 1000 mbar statt. Jeder Messreihe ging eine Vorbehandlung der Proben mit ca. 1 bar Wasserstoffdruck voraus, um eine mögliche Oxidschicht an der Oberfläche der Cluster zu entfernen. Nach der anschließenden Evakuierung wurde der H-Druck für die einzelnen

Messungen sukzessive erhöht. Der jeweils eingestellte Druck wird für die Zeit einer Röntgenmessung konstant gehalten, auf diese Weise ist es möglich, die Wasserstoffsorption der in PMMA eingebetteten Pd-Cluster druckabhängig zu messen. Nach Erreichen eines Maximaldruckes von ca. 1000 mbar wurde ebenfalls schrittweise der H-Druck vermindert um auch den Entladevorgang zu studieren. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur unter Verwendung von 6.0 reinem Wasserstoff statt.

Die Röntgenmessungen fanden in Form eines 2Θ -Scans in Durchstrahlung statt. Die Röntgenspektren wurden mit Hilfe der Bragg-Formel

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

sowie der Scherrer-Formel

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

ausgewertet, welche den Gitterparameter sowie die Kohärenztiefe liefern. In Formel 2.1 bezeichnet λ die verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d_{hkl} den entsprechenden Netzebenenabstand des bei θ zu findenden Röntgenreflexes. In Formel 2.2 errechnet sich aus der Lage θ des Braggpeaks und dessen Halbwertsbreite im Bogenmaß B sowie der Röntgenwellenlänge λ die Kohärenztiefe d . Der auf diese Weise ermittelte Wert bezeichnet eine Kohärenzlänge parallel zur Probenoberfläche, da in Durchstrahlung gemessen wurde.

2.9 SRIM-Simulationen

Einzelprozesse bei der gepulsten Laserdeposition von Metallen sowie der Deposition von Metallen auf Polymere wurden durch Simulationsrechnungen untersucht. Verwendet wurde das Programm *SRIM* in der Version 2003.26¹. Eine Beschreibung, sowie eine Einführung in die Theorie ist in (Ziegler u. a. 1985) zu finden. Simuliert wurde ein Ionenbeschuss unter senkrechtem Einfall, was der verwendeten Herstellungsgeometrie entspricht (Abb. 2.1). Simuliert wurden jeweils 25000 Teilchen der Metalle Ag, Au, Cu und Pd bei Ionenenergien von 50, 100 und 150 eV.

¹Das Programm kann unter <http://www.srim.org> heruntergeladen werden, eine recht gute Beschreibung findet sich ebenfalls unter der angegebenen Internetadresse.

Für jeden Parametersatz wurden mehrere Simulationen mit unterschiedlichen Zufallszahlen (random-seeds) durchgeführt. Auf diese Weise ist es möglich eine statistische Variation der ansonsten deterministischen Ergebnisse anzugeben. Die untersuchten Targets waren entweder Metalle der gleichen Atomsorte wie die simulierten Projektile, oder die ebenfalls in der SRIM-Datenbank vorhandenen Polymere *Lucite* für PMMA und *Lexan* für Polycarbonat. Die Simulationen wurden vor allem im Hinblick auf Implantationstiefen und den Sputteryield durchgeführt. Die zur Bestimmung des Sputteryields entscheidenden Oberflächenenergien sind ebenfalls der SRIM-Datenbank entnommen und decken sich mit den in der Literatur zu findenden Werten. Siehe (Duchatelard u. a. 1994) für PMMA, (Bao u. a. 2003) für PC und (Behrisch 1981) für die Metalle.

3 Charakterisierung der als Matrix verwendeten Polymere

Im folgenden Kapitel steht die Charakterisierung der Matrix, wie sie für die spätere Metalldeposition verwendet werden soll, im Vordergrund. Es wurden die Polymere Polymethylmethacrylat (PMMA) und Poly-bisphenol-A-Carbonat (Polycarbonat, PC) deponiert. Die Strukturformeln der Monomereinheiten sind in Abb. 3.1 zu sehen. Die Summenformeln der Monomere lauten $C_5O_2H_8$ für PMMA und $C_{16}O_3H_{14}$ für PC.

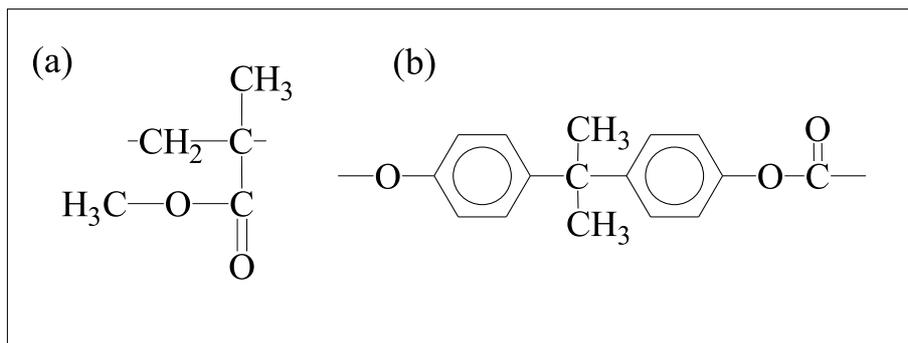


Abbildung 3.1: Strukturformeln der Monomereinheiten von Polymethylmethacrylat (a) und Poly-bisphenol-A-Carbonat (b)

Zunächst erfolgt in Kapitel 3.1 ein kurzer Überblick über die Mechanismen bei der Laserablation von Polymeren (vgl. Sutcliffe und Srinivasan 1986). In Kapitel 3.2 wird ein Überblick über die Eigenschaften von laserdeponiertem PMMA gegeben, für das bereits ein relativ umfassendes Bild vorhanden ist. In Kapitel 3.3 werden die Eigenschaften von laserdeponierten PC-Schichten insbesondere im Hinblick auf die für die Clusterbildung wichtigen Oberflächeneigenschaften untersucht, und mit den bekannten Ergebnissen für PMMA verglichen.

3.1 Laserablation von Polymeren

Das auf die Polymeroberfläche einfallende UV-Laserlicht koppelt in das Elektronensystem des Polymers ein und setzt zwei wesentliche Prozesse in Gang. Zum einen die Photofragmentation des Polymers, zum anderen eine Relaxation der angeregten Elektronenzustände in den Grundzustand. Eine wichtige Größe bei der Betrachtung dieser Prozesse ist der kritische Photonenfluss Π_T , oberhalb dessen hinreichend viele Photonen pro Zeiteinheit absorbiert werden, so dass die ständig stattfindenden Relaxationen in die Grundzustände überwunden werden können. Diese Größe ist eine reine Materialkonstante, unabhängig von der verwendeten Laserwellenlänge. Der gleich Prozess lässt sich auch für eine kritische Laserintensität I_T formulieren. Diese ist dann abhängig von der Laserwellenlänge, der Absorptionskonstante des Polymers und dem Photonenfluss Π_T , über den auch die ebenfalls entscheidende Größe der Pulsdauer eingeht. Unterhalb einer kritischen Laserintensität I_T wird das Target thermisch erhitzt, oberhalb von I_T findet hingegen Photofragmentation statt. Natürlich finden bei der Laserablation von Polymeren immer beide Prozesse statt.

Das eben entworfene Bild deckt sich mit photoakustischen Beobachtungen, dass die Laserablation von Polymeren innerhalb der Dauer eines Laserpulses stattfindet (Dyer und Srinivasan 1986). Für die Herstellung dünner Polymerschichten ist nun ein von der chemischen Struktur möglichst intaktes Polymer wünschenswert. PMMA absorbiert bei 248 nm, der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserwellenlänge, wesentlich schwächer als PC. Der Grund ist bei einem Blick auf die Strukturformeln zu finden (Abb. 3.1). Die in der PC-Monomereinheit vorhandenen aromatischen Ringe sind gute Absorber für das einfallende UV-Licht, d.h. PC ist ein starker, PMMA ein schwacher Absorber. Diese Tatsache führt, wie später experimentell belegt, zur Verwendung sehr unterschiedlicher Laserenergieichten für die Herstellung von PMMA und PC.

3.2 Charakterisierung von Polymethylmethacrylat

Nachdem im vorausgegangenen Abschnitt die Laserablation kurz umrissen wurde, steht im nun folgenden Teil die Laserdeposition im Vordergrund. Die gepulste Laserdeposition von Polymethylmethacrylat war und ist Gegenstand intensiver Untersuchungen.

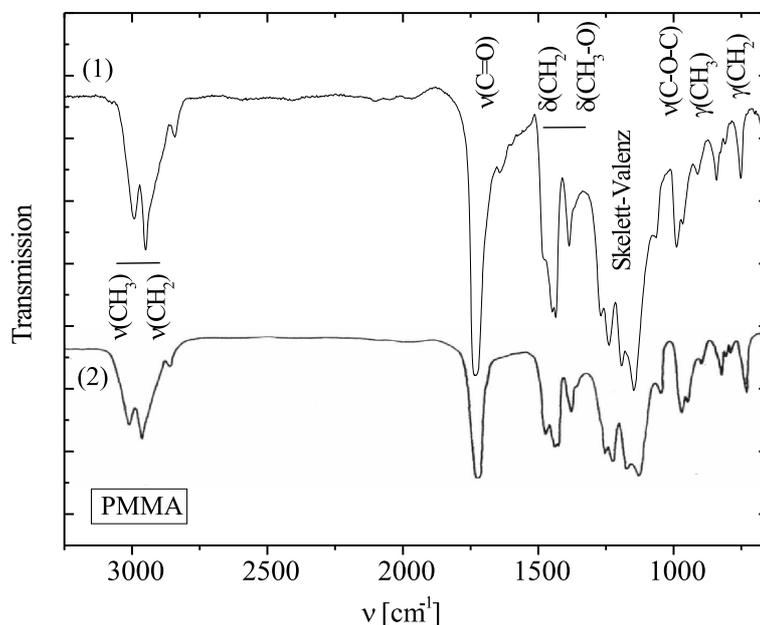


Abbildung 3.2: IR-Spektrum einer laserdeponierten PMMA-Schicht (1) (Süske 2001) im Vergleich zu einem Literaturspektrum (2) (Dechant 1972)

Wellenzahl ν [cm^{-1}]	Zuordnung und Art der Schwingung
2993	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2950	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1729	$\nu(\text{C} = \text{O})$
1438	$\delta_s(\text{CH}_3 - \text{O})$
1268	$\nu_a(\text{C} - \text{C} - \text{O})$ gekoppelt mit $\nu(\text{C} - \text{O})$
1238	$\nu_a(\text{C} - \text{C} - \text{O})$ gekoppelt mit $\nu(\text{C} - \text{O})$
1191 – 1145	Skelett-Valenzschwingung
987	$\gamma_r(\text{CH}_3 - \text{O})$
752	$\gamma_r(\text{CH}_2)$

Tabelle 3.1: Identifizierung der in Abb. 3.2 zu sehenden Schwingungsbanden anhand der Lage der Absorptionsbande und der Art der Schwingung (Dechant 1972). Bezeichnung der Schwingungen: $\nu_{s/a}$: symmetrische bzw. asymmetrische Streckschwingung, δ : Deformationsschwingungen (Änderung des Valenzwinkels), γ : Deformationsschwingungen (aus der Molekülebene heraus)

Im Gegensatz zu Polycarbonat kann PMMA bei relativ hohen Energiedichten von $2 - 4 \text{ J/cm}^2$ hergestellt werden. Diese Tatsache bietet den Vorteil, dass bei dieser Energiedichte sowohl Polymer als auch Metall abgeschieden werden kann und sich Polymer-Metall-Schichtsysteme dadurch leicht realisieren lassen. PMMA zeigt auch bei diesen hohen Energiedichten ein mit dem Ausgangsmaterial sehr gut vergleichbares FTIR-Spektrum (siehe Abb. 3.2), d.h. die chemische Struktur von Ausgangsmaterial und laserdeponierter Schicht sind vergleichbar. Die wichtigsten Schwingungsbanden sind in der Messung markiert und in Tab. 3.1 identifiziert. Gel-Permeations-Chromatographie-Messungen des laserdeponierten PMMA zeigen jedoch, daß die Schicht gegenüber dem Ausgangsmaterial eine verkürzte Kettenlänge und einen höheren Vernetzungsgrad aufweist (Süske u. a. 2004). Die Depositionsrate von PMMA liegt typisch bei $0,14 \text{ nm/Puls}$ (Röder 2004), und bezieht sich auf die in Kapitel 2.1 erwähnten Standardbedingungen der Herstellung. Die PMMA-Oberfläche ist sehr rau, da sie eine große Anzahl von Droplets aufweist.

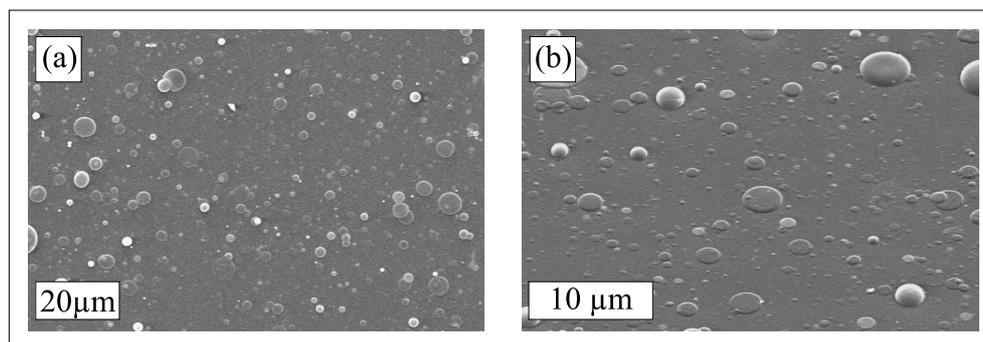


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer PMMA-Oberfläche, hergestellt mit 200 Laserpulsen. Die Bilder wurden (a) senkrecht, (b) unter einem Winkel von 30° aufgenommen (Röder 2004).

Ein rasterelektronenmikroskopisches Bild einer PMMA-Oberfläche (hergestellt mit 200 Laserpulsen) ist in Abb. 3.3 zu sehen. Man erkennt neben dem deponierten Film eine relativ hohe Anzahl von Droplets mit Größen im Bereich einiger Mikrometer. Die Anzahl der Droplets nimmt mit der Anzahl der zur Herstellung des Filmes verwendeten Laserpulse zu. Wurde PMMA als Matrix für späteres Clusterwachstum verwendet, so waren die deponierten Schichten wenige Nanometer dick, da sie lediglich mit $20 - 50$ Laserpulsen hergestellt wurden. Die zu erwartende Droplettdichte ist bei diesen Filmen also wesentlich geringer als im aufgeführten Fall, so dass sich in den Zwischenräumen hinreichend große ungestörte

Bereiche für die späteren Untersuchungen finden. Weitere Informationen zur Laserdeposition von PMMA-Schichten, die unter denselben Herstellungsbedingungen wie die in dieser Arbeit untersuchten Proben präpariert wurden, finden sich in (Süske 2001; Süske 2004).

Eine weitere Möglichkeit Polymeroberflächen auf ihre Morphologie hin zu untersuchen bietet, die Rasterkraftmikroskopie (Abb. 3.4). Auch die auf diese Weise gewonnenen Bilder zeigen die bekannte Dropletbildung. Im oberen Teil ist das direkte Höhenbild zu sehen, rechts sowie unterhalb des Bildes die den eingezeichneten Linien entsprechenden Höhenprofile. In den Zwischenräumen der Tröpfchen ist das Matrixmaterial sehr glatt, die RMS-Rauigkeit liegt hier bei $0,234 \pm 0,025$ nm. Dieser Wert liegt in etwa bei einem Zehntel des Rauigkeitswertes für den gesamten Bildausschnitt (incl. der Droplets), von 2,2 nm. Die gezeigten Linienprofile verdeutlichen diese Tatsache ebenfalls. Im unteren Teil von Abb. 3.4 ist eine andere Darstellung derselben Messung gewählt, welche die Morphologie sehr anschaulich darstellt. Zu beachten ist, dass diese Darstellung in der z-Richtung 50-fach überhöht dargestellt ist.

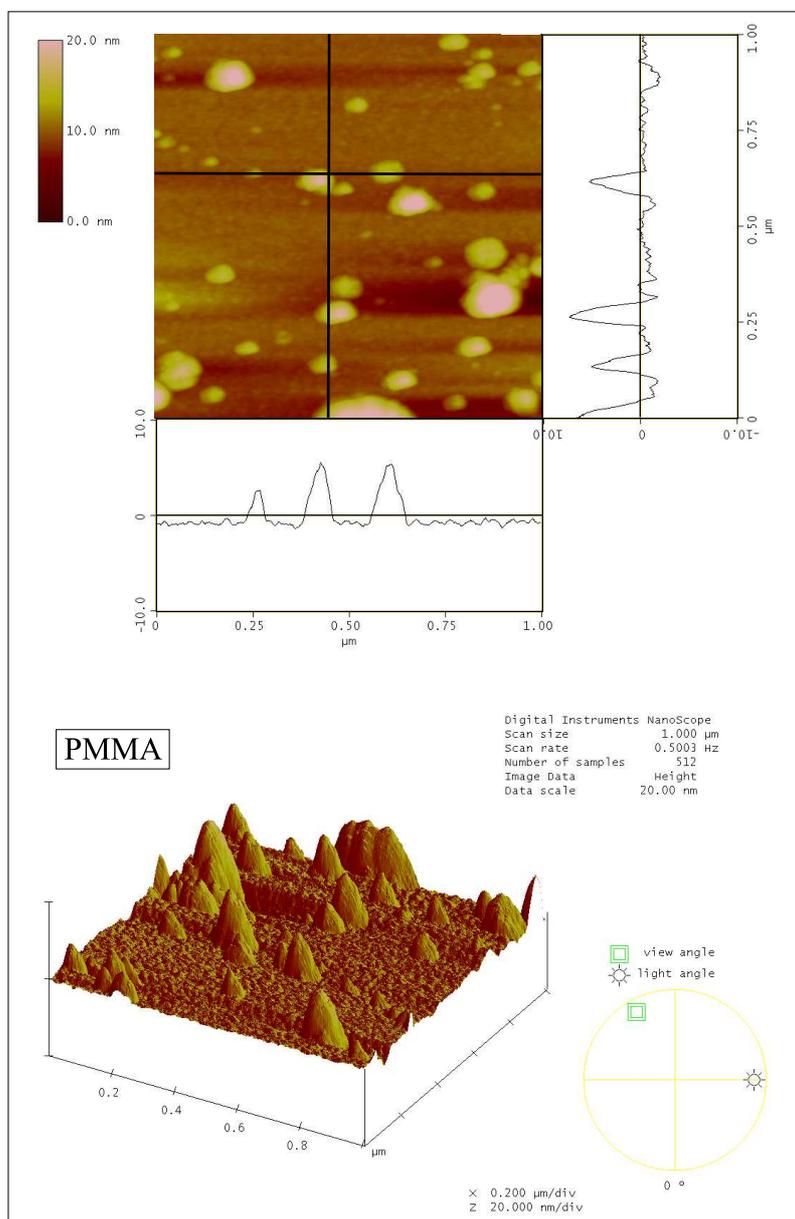


Abbildung 3.4: AFM-Messung einer PMMA-Oberfläche. Oben das direkte Höhenbild und zwei Höhenprofile entsprechend den eingezeichneten Linien. Im unteren Teil findet sich eine alternative Darstellung derselben Messung, welche in z-Richtung 50-fach überhöht dargestellt ist. Die RMS-Rauigkeit liegt bei 2,2 nm, bei Vernachlässigung der Droplets bei 0,23 nm

3.3 Charakterisierung von Polycarbonat

Polycarbonat-Schichten wurden in der bekannten Anlage bei Energiedichten von $70 - 200 \text{ mJ/cm}^2$ hergestellt. Um diese geringen Energiedichten erreichen zu können wurde für 70 mJ/cm^2 die fokussierende Linse aus dem Strahlengang entfernt. Höhere Werte werden in abbildender Geometrie durch Verwendung entsprechender Abschwächer realisiert. Typische Polymer-Schichtdicken lagen im Bereich einiger Nanometer, je nach verwendeter Analysemethode. Um die Schichtdicke, Dichte und Oberflächenrauigkeit der PC-Filme zu bestimmen, wurden PC-Schichten auf Silizium mittels Röntgenreflektometrie untersucht. Das Ergebniss einer solchen Messung findet sich in Abb. 3.5.

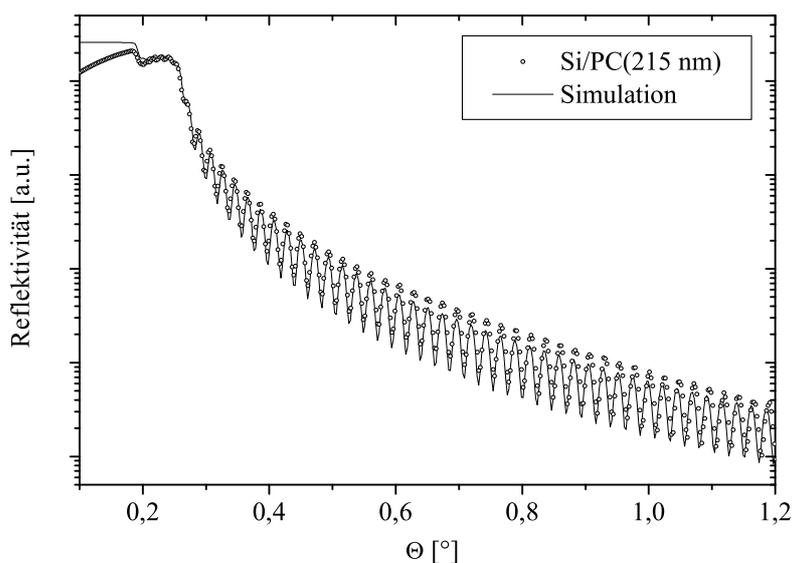


Abbildung 3.5: Röntgenreflektometriemessung an einer 214,8 nm dicken PC-Schicht auf Si. Im Graphen zu sehen ist in Punkten dargestellt die Röntgenmessung und als durchgezogene Linie die IMD-Simulation. Aus der Lage der Absorptionskante wird eine Dichte des Materials von $\rho_{PC} = 1,25 \text{ g/cm}^3$ ermittelt. Die simulierte Oberflächenrauigkeit liegt bei 0,1 nm.

An die Reflektometriemessungen wurden mittels *IMD* numerisch Fits angepasst (Windt 1998). Der Simulation der Röntgenreflektivität wurde ein gemäß der Summenformel der Monomereinheit des Polycarbonates ($\text{C}_{16}\text{O}_3\text{H}_{14}$) stöchiometrisches Gemisch der

entsprechenden atomaren Streufaktoren von Kohlenstoff, Sauerstoff bzw. Wasserstoff zu Grunde gelegt. Aus der Lage der Absorptionskante im Röntgenspektrum ergibt sich eine Dichte des Filmes von $1,245 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert liegt leicht oberhalb der Dichte des Ausgangsmaterials, die laut Herstellerangaben bei $1,2 \text{ g/cm}^3$ liegt. Polycarbonat wird bei einer Energiedichte von 70 mJ/cm^2 mit einer Rate von $0,13 \text{ nm/Puls}$ deponiert, die sich ebenfalls aus mittels Röntgenreflektometrie gemessenen Schichtdicken ergibt. Die Oberflächenrauigkeit des Polymers ist mit simulierten $0,1 \text{ nm}$ sehr gering.

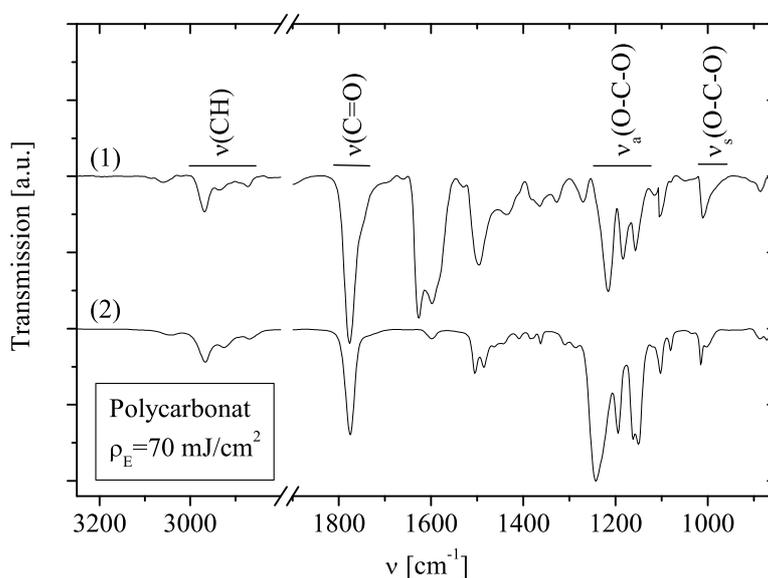


Abbildung 3.6: IR-Spektrum einer laserdeponierten PC-Schicht (1) hergestellt bei 70 mJ/cm^2 . Unter (2) ist zum Vergleich ein PC-Literaturspektrum zu sehen (Schnell 1964). Die wichtigsten Schwingungsbanden der Polycarbonates sind incl. der Art der Schwingung identifiziert (Dechant 1972).

Die chemische Struktur des Polycarbonates wurde mittels FTIR untersucht. In Abb. 3.6 ist die Messung einer bei einer Energiedichte von 70 mJ/cm^2 hergestellten Probe zu sehen. Das Spektrum zeigt keine völlige Übereinstimmung mit dem Literaturspektrum, wohl aber in den wichtigsten Schwingungsbanden. Die einzelnen Schwingungsbanden, die Art der Schwingung, sowie die Lage der Absorptionskante sind in Tab. 3.2 noch einmal zusammengefasst. Vergleicht man die den Schwingungen zugeordneten funktionellen Bestandteile

mit der in Abb. 3.1 unter (b) zu sehenden Monomereinheit, so ist die Folgerung zulässig, dass das Polymer in seinen wesentlichen Bestandteilen auch als laserdeponierter dünner Film intakt ist.

Wellenzahl ν [cm^{-1}]	Zuordnung und Art der Schwingung
3010	$\nu(\text{CH})$: Streckschwingungen der CH Anteile des Benzolringes
1770	$\nu(\text{C} = \text{O})$: Streckschwingung
1165	$\nu_a(\text{O} - \text{C} - \text{O})$: antisymmetrische Valenzschwingung
1010	$\nu_s(\text{O} - \text{C} - \text{O})$: symmetrische Valenzschwingung

Tabelle 3.2: Identifizierung der in Abb. 3.6 zu sehenden Schwingungsbanden anhand der Lage der Absorptionsbande und der Art der Schwingung (Dechant 1972)

Das in Abb. 3.6 unter (1) zu sehende IR-Spektrum einer laserdeponierten PC-Schicht und das unter (2) zu sehende Referenzspektrum sind anhand der $\nu(\text{CH})$ -Schwingung auf gleiche Amplitude normiert worden. Gibt die Lage der Absorptionspeaks Auskunft über die Bindungskräfte der schwingenden Polymerbestandteile, so lässt die Amplitude auf die Anzahl der Schwinger schließen. Betrachtet man nun die antisymmetrische und die symmetrische Valenzschwingung $(\text{O} - \text{C} - \text{O})_a$ und $(\text{O} - \text{C} - \text{O})_s$ bei 1165 cm^{-1} bzw. bei 1010 cm^{-1} , so stellt man fest, dass diese im gemessenen Spektrum gegenüber dem Literaturspektrum von schwächerer Amplitude ist. Ein erneuter Blick auf die auf Seite 14 zu sehende Monomereinheit offenbart, daß die $(\text{C} - \text{O} - \text{C})$ -Bindung im Backbone des Polymers liegt. Eine Abschwächung dieser Schwingungsbande ist ein möglicher Hinweis auf eine Verkürzung der Kettenlänge des Polymers in Folge der Laserdeposition. Eine letztendliche Klärung dieser Frage könnte z.B. eine Gel-Permeations-Chromatografie-Messung bringen. Die Vermutung ist aber sehr naheliegend, da auch bei der Laserdeposition von PMMA eine Verkürzung der Kettenlänge auftritt (Süske u. a. 2004). Diese Fragestellung stellt einen interessanten Anknüpfungspunkt für weitere Untersuchungen zur Laserdeposition von Polycarbonat dar, wird an dieser Stelle aber zugunsten von Untersuchungen hinsichtlich der Kernfragestellung der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

Bei einer Erhöhung der Laserenergiedichte auf Werte überhalb von 70 mJ/cm^2 verschwinden im Infrarotspektrum der so hergestellten Filme die normalerweise zu beobachtenden Absorptionsbanden zunehmend, wie dies für den Fall einer Energiedichte von 200 mJ/cm^2 in Abb. 3.7 unter (1) zu sehen ist. Interessanterweise verbessert sich die

chemische Struktur des Polymers wieder, wenn die Deposition von PC unter Anwesenheit eines Hintergrundgases verläuft. Zu diesem Zweck wurde in die Depositionsanlage zwischen 1×10^{-3} mbar und 1 mbar Argon eingelassen, und die PC-Schichten bei einer Energiedichte von 200 mJ/cm^2 deponiert.

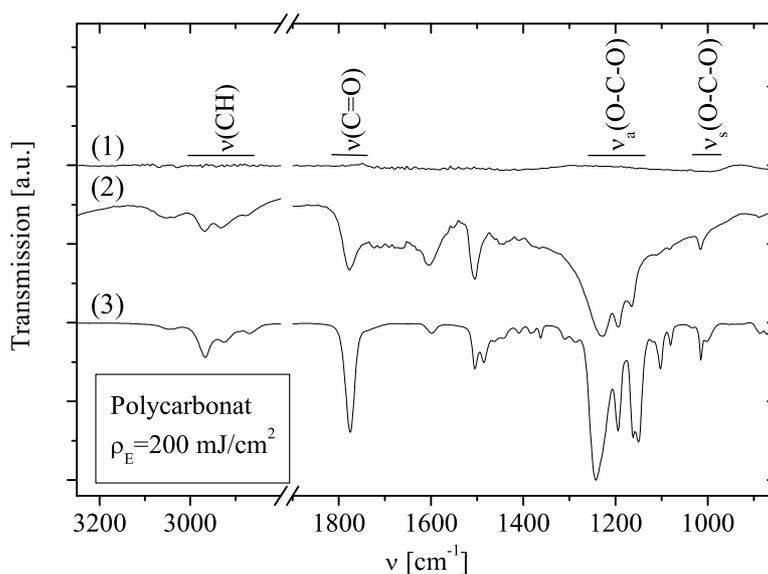


Abbildung 3.7: Polycarbonat-IR-Spektren im Vergleich: (1) PC-Schicht deponiert bei einer Energiedichte von 200 mJ/cm^2 im UHV; (2) PC-Schicht deponiert bei 200 mJ/cm^2 unter $7,5 \times 10^{-1}$ mbar Ar-Druck; (3) Literaturspektrum (Schnell 1964)

Das Ergebnis ist in Abb. 3.7 mit (2) bezeichnet zu sehen. Liefert im Hinblick auf das FTIR-Spektrum die Deposition im UHV (1) fast kein verwertbares Spektrum, so zeigt die unter $7,5 \times 10^{-1}$ mbar Argon hergestellte Schicht (2) ein dem Literaturspektrum (3) deutlich vergleichbares Spektrum. Auch an dieser Stelle bieten sich Anknüpfungspunkte hinsichtlich weitergehender Untersuchungen zur Laserdeposition von PC-Schichten, ist doch der Mechanismus, dem die Verbesserung der chemischen Eigenschaften infolge der Deposition unter Gas zugrundeliegt, noch völlig offen.

Die Verbesserung der chemischen Eigenschaften bei der Herstellung von PC in Anwesenheit eines Hintergrundgases wird jedoch mit deutlichen Abstrichen in der Oberflächenmorphologie erkauft. In Abb. 3.8 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer bei

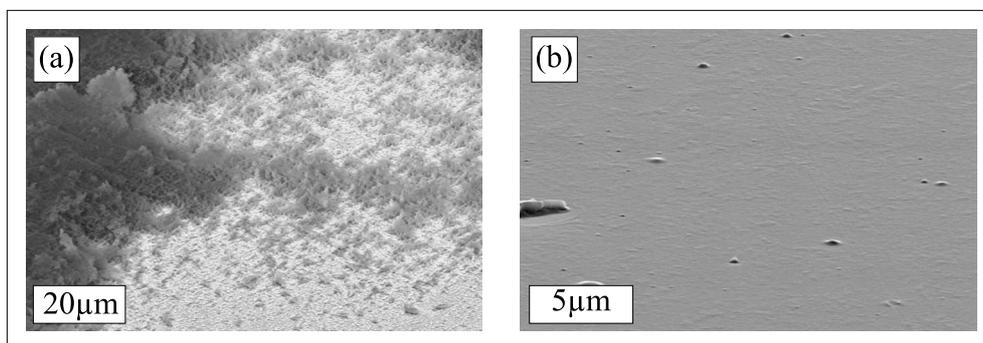


Abbildung 3.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von PC-Oberflächen. Die unter (a) zu sehende Probe wurde unter 1 mbar Ar-Hintergrundgas bei einer Energiedichte von 200 mJ/cm^2 hergestellt, die unter (b) zu sehende Probe wurde im UHV aber bei einer geringeren Energiedichte von 70 mJ/cm^2 hergestellt.

hoher Energiedichte unter Gas, und einer bei niedriger Energiedichte im UHV hergestellten Schicht zu sehen. Die in unter Ar-Gasdruck hergestellte Probe zeigt eine sehr raue offene poröse Struktur, welche makroskopisch geringe Haftung zeigt. Eine erste sehr einfache Möglichkeit sich den Haftungseigenschaften von dünnen Polymerschichten zu nähern ist der *Tesa-Film-Test*. Eine in regelmäßigem Muster eingeritzte Oberfläche wird mit einem Streifen Tesa-Film vom Typ: 57401 beklebt, der anschließend wieder abgezogen wird. Probe (a) löst sich bei diesem Verfahren praktisch vollständig vom Substrat, die unter (b) zu sehende Probe übersteht diesen Test jedoch völlig unbeschadet. Folglich bietet für die spätere Deposition von Metallen das im Gas hergestellte Polymer eine sehr undefinierte Matrix, und wurde daher auch nicht weiter in Betracht gezogen. Die in Bild (b) zu sehende Oberfläche ist hingegen bei der hier verwendeten Auflösung glatt.

Natürlich zeigt auch die an dieser Stelle glatt erscheinende Schicht eine gewisse Oberflächenrauigkeit, wenn sie genauer z.B. mittels AFM untersucht wird. Eine solche Messung ist in Abb. 3.9 zu sehen. Im Gegensatz zu der in Kapitel 3.2 gezeigten PMMA-Oberfläche sind auf PC-Oberflächen auch in den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen keine Droplets auf der Oberfläche zu finden. Stattdessen wurde eine sehr homogene und glatte Oberfläche mit einer RMS-Rauigkeit von 0,4 nm gemessen. Im oberen Teil von Abb. 3.9 ist das direkte Höhenbild und zwei Höhenprofile entlang der eingezeichneten Linien zu sehen, im unteren Teil ist dieselbe Messung in einer alternativen Darstellung zu sehen, hier ist die Höhe gegenüber der lateralen Ausdehnung 50-fach überhöht dargestellt.

Die zu sehenden AFM-Messungen bestätigen die Ergebnisse der Röntgenreflektome-

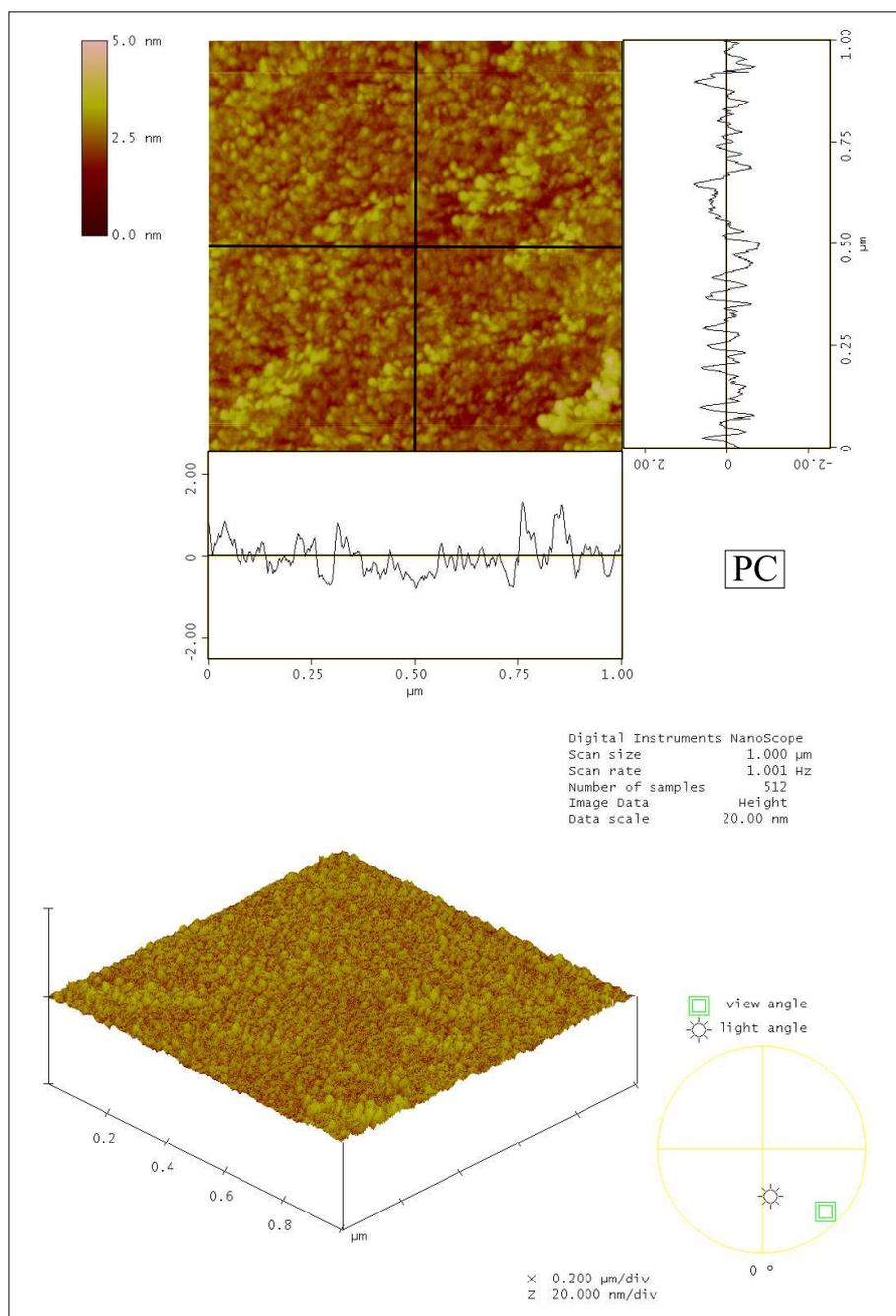


Abbildung 3.9: AFM-Messung einer PC-Oberfläche. Im oberen Teil das Höhenbild und zwei den eingezeichneten Linien entsprechende Höhenprofile. Im unteren Teil ist dieselbe Messung in einer alternativen Darstellung zu sehen, die Höhe ist gegenüber den lateralen Ausdehnungen um das 50-fache überhöht dargestellt. Die RMS-Rauigkeit der Oberfläche beträgt: 0,4 nm

triemessungen, bei deren Simulation ebenfalls eine sehr geringe Rauigkeit von ca. 0,1 nm verwendet wurde. Zur Herstellung der Probe wurden 80 Laserpulse verwendet; dieser Wert liegt am Maximum dessen, was zur Herstellung von Polymer-Metall-Verbunden verwendet wurde. Da die Rauigkeit im Allgemeinen mit der Schichtdicke ansteigt, dürften die zur späteren Metalldeposition verwendeten PC-Matrizen eine noch leicht geringere Rauigkeit besitzen, und bilden damit eine ideale Grundlage, um das Wachstum von Clustern auf diesen Oberflächen zu studieren. Beim Vergleich der AFM-Messungen für PC und denjenigen Messungen von PMMA (auf Seite 19) ist die unterschiedliche Höhenskala von 20 nm für PMMA und 5 nm für PC zu beachten.

Die an PC gewonnenen Resultate lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen: Während bei einer niedrigen Energiedichte von 70 mJ/cm^2 ein glatter, gut haftender Film mit chemischen Eigenschaften, ähnlich denjenigen des Targets entsteht, ergibt eine hohe Energiedichte zwar ein glattes gut haftendes Material, das jedoch praktisch kein IR-Spektrum zeigt. Dieses Material ist gegenüber dem Ausgangsmaterial sehr stark verändert und hat vermutlich nur noch teilweise polymeren Charakter. Durch Deposition in Anwesenheit eines inerten Hintergrundgases (Ar) lässt sich die chemische Struktur, sprich das IR-Spektrum, entscheidend verbessern, jedoch verändert sich die Morphologie hin zu einem sehr porösen, wenig haftenden Material.

Im Gegensatz zur Laserdeposition von PMMA ist die Herstellung von PC also sehr sensibel auf Variationen der Laserenergiedichte. Für PMMA erhält man für Energiedichten zwischen einigen 100 mJ/cm^2 und $3 - 4 \text{ J/cm}^2$ ein relativ gutes IR-Spektrum, für PC ist lediglich ein sehr schmales Fenster um eine Energiedichte von 70 mJ/cm^2 zur Herstellung geeignet. Diese Energiedichte stellt einen guten Kompromiss zwischen akzeptablen Depositionsraten sowie physikalischen und chemischen Eigenschaften der Schicht dar. Gerade im Hinblick auf die Deposition von Metallen auf die Polymeroberfläche ist definierten Oberflächeneigenschaften das größere Augenmerk zu schenken als der chemischen Struktur. Aus diesen Gründen wurde für die Deposition von Metallen auf Polymeroberflächen das bei 70 mJ/cm^2 hergestellte PC verwendet, bei welchem zwar leichte Veränderungen im Hinblick auf die chemischen Eigenschaften hingenommen werden müssen, welches aber sehr glatte, homogene und gut haftende Schichten ergibt.

4 Einzelprozesse bei der gepulsten Laserdeposition

Laserdeposition

Im nun folgenden Kapitel steht die Betrachtung der Einzelprozesse zum einen bei der gepulsten Laserdeposition von Metallen auf metallische Oberflächen, und zum anderen von Metallen auf polymere Oberflächen im Zentrum des Interesses. Als Besonderheit ist an dieser Stelle zu betonen, dass es mittels gepulster Laserdeposition möglich war, zwei derart unterschiedliche Materialklassen, wie eben Polymere und Metalle, mit ein und derselben Herstellungsmethode in einem Einschnittverfahren herzustellen.

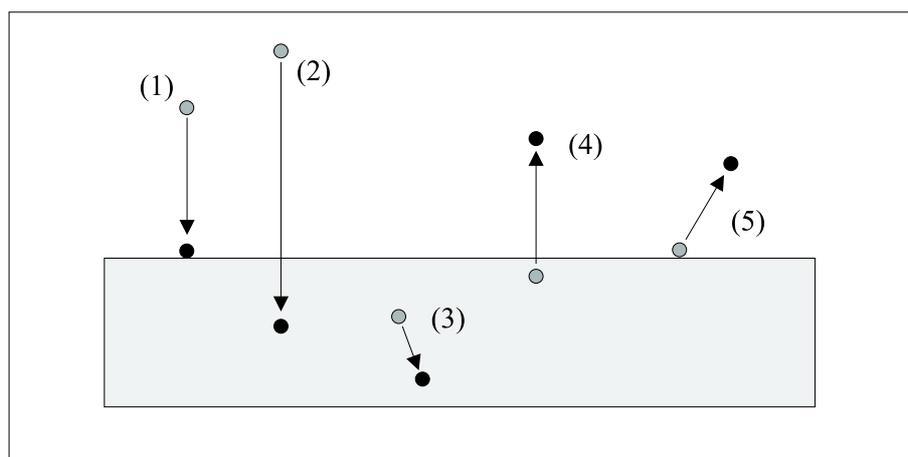


Abbildung 4.1: Schematische Skizze ausgewählter Prozesse bei der Laserdeposition von Metallen. 1. Deposition 2. Implantation 3. Verlagerung von Atomen 4. Wiederabsputtern 5. Reemission

In Abb. 4.1 sind die im Rahmen der folgenden Betrachtungen relevanten Prozesse, die bei der gepulsten Laserdeposition auftreten können, schematisch skizziert. Ziel der nun folgenden Experimente wird es sein, den Kondensationskoeffizienten von Metall auf Polymer für die gepulste Laserdeposition zu bestimmen (dies geschieht in Kap.4.3), sowie ein tieferes Verständnis hinsichtlich der Prozesse bei der Deposition von Metallen auf Polymere im Vergleich zu der bereits intensiv untersuchten Deposition von Metallen auf Metalle zu erlangen.

Somit beschränken sich die folgenden Betrachtungen nur auf die zur Klärung dieser Fragestellungen relevanten Prozesse. Selbstverständlich finden insbesondere bei der Laserdeposition von Metallen auf Metalle wie auch bei der Deposition von Metallen auf Polymere weitere Prozesse statt, die an dieser Stelle nicht genannt werden und in Abb. 4.1 nicht aufgeführt sind. Ein sehr detailliertes Bild der bei der Laserdeposition von Metallen stattfindenden Prozesse ist z.B. in (Störmer 1998) zu finden.

Die in Abb. 4.1 dargestellten Prozesse werden nun näher betrachtet, um bereits im Vorfeld der eigentlichen Untersuchungen und Ergebnisse für dieses Mechanismen sensibilisiert zu sein.

(1) Deposition auf die Oberfläche.

Bei der gepulsten Laserdeposition treffen sowohl Atome mit kinetischen Energien von 5–10 eV wie auch Ionen mit kinetischen Energien von 100 eV und mehr im Verhältnis von etwa 1:1 auf die Oberfläche (Lunney 1995). Einige Teilchen bleiben als Adatome auf der Oberfläche und besetzen dort, vermittelt durch Oberflächendiffusion, energetisch günstige Plätze.

(2) Implantation

Ein Großteil der auf die Oberfläche treffenden Ionen wird infolge der hohen kinetischen Energien, die oberhalb der Verlagerungsenergie bei Metallen liegen, unter die Filmoberfläche bis in Tiefen von typischerweise 1 – 2 nm (für Metalle) implantiert.

(3) Stoßkaskaden/Verlagerung

Die schnellen Ionen führen im bereits deponierten Material zu Stoßkaskaden. Bei Metallen führen die Ionen bekanntermaßen zu Leerstellen, Zwischengitteratomen etc. (Störmer 1998).

(4) Wiederabspaltereffekte

Eine Folge der in (3) erwähnten Stoßkaskaden sind Wiederabspaltereffekte bereits deponierten Materials. Abgesputtert werden Atome insbesondere von der Oberfläche. Für die Laserdeposition von Metallen ist dieser Effekt intensiv untersucht und quantifiziert worden (Sturm und Krebs 2001).

(5) Reemission

Reemission von bereits deponiertem Metall von Polymeroberflächen ist ein bekanntes Phänomen. Es spielt bei der Deposition von Metallen auf Metalloberflächen bei Raumtemperatur aber eine untergeordnete Rolle. Dies ist unmittelbar einleuchtend, da die Bin-

dungsenergie von Metallen durchschnittlich eine Größenordnung über derjenigen von Polymeren liegt (Faupel u. a. 2001).

In den folgenden Kapiteln finden sich Untersuchungen zu den Mechanismen bei der Laserdeposition von Metallen (Kap. 4.1), welche insbesondere dem besseren Verständnis der in Kapitel 4.2 dargestellten Ergebnisse zur Laserdeposition von Metallen auf Polymere dienen. In Kapitel 4.3 schliesslich erfolgt die Berechnung des Kondensationskoeffizienten für die gepulste Laserdeposition von Metall auf Polymer.

4.1 Mechanismen bei der Laserdeposition von Metallsystemen

Eine entscheidende Größe für die Berechnung des Kondensationskoeffizienten unter Berücksichtigung der erwähnten Prozesse ist die Gesamtmasse des auf die Oberfläche einfallenden Materials, die an dieser Stelle mit Brutto-Rate bezeichnet sei. Diese Brutto-Rate entspricht der Ablationsrate in denjenigen Raumwinkelbereich, der vom Target aus betrachtet gerade durch das Substrat begrenzt wird. Um nun die erwähnte Rate bestimmen zu können wurden in exakt der gleichen Geometrie, in der sonst Polymer/Metall-Verbunde hergestellt wurden, Metallschichten auf Silizium präpariert.

Je nach Anzahl der für die Herstellung verwendeten Laserpulse ergeben sich unterschiedliche Schichtdicken, welche mit Hilfe eines Profilometers (Perthometer S8P der Firma Mahr) bestimmt wurden. Die Depositionsrate ergibt sich als Steigung einer an die Messwerte und den Koordinatenursprung angefütteten Geraden (Abb. 4.2). Die ermittelten Depositionsraten gelten für die Deposition des jeweiligen Metalls auf identischem Untergrund, da zur Ratenbestimmung jeweils Schichten von vielen Nanometern Dicke hergestellt wurden, die Rate also von der Deposition des Materials auf sich selbst bestimmt ist. Wie bereits erwähnt haben Wiederabspattereffekte einen großen Einfluss auf die Depositionsrate. Um nun die Brutto-Rate zu berechnen, sei an dieser Stelle zunächst der Begriff des Eigensputteryields eingeführt, der sich im hier verwendeten Zusammenhang immer auf einen senkrechten Einfall der Teilchen bezieht, wie ihn der zur Probenherstellung verwendete

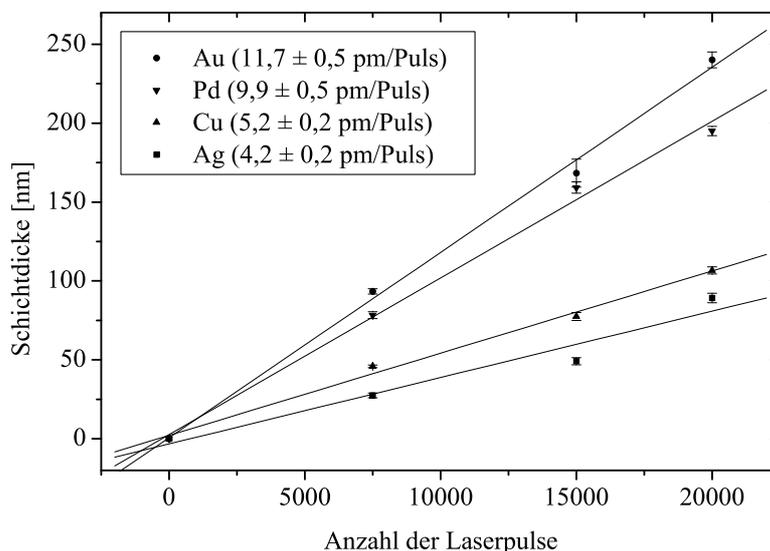


Abbildung 4.2: Bestimmung der Depositionsraten für verschiedene Metalle. Die jeweiligen Raten ergeben sich als Steigung der an die Messungen angefitzten Geraden und finden sich im Plot.

Aufbau vorgibt (Abb. 2.1).

$$Y_{A \rightarrow B} = \frac{N(B)}{N(A)} \quad (4.1)$$

In Formel 4.1 bezeichnet $N(A)$ die Anzahl der auf eine Oberfläche der Atomsorte B einfallenden A-Atome. $N(B)$ bezeichnet die Anzahl der von der Oberfläche abgetragenen Atome der Sorte B. Bei einem Sputteryield von z.B. 2,7 trägt jedes auf die Oberfläche B einfallende A-Atom im Mittel 2,7 B-Atome von der Oberfläche ab. Der in Formel 4.1 aufgeführte Quotient bezeichnet allgemein den Sputteryield von A auf B. Der Eigensputteryield ist nun einfach der Fall $A=B$, d.h. der Quotient aus der Anzahl der abgesputterten Atome geteilt durch die Anzahl einfallender Atome. Weitere Details zum Eigensputterverhalten von Metallen bei PLD finden sich in (Sturm 2000) und (Sturm und Krebs 2001). Der Eigensputteryield für Ag und Cu ist experimentell ermittelt worden, für die beiden weiteren im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Metalle Au und Pd nicht. Um sich nun diesen Werten trotzdem nähern zu können, wurden Eigensputterields mittels SRIM-Simulationen

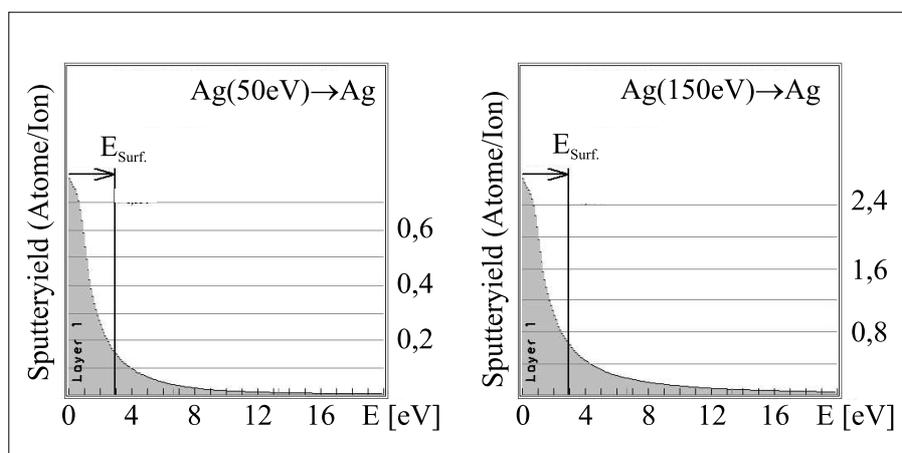


Abbildung 4.3: Integraler Sputteryield für 50 eV (links) bzw. 150 eV (rechts) Ag-Ionen auf einem Ag-Target. Aufgetragen ist der Sputteryield über der Energie der rückgestreuten Atome. Lediglich Atome, welche die Oberflächenenergie $E_{\text{Surf.}}$ überwinden können, tragen zum Sputteryield bei.

errechnet. Simuliert wurde ein Ionenbeschuss unter senkrechtem Einfall, von jeweils 25000 Ag-, Au-, Cu- oder Pd-Teilchen. Als Target wurde eine 100 nm dicke metallische Schicht des jeweiligen Metalls simuliert. Die gepulste Laserdeposition von Metallen ist dafür bekannt, dass das abgetragene Material zu ca. 50% aus energiereichen Ionen, und einem entsprechenden Anteil Atome besteht (Lunney 1995; Krebs 1997). Weiterhin ist bekannt, dass die Verteilung der kinetischen Energie der ablierten Ionen einer modifizierten Maxwell-Verteilung mit einer Schwerpunktsenergie von 50 – 150 eV entspricht, je nach verwendter Laserenergie-dichte (Fähler 1998). Aus diesem Grunde wurden SRIM-Simulationen bei Energien von 50 eV, 100 eV und 150 eV durchgeführt.

In Abb. 4.3 findet sich der Sputteryield für 50 eV und 150 eV Ag-Ionen auf einem Ag-Target aufgetragen gegen die Energie, mit der in Folge einer Stoßkaskade Targetatome rückgestreut werden. Berücksichtigt wird in diesem Fall nur die Normalkomponente der kinetischen Energie zur Oberfläche. Diese muss ausreichen, um die Oberflächenenergie zu überwinden. Nur dann wird das entsprechende Atom abgesputtert. Die zu Abb. 4.3 gehörenden Werte für die Sputter yields betragen bei einer kinetischen Energie von 50 eV $Y=0,15$, und bei 150 eV $Y=0,64$. Wie ebenfalls in Abb. 4.3 zu sehen, führen bereits kleine Verschiebungen in der Oberflächenenergie zu deutlichen Veränderungen des Sputter yields. Neben der Oberflächenbindungsenergie hat auch die Gitterbindungsenergie der jeweiligen

Metalle einen deutlichen Einfluß auf den resultierenden Sputteryield. Diese Wert könnten sich z.B. in Folge von Rauigkeiten oder Gitterstörungen verändern. Die Ermittlung von Sputteryields mittels SRIM-Simulation kann nur einen ersten Anhaltspunkt für den zu erwartenden Wert liefern, denn durch die genannten Einflussfaktoren können sich leicht Abweichungen von mehr als 10% ergeben.

	50 eV	100 eV	150 eV	gemessen
$Y_{Ag \rightarrow Ag} =$	0,15	0,41	0,64	$0,55 \pm 0,05$
$Y_{Au \rightarrow Au} =$	0,13	0,36	0,58	—
$Y_{Pd \rightarrow Pd} =$	0,13	0,36	0,57	—
$Y_{Cu \rightarrow Cu} =$	0,17	0,44	0,69	$0,38 \pm 0,05$

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der in SRIM-Simulationen bei entsprechender Ionenenergie ermittelten Eigensputteryields der angegebenen Metalle. Die Werte der letzten Spalte sind für PLD gemessene Werte (Sturm und Krebs 2001).

In Tab. 4.1 sind die mit Hilfe der SRIM-Simulationen berechneten Eigensputteryields für verschiedene Ionenenergien zusammengefasst, in der letzten Spalte finden sich für PLD gemessene Werte (Sturm und Krebs 2001). SRIM-Simulationen sind statistische Simulationen unter Verwendung von numerisch berechneten Zufallszahlen. Diese Zahlenreihen sind zufällig, aber deterministisch. Aus diesem Grunde wurden für identische physikalische Parametersätze Simulationen mit verschiedenen Anfangswerten (random-seeds) gerechnet. Sie liefern eine Variation der ermittelten Sputteryields von $< 0,01$. Es ist eine starke Abhängigkeit des Sputteryields von der jeweiligen Ionenenergie zu erkennen, jedoch kommt der jeweilige Wert für 100 eV dem gemessenen deutlich am nächsten.

	Rate [pm/Puls]	$Y_{A \rightarrow A}$	Bruttorate [pm/Puls]
Ag	4,2	$0,55^*$	9,3
Au	11,7	$0,36^{**}$	18,3
Pd	9,9	$0,36^{**}$	15,5
Cu	5,2	$0,38^*$	8,4

Tabelle 4.2: Zusammenfassung von Depositionsrate (vgl. Abb. 4.2), (*) gemessenem (Sturm 2000) bzw. (**) berechnetem (vgl. Tab. 4.1) Eigensputteryield, und daraus errechneter Bruttorate

Zur Berechnung der Brutto-Raten werden nun die in Abb. 4.2 zu sehenden Depositionsraten mit $(1 - Y_{A \rightarrow A})^{-1}$ multipliziert. Die Werte finden sich in Tab. 4.2 zusammengefasst. Die zur Berechnung verwendeten Eigensputteryields $Y_{A \rightarrow A}$ entstammen im Fall von Ag und Cu der Literatur (Sturm 2000), im Fall von Au und Pd wurden die mittels SRIM-Simulationen bei einer Ionenenergie von 100 eV errechneten Werte verwendet. Die auf diese Weise bestimmte Brutto-Rate ist derjenige Wert aus dem, für die spätere Metalldeposition auf Polymeroberflächen, die deponierte Metallmasse errechnet wird.

Eine weitere interessante Größe bei der Laserdeposition von Metallen ist die Implantationstiefe der Ionen. Es gibt nun mehrere Möglichkeiten, die Eindringtiefe von Ionen in ein Target zu beschreiben. Im Koordinatensystem von SRIM steht die x-Achse parallel zur Oberflächennormalen, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen, entspricht also der Targettiefe. y- und z-Achse liegen parallel zur Targetoberfläche. Als mittlere Eindringtiefe ist an dieser Stelle die mittlere Entfernung senkrecht zur Targetoberfläche bezeichnet, also $d = \langle x \rangle$.

Implantationstiefe	d_{50eV} [nm]	d_{100eV} [nm]	d_{150eV} [nm]
Ag	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,3$
Au	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$
Pd	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$
Cu	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$

Tabelle 4.3: Mittlere Implantationstiefen für verschiedene Metallionen bei verschiedenen Ionenenergien. Target und Projektil sind identisch. Als Fehler ist die Standardabweichung des jeweiligen Wertes angegeben.

In Tab. 4.3 ist die mittlere Eindringtiefe für alle betrachteten Energien und Metalle mit ihren jeweiligen Standardabweichungen aufgeführt. Die Implantationstiefen liegen für alle untersuchten Metalle im Bereich von 0,5 – 0,7 nm, diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit früheren TRIM-Simulationen (Lifshitz u. a. 1990). Die gefundenen Werte liegen in etwa bei der Hälfte der experimentell mit Feldionenmikroskopie für Eisen in Wolfram gefundenen Implantationstiefen, welche im Bereich von 1 – 2 nm angegeben werden (vgl. Störmer 1998). Die Werte für die radiale Streuerverteilung $d^R = \langle \sqrt{(y^2 + z^2)} \rangle$ liegen bei vergleichbaren Werten wie die jeweilige Implantationstiefe. Dies ist unmittelbar einsichtig, da bei der Ionenimplantation in ein dem Projektil identisches Target Stöße zwischen gleich schweren Partnern stattfinden.

4.2 Mechanismen bei der Laserdeposition von Metallen auf Polymere

Wie in Kapitel 4.1 dargestellt, treten bei der Laserdeposition von Metallen starke Wiederabsputtereffekte bereits deponierten Materials auf. Es stellt sich also die Frage, ob und in welchem Umfang auch bei der Deposition von Metallen auf Polymere solche Effekte auftreten. Da viele Phänomene jedoch nur teilweise experimentell zugänglich sind, wurden SRIM-Simulationen zur Bestimmung der Implantationstiefe und Verlagerung von Atomen sowie des Sputteryields durchgeführt. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass eine SRIM-Simulation, die ein Polymer lediglich als stöchiometrische Kugelpackung der in der Monomereinheit enthaltenen Atome simuliert, nur eine erste Annäherung an die aufgeworfene Fragestellung darstellen kann, trotzdem erlaubt sie erste Einblicke.

Als Target wurden die in der SRIM-Datenbank vorhandenen Polymere *Lucite* für PMMA und *Lexan* für PC verwendet. Simuliert wurde die Implantation von jeweils 25000 Ionen der Metalle Ag, Au, Pd und Cu mit kinetischen Energien von 50 eV, 100 eV und 150 eV.

Zunächst sei die Implantation von 100 eV Ionen in PMMA betrachtet. Einen guten Überblick liefert das in Abb. 4.4 zu sehende Bild. Der Auftreffpunkt der Ionen befindet sich jeweils am linken Rand in der Mitte des Bildes. Die Verteilung der implantierten Ionen wird als radialsymmetrisch zum Auftreffpunkt angesehen. SRIM verwendet ein Koordinatensystem, bei dem die x-Achse die vorzeicheninvertierte Oberflächennormale ist, in diesem Falle also der Eindringtiefe entspricht. Zu sehen sind nun farbig kodiert die aus ihrer Ursprungslage verrückten Targetatome, projiziert auf die xy-Ebene, also parallel zur Einfallrichtung. Die in x-Richtung periodische Verteilung vor allem der implantierten Ionen ist ein Artefakt der SRIM-Simulation. Gemäß der Dichte des Substratmaterials werden die Substratome auf „Monolagen“ verteilt, Primärstöße finden daher nur in diskreten Abständen statt. Rot markiert ist die Spur des jeweils einfallenden Ions, durch Stöße verrückte Wasserstoffatome sind grün markiert, Kohlenstoff blau, und Sauerstoff violett. Auffällig sind sowohl die unterschiedlich große Eindringtiefe der Metallionen in das Polymer, welche stark mit der Masse der jeweiligen Ions korreliert, als auch oberflächennahe Sputtereffekte von vor allem Wasserstoff. Auch für das Sputterverhalten ist eine starke Abhängigkeit von der Masse der implantierten Ionen zu beobachten; so ruft Cu wesentlich stärkere Sputtereffekte hervor als Au. Ein weiteres Phänomen ist präferentielles Sputtern;

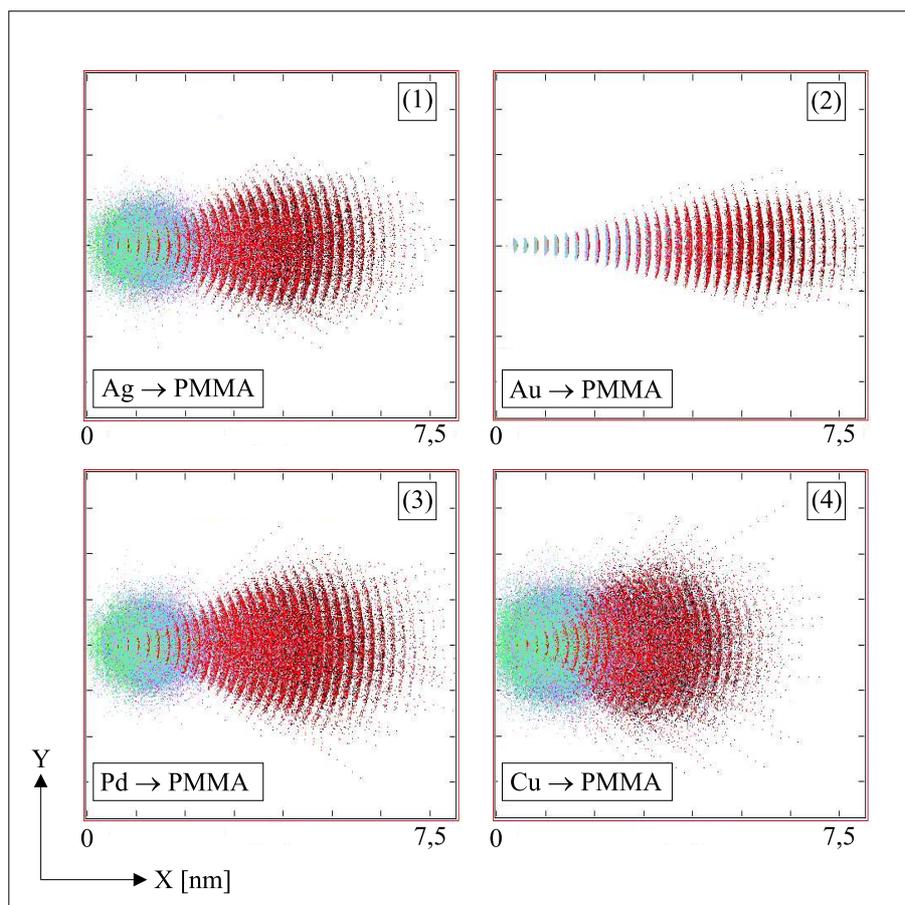


Abbildung 4.4: SRIM-Simulationen der Implantation von 100 eV Ag-, Au-, Pd- und Cu-Ionen in PMMA. Dargestellt sind farbig kodiert die durch Stoßkaskaden aus ihren ursprünglichen Lagen verschobenen Targetatome, projiziert in die xy-Ebene, nach der Implantation von 25000 Metallionen. Die farbliche Zuordnung ist wie folgt: rot: Ionenspur, grün: Wasserstoff, blau: Kohlenstoff, violett: Sauerstoff

so liegt der Sputteryield für Wasserstoff im Durchschnitt am höchsten (ca. 0,2%), gefolgt von Sauerstoff (ca. 0,1%). Kohlenstoff zeigt den geringsten Sputteryield ($< 0,1\%$), bzw. wird nahezu nicht abgetragen.

Die Stoßkaskaden der implantierten Metalle zeigen starke Unterschiede in ihrer Ausdehnung in z-Richtung, also senkrecht zur Einfallsrichtung der Ionen. Das schwerste Element Au zeigt die schmalste und das leichteste Element Cu die breiteste Verteilung (Abb. 4.4). Diese Tatsache ist bereits durch eine stark vereinfachte Betrachtung unmittelbar einleuchtend. Beim ideal elastischen Stoß zweier Teilchen der Masse m_1 und m_2 , wobei sich m_2 in Ruhe befindet und $m_1 > m_2$ gelte, verhält sich der maximale Streuwinkel θ_{max} gemäß (Nolting 1989):

$$\sin \theta_{max} = \frac{m_2}{m_1} < 1. \quad (4.2)$$

Im hier vorliegenden Fall ist m_2 die Masse eines beliebigen Atoms des Polymers, und m_1 die Masse eines Metallions. Gemäß 4.2 findet nun zum einen lediglich Vorwärtsstreuung statt, zum anderen halbiert sich in erster Näherung bei einer Verdoppelung von m_1 der Streuwinkel θ_{max} . Vergleicht man Bild (1) ($m_{(Ag)} = 108 u$) und Bild (2) ($m_{(Au)} = 197 u$) in Abb. 4.4, ist der beschriebene Effekt gut zu sehen. Diese stark vereinfachte Sichtweise dient an dieser Stelle lediglich der Anschaulichkeit, in den SRIM-Simulationen werden die stattfindenden Kollisionen quantenmechanisch behandelt.

Die beschriebenen Ergebnisse beziehen sich auf die Ionenbestrahlung von PMMA. Analoge Simulationen mit PC als Target liefern bis auf marginale Unterschiede die gleiche Phänomenologie. Auch hier liegen die Sputterraten des Polymers bei allen simulierten Energien und für alle betrachteten Metalle unterhalb von 0,2%.

Neben der Variation des implantierten Elements bei konstanter kinetischer Energie findet sich nun in Abb. 4.5 ein zu Abb. 4.4 analoger Plot, in dem in den Bildern 1-3 die Implantationsenergie für Ag variiert wurde. In diesem Fall wurde PC als Target verwendet. Der deutlichste Unterschied ist zwischen den Bildern (1) und (2) für 50 eV bzw. 100 eV zu sehen. Erst ab einer Energie von 100 eV finden deutliche Stoßkaskaden der leichten Polymerelemente statt und es ist geringes Absputtern zu beobachten. Dieses Phänomen verstärkt sich mit steigender kinetischer Energie, wie in Bild (3) für die Implantation von 150 eV Ag-Ionen in PC zu sehen ist. Zusammenfassend ist zu sagen, dass Ag, Pd und Cu bei 50 eV sowohl in PMMA als auch in PC reine Implantation zeigen. Ab Energien von 100 eV finden in oberflächennahen Bereichen erste Stoßkaskaden der leichten Polymerelemente

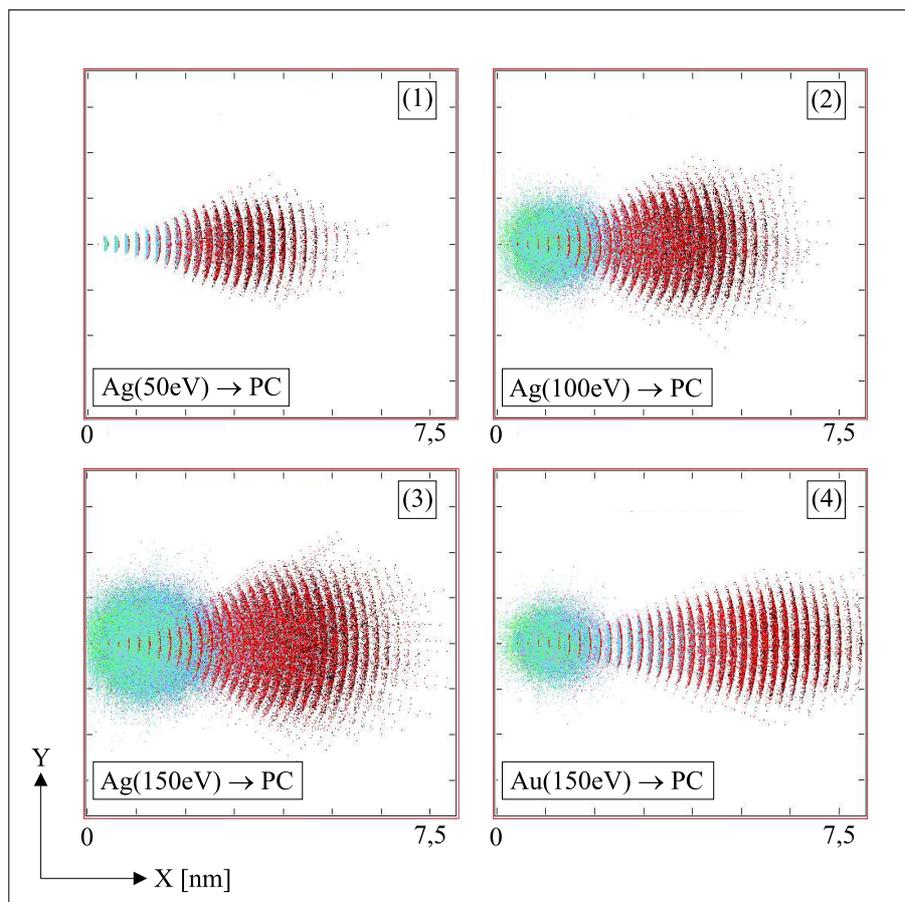


Abbildung 4.5: SRIM-Simulationen der Implantation von Ag-Ionen verschiedener kinetischer Energien in Polycarbonat (Bilder 1-3). In Bild 4 ist die Implantation von 150 eV Au-Ionen in PC zu sehen. Dargestellt sind farblich kodiert die durch Stoßkaskaden aus ihren ursprünglichen Lagen verschobenen Substratatomlagen, projiziert in die xy-Ebene, nach der Implantation von 25000 Ionen. Die farbliche Zuordnung ist wie folgt: rot: Ionenspur, grün: Wasserstoff, blau: Kohlenstoff, violett: Sauerstoff

statt und es sind minimale Sputterphänomene zu beobachten. Diese Effekte verstärken sich beim Übergang zu Implantationsenergien von 150 eV. Au zeigt prinzipiell das gleiche Verhalten, jedoch findet der Übergang von reiner Implantation zu einer Veränderung des Polymers durch Stoßkaskaden und Sputtern erst ab 150 eV statt, wie ein Vergleich von Bild (2) in Abb. 4.4 und Bild (4) in Abb. 4.5 zeigt.

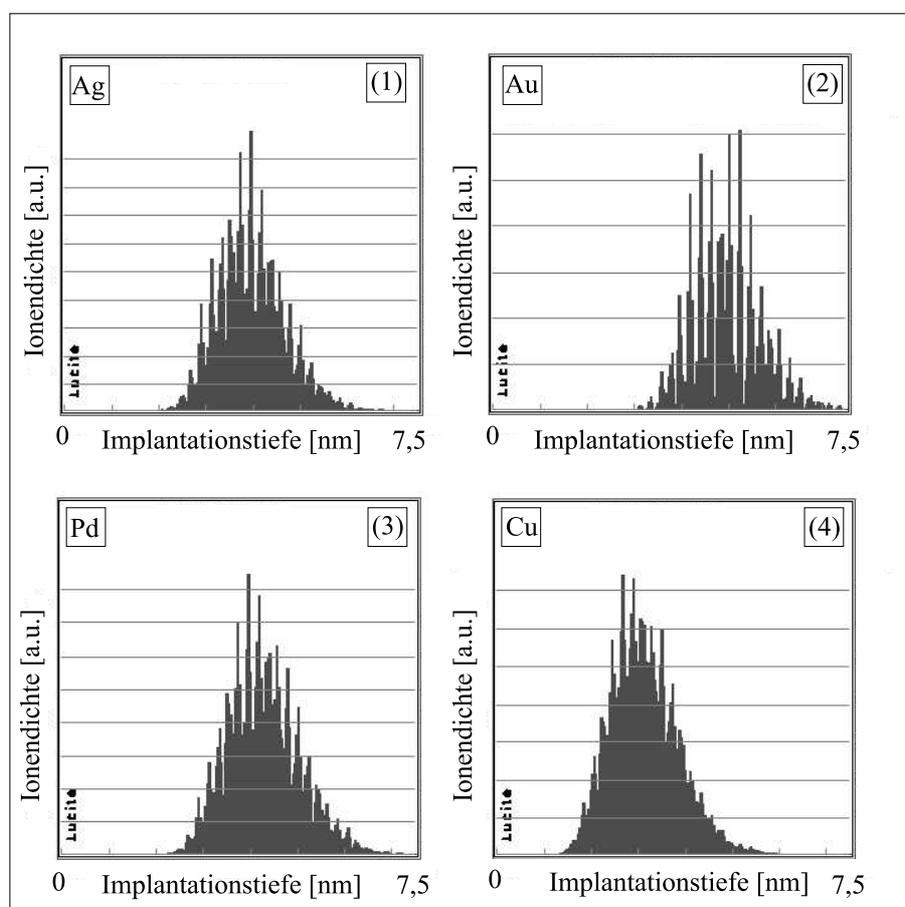


Abbildung 4.6: Mittlere Implantationstiefe für Ag, Au, Pd und Cu bei einer kinetischen Energie von 100 eV in PMMA. Aufgetragen ist die Ionendichte der implantierten Ionen über dem Abstand d von der Targetoberfläche.

Eine weitere interessante Größe ist die mittlere Eindringtiefe der Ionen bei verschiedenen Energien. Analog zu Kap. 4.1 werden auch hier wieder die mittlere Implantationstiefe senkrecht zur Targetoberfläche $d = \langle x \rangle$ und die radiale Streuverteilung $d^R = \langle \sqrt{y^2 + z^2} \rangle$ gemessen. Ein sehr anschauliches Bild für die Ionenimplantation von Metallen in Polymere liefern Abb. 4.6 und Abb. 4.7. Aufgetragen ist die Dichte der implantierten Ionen über der

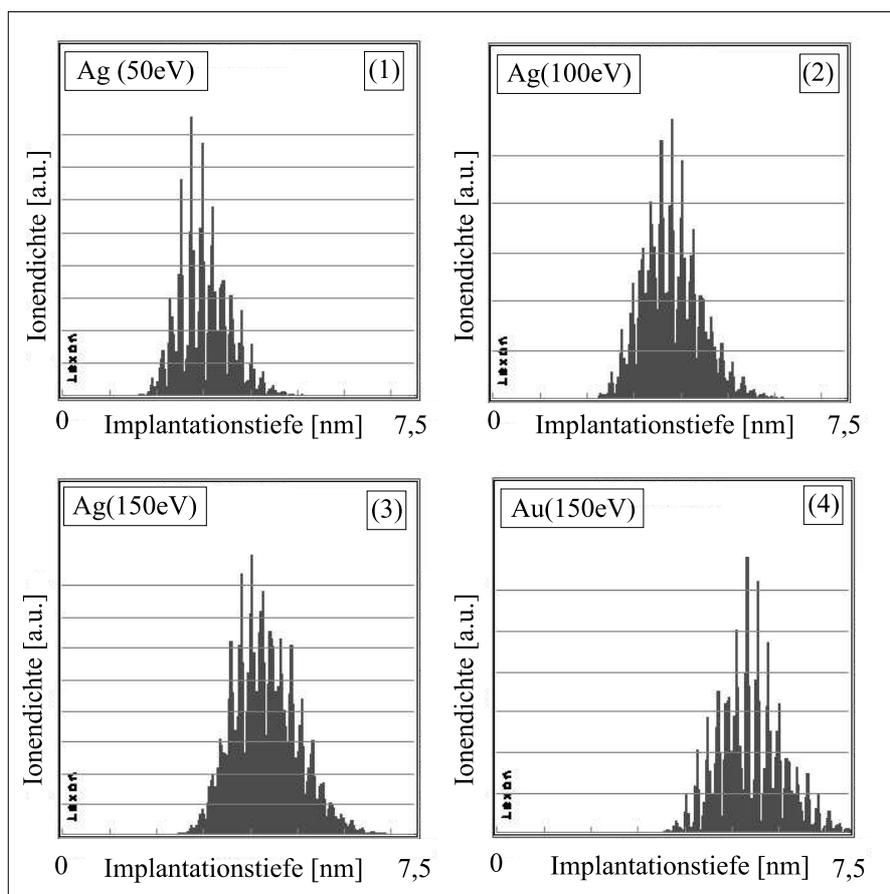


Abbildung 4.7: Mittlere Implantationstiefe für Ag-Ionen bei kinetischen Energien von 50 eV, 100 eV und 150 eV in PC (1) - (3). Im Vergleich dazu die Implantationstiefe für 150 eV Au-Ionen in PC

Implantationstiefe ¹.

In Abb. 4.6 sind die Implantationstiefen für Ag, Au, Pd und Cu mit einer kinetischen Energie von jeweils 100 eV in PMMA aufgeführt. Deutlich zu sehen ist, analog zu den in Abb. 4.4 aufgeführten Stoßprozessen, eine Zunahme der Implantationstiefe mit steigender Masse des Projektils. Selbstverständlich wurden auch hier Simulationen mit PMMA und PC als Target durchgeführt, beide Beschreibungsgrößen für die Implantation d und d^R unterscheiden sich aber auch hier nur marginal.

In Abb. 4.7 finden sich zu Abb. 4.6 analoge Auftragungen, mit dem Unterschied, dass in diesem Fall PC als Target verwendet wurde und Bild (1) bis (3) die Implantation von Ag bei kinetischen Energien von 50 eV, 100 eV und 150 eV zeigt, Bild (4) im Vergleich dazu Au bei 150 eV. Zu beobachten ist eine Zunahme der Implantationstiefe mit steigender kinetischer Energie, aber auch eine Verbreiterung der Verteilung der Implantationstiefen.

Implantationstiefe	d_{50eV} [nm]	d_{100eV} [nm]	d_{150eV} [nm]
Ag → PMMA	$3,2 \pm 0,6$	$4,0 \pm 0,7$	$4,5 \pm 0,8$
Au → PMMA	$3,8 \pm 0,6$	$4,9 \pm 0,7$	$5,6 \pm 0,8$
Pd → PMMA	$3,4 \pm 0,7$	$4,3 \pm 0,8$	$4,8 \pm 0,8$
Cu → PMMA	$2,5 \pm 0,6$	$3,1 \pm 0,7$	$3,5 \pm 0,8$
Ag → PC	$3,0 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,6$	$4,3 \pm 0,7$
Au → PC	$3,6 \pm 0,6$	$4,7 \pm 0,6$	$5,4 \pm 0,7$
Pd → PC	$3,3 \pm 0,6$	$4,1 \pm 0,7$	$4,6 \pm 0,7$
Cu → PC	$2,4 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,7$

Tabelle 4.4: Implantationstiefen des jeweiligen Metalls in PMMA (oberer Teil) und PC (unterer Teil) bei den jeweils angegebenen Ionenenergien

Alle Ergebnisse sind in Tab. 4.4 und Tab. 4.5 zusammengefasst. In Tab. 4.4 finden sich die Werte für die Implantationstiefe d , in Tab. 4.5 die Werte der radialen Streuverteilung d^R . Als Fehler der Werte ist die Standardabweichung der jeweiligen Verteilung angegeben.

Im Vergleich zwischen der Ionenimplantation von Metallionen in metallische Targets und Metallionen in polymere Targets sind im Hinblick auf die Implantationstiefe und die

¹Diese Größe ergibt sich gegenüber der in den SRIM-Simulationen verwendeten Einheit durch Multiplikation mit der Ionendosis. Da es an dieser Stelle aber lediglich um eine Aussage über die Implantationstiefen und nicht die absolute Amplitude der Verteilung geht, kann der errechnete Wert direkt als Ionendichte interpretiert werden.

radiale Streuverteilung	d_{50eV}^R [nm]	d_{100eV}^R [nm]	d_{150eV}^R [nm]
Ag → PMMA	$0,4 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,4$
Au → PMMA	$0,3 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$
Pd → PMMA	$0,5 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,5$
Cu → PMMA	$0,5 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,5$
Ag → PC	$0,4 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,4$
Au → PC	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,3$
Pd → PC	$0,5 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,4$
Cu → PC	$0,5 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,5$

Tabelle 4.5: Radiale Streuverteilung des jeweiligen Metalls in PMMA (oberer Teil) und PC (unterer Teil) bei den jeweils angegebenen Ionenenergien

radiale Verteilung der gestreuten Ionen zwei wesentliche Unterschiede zu sehen. Liegt bei den metallischen Targets d in etwa bei einem gleichem Wert wie d^R , so unterscheiden sich diese bei polymeren Targets um etwa einen Faktor 10. Dies ist bei der Betrachtung der Massen der jeweiligen Stoßpartner unmittelbar einleuchtend und korreliert mit dem im Zusammenhang mit Formel 4.2 beschriebenen Szenario.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das mittels PLD auf der Polymeroberfläche deponierte Material zu ca. 50% aus Ionen besteht, der dort vorliegende Fall also nur teilweise mit der simulierten Ionenimplantation zu vergleichen ist. Die Implantationstiefen erlauben aber, einen Maximalwert für die Einflusstiefe des deponierten Materials auf das Polymer anzugeben. Dieser Wert liegt je nach Material unterhalb von 3 nm, 4 nm bzw. 5 nm für Cu, Ag und Pd bzw. Au.

In der Literatur ist von der Ionenbestrahlung von PMMA bekannt, dass durch energetische Ionen (im zitierten Fall: 250 eV Ar-Ionen) Polymeroberflächen verändert werden (Koval 2004). Ein diskutiertes Phänomen ist z.B. ein Ausgasen der Oberfläche. Dieser Prozess erscheint bei Betrachtung der präferentiellen Sputteryields der Polymere („hohe“ Sputterraten für H und O gegenüber C) auch durchaus denkbar. Weitere Phänomene sind Kettenspaltung und Oberflächengraphitisierung. Der erste Prozess kann zu einem erhöhten Vernetzungsgrad des Polymers in oberflächennahen Bereichen führen. Beide Prozesse verringern die Eindringtiefe der deponierten Ionen, weshalb es durchaus motiviert ist, die in Tab. 4.4 aufgeführten Werte als obere Schranke anzusehen. Oberflächengraphitisierung und Erhöhung des Vernetzungsgrades führen weiterhin zu einem noch geringeren Sputterver-

halten als in den Simulationen für die Polymere selbst ermittelt.

Implantationstiefe	$d_{100\text{eV}}[\text{nm}]$
Ag \rightarrow C	2,1
Au \rightarrow C	2,6
Pd \rightarrow C	2,3
Cu \rightarrow C	1,7

Tabelle 4.6: Eindringtiefen des jeweiligen Metalls in amorphen Kohlenstoff bei einer Ionenenergie von 100 eV.

Daher wurde die Implantation von 100 eV Ag-, Au-, Pd- und Cu-Ionen in amorphen Kohlenstoff simuliert. In Tab. 4.6 sind die Implantationstiefen für 100 eV Ionen der jeweiligen Metalle in Kohlenstoff aufgeführt. Die Eindringtiefen sind nur etwa halb so groß wie bei der gleichen Energie auf PMMA oder PC.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass nach den durchgeführten SRIM-Simulationen das Polymer bis in Tiefen von 3 – 5 nm Veränderungen durch das deponierte Metall erfährt, und die bei der PLD auftretenden Ionen bis in Tiefen von ca. 2 – 3 nm implantiert werden, also etwa doppelt so tief wie in Metallsystemen.

4.3 Ermittlung des Kondensationskoeffizienten

Nach den vorausgegangenen Betrachtungen zu Implantation und Sputteryield bei Ionenbestrahlung wird im folgenden Kapitel der Kondensationskoeffizient für Ag, Au, Pd und Cu auf PMMA ermittelt.

Für das Wachstum von metallischen Clustern auf Polymeroberflächen wurden nur wenige Monolagen Metall auf die jeweilige Polymeroberfläche deponiert, entscheidend ist hier also die Depositionsrate des jeweiligen Metalls auf dem entsprechenden Polymer. Aus diesem Grund wird der sog. Kondensationskoeffizient eingeführt.

$$C = \frac{m_{\text{deponiert}}}{m_{\text{brutto}}} \quad (4.3)$$

In Formel 4.3 bezeichnet $m_{\text{deponiert}}$ die Masse des tatsächlich auf der Polymeroberfläche adsorbierten Materials, m_{brutto} bezeichnet die Masse des auf die Polymeroberfläche einfallenden Materials, gemäß der bereits eingeführten Brutto-Rate. Zur Quantifizierung des

Kondensationskoeffizienten sind also beide Größen, die deponierte Masse und der Anteil des Materials welches tatsächlich auf der Polymeroberfläche liegen bleibt, von Interesse.

Dass der Kondensationskoeffizient eine für die Deposition von Metallen auf Polymeroberflächen wichtige Kenngröße ist, verdeutlicht die Variationsbreite dieses Wertes. So erreicht auf technische Polymerfolien aufgedampftes Silber einen Wert von 0,95 für PMDA/ODA Polyimid und einen Wert von 0,002 auf Teflon AF, beides bei Raumtemperatur (Thran u. a. 1999). In diesem Fall, wie auch prinzipiell, folgt der Kondensationskoeffizient dem Trend der Oberflächenenergien der jeweiligen Polymere (Zaporojtchenko u. a. 2001).

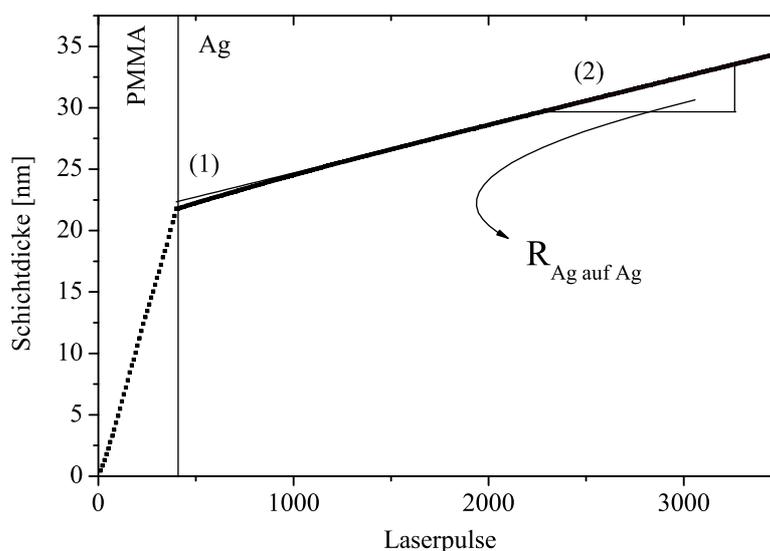


Abbildung 4.8: *In-situ*-Ratenmessung an einer PMMA/Ag-Grenzfläche. In Bereich (1) findet Deposition von Metall auf die Polymeroberfläche statt, in Bereich (2) wird Metall auf eine geschlossene Metalloberfläche deponiert, und so die Depositionsrate von Ag auf Ag bestimmt. An der Grenzfläche ist eine Abweichung vom linearen Verlauf der Rate zu beobachten.

Zur Ermittlung des Kondensationskoeffizienten im Fall der gepulsten Laserdeposition, wurden *in-situ*-Ratenmessungen mit Hilfe eines Schwingquarzes an den Polymer/Metall-Grenzflächen durchgeführt. Für diese Messungen wurde in die in Abb. 2.1 skizzierte Anlage anstelle eines Substrates ein Ratenmonitor gebracht. Das Ergebniss einer solchen *in-situ*-

Ratenmessung von Ag auf PMMA ist in Abb. 4.8 zu sehen. Der Plot beginnt am linken Rand mit der Deposition von ca. 22 nm PMMA, gefolgt von ca. 12 nm Ag. In beiden Fällen ist eine große Konstanz der Depositionsraten zu beobachten, welche sich in einem linearen Anstieg der Schichtdicke mit zunehmender Anzahl von Laserpulsen zeigt. Im dargestellten Bereich der Ag-Deposition finden sich zwei verschiedene Regimes. In dem mit (2) bezeichneten Bereich erfolgt Deposition von Metall auf einen metallischen Untergrund, da zu diesem Zeitpunkt bereits eine geschlossene Metallschicht vorliegt. Der hier die Depositionsrate dominierende Prozess ist das Wiederabspalten bereits deponierten Materials. Im Bereich zwischen 2400 und 3400 Pulsen wurde mittels linearer Regression die Depositionsrate bestimmt. Völlig analog zu dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Vorgehen lässt sich aus dieser Rate die Brutto-Rate berechnen. Das zweite Regime ist die Deposition von Metall auf eine Polymeroberfläche, hier mit (1) bezeichnet. Der die Depositionsrate dominierende Effekt ist neben der Bruttoreate die Reemission von Metall von der Polymeroberfläche. Betrachtet man den Verlauf der Kurve in Abb. 4.8 nahe der Grenzfläche, so ist dort eine Abweichung vom sonst linearen Verlauf festzustellen.

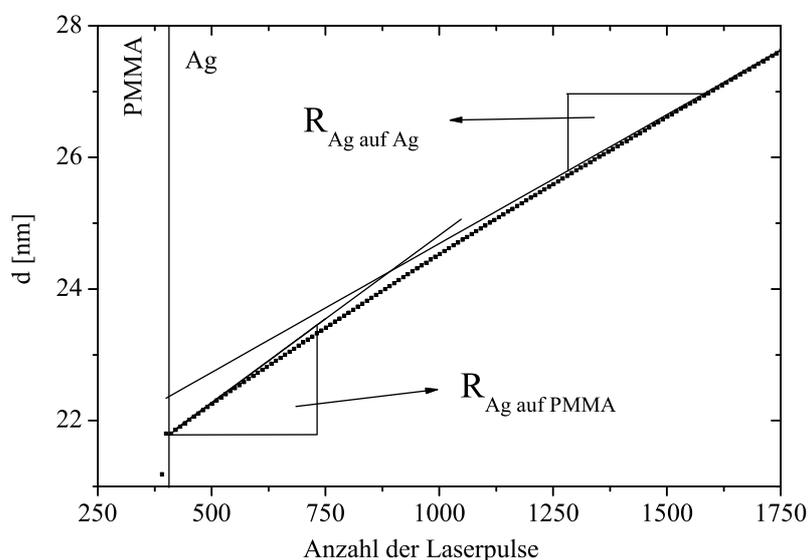


Abbildung 4.9: *In-situ*-Ratenmessung an einer PMMA/Ag-Grenzfläche. An der Grenzfläche erfolgt Deposition von Ag auf PMMA, die mit zunehmender Anzahl der Laserpulse in Deposition von Ag auf Ag übergeht.

In Abb. 4.9 ist eben dieser Bereich noch einmal genauer dargestellt. Am rechten Rand des Plots ist noch das Einmünden der Regressionsgeraden in die Kurve zu sehen, deutlich die Abweichung der Kurve an der Grenzfläche. Ein linearer Fit der ersten 10 Messpunkte liefert die Depositionsrate von Ag auf PMMA. In Analogie zu Formel 4.3 ist es nun möglich, aus den beiden in Abb. 4.9 bestimmten Ratenwerten ($R_{Ag \rightarrow Ag}$ und $R_{Ag \rightarrow PMMA}$) unter Kenntniss des Eigensputteryields von Ag ($Y_{Ag \rightarrow Ag}$) den Kondensationskoeffizienten von Ag auf PMMA zu berechnen. Allgemein formuliert erfolgt die Berechnung gemäß der folgenden Formel 4.4, wobei im Vergleich zu 4.3 hier die Depositionsraten anstatt der Massen des deponierten bzw. adsorbierten Materials verwendet werden:

$$C = \frac{R_{Met \rightarrow Pol}}{R_{Met \rightarrow Met}} (1 - Y_{Met \rightarrow Met}). \quad (4.4)$$

Im Zähler steht die z.B. mit Hilfe eines Schwingquarzes ermittelte Rate des Metalls auf dem jeweiligen Polymer. Der Nenner des Quotienten enthält die um den Eigensputteryield des jeweiligen Metalls korrigierte Rate, also die Brutto-Rate. Die Korrektur der Depositionsrate um den Eigensputteryield des jeweiligen Metalls ist insbesondere bei der gepulsten Laserdeposition, aufgrund der bei diesem Verfahren auftretenden hochenergetischen Teilchen wichtig, sie kann für andere Depositionsverfahren möglicherweise vernachlässigt werden. Zu Abb. 4.8 analoge Messungen wurden auch mit den weiteren im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metallen Au, Pd und Cu durchgeführt. Die Berechnung des Kondensationskoeffizienten erfolgt analog zum oben beschriebenen Vorgehen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.7 zusammengefasst.

$C_{Ag \rightarrow PMMA} =$	0,59
$C_{Au \rightarrow PMMA} =$	0,73
$C_{Pd \rightarrow PMMA} =$	0,84
$C_{Cu \rightarrow PMMA} =$	0,96

Tabelle 4.7: Kondensationskoeffizienten für gepulste Laserdeposition der jeweiligen Metalle auf PMMA

Wie im vorausgegangenen Abschnitt zu sehen, ist der Kondensationskoeffizient im wesentlichen abhängig von der Art des deponierten Metalls, sowie von der Oberflächenenergie des als Substrat verwendeten Polymers. Die von (Thran u. a. 1999) erwähnten starken Variationen des Kondensationskoeffizienten bewegten sich zwischen Polyimid und Teflon,

die Oberflächenenergien von $54,9 \text{ mN/m}^2$ bzw. $15,7 \text{ mN/m}^2$ besitzen. Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere besitzen Oberflächenenergien von 45 mJ/m^2 (PC) und 41 mJ/m^2 (PMMA) (Bao u. a. 2003). Da der Kondensationskoeffizient dem Trend der Oberflächenenergien folgt und sich die Oberflächenenergien von PC und PMMA sehr nahe liegen, ist anzunehmen, dass auch die für PMMA bestimmten Werte denen für PC sehr nahe liegen. Die in Tab. 4.7 aufgeführten Werte werden daher für die Deposition auf PMMA und auf PC angenommen.

Der Kondensationskoeffizient folgt darüberhinaus der Reaktivität des Metalls. Dieser Trend ist in den ermittelten Werten zu erkennen, so liegt der Kondensationskoeffizient für Cu am höchsten, der von Ag und Au hingegen am niedrigsten. Nimmt man als Maß für die Reaktivität das Reduktionspotential der jeweiligen Metalle an, so folgt auch in diesem Fall mit Ausnahme von Ag der Kondensationskoeffizient dem vorgegebenen Trend ². Wie sich später zeigen wird nimmt Ag aufgrund seiner hohen Diffusivität offensichtlich eine Sonderstellung ein. Der beobachtete Zusammenhang zwischen Kondensationskoeffizient und Reaktivität wird auch bei der Deposition von Metallen auf Polymeroberflächen mittels Aufdampfen bestätigt (Zaporojtchenko u. a. 1999). Im Rahmen der Betrachtungen hinsichtlich des Kondensationskoeffizienten ist nicht zu vergessen, dass dieser Wert wesentlich vom Bedeckungsgrad des Polymers mit bereits deponiertem Metall abhängig ist. Typischerweise ist der Kondensationskoeffizient bei der Deposition von Metall auf Metall nahe eins, vor allem bei tiefen Temperaturen, und bei Verfahren, bei denen kein für die gepulste Laserdeposition typisches Wiederabspatzen stattfindet. Die in Tab. 4.7 zu sehenden Werte liefern den Kondensationskoeffizienten zu Beginn der Deposition, bei geringem Bedeckungsgrad.

Die den Kondensationskoeffizienten bestimmenden Prozesse, Wiederabspatzen und Reemission sind von grundsätzlich unterschiedlicher Natur. Handelt es sich bei den Wiederabspatzeffekten höchstwahrscheinlich um einen kinetischen Prozess in Folge einer Stoßkaskade, so ist die Reemission die Folge thermischer Desorption einzelner Atome. Dies lässt sich in winkelaufgelösten Messungen des desorbierten Materials bei unterschiedlichen Depositionsgeometrien sehen. Das reemittierte Material zeigt kein „Gedächtnis“ seines Einfallwinkels, was für den Mechanismus eines „random-walk“ und anschließender thermischer Desorption spricht (Faupel u. a. 2001).

Insgesamt wurde im vorangegangenen Kapitel gezeigt, wie unter Kenntniss des Her-

²E° in [V]; Ag: 0,8; Au: 1,5; Pd: 1,0; Cu: 0,3

stellungsprozesses auf neuartigem Wege mit Hilfe einer *in-situ*-Ratenmessung an einer Polymer/Metall-Grenzfläche der Kondensationskoeffizient bestimmt werden kann. Die in Tab. 4.7 aufgeführten Werte können für PMMA wie für PC angenommen werden und folgen im wesentlichen dem Trend der Reaktivität des deponierten Metalls.

5 Wachstum von Metallen auf Polymeren

In der vorausgegangenen Kapiteln standen vor allem Fragen hinsichtlich der Einzelprozesse bei der gepulsten Laserdeposition von Metallen auf Metalle, sowie von Metallen auf Polymere im Vordergrund. Im nun folgenden Abschnitt steht weniger die Wechselwirkung der einzelnen Metallatome bzw. Ionen mit dem Polymer hinsichtlich Deposition und Implantation, als vielmehr die Wechselwirkung der Metallatome untereinander und im nächsten Schritt die Wechselwirkung des Metallclusters mit dem Polymer im Zentrum des Interesses. Das in Kapitel 5.1 vorgestellte System Ag/PC kann als modellhaft für das Wachstum von Metallen auf Polymeren unter totaler Koaleszens betrachtet werden. Die Ergebnisse der anschließenden Kapitel 5.2 bis 5.5 werden in das im nächsten Kapitel erarbeitete Bild eingeordnet.

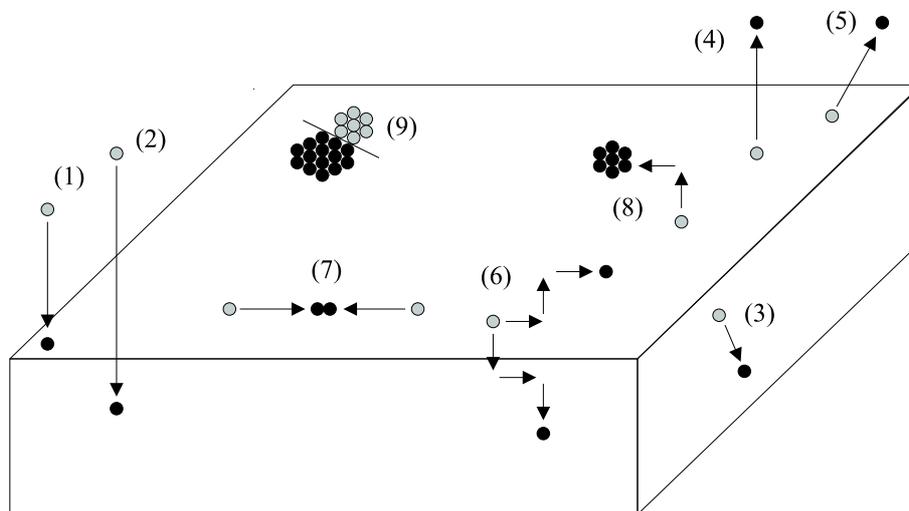


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung ausgewählter Prozesse bei Deposition und Wachstum von Metallen auf Polymeren. Die Prozesse (1) - (5) sind bereits in Abb. 4.1 eingeführt worden. 1. Deposition; 2. Implantation; 3. Verlagerungen; 4. Reemission; 5. Wiederabsputtereffekte; 6. Diffusion auf der Oberfläche und in das Polymer hinein; 7. Nukleation; 8. Clusterwachstum; 9. Koaleszenz

In Abb. 5.1 finden sich schematisch dargestellt die hier für das Wachstum von Metallen auf Polymeren diskutierten Mechanismen. Neben den aus Abb. 4.1 auf Seite 27 bekannten Mechanismen, die vor allem die direkte Deposition charakterisieren (hier mit (1) – (5) bezeichnet) finden sich unter (6) – (9) die für Wachstum und Wechselwirkung von Metallen auf Polymeren entscheidenden Prozesse. Diese seien im folgenden kurz erläutert.

Atome die die Polymeroberfläche erreichen, führen auf dieser einen random-walk durch, d.h. die Diffusion von Metallen auf der Polymeroberfläche (Prozess (6)), wird als Braun'sche Bewegung angenommen (Thran u. a. 1999). Da es sich bei einem Polymer im Vergleich zu den klassischen Materialien der Festkörperphysik um eine relativ offene Oberfläche handelt, ist neben der Oberflächendiffusion auch mit einer Diffusion der Metallatome in das Polymer hinein zu rechnen.

Im Fall der Nukleation von Metallclustern (Prozess (7)) sind verschiedene Fälle zu unterscheiden. Zum einen die zufällige Nukleation von zwei sich treffenden Adatomen (random nucleation), zum anderen die Nukleation an bevorzugten Plätzen auf der Oberfläche (preferred nucleation). Weiterhin ist zwischen irreversibler Nukleation, die in vielen Systemen vor allem bei tiefen Temperaturen zu beobachten ist und reversibler Nukleation zu unterscheiden. Für die Keimbildung von Metallen auf Polymeroberflächen wird der kritische Keimradius vielfach mit eins angegeben, d.h. bereits ein Dimer bildet einen stabilen Nukleationskeim (Faupel u. a. 2001). Denkbar ist natürlich auch eine Nukleation unter der Polymeroberfläche.

Das Wachstum der metallischen Cluster (Prozess (8)) kann zum einen vermittelt durch auf der Oberfläche diffundierende Atome, welche sich an das vorhandene Cluster anlagern, erfolgen. Eine weitere Möglichkeit ist Clusterwachstum in Folge einer Kollision des wachsenden Clusters mit anderen entweder mobilen oder ortsfesten Clustern. Im Fall des Wachstums durch Einfangvorgänge von Atomen ist wiederum die reversible und irreversible Anlagerung denkbar. Treffen hingegen zwei Cluster aufeinander, führt die Ausbildung einer Vielzahl von Bindungen im allgemeinen zu einem irreversiblen Vorgang, der Koaleszenz.

Auch bei dem für die entstehende Morphologie der Nanostrukturen so wichtigen Prozess der Koaleszenz (Prozess (9)), werden verschiedene Szenarien unterschieden. Der einfachste Fall ist die reine Nebeneinanderstellung (juxtaposition) der das Cluster bildenden Teilchen, der auch als fraktales oder zweidimensionales Wachstum bezeichnet wird. Der gegensätzliche Fall ist die totale Koaleszenz, oder dreidimensionales Wachstum, bei dem

die kollidierenden Teilchen nach Ablauf einer Koaleszenzzeit vollständig in ein einziges Teilchen übergehen.

5.1 Wachstum von Silber auf Polycarbonat

Im nun folgenden Kapitel sind die Ergebnisse zu den Wachstumstudien von Silber auf Polycarbonat dargestellt. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, wurden sowohl das als Matrix dienende Polymer als auch die metallische Komponente mittels gepulster Laserdeposition hergestellt.

Eine erste sehr direkte Möglichkeit, Einblicke in Wachstumsmechanismen und Struktur- bildung zu erlangen, ist die Untersuchung der entstandenen Mikrostruktur mittels Trans- missionselektronenmikroskopie. Zu diesem Zweck wurden auf einem mit amorphem Koh- lenstoff bedampftem TEM-Netz erst eine dünne Polymermatrix (typische Schichtdicken lagen im Bereich zwischen 5 und 15 nm) aufgebracht und anschließend Ag deponiert. Über die Variation der verwendeten Anzahl der Laserpulse zur Herstellung der metallischen Komponente ist es möglich, unterschiedlich große Massen an Material zu deponieren. Die Cluster wurden anschließend in Polymer eingebettet, indem auf die Proben eine Polymer- Deckschicht aufgebracht wurde. Zu diesem Zeitpunkt sind alle das Clusterwachstum be- treffenden Prozesse abgeschlossen, weshalb durchaus vom Wachstum von z.B. Ag auf PC gesprochen werden kann. Dies gilt auch für die weiteren in Kapitel 5 untersuchten Systeme.

Als Maß für die Masse deponierten Materials wird im folgenden stets eine Äquivalent- schichtdicke angegeben, welche sich aus der Brutto-Rate errechnet (vgl. hierzu Kap. 4.1 und Tab. 4.2 auf Seite 32). Ausgehend von dieser Rate wird bezogen auf den Ag(111)- Netzebenenabstand von 0,236 nm, aus der Anzahl der zur Herstellung verwendeten La- serpulse die Äquivalentschichtdicke deponierten Materials errechnet, auf welche sich die folgenden das Wachstum beschreibenden Größen beziehen. Diese Äquivalentschichtdicke entspräche derjenigen Schichtdicke, die bei einem Kondensationskoeffizienten von eins und der Abwesenheit von Wiederabsputtereffekten erreicht würde. Sie ist ein Maß für die Ge- samtmenge des auf die Polymeroberfläche deponierten Metalls.

In Abb. 5.2 ist eine Übersicht einiger TEM-Bilder von Ag auf PC gegeben. Die Äqui- valentschichtdicken liegen zwischen 1,2 und 19,7 ML, die jeweiligen Werte sind der Bild- unterschrift zu entnehmen. Beim Vergleich der Bilder fällt zunächst die Abnahme der Clusterdichte mit zunehmender Masse deponierten Materials, sowie eine Zunahme der

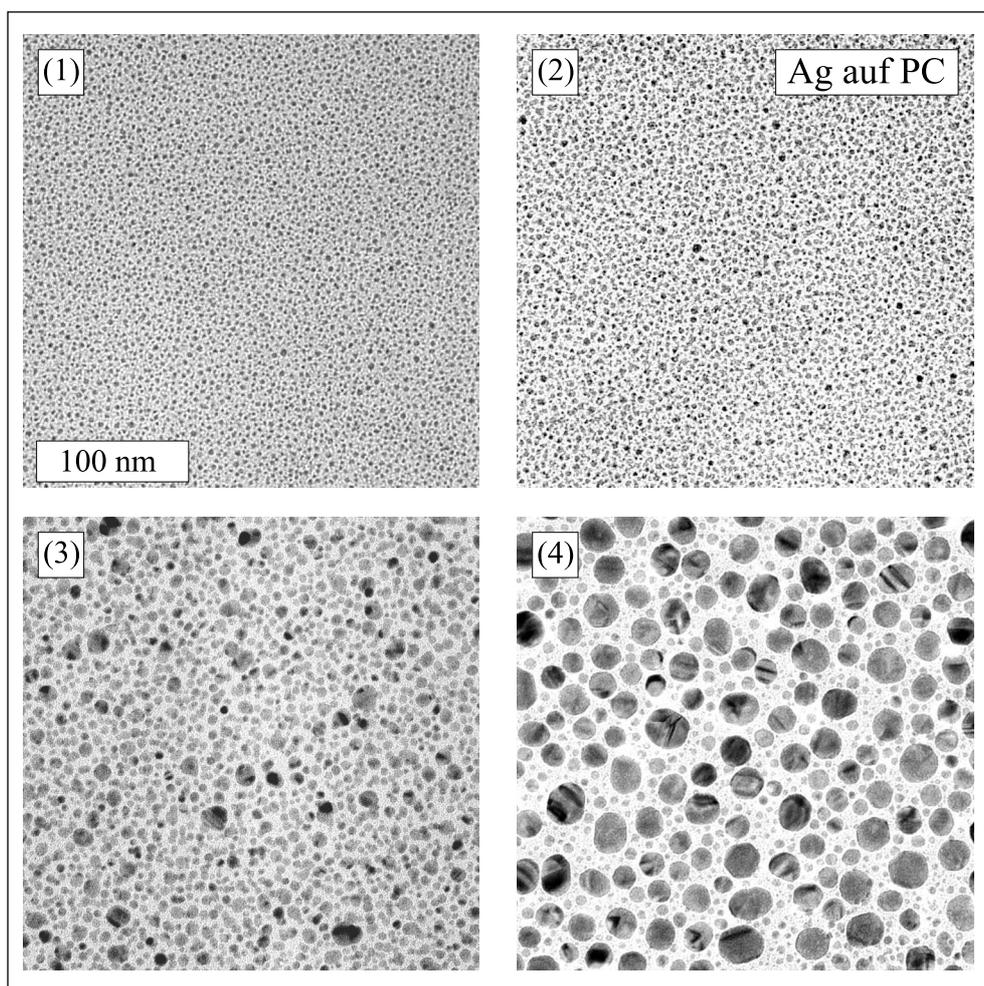


Abbildung 5.2: TEM-Aufnahmen von Ag auf PC. Es wurden folgende Äquivalentschichtdicken an Ag auf die Polymeroberfläche deponiert: Bild (1): 1,2 ML; Bild (2): 3,9 ML; Bild (3): 7,9 ML; Bild (4): 19,7 ML. Die in Bild (1) zu sehende Skala ist für alle Bilder gültig.

Clustergröße auf. Ebenfalls augenfällig ist die homogene runde Form der Cluster. Beide Phänomene sind ein erster Hinweis auf vollständige totale Koaleszenz. In Bild (4) ist die Ausbildung einer bimodalen Größenverteilung der Cluster zu sehen. Sie besteht aus relativ wenigen sehr großen Clustern mit Radien von ca. 8 nm und einer großen Anzahl kleiner Cluster mit Radien von ca. 2 nm.

Noch deutlicher wird dieses Phänomen bei doppelter Vergrößerung, wie in Abb. 5.3 links zu sehen. Ein weiteres Phänomen ist die Ausbildung von Mehrbereichsteilchen, deren unterschiedliche kristallographische Orientierung an der Kontrastvariation innerhalb

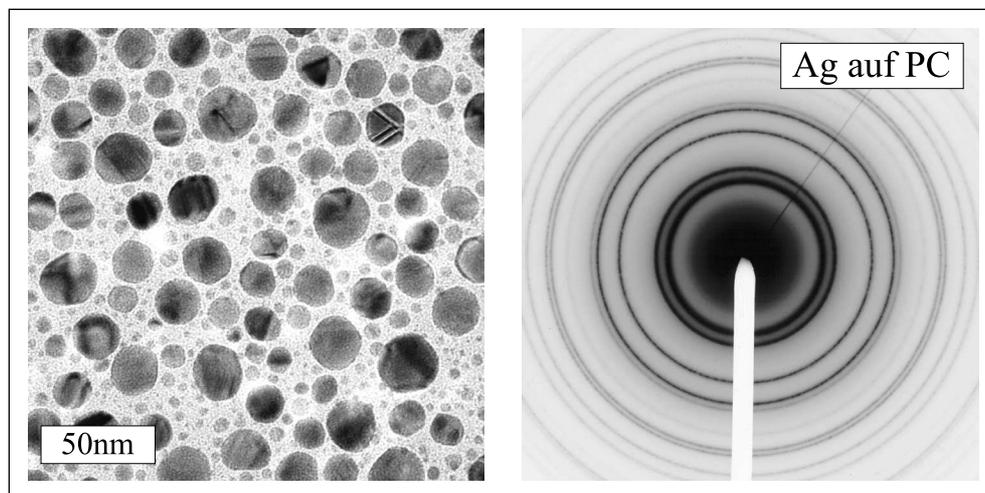


Abbildung 5.3: TEM-Aufnahme von 19,7 ML Äquivalentschichtdicke Ag auf Polycarbonat (links) und dem dazugehörigen Beugungsbild (rechts)

eines Clusters zu sehen ist. Zusätzlich ist auf der rechten Seite von Abb. 5.3 das zu der dargestellten Aufnahme gehörige Beugungsbild dargestellt. Wie zu erwarten zeigt es eine statistische Orientierung der Cluster auf der Polymeroberfläche. An dieser Stelle nicht sichtbar ist die Facettierung der kleinen Cluster, welche sich im Laufe des Wachstums verliert. Metallische Cluster im Nanometer-Bereich sind im Allgemeinen aufgrund ihrer anisotropen Oberflächenenergien facettiert (Buffat und Borel 1976), wie für Gold bekannt (Flüeli u. a. 1988) und später in Kapitel 5.5 für Palladium untersucht.

Zur genaueren Untersuchung der Größenverteilungen der präparierten Cluster wurden die jeweiligen TEM-Bilder mittels der Software *DEPP* (Voß u. a. 1998) analysiert. Für die jeweiligen Größenverteilungen wurden aus einem repräsentativen Bereich des Bildes 100 Cluster analysiert. Zu diesem Zweck wurden Ellipsen an die Cluster angefügt und deren große und kleine Halbachsen berechnet. Die Cluster wurden dabei entsprechend ihrer natürlich vorkommenden Häufigkeit gezählt, wodurch gegenüber dem in den TEM-Bildern zu sehenden Flächenanteil eine unterrepräsentative Darstellung der „großen“ Cluster entsteht.

In Abb. 5.4 finden sich die Clustergrößenverteilungen für die aus Abb. 5.2 bekannten TEM-Bilder aufgetragen. Zur Bestimmung der mittleren Clusterradien wurden an die jeweiligen Verteilungen Gauß-Fits angepasst, welche ebenfalls in Abb. 5.4 eingezeichnet sind. Die mittlere Clustergröße befindet sich für die große Halbachse mit (a) und die kleine Halb-

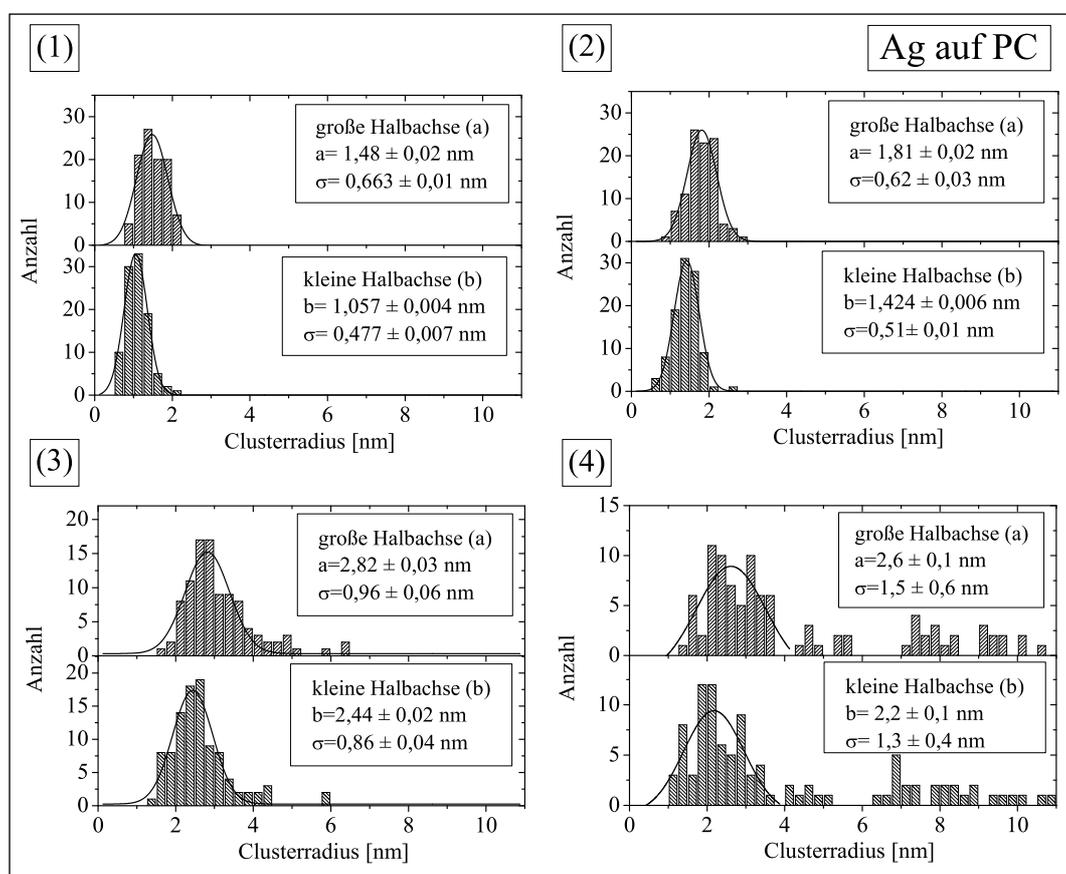


Abbildung 5.4: Größenverteilung von Ag-Clustern auf PC bei Äquivalentschichtdicken der Ag-Schichten von (1): 1,2 ML; (2): 3,9 ML; (3): 7,9 ML; (4): 19,7 ML. Die Cluster wurden als Ellipsen genähert, deren große und kleine Halbachse sich aufgetragen finden. Zusätzlich wurden an die Verteilungen Gauss-Kurven angepasst, deren Schwerpunkt und dazugehörige Halbwertsbreite ebenfalls angegeben sind. Die mit (1) bis (4) bezeichneten Größenverteilungen sind an den in Abb. 5.2 jeweils mit (1) bis (4) bezeichneten Bildern durchgeführt worden.

achse mit (b) bezeichnet incl. der jeweiligen Halbwertsbreite der Verteilung (σ) ebenfalls in Abb. 5.4. Die Auftragungen verfügen über eine einheitliche Abszissenskalierung, jedoch angepasster Ordinatenskalierung. An dieser Stelle sei auf die in Bild (1) und (2) zu sehenden scharfen Größenverteilungen ($\sigma \approx 0,6$ nm) der kleinen Cluster mit Radien von 1 – 2 nm hingewiesen. Bild (4) bestätigt über den allgemeinen Trend des Clusterwachstums hinaus die Beobachtung aus Abb. 5.3 einer bimodalen Größenverteilung mit großen Clustern mit Radien im Bereich von 6 – 10 nm in den späten Stadien des Wachstums.

Das Auftreten einer bimodalen Größenverteilung (Abb. 5.4, Bild (4)) gibt an dieser Stelle bereits einen Hinweis auf den Koaleszenzmechanismus im betrachteten System. Ein Vergleich mit der klassischen Keimbildungstheorie sagt für diese Art der Clustergrößenverteilung Koaleszenz durch Wachstum der Cluster voraus (Venables 1976). Weitere Betrachtungen folgen in Kapitel 5.1.1.

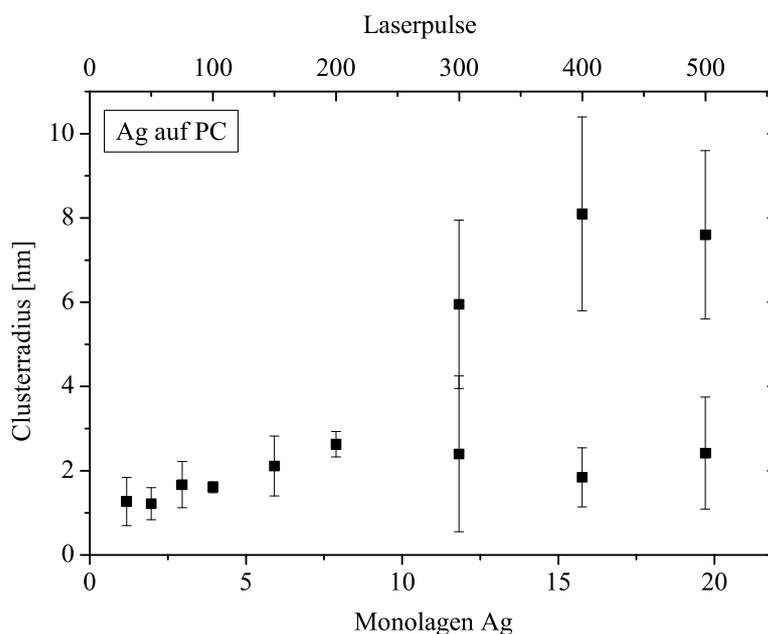


Abbildung 5.5: Mittlerer Clusterradius für Ag-Cluster auf PC. Der jeweils eingetragene Fehlerbalken entspricht der Halbwertsbreite der Clustergrößenverteilung. Für Äquivalentschichtdicken oberhalb von 10 ML bildet sich eine bimodale Größenverteilung aus, dem durch die Notation eines mittleren Wertes für die „kleinen“ und eines Wertes für die „großen“ Cluster Rechnung getragen wird. Die Werte sind zum einen über der Äquivalentschichtdicke, zum anderen über der zur Herstellung verwendeten Anzahl der Laserpulse aufgetragen, welche sich auf die in Kapitel 2 erwähnten Standardbedingungen beziehen.

In Abb. 5.5 sind die aus den Größenverteilungen ermittelten mittleren Clusterradien sowohl gegen die Äquivalentschichtdicke wie auch die Anzahl der zur Herstellung verwendeten Laserpulse aufgetragen. Als Fehlerbalken ist die Halbwertsbreite der Clustergrößenverteilung eingetragen. In den frühen Phasen des Wachstums besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Clustergröße und Anzahl der Laserpulse, der es im Bereich unter 200

Pulsen gestattet, über die bekannten Herstellungsbedingungen, eine gewünschte Clustergröße zwischen 1 und 3 nm Radius einzustellen. In den späteren Stadien des Wachstums sind zwei Werte für den Clusterradius eingetragen. Diese beiden Werte sind die jeweiligen Schwerpunkte der bimodalen Clustergrößenverteilung, wie sie auch in Abb. 5.3 Bild (4) zu sehen ist. Ebenfalls auffällig ist die in Folge der einsetzenden Koaleszenz verbreiterte Größenverteilung der Cluster (vgl. Abb. 5.4).

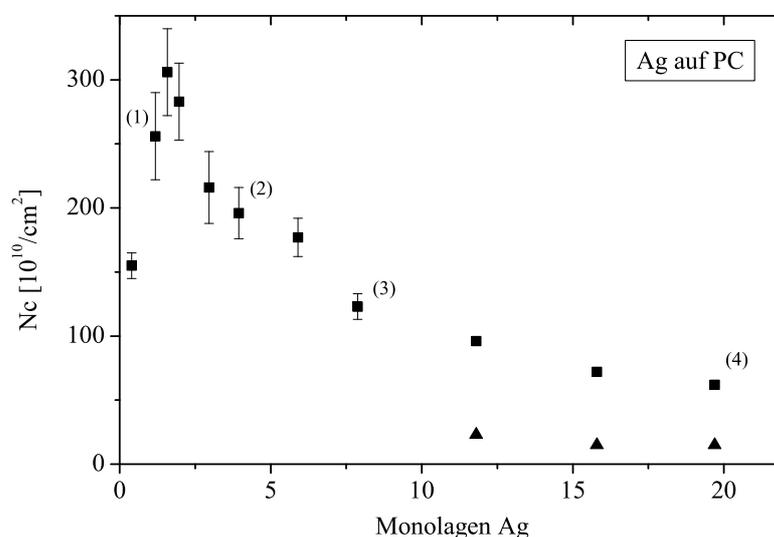


Abbildung 5.6: Clusterdichte für Ag auf PC. Die zusätzlich mit (1) – (4) gekennzeichneten Messpunkte sind mit den entsprechenden Messungen in Abb. 5.2 und Abb. 5.4 zu identifizieren. Für die als Dreiecke dargestellten Messpunkte wurden lediglich Cluster mit einem Radius von mehr als 5 nm berücksichtigt.

Eine weitere wichtige Kenngröße zur Charakterisierung des Wachstums von Metallen auf Polymeren ist die Clusterdichte (Abb. 5.6). Zu beobachten ist ein steiler Anstieg zu Beginn des Wachstums, ein ausgeprägtes Maximum bei 1,6 ML und ein Abfallen der Clusterdichte bis hin zu hohen Äquivalentschichtdicken. Die in Abb. 5.2 dargestellten TEM-Bilder und die in Abb. 5.4 zu sehenden Größenverteilungen sind mit den in Abb. 5.6 ebenfalls mit (1) bis (4) markierten Punkten zu identifizieren. Als weitere Information ist für die Proben oberhalb von 10 ML Äquivalentschichtdicke die Clusterdichte, für deren Bestimmung lediglich Cluster mit einem Radius von mehr als 5 nm herangezogen worden sind, als Dreiecke

dargestellt eingetragen. Anhand des Verlaufs der Clusterdichte lässt sich bereits das Wachstum von Ag auf PC in zwei Bereiche unterteilen. Im ersten Teil, bis zum Erreichen des Maximums bei ca. 1,6 ML, spielen Nukleation und Wachstum, d.h. die Clusterbildung die für das Wachstum entscheidende Rolle. Nach Erreichen des Maximums beginnt die Koaleszenz, in Folge derer die Clusterdichte abnimmt, das Wachstum zu dominieren. Auch aus der Lage der maximalen Clusterdichte bei ca. 1,6 ML, d.h. der Tatsache, dass dieser Wert deutlich oberhalb einer Monolage liegt, lässt sich zum einen auf eine nennenswerte Wiederabdampftrate, zum anderen auf dreidimensionales Wachstum schließen. Ein grundsätzliches Problem bei der Bestimmung von Teilchendichten bei atomarer Deposition, wie auch in diesem Fall, ist die Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskopes. Cluster unterhalb einer Größe von 0,5 nm sind nur schwer vom Untergrund des Polymers zu unterscheiden, und werden daher nicht berücksichtigt.

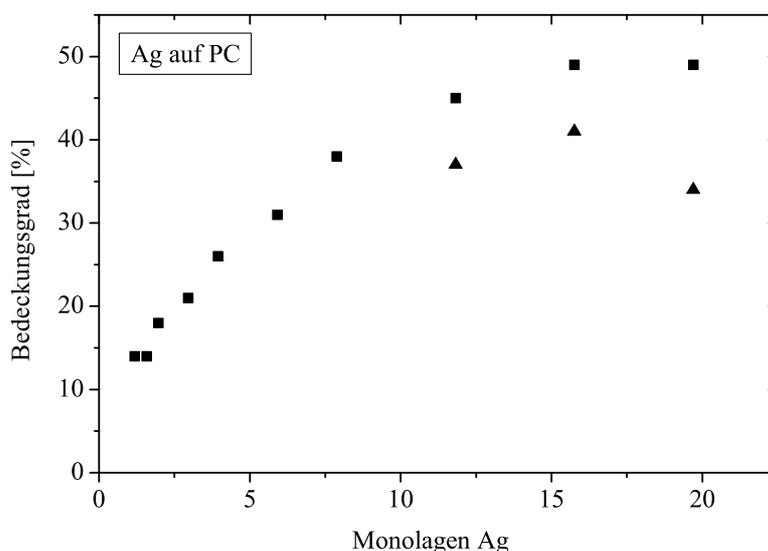


Abbildung 5.7: Bedeckungsgrad der Ag-Cluster auf der Polycarbonatoberfläche. Für die mit Dreiecken bezeichneten Punkte wurden lediglich Cluster mit einem Radius von mehr als 5 nm ausgewertet.

Als weitere Größe wurde der Bedeckungsgrad des Metalls auf der Polymeroberfläche untersucht (Abb. 5.7). In den Frühphasen des Wachstums ist ein sehr starker Anstieg zu sehen, der sich mit zunehmender Schichtdicke verlangsamt. Der aus den TEM-Bildern

ermittelte Bedeckungsgrad entspricht der Projektion der Cluster in die Beobachtungsebene (\sim Substratebene). Infolge des dreidimensionalen Wachstums wird Material in die Richtung senkrecht zur Beobachtungsebene transportiert, was erklärt, warum sich die Zunahme des Bedeckungsgrades mit steigender Schichtdicke verlangsamt. Dieser Effekt tritt besonders bei den großen Clustern auf, die hier wieder als Dreiecke in die Grafik eingetragen sind.

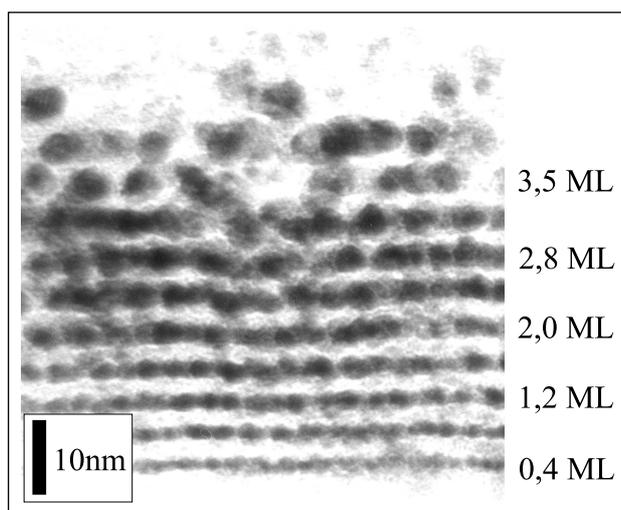


Abbildung 5.8: Querschnitts-TEM-Aufnahme einer PC/Ag-Schichtstruktur mit zunehmender Ag-Schichtdicke und konstanter PC-Schichtdicke (ca. 2,5 nm). Die Äquivalentschichtdicken der Ag-Schichten sind für die entsprechenden Lagen in Bild angegeben.

Im Laufe dieses Kapitels sind bereits viele Hinweise auf das Wachstum von Ag als kugelförmige Cluster, entstanden durch totale Koaleszenz, gezeigt worden. Letztendliche Sicherheit für das Vorliegen von Kugeln gibt eine TEM-Querschnittsaufnahme, wie in Abb. 5.8 zu sehen. Die untersuchte Probe wurde mit Hilfe eines Ultramikrotoms senkrecht zur Oberfläche geschnitten. Das zu sehende Schichtpaket wurde durch zukzessive Erhöhung der für die Herstellung der einzelnen Lagen verwendeten Laserpulse präpariert. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass auf einen Blick ein Großteil der Morphologie für die frühen Phasen des Wachstums von Ag auf PC zu überblicken ist. Auch diese Aufnahme zeigt, genauso wie in den in Abb. 5.2 bereits zu sehen, sphärische Cluster verschiedener Größe. Gut zu erkennen ist die Zunahme der Clustergröße im Verlauf des Wachstums. Ebenfalls bemerkenswert ist die in lateraler Richtung des Schichtpaketes gut definierte Lage der Cluster die es erlaubt, auch Polymer/Metall-Schichtpakete mit guter Periodizität zu präparieren.

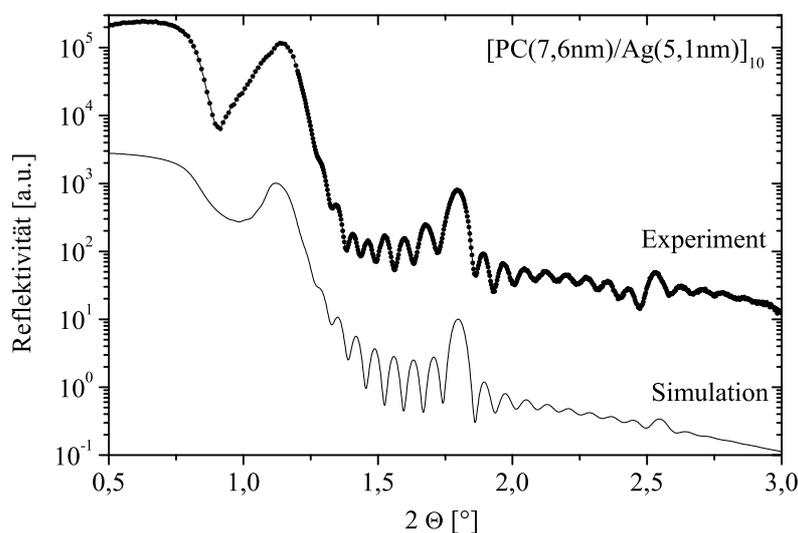


Abbildung 5.9: Röntgenreflektivität eines PC/Ag-Schichtpaketes. In Punkten dargestellt die Messung, darunter versetzt als durchgezogene Linie die Simulation. Die verwendeten Fitparameter sind: Einzelschichtdicken $d_{\text{Ag}} = 5,1$ nm, $d_{\text{PC}} = 7,6$ nm, Rauigkeiten der Ag/PC-Grenzfläche: 3 nm, der PC/Ag-Grenzfläche: 2,1 nm und der Oberfläche: 4 nm

Selbstverständlich ist es nicht nur möglich ein Gradientenschichtsystem, wie im TEM-Querschnitt gezeigt herzustellen. In Abb. 5.9 ist eine Röntgenreflektometriemessung eines periodischen PC/Ag-Schichtpaketes mit 10 Doppelschichten abgebildet. Deutlich zu erkennen ist neben den Totalreflektionskanten des Polymers und des Metalls ein ausgeprägtes erstes braggartiges Maximum sowie die Gesamtschichtdickenoszillationen. Ein zweites Maximum ist ebenfalls angedeutet zu erkennen. Die Simulation der Spektrums ergab eine Periodizität von 12,7 nm, bei einer Ag-Schichtdicke von 5,1 nm, und einer PC-Schichtdicke von 7,6 nm. Die simulierten Werte für die inneren Rauigkeiten liegen für die Ag/PC-Grenzfläche bei 3 nm und für die PC/Ag-Grenzfläche bei 2,1 nm. Die simulierte Oberflächenrauigkeit liegt bei 4 nm. Die gemessenen Werte für die inneren Rauigkeiten des Schichtpaketes nehmen erstaunlich niedrigen Werte an, wenn man bedenkt, dass – wie weiter oben gezeigt – Ag auf PC starkes Inselwachstum mit Clustergrößen im Bereich von 2 – 10 nm zeigt. Diese Tatsache ließe höhere Rauigkeitswerte vermuten. Wie Abb. 5.8 zeigt liegen die Cluster in relativ gut definierten Ebenen innerhalb des Schichtpaketes vor und die Röntgenreflekti-

vität zeigt, dass dies nicht nur lokal der Fall ist. Bei einer Ag-Schichtdicke von 5,1 nm, wie sie in Abb. 5.9 vorliegt, ist weiterhin denkbar, dass die Cluster zur Minimierung der Grenzflächenenergie des Systems unter Ausglättung der Polymer/Metall-Grenzflächen perkolieren. Starke Hinweise für diesen mit „island-zipping“ bezeichneten Effekt sind durch *in-situ*-Messungen der mechanischen Spannungen an Grenzflächen von ebenfalls mit PLD hergestellten Ni₈₀Fe₂₀/Ag-Schichtpaketen gefunden worden (Scharf u. a. 2003). Dieser bei Volmer-Weber-Wachstum nahe der Perkolationsschwelle zu beobachtende Effekt beschreibt die Entwicklung intrinsischer mechanischer Zugspannungen als Folge des Koaleszenzprozesses benachbarter Inseln. Für das Gesamtsystem ist es letztendlich günstig, unter Anwendung von inneren mechanischen Spannungen die Gesamtoberfläche, und somit die Oberflächenenergie zu verringern (vgl. Seel u. a. 2000; Nix und Clemens 1999). Dieser Prozess führt im Nebeneffekt zu einer Abnahme der topologischen Grenzflächenrauigkeit.

Die bisher vorgestellten Untersuchungen zeichnen sich dadurch aus, dass praktisch ausschließlich die metallischen Cluster untersucht wurden. Diese Tatsache erlaubt zwar ein Studium des Wachstums der metallischen Strukturen, lässt aber die polymere Matrix außer acht. Auch ist mittels TEM-Untersuchungen nicht zu klären ob, was die SRIM-Simulationen aus Kapitel 4.2 nahe legen, möglicherweise Clusterbildung unter der Polymeroberfläche stattfindet. Zur Klärung dieser Fragestellung wurde die Polymeroberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. In Abb. 5.10 ist der Vergleich einer AFM-Aufnahme (a) und einer TEM-Aufnahme (b) zu sehen. Beide Aufnahmen besitzen die gleiche Vergrößerung. Darüberhinaus wurden die beiden Proben in ein- und demselben Herstellungsgang gleichzeitig präpariert, und sind daher direkt miteinander vergleichbar. Auf die PC-Oberfläche wurde eine Äquivalentschichtdicke von 19,7 ML Ag deponiert, und es wurde keine weitere Deckschicht aus Polycarbonat aufgebracht. Zu sehen ist unter (a) das Höhenbild und zwei Höhenschnitte entlang der eingezeichneten Linien. Die im Höhenbild eingezeichneten Pfeile entsprechen den Pfeilen im dazugehörigen Höhenprofil.

Beim Vergleich der beiden Bilder zeigen sich Ähnlichkeiten, aber auch fundamentale Unterschiede. Die mit AFM vermessenen Erhebungen (Abb. 5.10 (a)) haben eine kleine Halbachse von ca. 15 nm und eine große Halbachse von ca. 25 nm. Dies ist bei Betrachtung der mit abgebildeten Höhenprofile sichtbar. Für die in AFM-Messungen ermittelten lateralen Größen sind mögliche Fehler zu berücksichtigen. Zum einen ist eine (artefaktische) Verzerrung der Erhebung in Folge von Piezo-Driften sowie Scanrichtung und Geschwindigkeit möglich. Ein weiterer Effekt ist die scheinbare Vergrößerung der Cluster abhängig

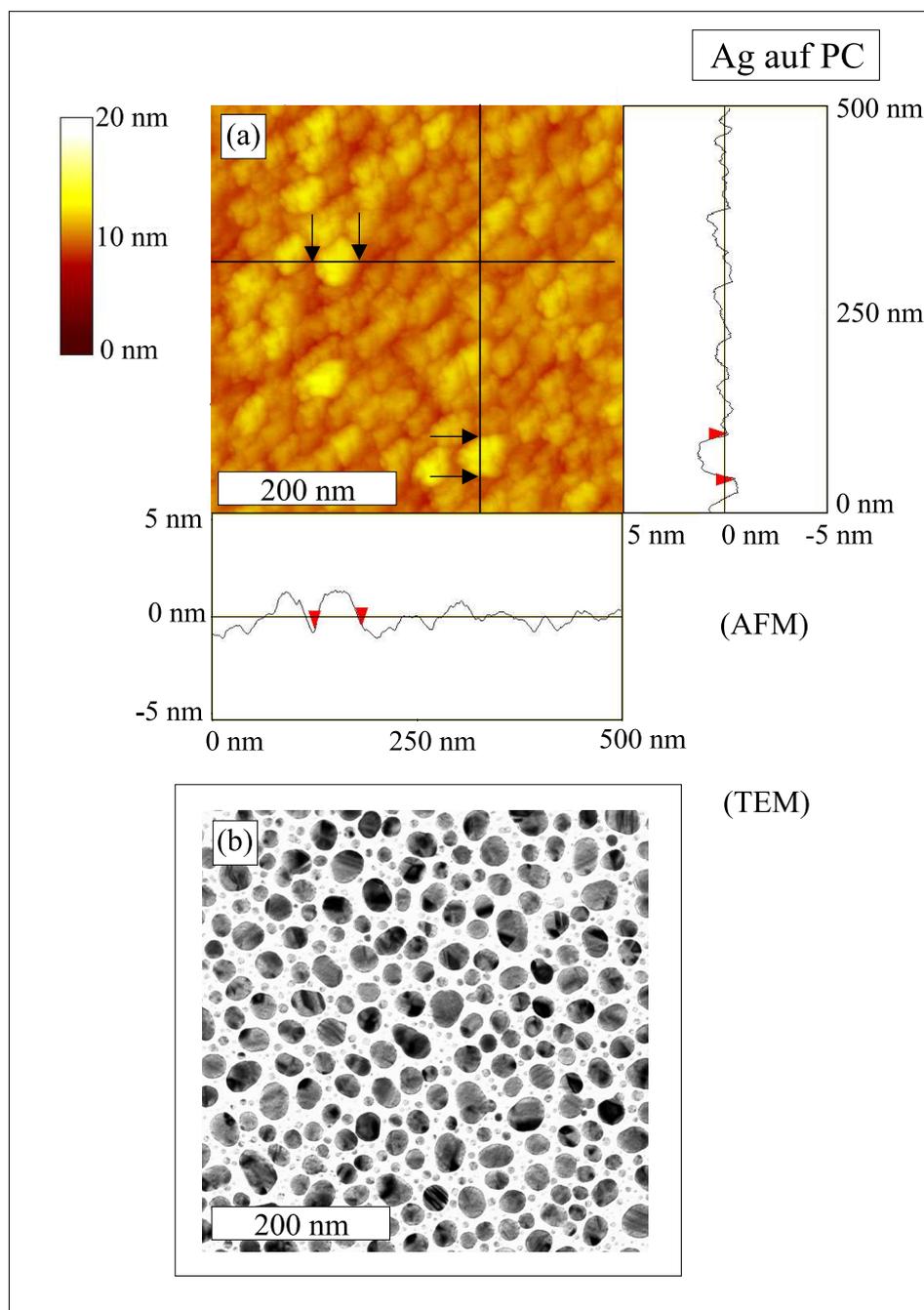


Abbildung 5.10: AFM-Messung von 19,7 ML Ag auf PC (a), sowie das TEM-Bild (b) einer identischen Probe. Zu sehen ist unter (a) das Höhenbild und zwei Höhenprofile entsprechend der eingezeichneten Linien. Die im Bild zu sehenden Pfeile markieren die auch in den Profilen mit Pfeilen markierten Stellen. Die auf diese Weise vermessene Erhebungen haben Ausdehnungen von ca. 30×50 nm. Die unter (b) zu sehenden Clusterradien liegen bei 8 – 10 nm für die „großen“-Cluster und bei ca. 2 nm für die „kleinen“-Cluster.

vom Durchmesser der verwendeten Spitze.

Selbst unter Berücksichtigung der Summe der möglichen Fehler, ist allein so eine um einen Faktor zwei größere Erhebung als die im TEM zu beobachtende Clustergröße schwer zu erklären (vgl. hierzu auch Abb. 5.5). Zudem liegt die mittlere Höhe der Erhebungen im AFM-Bild von ca. 2,5 nm weit unterhalb der im TEM-Bild zu sehenden Clusterradien. Der zweite Unterschied zwischen TEM- und AFM-Bild ist das Fehlen der „kleinen“ Cluster in der AFM-Aufnahme. Um auszuschließen, dass diese Cluster mit Radien im Bereich von 1 – 2 nm in der AFM-Aufnahme nicht sichtbar sind, da sie in den Zwischenräumen der „großen“ Cluster von der AFM-Spitze nicht erfasst werden, wurden Versuche mit geringeren Scangeschwindigkeiten, größerer Ausflösung und geringeren Scanbereichen durchgeführt. Sie ergaben jedoch das gleiche Ergebnis. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich die Cluster unter der Polymeroberfläche befinden folglich mit dem AFM nicht nachzuweisen, wohl aber im TEM sichtbar sind.

Die Kombination der vorgestellten Befunde legt ein Wachstum, oder auch Einsinken bereits gebildeter metallischen Cluster unter die Polymeroberfläche nahe. Sowohl das Fehlen der kleinen Cluster in der Oberflächentopologie, wie auch die scheinbare Vergrößerung der „großen“ Cluster in den AFM-Messungen durch eine möglicherweise darüberliegende Polymerschicht würde in dieses Bild passen.

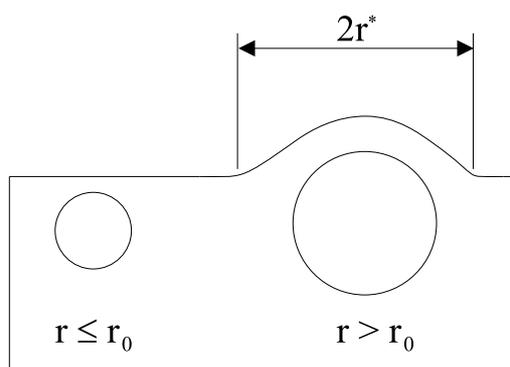


Abbildung 5.11: Ag-Cluster unterkritischer und überkritischer Größe unterhalb der Polymeroberfläche, dargestellt im schematischen Querschnitt. Cluster mit einem Radius kleiner als r_0 zeigen keine Auswirkung auf die Oberflächentopologie. Sie sind mit TEM-, nicht aber mit AFM-Messungen nachweisbar. Cluster mit Radien größer r_0 werden im AFM mit einem scheinbar größeren Radius r^* gemessen.

Diese Phänomenologie ist ebenfalls in anderen System gefunden worden, vgl. hierzu

(Faupel u. a. 2001; Zaporojtchenko u. a. 2001) und (LeGoues u. a. 1988). Skizze 5.11 verdeutlicht den eben beschriebenen Effekt. Cluster unterhalb eines kritischen Radius r_0 zeigen keinen Effekt auf die Oberflächentopologie und sind daher mit dem Rasterkraftmikroskop nicht nachweisbar. Das angedeutete Cluster mit einem Radius oberhalb von r_0 hingegen wird im AFM mit einem scheinbar größeren Radius von r^* gemessen. Die Frage, ob entweder bereits das Clusterwachstum unter der Oberfläche geschieht, oder die auf der Oberfläche gebildeten Cluster binnen kurzer Zeit einsinken (zwischen Herstellung und TEM- bzw. AFM-Untersuchungen vergehen unvermeidbar einige Minuten), ist an dieser Stelle nicht direkt zu klären.

Es gibt aber einige Argumente, dass die Cluster auf der Oberfläche gebildet werden und binnen kurzer Zeit einsinken. Auch der Begriff der Polymeroberfläche ist näher zu betrachten. Zunächst handelt es sich bei Polymeren und Metallen um zwei Materialien deren Bindungsenergien sich um ca. zwei Größenordnungen unterscheiden. Diese Differenz ist letztlich die treibende Kraft für das beobachtete starke Volmer-Weber-Wachstum von Ag auf Polycarbonat. Bei Betrachtung der Oberflächenenergien anstelle der Bindungsenergien zeigt sich jedoch ein ganz anderes Bild. Der in Formel 5.1 gegebene Zusammenhang für die Oberflächenspannungen des Metalls γ_M , die Polymer/Metall-Grenzfläche γ_{MP} und die Polymeroberfläche γ_P

$$\gamma_M > \gamma_{MP} + \gamma_P \quad (5.1)$$

ist fast immer erfüllt, da sich die Oberflächenenergien von Metallen und Polymeren typischerweise um mehr als eine Größenordnung unterscheiden (Brandrup und Immergut 1998). Durch ein Einsinken des Metallclusters verliert das System also effektiv Oberflächenenergie, was als treibende Kraft für den Prozess identifiziert werden kann. Aus den gleichen Gründen (Minimierung der Oberflächenenergie), wird auch für Co-Cluster auf Cu(100) bei Temperaturen von ca. 600 K das Einsinken der Co-Cluster beobachtet (Zimmermann u. a. 1999; Zimmermann u. a. 2001). Infolge des beschriebenen Prozesses eingesunkene Ag-Cluster liegen nun aber keineswegs statisch unter der Polymeroberfläche. Wie bisher in diesem Kapitel diskutiert, finden weitergehende Prozesse wie Clusterwachstum und Koaleszenz statt. In „klassischen“ Systemen sind solche Mechanismen als Oberflächenphänomene bekannt. An dieser Stelle eröffnen sich zwei mögliche Szenarien. Die erste Möglichkeit ist, dass sämtliche das Wachstum betreffende Prozesse, incl. der Zeit, die typischerweise zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen, und damit Materialpulsen

vergeht, schnell gegen den Einsinkprozess sind. Die zweite Möglichkeit führt zu einem Bild einer oberflächennahen Zone in der Silber in Polycarbonat relativ ungehindert diffundieren kann. In den in Kapitel 4.2 durchgeführten SRIM-Simulationen wurden für Ag auf PC Ionenimplantationstiefen von 3 – 4 nm gefunden. Dieser Wert kann als Anhaltspunkt für die Tiefe der oberflächennahen Diffusionszone dienen. Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass für eine amorphe Ni/Zr-Legierung in Molekulardynamik-Simulationen eine um zwei Größenordnungen höhere Mobilität nahe der Oberfläche gefunden wurde (Böddeker und Teichler 1999).

Die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen. Beobachtet wird Clusterbildung und Clusterwachstum infolge atomarer Deposition auf der Polycarbonatoberfläche. Es bilden sich zunächst facettierte, später fast perfekt sphärische Cluster aus. Deren Radius wächst zunächst linear mit der deponierten Masse an und bildet ab einer Äquivalentschichtdicke von ca. 10 ML eine bimodale Größenverteilung aus. Die Clusterdichte steigt in den frühen Phasen des Wachstums stark an, erreicht ihr Maximum bei ca. 1,6 ML und nimmt danach in Folge von totaler Koaleszenz stark ab. Ag erreicht auf PC auch bei großen deponierten Massen von 20 ML nur einen Bedeckungsgrad von ca. 50%. Die Ag-Cluster auf der PC-Oberfläche sind kugelförmig, was durch TEM-Querschnittspräparation nachgewiesen werden konnte. Es ist möglich, wohldefinierte Cluster-Lagenstrukturen aus PC und Ag herzustellen. Dies zeigt sich nicht nur im TEM-Querschnitt, sondern auch anhand der Röntgenreflektometrie von PC/Ag-Schichtpaketen. Die Untersuchung der Polymeroberfläche mittels AFM, im direkten Vergleich mit einer Untersuchung der Cluster im Elektronenmikroskop zeigt, dass Ag-Cluster höchstwahrscheinlich auf der Polymeroberfläche gebildet werden, binnen kurzer Zeit einsinken und unter dieser zu liegen kommen.

5.1.1 Wachstum von Silber auf Polycarbonat im Vergleich mit der klassischen Wachstumstheorie

Für ein tieferes Verständnis der auf der Polymeroberfläche ablaufenden Prozesse und ihrer Dynamik hilft ein Vergleich mit der klassischen Theorie von Keimbildung und Wachstum (vgl. Venables 1994; Venables u. a. 1984).

In Abb. 5.12 ist eine Betrachtung von kritischen Zeiten (τ) und kritischen Dichten (n) zu sehen, welche in den Frühphasen des Wachstums Nukleation und Clusterwachstum be-

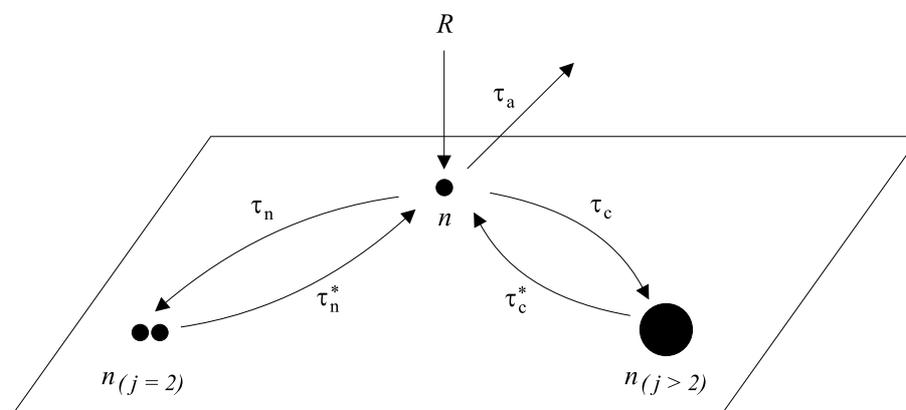


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der in den Frühphasen für Nukleation und Clusterwachstum von Ag auf PC entscheidenden Prozesse. Es werden kritische Dichten (n) und kritische Zeiten (τ) betrachtet. R ist die Depositionsrate. n bezeichnet die Dichte der Monomere (Adatome), n_j die der Cluster der Größe j (unterschieden nach $j = 2$ und $j > 2$). τ_a ist die Zeit die vergeht bis ein frei diffundierendes Adatom reevaporiert. τ_n ist die Nukleationszeit und τ_c die Einfangzeit für die Anlagerung von frei diffundierenden Monomeren an auf der Polymeroberfläche vorhandene stabile Cluster.

stimmen. Die erste entscheidende Größe ist die Dichte n der Monomere (Adatome) auf der Polymeroberfläche. Diese ist abhängig von der Depositionsrate R und fünf weiteren kritischen Zeiten: der Reevaporationszeit τ_a , der Nukleationszeit τ_n sowie der Einfangzeit τ_c und den dazugehörigen Rückreaktionszeiten τ_n^* und τ_c^* . Die Monomerdichte n auf der Polymeroberfläche fließt nun über alternative Kanäle ab. Zu Beginn des Wachstums spielt ausschließlich die Nukleation und die Reevaporation eine Rolle, da noch keine überkritischen großen Cluster vorhanden sind. Für das Wachstum von Metallen auf Polymeren ist jedoch vielfach ein kritischer Keimradius von eins gefunden worden, d.h. Dimere sind bereits stabil (Faupel u. a. 2001). Aus diesem Grund wird an dieser Stelle zwischen Keimen mit $j = 2$ und $j > 2$ unterschieden. $n_{j=2}$ bezeichnet so die Dichte der durch Nukleation gebildeten Keime, $n_{j>2}$ die Dichte der bereits durch Einfangvorgänge gewachsenen Cluster. Die Dichte der Nukleationskeime ($n_{j=2}$) steht über die Nukleationszeit τ_n und die Zerfallszeit τ_n^* im Gleichgewicht mit der Dichte der Monomere n . Da, wie bereits erwähnt, der kritische Keimradius bei eins liegt, können die Rückreaktionen τ_n^* und τ_c^* vernachlässigt werden. Die Anlagerung von Atomen an stabile Cluster wird daher als irreversibel angenommen.

Im Gegensatz zur klassischen Wachstumstheorie kann das Bild vereinfacht werden, so dass die kritischen Größen für die Frühstadien des Wachstums lediglich R , τ_a und τ_n sind (vgl. Venables 1994). In den späteren Phasen des Wachstums wird die Monomerdichte zusätzlich von der Einfangzeit τ_c bestimmt. In der klassischen Wachstumstheorie werden für die einzelnen Dichten n , $n_{j=2}$ und $n_{j>2}$ Ratengleichungen aufgestellt, aus denen ein Ausdruck für die kritische Clusterdichte abgeleitet wird (Venables u. a. 1984; Venables 1986). Durch Variation der Depositionsrate R und der Temperatur T für verschiedene Versuchsreihen, in denen jeweils die kritische Clusterdichte n_x bestimmt wird, ist es so möglich, Rückschlüsse auf Aktivierungsenergien und Wachstumsmodi zu ziehen. Der Ausdruck für die kritische Clusterdichte ist in der folgenden Formel 5.2 gegeben:

$$n_x \sim (R/\nu)^p \exp(-E/kT). \quad (5.2)$$

Hier bezeichnet n_x die maximal erreichte Clusterdichte bei gegebener Rate und Temperatur, zu ermitteln aus einer Auftragung wie Abb. 5.6 auf Seite 55 für Ag auf PC. p ist ein die Art des Wachstums charakterisierender Exponent und E setzt sich je nach Art des Wachstums aus der Adsorptionsenergie E_a , der Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion E_d , der Bindungsenergie für ein Dimer E_b und der Bindungsenergie für ein Cluster der kritischen Größe i , E_i zusammen (Venables 1994).

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Depositionsverfahren, die gepulste Laserdeposition im UHV, erlaubt keine starke Variation der Depositionsraten. Auch die Variation der Temperatur ist durch die Verwendung des Polymers nach oben beschränkt ($T_G(\text{PC}) \approx 150^\circ\text{C}$ Brandrup und Immergut 1998). Aus diesem Grund wurde die die kritischen Zeiten τ_n und τ_c bestimmende Oberflächendiffusion sowie die Wiederabdampfzeit τ_a auf alternativem Weg ermittelt. Dies geschieht mittels dynamischer Monte-Carlo-Simulationen und wird im folgenden Kapitel 5.1.2 vorgestellt. Diese Simulationen wie auch die im vorausgegangenen Abschnitt vorgestellten Überlegungen charakterisieren Nukleation und Clusterwachstum durch Einfangvorgänge, also die Frühphasen des Wachstums.

Die klassische Wachstumstheorie erlaubt aber eine weitere Aussage über die beobachtete Koaleszenz der Ag-Cluster auf PC, welche die Spätphasen des Clusterwachstums dominiert.

In der Literatur werden verschiedene Szenarien für die Koaleszenz von Clustern im Nanometerbereich diskutiert. Der klassische Ansatz ist, die Koaleszenz als einen Sinterprozess zu beschreiben, in dem der Diffusionsstrom von Atomen auf der Oberfläche der koaleszierenden Cluster betrachtet wird. Dieser wird wie folgt formuliert

(Nichols und Mullins 1965; Mullins 1957):

$$J_S = -(D_S \gamma \Omega \nu / kT) \nabla_S K. \quad (5.3)$$

Hier bezeichnet J_S den Strom der diffundierenden Atome entlang der Oberfläche, D_S die Oberflächendifusionskonstante, γ die Oberflächenspannung, Ω das Atomvolumen und ν die Anzahl der pro Einheitsfläche auf der Oberfläche diffundierenden Teilchen. T ist die Systemtemperatur und k die Boltzmannkonstante. $\nabla_S K$ ist der Gradient der Oberflächenkrümmung. Folglich ist der Diffusionsstrom neben der Diffusionskonstanten und der Temperatur im wesentlichen von der lokalen Krümmung abhängig.

Dieser Ansatz berücksichtigt nicht die facettierte Struktur der kleinen Cluster mit Radien von wenigen Nanometern. Diese führt zum einen zu einer nicht gleichmäßigen treibenden Kraft im Diffusionsterm, da Variationen des Clusterradius Änderungen in $\nabla_S K$ zur Folge haben. Zum anderen führen die bereits erwähnten Anisotropien der Oberflächenenergien (Flüeli u. a. 1988) zu einer Art Schwöbelbarriere an den Kanten der Facetten, was zu einem wesentlich geringeren Materialtransport führen kann. Molekulardynamik-Simulationen zeigen zudem, dass Koaleszenz von Nanoclustern vermittelt durch elastische und plastische Verformung der koaleszierenden Cluster stattfindet (Zhu und Averback 1996).

Trotzdem liefert die klassische Wachstumstheorie Hinweise auf die vorliegenden Koaleszenzmechanismen, wie die in Abb. 5.13 schematisch dargestellten Clustergrößenverteilungen zeigen. Die für Ag auf PC gefundene bimodale Größenverteilung ist am besten mit Bild (c) vergleichbar und lässt daher auf eine Clusterkoaleszenz in Folge von Clusterwachstum schließen. Eine große Mobilität der Cluster kann ausgeschlossen werden, da trotz der Existenz der großen Cluster stets eine große Anzahl kleiner Cluster auf der Polymeroberfläche vorliegt (vgl. Bild (d)).

Diese Ergebnisse befinden sich in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen zum Clusterwachstum von Ag auf PC von (Thran u. a. 1999). Temperaturabhängige Messungen haben für Ag-Cluster, die durch thermisches Verdampfen hergestellt wurden ergeben, dass Ag auf PC bevorzugt an speziellen Oberflächenplätzen nukleiert. Die Art dieser energetisch günstigen Plätze wird gegenwärtig noch diskutiert, denkbar sind aber Kettenenden des Polymers, Verunreinigungen oder andere Oberflächendefekte. Für PLD von Metallen auf Polymeren ist die Erzeugung von Defekten in der Polymerstruktur während der Deposition des Metalles sehr gut denkbar. In Kapitel 4.2 wurden mittels SRIM-Simulationen Implantationstiefen im Bereich von 3 – 5 nm gefunden. Diese Implantationsvorgänge wer-

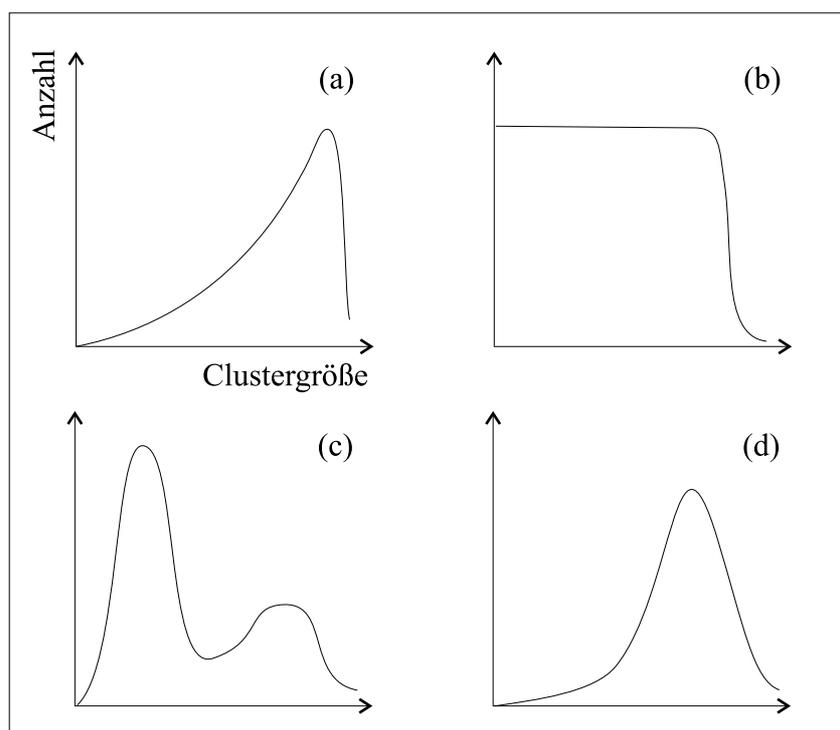


Abbildung 5.13: Schematische Klassifizierung von Clustergrößenverteilungen unter Annahme verschiedener Koaleszenzmechanismen: (a): Clusterwachstum durch Diffusion, keine Koaleszenz; (b): Clusterwachstum durch direkte Deposition von Atomen auf die bestehenden Cluster; (c): Koaleszenz durch Wachstum der Cluster; (d): Koaleszenz durch bewegliche Cluster, nach (Venable 1976)

den sicherlich die Polymeroberfläche z.B. durch Kettenspaltungen, Absputtern von Seitengruppen etc. verändern, und so Nukleationsplätze schaffen. Ag-Cluster auf PC wachsen in Folge von Einfangprozessen ortsfest, bis sie mit einem weiteren Cluster kollidieren. Diffusionsprozesse auf der Oberfläche führen zu vollständiger Koaleszenz, und somit zur Bildung großer Cluster. In den Zwischenräumen findet nach wie vor Nukleation weiterer Cluster statt, was letztlich zur Ausbildung der bimodalen Clustergrößenverteilung führt. Die nahezu perfekt sphärische Form der Ag-Cluster lässt zudem auf eine geringe Koaleszenzzeit schließen. Die Koaleszenz selbst wird im Rahmen der im nächsten Kapitel vorgestellten Monte-Carlo-Simulationen auf Seite 78 eingehender diskutiert.

5.1.2 Simulationen zum Wachstum von Silber auf Polycarbonat

Um die Frühphasen des Wachstums von Silber auf Polycarbonat genauer zu untersuchen und die Oberflächendiffusionskonstante und Reevaporationszeit zu quantifizieren werden in diesem Kapitel dynamische Monte-Carlo-Simulationen (DMC) unter Verwendung des Programmes DDA (Jensen u. a. 1997) vorgestellt.

Der intuitive Ansatz, ein Wachstumsphänomen zu simulieren, wäre eine *ab-initio* Molekulardynamik-Simulation. Dieser Ansatz ist aber nicht nur aufgrund der im Sinne einer solchen Simulation völlig undefinierten Polymeroberfläche, die mit den gängigen Potentialen nicht zu beschreiben ist, sondern auch durch ein Laufzeitproblem nicht sinnvoll zu verfolgen. Die Zeit, welche vergeht, bis eine Monolage Material auf der Oberfläche deponiert ist, liegt typischerweise im Bereich von Sekunden. Selbst die relativ hohen momentanen Depositionsraten der gepulsten Laserdeposition ändern wenig an dieser Tatsache. Ein typisches Zeitraster für MD-Simulationen liegt unterhalb von Pikosekunden, d. h., um in einen für Wachstumsfragen interessanten Bereich des Systems zu gelangen, sind ca. 13 Größenordnungen in der Zeitskala zu überwinden.

Ein alternativer Ansatz ist, einige elementare Prozesse physikalisch sinnvoll zu wählen, sie mit Wahrscheinlichkeiten zu belegen und ein zufällig ausgewähltes Teilchen mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit den entsprechenden Prozess ausführen zu lassen. Diesen Ansatz verfolgt die hier vorgestellte dynamische Monte-Carlo-Simulation. Welche Prozesse aber sind physikalisch sinnvoll und sollten in einer Simulation berücksichtigt werden? Auch hier hilft ein Blick auf die Zeitskalen der jeweiligen Prozesse weiter. Die vorgestellten Simulationsrechnungen beschränken sich im wesentlichen auf den Bereich bis das System die

maximale Clusterdichte erreicht, sowie kurz darüber hinaus. Aus der Lage des Maximums wird es möglich sein, die Diffusionskonstante von Ag auf der PC-Oberfläche abzuschätzen.

Die bis zu diesem Zeitpunkt dominierenden Prozesse sind neben der Deposition die Reevaporation bereits deponierter Adatome, die Nukleation durch zufälliges Aufeinandertreffen zweier Adatome sowie das Clusterwachstum durch Anlagerung einzelner Adatome (vgl. hierzu auch Abb. 5.1 auf Seite 48 und Abb. 5.12 auf Seite 64). Weitere Prozesse wie die Diffusion ganzer Cluster, der Zerfall von Clustern oder deren Reevaporation sind vergleichsweise langsam und werden daher nicht berücksichtigt. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, bilden beim Wachstum von Ag auf PC zwei Atome bereits einen stabilen Keim. Aus diesem Grund wird auch in den Simulationen irreversible Nukleation und ebenfalls irreversible Anlagerung an bestehende Cluster simuliert. Weiterhin werden einmal gebildete Cluster als ortsfest angenommen. Die einzigen mobilen Teilchen sind also lediglich die Adatome auf der Oberfläche (vgl. hierzu auch die Betrachtungen aus Kap. 5.1.1).

Im weiteren Verlauf des Wachstums erlangt die Koaleszenz in Folge von Kollisionen einzelner Cluster eine immer größere Bedeutung. Von diesen beiden Phänomenen wird lediglich die Kollision, welche zur Folge hat, dass die kollidierenden Cluster als ein Teilchen gezählt werden, in den Simulationen berücksichtigt. Der eigentliche Vorgang der Koaleszenz zweier Cluster wird nicht simuliert. DMC-Simulationen unter Berücksichtigung der Koaleszenz sind in der Literatur bekannt und werden am Ende des Kapitels diskutiert.

Um die DMC-Simulationen mit den eigentlichen Messwerten vergleichen zu können, ist es wichtig, eine Zeit- und Längenkorelation zwischen diesen beiden Szenarien herzustellen. Zunächst sei die Korrelation der Längenskalen kurz erläutert.

Die Simulationen wurden auf einem 1000×1000 Plätze großen Gitter durchgeführt. Entscheidend ist also die Frage nach der Größe eines Gitterplatzes (*site*). Üblicherweise (z.B. bei Clusterdeposition) wird ein solcher Platz mit der Größe eines deponierten Teilchens identifiziert, bei kugelförmigen Teilchen, mit deren projizierter Fläche. Eben jene Größe ist dann exakt mit der z.B. im TEM zu beobachtenden Teilchengröße vergleichbar. Bei runden Clustern entspricht dieser Wert $\pi d^2/4$ wobei d der Durchmesser des deponierten Teilchens ist. Im hier vorliegenden Fall werden jedoch Atome auf die Polymeroberfläche deponiert.

Geht man in erster Näherung von einem (111)-orientierten Wachstum von Ag auf PC (siehe Abb. 5.14) aus, ist es unmittelbar einsichtig, dass der (110)-Netzebenenabstand für

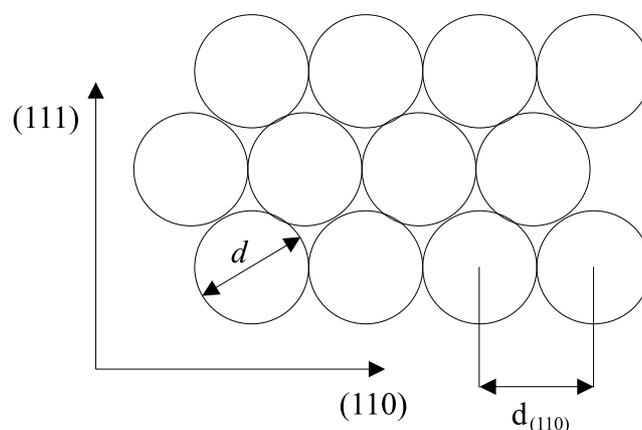


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung einer Ag-(111) Oberfläche. Für die atomare Deposition von Ag auf PC wird der (110)-Netzebenenabstand näherungsweise als Teilchendurchmesser d zur Berechnung der Größe einer *site* angenommen.

Ag einen sinnvollen Wert für d abgibt. Dieser Wert kann hier natürlich nur als Anhaltspunkt dienen, da bekannterweise sowohl der Gitterabstand insbesondere kleiner Cluster unterhalb des bulk-Wertes liegt, als auch das Cluster nicht notwendigerweise als kfz-Kristallit vorliegen muß. Die Größe einer *site* beträgt damit im Fall von Ag: $6,57 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$. Auf diesen Wert wurden die experimentell bestimmten Werte (Abb. 5.6) der Clusterdichte für Abb. 5.17 umgerechnet.

Doch zunächst zur Verknüpfung von Simulation und Experiment auf der Zeitskala, welche über die Depositionsrates erfolgt. Die verwendete Methode der gepulsten Laserdeposition gewährt keinen kontinuierlichen Teilchenfluss wie er in den meisten Simulationen vorausgesetzt wird, sondern liefert als gepulstes Verfahren auch einen gepulsten Teilchenfluss. Die folgenden Überlegungen werden aber plausibel machen, dass es auch in diesem Fall möglich ist, sowohl einen Teilchenfluss anzugeben, wie auch dieses Herstellungsszenario mit einer Simulation, die einen konstanten Teilchenfluss verwendet, zu vergleichen.

Abb. 5.15 zeigt eine schematische Darstellung des Teilchenflusses bei der gepulsten Laserdeposition von Metallen in Form einer Maxwell-Verteilung (durchgezogene Linie) (Fähler 1998). Die gleiche Kurve ist um τ_L verschoben als unterbrochene Linie dargestellt, ihre Bedeutung wird im folgenden klar. τ_0 bezeichnet die Halbwertsbreite des Materialpulses, und ist somit ein Maß für dessen Dauer. Δt bezeichnet den zeitlichen Abstand zweier Materialpulse. Dieser Wert entspricht $1/f$, wobei f die Repetitionsfrequenz des Lasers ist. Bei der typischerweise verwendeten Frequenz von 10 Hz beträgt der Abstand 0,1 s. Die

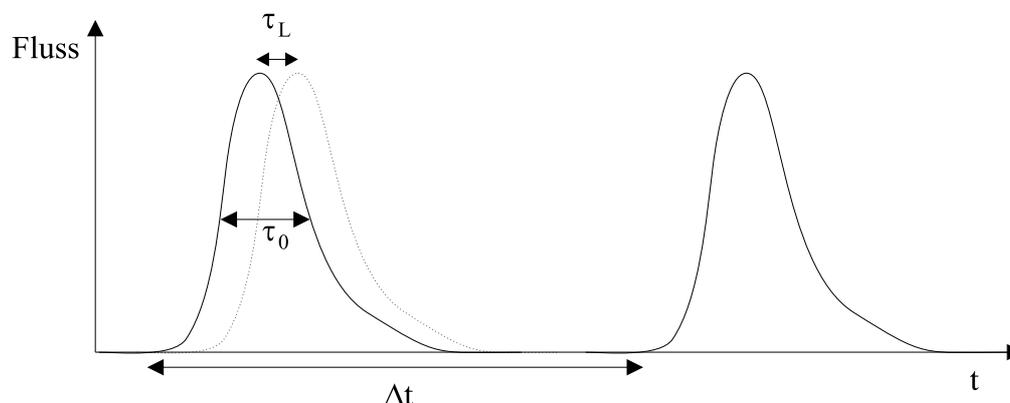


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung des Teilchenflusses (Maxwell-Verteilung, (Fähler 1998)) bei der gepulsten Laserdeposition von Metallen. Zwischen zwei Materialpulsen der Halbwertsbreite τ_0 vergeht, vorgegeben durch die Repetitionsrate des Lasers, die Zeit Δt . Durch eine Betrachtung der Zeitskalen für die mikroskopischen Prozesse ist es möglich, eine Verzögerungszeit τ_L zwischen Materialpuls und den im Gleichgewicht mit der Depositionsrate ablaufenden Prozessen anzugeben.

Dauer der Materialdeposition τ_0 bei PLD in der verwendeten Herstellungsgeometrie liegt bei ca. $3 \mu\text{s}$. Dies lässt sich aus Flugzeitspektren der bei der Laserdeposition abgetragenen Ionen bestimmen (Fähler 1998; Fähler und Krebs 1996). Die zitierten Werte wurden an derjenigen Anlage gemessen, die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Dieser Wert liefert, da an dieser Stelle lediglich die Ionen und nicht die ebenfalls deponierten Atome berücksichtigt werden, eine untere Abschätzung der Depositionsdauer. Der erwähnte Wert steht in guter Übereinstimmung mit Werten, die für Aluminium mittels optischer Absorptionsspektroskopie gemessen wurden, und Depositionsdauern zwischen 1- und $3 \mu\text{s}$ ergeben (Macler und Fajardo 1993).

Aus der zeitlichen Dauer eines Materialpulses ($3 \mu\text{s}$) und der Depositionsrate pro Laserpuls (vgl. Kap. 4.1 Abb. 4.2) lässt sich nun eine Depositionsrate in der Einheit Masse/Zeit errechnen, über die Simulation und Experiment auf der Zeitskala zu verknüpfen sind.

Wie im vorangegangenen Kapitel 5.1.1 gesehen, stehen die das Wachstum bestimmenden kritischen Zeiten τ mit der Depositionsrate im Gleichgewicht. Entscheidend für den Vergleich zwischen Experiment und Simulation ist das Verhältnis zwischen den typischen Zeitskalen für die mikroskopischen Prozesse und der Dauer eines Materialpulses. Die hierfür entscheidende Zeit ist τ_L , eine abgeschätzte maximale Zeit, die das System benötigt, um in einen quasistationären Zustand zu gelangen. Dieser Wert ist als maximale Zeit zu ver-

stehen die verstreicht, bis die das Wachstum in den Frühphasen bestimmenden Prozesse, Depositionsrate R , sowie die kritischen Zeiten für Nukleation (τ_n), Clusterwachstum durch Anlagerung einzelner Atome (τ_c) und Reevaporation (τ_a) untereinander im Gleichgewicht stehen (vgl. Abb. 5.12). Wie sich zeigen wird, sind die typischen Zeiten für die mikroskopischen Prozesse kurz gegen die Dauer des Materialpulses. Wären sie hingegen vergleichbar oder länger als die Depositionsdauer, so würde das zu einer starken Verbreiterung der in Abb. 5.15 gestrichelt dargestellten Kurve gegenüber der durchgezogenen Kurve ergeben, d.h. die mikroskopischen Prozesse würden der sich im Laufe eines Pulses ergebenden Änderung der Depositionsrate hinterherhinken. Das bedeutet, dass sich weder ein quasistationäres Gleichgewicht der Mikroprozesse einstellen kann, noch ein geeigneter Wert für die mittlere Rate finden lässt. Beides ist jedoch für die Verknüpfung von Simulation und Experiment erforderlich. Gemäß der folgenden Formel 5.4 ist es nun möglich τ_L abzuschätzen:

$$\tau_L = \frac{l^2}{D}. \quad (5.4)$$

Hier bezeichnet $2l$ den mittleren Abstand zweier Cluster auf der Oberfläche und D die Oberflächendiffusionskonstante. τ_L ist somit ein Maß für die mittlere Zeit, die ein Atom frei diffundiert, bevor es von einem Cluster eingefangen wird. Die tatsächliche Lebensdauer eines freien Teilchens auf der Polymeroberfläche dürfte bedingt durch Nukleation oder Abdampfen noch geringer sein. Somit liefert τ_L eine obere Abschätzung der Zeit, die das System braucht, um in einen quasistationären Zustand des Wachstums zu gelangen.

Zum frühesten experimentell zugänglichen Zeitpunkt des Wachstums liegt der mittlere Abstand der Ag-Cluster bei ca. 10 nm. Um weiterhin eine Abschätzung für τ_L zu bekommen, wird als Diffusionskonstante diejenige für Oberflächendiffusion von Ag auf einer Ag(111)-Oberfläche herangezogen ($D = 6,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) (Brune u. a. 1995). Mit diesen Werten ergibt sich τ_L zu $0,37 \mu\text{s}$, nach oben abgeschätzt also ca. 10% der Dauer eines Depositionspulses. Die mikroskopischen Prozesse sind also schnell gegenüber der Dauer eines Materialpulses, und der in Abb. 5.15 gestrichelt dargestellte, für das Wachstum entscheidende, Verlauf ist nur geringfügig gegenüber der aus (Fähler 1998) bekannten Maxwell-Verteilung der Depositionsrate verbreitert. Das System ist folglich in der Lage, der im Vergleich zu τ_L langsamen Änderung der Depositionsrate in einem quasistationären Zustand zu folgen. Die unterbrochen dargestellte Kurve, welche jene Verzögerung symbolisiert, kommt also praktisch mit der Maxwell-Verteilung zur Deckung.

Das durch die vorausgegangenen Betrachtungen und Abschätzungen gewonnene Bild

für die Dynamik des Depositionsprozesses stellt sich wie folgt da: Der Materialfluss setzt mit Beginn des Laserpulses ein und erreicht sehr schnell seinen Maximalwert. Die das Clusterwachstum bestimmenden mikroskopischen Prozesse wie Diffusion, Nukleation und Reevaporation stehen aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeiten zu jedem Zeitpunkt in guter Näherung im Gleichgewicht mit dem eintreffenden Materialfluss, sprich der Rate. Nach Ende des Materialpulses vergeht eine gegenüber allen bisher betrachteten Zeiten lange Zeit Δt bis zu Beginn des nächsten Laserpulses, in der keine entscheidenden Prozesse geschehen.

Eine Modulation des Flusses kann einen erheblichen Einfluß auf das Wachstum von Clustern haben (Jensen und Niemeyer 1997) in dem Moment, wo sich Δt und τ_L in derselben Größenordnung befinden. Sowohl der Grenzfall einer sehr schnellen Wiederholfrequenz gegenüber τ_L , wie auch der hier vorliegende Fall einer gegenüber den mikroskopischen Prozessen sehr langsamen Wiederholfrequenz, entspricht einer kontinuierlichen Deposition.

Der Materialfluss wird, wie in Abb. 5.16 skizziert, als Rechteckprofil genähert. Die Breite des Rechteckes ist durch τ_0 ($3 \mu\text{s}$) bestimmt, die Höhe ergibt sich aus der Flächengleichheit zwischen dem Integral der Maxwell-Verteilung und dem der Rechteckfunktion. Auf diese Weise ist es nun möglich Simulation und Experiment über die Kenntnis der experimentellen Depositionsrate auf der Zeitskala zu verknüpfen.

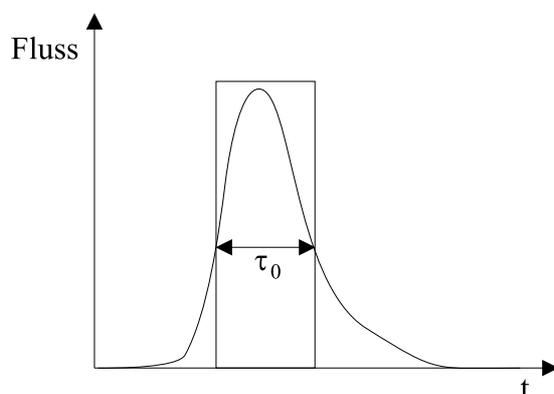


Abbildung 5.16: Durch Berechnung des Flusses aus der Breite eines Materialpulses und der pro Puls deponierten Masse wird der Fluss in Form eines zum Integral der Maxwell-Verteilung flächengleich angenommenen Rechtecks genähert.

In Kapitel 4.1 ist für Ag eine Rate von $9,3 \text{ pm/Puls}$ ermittelt worden. Nimmt man an, dass Ag in (111)-Orientierung auf der Oberfläche wächst, ergibt sich für die Schichtdicke einer Monolage ein Wert von $0,236 \text{ nm}$. Daraus folgt eine Depositionsrate von $0,04 \text{ ML/Puls}$. Für die Simulationen entspricht dieser Wert einer Depositionsrate von $0,04$ Teilchen pro

site. Gemeinsam mit dem weiter oben diskutierten Wert für die Depositionsdauer von $3 \mu\text{s}$ ergibt sich eine Depositionsrate von $1,3 \times 10^4 \text{ site}^{-1}\text{s}^{-1}$. Durch die vorangegangenen Überlegungen ist zum einen die verwendete Simulationsmethode motiviert worden, zum anderen ist es möglich, Simulation und Experiment auf der Längen- und Zeitskala zu verknüpfen.

Für die Simulationen wird die Diffusionszeit willkürlich auf eins gelegt, weitere Werte wie Reevaporationszeit oder Depositionsrate in dieser Einheit formuliert, und so die in der Simulation verwendeten Werte auf die Diffusionszeit normiert.

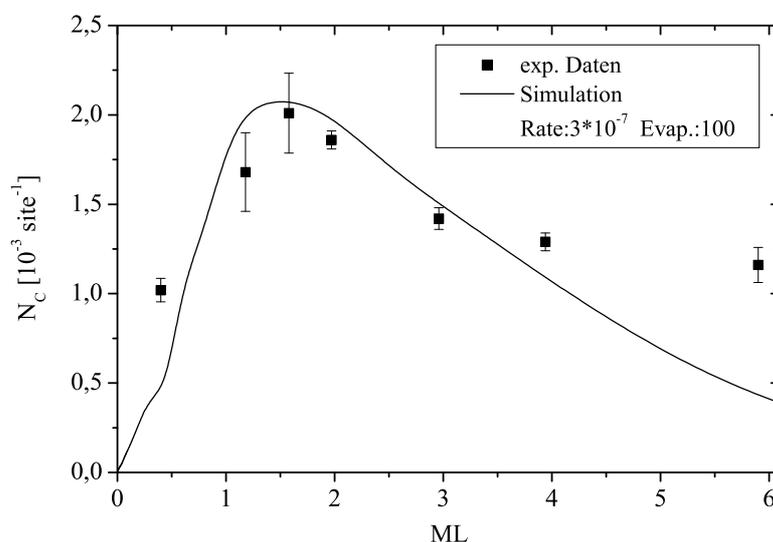


Abbildung 5.17: Vergleich zwischen der experimentell bestimmten Clusterdichte für Ag auf PC und der als „best-fit“ gefundenen Simulationsrechnung. Die simulierten Parameter (Depositionsrate und die mit Evap. abgekürzte Reevaporationszeit) sind im Plot angegeben. Beide Simulationsparameter sind in der Einheit der Diffusionszeit τ formuliert.

In Abb. 5.17 ist das aus Abb. 5.6 auf Seite 55 bekannte Bild der Clusterdichte für Ag auf PC aufgetragen, wobei die experimentellen Werte der Clusterdichte in die für die Simulationen gebräuchliche Einheit von Teilchen/*site* umgerechnet wurden. Ebenfalls in Abb. 5.17 dargestellt findet sich eine Simulationsrechnung, deren Parameter eine Depositionsrate von $3 \times 10^{-7} \tau$ und eine Evaporationszeit von 100τ sind. Die Simulation liefert eine gute Näherung der experimentellen Werte, versagt aber an der Stelle, wie bereits weiter

oben erwähnt, an der die Koaleszenz von Clustern die für das Wachstum dominierende Rolle zu spielen beginnt. Die Frühphasen des Wachstums, wie auch Lage und Wert der maximalen Clusterdichte lassen sich jedoch gut simulieren.

In Abb. 5.18 ist eine direkte Visualisierung von vier Zwischenschritten der in Abb. 5.17 als „best-fit“ gefundenen Simulationsparameter zu sehen. Der angegebene Maßstab errechnet sich aus der Größe einer *site*, und gibt einen Anhaltspunkt für die betrachteten Größenordnungen. Deutlich sichtbar ist das simulierte dreidimensionale Clusterwachstum, und die damit einhergehende Zunahme des mittleren Clusterradius. In Bild (4) wird das Fehlen der totalen Koaleszenz von kollidierenden Clustern deutlich. Im Vergleich mit den bekannten TEM-Bildern des Wachstums von Ag auf PC ist gut vorstellbar, dass dieser Mechanismus zur Ausbildung der bimodalen Clustergrößenverteilung führt. In Folge totaler Koaleszenz entstehen „große“ Cluster mit Radien von 5 – 10 nm. Da auf diese Weise Material in Richtung der Oberflächennormalen transportiert wird (dreidimensionales Wachstum) bilden sich zwischen den großen Clustern freie Bereiche auf der Oberfläche in denen neue Cluster nukleieren können.

Aus dem in den Simulationen verwendete Wert für den Fluss $F\tau$ ($\tau \equiv 1$) kann durch Division dieses Wertes mit dem experimentell verwendeten Fluss die Diffusionszeit τ berechnet werden. Mit den bekannten Werten ergibt sich $\tau = 2,3 \times 10^{-11}$ s. Für die gemäß der Simulationen um das 100-fache höher liegende Reevaporationszeit ergibt sich ein Wert von $\tau_e = 2,3 \times 10^{-9}$ s. Dieser Wert entspricht derjenigen Zeit, die ein frei diffundierendes Teilchen, welches nicht durch ein Zusammentreffen mit einem weiteren Teilchen nukleiert oder sich an ein bestehendes Cluster anlagert, auf der Oberfläche verbringt, bevor es wieder von der Oberfläche abdampft.

Gemäß Formel 5.5

$$D = \frac{site}{4\tau} \quad (5.5)$$

berechnet sich nun wieder aus der Größe einer *site* und der Diffusionszeit die Oberflächendiffusionskonstante von Ag auf Polycarbonat zu $\underline{D_{PC}(Ag) = 7,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}}$.

Der an dieser Stelle aus den DMC-Simulationen gewonnene Wert kann nun auf der einen Seite mit dem bereits erwähnten Wert für die Oberflächendiffusion von Ag auf Ag(111) und auf der anderen Seite mit dem von (Zaporojtchenko u. a. 2001) bestimmten Wert für die Oberflächendiffusion von Ag auf einer Polyimid-Oberfläche verglichen werden.

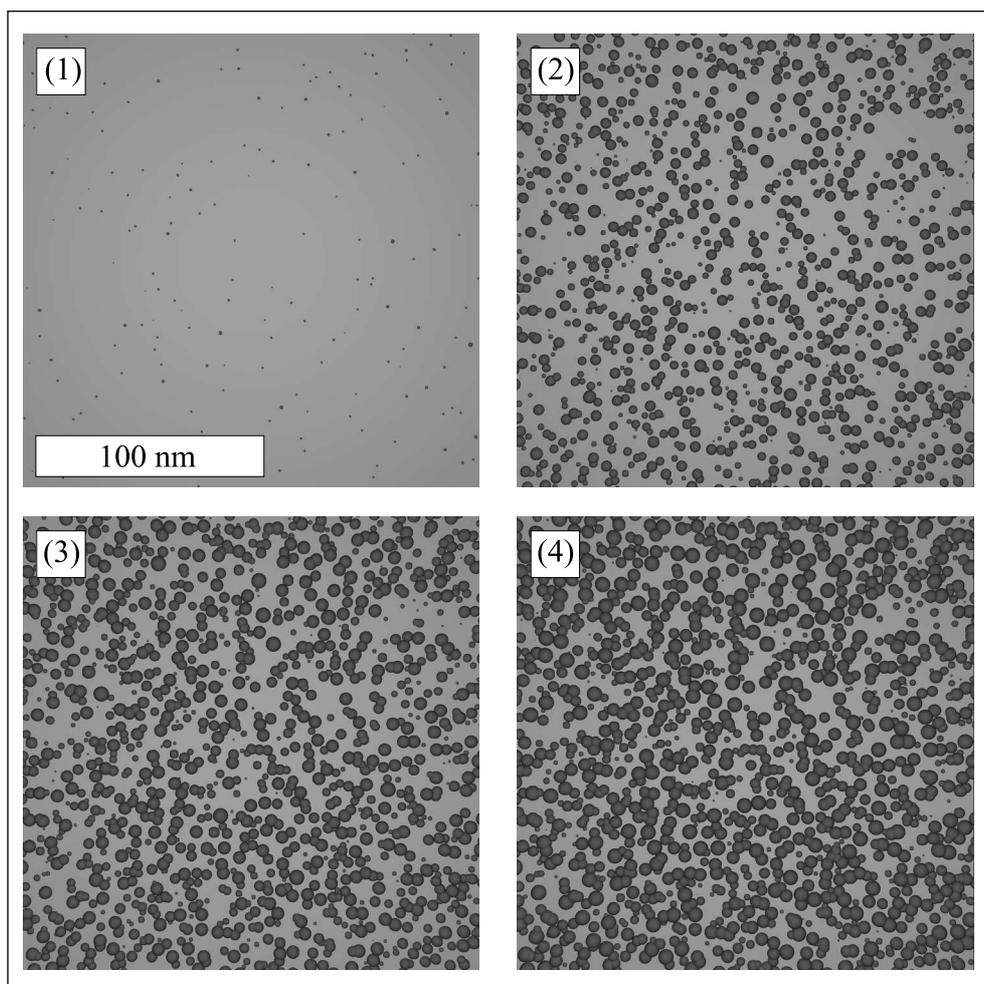


Abbildung 5.18: Visualisierung verschiedener Zwischenschritte der Simulation des Clusterwachstums. Die Simulationsparameter sind eine Depositionsrate von $3 * 10^{-7}$ und eine Reevaporationszeit von 100. Der Verlauf der Clusterdichte für diese Parameter ist in Abb. 5.17 dargestellt. Die simulierten Schichtdicken sind für Bild (1): 0,46 ML; Bild (2): 1,08 ML; Bild (3): 1,44 ML und für Bild (4): 1,91 ML. Der dargestellte Größenmaßstab errechnet sich aus der Größe einer *site*.

Beide Diffusionswerte werden über den klassischen Arrhenius-Ansatz für die Diffusionskonstante aus den Aktivierungsenergien berechnet (Venables 1994):

$$D = \frac{\Gamma_0 l^2}{2\alpha} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \quad (5.6)$$

Formel 5.6 zeigt diesen Ansatz; hierbei bezeichnet E_d die Aktivierungsenergie für einen Platzwechselfvorgang, Γ_0 die Anklopfrequenz, l die Sprungweite, und α einen die Dimensionalität der Bewegung charakterisierenden Faktor, der für die hier vorliegende 2-dimensionale Bewegung auf einem Rechteckgitter auf 2 gesetzt wird. Der den resultierenden Wert maßgeblich bestimmende Faktor ist an dieser Stelle Γ_0 . Für die Diffusion von Ag auf Ag ist dieser Wert experimentell bestimmt worden und liegt im Bereich von 0,2 THz (Brune u. a. 1995). Ein mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie bestimmter theoretischer Wert liegt bei 0,8 THz (Ratsch und Scheffler 1998). Die theoretischen Betrachtungen zeigen, dass die Anklopfrequenz Γ_0 unmittelbar mit der Potentiallandschaft, genauer mit der Flankensteilheit des jeweiligen Potentialtopfes, in dem das diffundierende Teilchen schwingt, korreliert ist. Hierbei bestimmt sowohl die Höhe der Barriere (E_d) wie auch die Weite des Potentialtopfes die Frequenz des schwingenden Teilchens. Dieses für eine Ag-Oberfläche entworfene Bild lässt sich nun insofern auf eine Polymeroberfläche übertragen, als dass zum einen die Potentialbarrieren niedriger und aufgrund der auf Polymeroberflächen vorherrschenden charakteristischen Längenskalen weiter in ihrer räumlichen Ausdehnung sein werden. In Folge dessen kann die für Ag(111)-Oberflächen bekannte Frequenz Γ_0 als obere Schranke für den auf Polymeren zu erwartenden Wert angesehen werden. Verwendet man nun die experimentell für Ag auf Polyimid (PI) ermittelten Aktivierungsenergien ($E_d = 0,08$ eV) und die aus der Dichtefunktionaltheorie berechnete Frequenz im THz-Bereich (näherungsweise wird 0,1 THz angenommen), so gelangt man auf eine Oberflächendiffusionskonstante von Ag auf PI von $D_{PI}(Ag) = 6 \times 10^{-7}$ cm²s⁻¹. Dieser Wert liegt bis auf eine Größenordnung bei dem für Ag auf PC mittels DMC-Simulationen bestimmten Wert. Wiederum im Vergleich dazu liegt die Oberflächendiffusionskonstante für Ag auf einer Ag(111)-Oberfläche bei praktisch dem gleichen Wert von $D_{Ag(111)}(Ag) = 6,7 \times 10^{-7}$ cm²s⁻¹ (Brune u. a. 1995). Die Ergebnisse für die Diffusionskonstanten von Ag auf verschiedenen Oberflächen sind in Tab. 5.1 zur besseren Übersicht nochmals zusammengefasst.

Die bisher vorgestellten Rechnungen ergeben eine gute Simulation der frühen Wachstumsstadien von Ag auf PC, erlauben eine Berechnung der Oberflächendiffu-

Oberfläche	D [cm ² s ⁻¹]	Quelle
PC	$7,1 \times 10^{-6}$	diese Arbeit
PI	6×10^{-7}	(Zaporojtchenko u. a. 2001)
Ag(111)	$6,7 \times 10^{-7}$	(Brune u. a. 1995)

Tabelle 5.1: Diffusionskonstanten von Ag auf verschiedenen Oberflächen im Vergleich. Die für PI und Ag(111) angegebenen Werte sind aus den in den Literaturstellen zu findenen Aktivierungsenergien berechnet worden.

sionskonstante, berücksichtigen aber nicht die Koaleszenz kollidierender Cluster. In der Literatur sind DMC-Simulationen unter Berücksichtigung der Koaleszenz bekannt (Carrey und Maurice 2001; Carrey und Maurice 2002). Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Simulationen mit den experimentellen Befunden verglichen. Aus dem in Formel 5.3 im Rahmen der klassischen Wachstumstheorie vorgestellten Ansatz lässt sich für die Koaleszenz von zwei Kugeln folgender Ausdruck für die Koaleszenzzeit ableiten (Nichols 1966):

$$\tau_{coal} = R^4/B. \quad (5.7)$$

τ_{coal} ist die Koaleszenzzeit, R ist der Radius des kleineren Clusters und B ein von Material und Temperatur abhängiger Parameter. Die stattfindende Koaleszenz steht nun in Konkurrenz zu einer zweiten kritischen Größe, der durch das Clusterwachstum bestimmten Kollisionszeit τ_{coll} der Cluster. Simuliert wird lediglich der instantane Übergang von zwei kollidierenden Kugeln in eine gemeinsame Kugel unter Wahrung der Volumenkonstanz und nach Ablauf einer gemäß Formel 5.7 veranschlagten Koaleszenzzeit. Wiederum unter Verwendung des klassischen Ansatzes aus Formel 5.3 ist klar, dass der Koaleszenzvorgang zum Erliegen kommt, bevor er vollständig abgeschlossen ist, sobald die beiden koaleszierenden Cluster mit einem weiteren Cluster kollidieren. Der Ort des maximalen Krümmungsradius verschiebt sich in diesem Moment sofort an die Kollisionsstelle, und der ursprüngliche Koaleszenzprozess bleibt unvollständig. Dieses Phänomen bleibt in den nun vorgestellten DMC-Simulationen leider unberücksichtigt.

In Abb. 5.19 ist ein Vergleich zwischen eigenen Simulationsergebnissen Bild (1), Literaturergebnissen Bild (2–3) (Carrey und Maurice 2002) und einem TEM-Bild von Ag auf PC zu sehen. Die Bilder dienen lediglich einem qualitativen Vergleich der entstehenden Strukturen ohne Berücksichtigung der konkreten Größenskalen. Bild (1) zeigt das bereits bekannte Bild einer DMC-Simulation mit atomarer Diffusion ohne Koaleszenz, bei einer

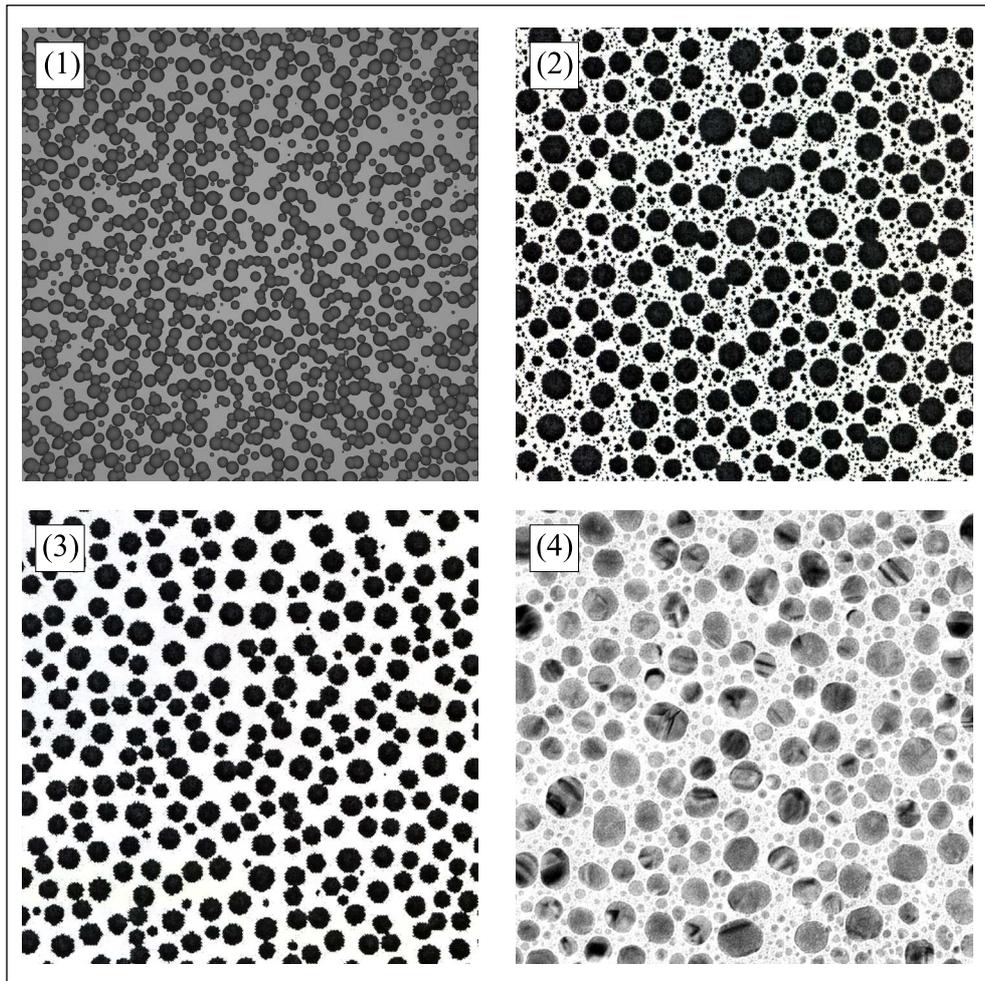


Abbildung 5.19: Qualitativer Vergleich verschiedener Monte Carlo Simulationen (1-3) mit einem TEM-Bild von Ag-Clustern auf PC. Bild (1) zeigt das bereits aus Abb. 5.18 bekannte Ergebnis für atomare Diffusion ohne Koaleszenz (1,9 ML). Für Bild (2) wurde nicht instantane Koaleszenz ohne atomare Diffusion simuliert (5 ML). Bild (3) zeigt das Ergebnis für atomare Diffusion und schnelle Koaleszenz (3,5 ML). Bild (2) und (3) sind (Carrey und Maurice 2002) entnommen.

Schichtdicke von 1,9 ML. Bild (2) zeigt das Ergebniss einer Simulation ohne atomare Diffusion und mit nicht instantaner Koaleszens, die Schichtdicke beträgt 5 ML, für Bild (3) ist schnelle Koaleszenz und atomare Diffusion, bei einer Schichtdicke von 3,5 ML simuliert worden. Bild (4) zeigt das bekannte Bild von Ag auf PC bei einer Äquivalentschichtdicke von 19,7 ML.

Das dem experimentellen Ergebnis am nächsten kommende Szenario ist dasjenige in Bild (2), wobei die Vernachlässigung der atomaren Diffusion unphysikalisch erscheint und dem Ergebnis einer hohen Diffusionskonstante von Ag auf PC widerspricht. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 diskutiert, findet für Ag auf PC Nukleation an bevorzugten Oberflächenplätzen statt, was zu der großen Dichte kleiner Cluster aufgrund einer hohen Keimbildungsrate führt. Die Simulation einer geringen Oberflächendiffusion in Bild (2) bei gleichzeitiger schneller Koaleszenz führt so zu einem die Spätstadien des Wachstums von Ag auf PC beschreibenden Bild, ohne die eigentlich für die entstandene Morphologie entscheidenden Prozesse aufzuklären. Ag auf PC zeigt eine hohe Diffusion, was der Vergleich von Bild (4) und (2) zeigt. Diese schnelle Diffusion führt zu ebenfalls schneller Koaleszenz. Gleichzeitig zeigt Ag auf PC aber auch eine hohe Keimbildungsrate, was zu einer großen Anzahl kleiner Cluster und somit zu einer bimodalen Größenverteilung führt.

5.1.3 Perkolation von Silber-Clustern auf Polycarbonat

In den vorangegangenen Betrachtungen standen Fragen hinsichtlich des Wachstumsprozesses und der Koaleszenz von Ag-Clustern auf der PC-Oberfläche im Vordergrund. Im nun folgenden Kapitel wird mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung (GISAX) die Perkolation der Ag-Cluster untersucht.

Zu diesem Zweck wurden unter den üblichen Herstellungsbedingungen Gradientenproben hergestellt, auf deren Oberfläche die Clustergröße auf einer Längenskala im Sub-Millimeter Bereich variiert. Wie in den vorausgegangenen Kapiteln zu sehen, wächst die Clustergröße mit der Masse des auf die Polymeroberfläche deponierten Materials. Zur Erzeugung eines Clustergrößengradienten bis hin zu einer geschlossenen Schicht wurde nach der Deposition der PC-Matrix die Probe halbseitig mit einer sich wenige Millimeter oberhalb der Oberfläche befindenden Blende abgeschattet. An der auf diese Weise entstandenen Kante entsteht geometriebedingt ein Gradient der Depositionsrate und folglich der Clustergrößen. In ein- und demselben Herstellungsgang wurden zudem zwei Proben gleich-

zeitig auf verschiedenen Substraten hergestellt, eine Probe auf einem Si-Substrat für die Röntgenkleinwinkelstreuung und eine weitere Probe auf einem kohlenstoffbedampften Cu-Netz für die TEM-Untersuchung. Auf diese Weise ist es möglich, die bekannte Methode der Transmissionselektronenmikroskopie, für die bereits eine fundierte Datenbasis über das Wachstum von Ag auf PC vorhanden ist, mit einer neuen Methode (GISAX) zu verknüpfen, und die Ergebnisse miteinander zu vergleichen. Durch Einsatz der orts aufgelösten Kleinwinkelstreuung (μ GISAX, $5 \mu\text{m}$ Spotgröße auf der Probenoberfläche) war es möglich, den beschriebenen Clustergrößengradienten mit hinreichender Genauigkeit lateral abzufahren und die einzelnen Wachstumsstufen zu analysieren.

Aus den TEM-Untersuchungen ergeben sich kleinste nachweisbare Clusterradien von 1,5 bis 2,5 nm am einen Ende des Gradienten. Im weiteren Verlauf sind wie bereits bekannt Clusterwachstum, die Ausbildung einer bimodalen Clustergrößenverteilung, und schließlich das Gefüge einer geschlossenen Schicht zu beobachten. Die anhand der Ag/PC-Gradientenprobe gewonnenen Ergebnisse sind mit den in Kapitel 5.1 gezeigten Ergebnissen vergleichbar.

Die zugehörigen μ GISAX-Messungen finden sich in Abb. 5.20. Der spekuläre Streupik ist durch einen Blei-Beamstop abgedeckt, dessen Halterung ebenfalls zu sehen ist. Im unteren rechten Bereich sind die Messungen durch eine Glaskapillare verfälscht. Da die Streubilder aber physikalisch gesehen spiegelsymmetrisch sind, ist diese Störung zu vernachlässigen. Der Primärstrahl ist ebenfalls ausgeblendet.

In Bild (1) ist das Streubild einer geschlossenen Ag-Schicht zu sehen. In Folge der Multilayerstruktur aus Si-Substrat, PC-Schicht und Ag-Schicht, ist eine schwache Aufspaltung der Yoneda-Peaks zu beobachten. Mit einer Schrittweite von $200 \mu\text{m}$ wurden entlang des Gradienten weitere Messungen aufgenommen. Die deutlichsten Veränderungen sind in (1)–(3) zu beobachten. Der beobachtete Gradient verändert sich demnach zuerst sehr stark, erstreckt sich dann aber über einen relativ großen Bereich, denn selbst nach 1,2 mm Fahrweg weist das Streubild noch Ag-Cluster aus.

Prinzipiell verändert sich das diffuse Streubild in q_z -Richtung durch Variationen der Elektronendichteverteilung senkrecht zur Probenoberfläche z.B. in Folge von Rauigkeit. Laterale Veränderungen der Probe z.B. eine Änderung des mittleren Abstandes der Streuzentren, führen hingegen zu Veränderungen des Streubildes in q_y -Richtung (Holý und Baumbach 1994).

Vergleicht man Bild (1) und (2), so fällt eine starke Veränderung des Streubildes in

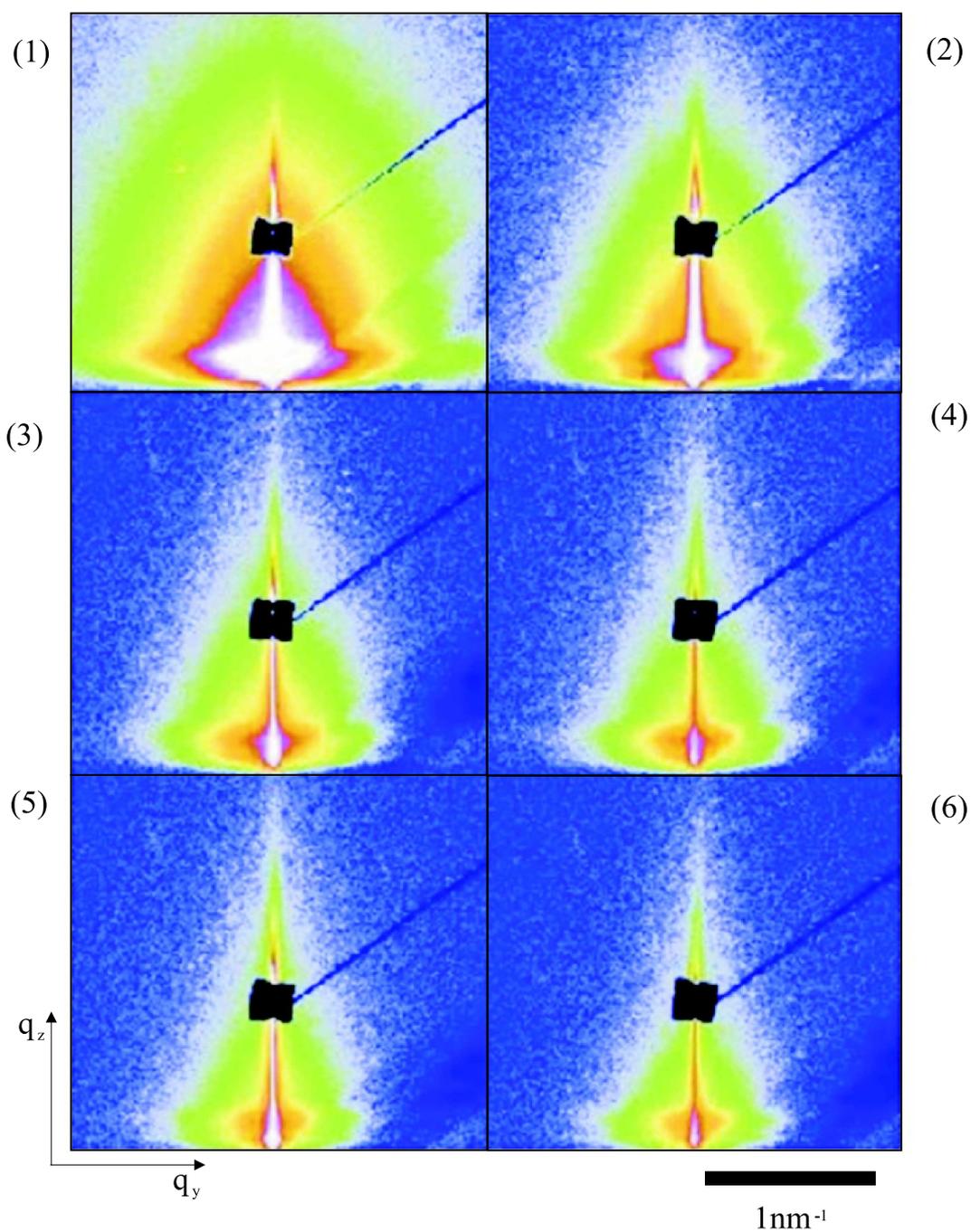


Abbildung 5.20: μ GISAX-Messungen einer perkolierenden Ag-Schicht auf PC. In Bild (1) ist das Streubild der geschlossenen Ag-Schicht zu sehen. In den Bildern (2) und (3) sind Messungen einer Schicht, die beginnt aufzureissen zu sehen. Die Messungen in Bild (5) und (6) zeigen die Streubilder isolierter Ag-Cluster. Die Messungen wurden im Abstand von jeweils $200 \mu\text{m}$ entlang des Clustergrößengradienten aufgenommen.

q_y -Richtung auf, was auf ein Aufreißen der vorher geschlossenen Schicht hindeutet. Dieser Prozess setzt sich in der darauffolgenden Messung fort (Bild (3)), bis schließlich das Streubild einzelner isolierter Ag-Cluster zu sehen ist (Bild (4)–(6)) (Roth 2004). Die beschriebene Phänomenologie lässt sich wie bereits erwähnt anhand der in Transmission aufgenommenen TEM-Bilder in gleicher Weise nachvollziehen. Auch wenn auf eine quantitative Auswertung, die nur durch Simulation der Spektren zugänglich ist, hier verzichtet wird, lassen sich aus den Spektren weitere Informationen gewinnen. Am einen Ende des Gradienten (Bild (5),(6)) deuten die Messungen auf runde Streuzentren hin, am anderen Ende (Bild (1),(2)) perkoliert die Schicht durch senkrecht nebeneinander gestellte Zylinder (Roth 2004). Die Tatsache, an dieser Stelle des Wachstums zylindrische Körner vorzufinden, deutet auf beginnendes kolumnares Wachstum hin. Dieser Wachstumsmodus ist bei laserdeponierten Proben in „klassischen“ Systemen vielfach zu beobachten, so z.B.: beim Wachstum von Fe auf Si(111) (Störmer 1998) wie auch beim Wachstum von Pd/Nb-Vielfachschichten auf Si(111) (Laudahn 1998). Diesen Wachstumsmodus auch an dieser Stelle zu finden ist weniger erstaunlich als es zunächst anmutet, da ab dem Zeitpunkt ab dem eine geschlossene Metallschicht auf der Polymeroberfläche vorliegt, Wachstum einer metallischen Schicht auf einer polykristallinen metallischen Unterlage stattfindet.

5.2 Wachstum von Gold auf Polycarbonat

Im nun folgenden Kapitel wird das Wachstum von Gold (Au) auf Polycarbonat betrachtet. Die Ergebnisse werden in das in Kapitel 5.1 gewonnene Bild für das Wachstum von Ag auf Polycarbonat eingeordnet und mit diesen verglichen.

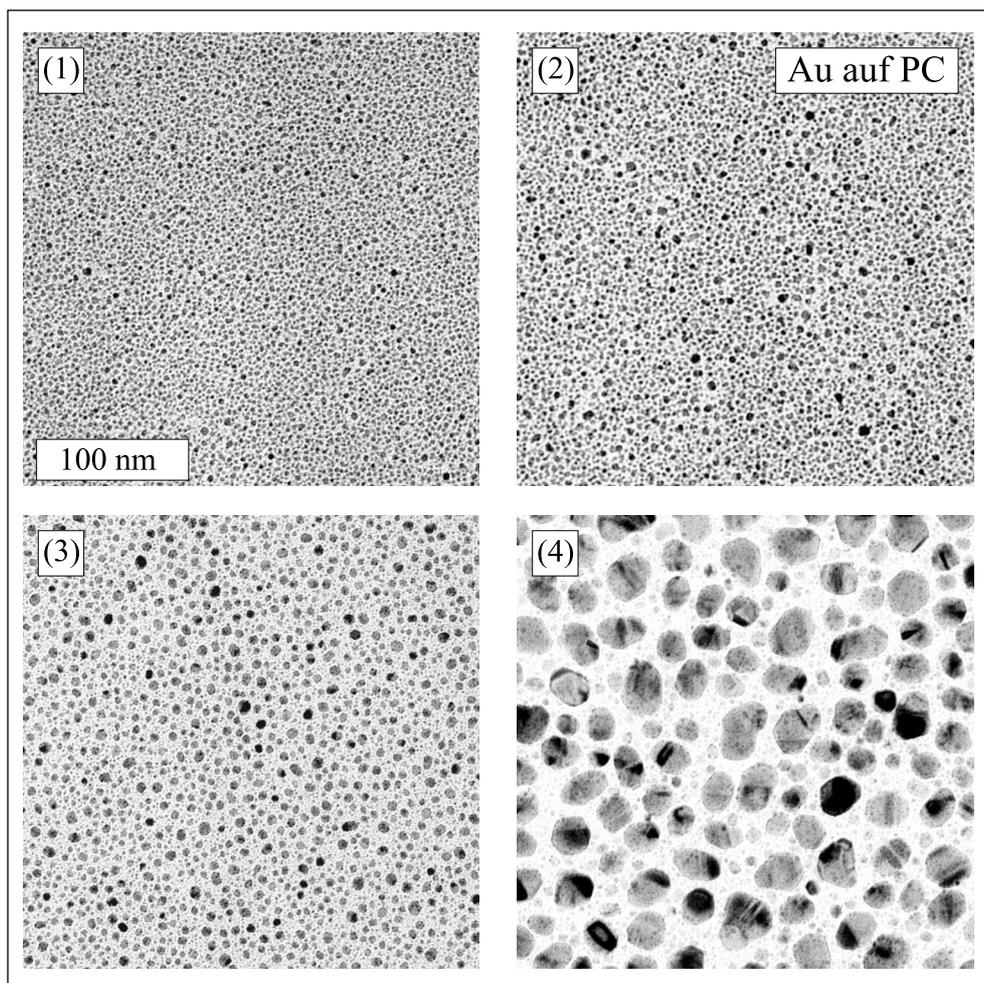


Abbildung 5.21: TEM Aufnahmen von Au auf PC. Es wurden folgende Äquivalentschichtdicken an Au auf die Polymeroberfläche deponiert: Bild (1): 3,9 ML; Bild (2): 5,8 ML; Bild (3): 7,8 ML; Bild (4): 31 ML. Die in Bild (1) gegebene Skala ist für alle dargestellten Bilder gültig.

Wie bei den Untersuchungen zum Wachstum von Silber auf PC wurde auch für die hier vorgestellten Experimente mittels PLD eine PC-Matrix hergestellt, auf welche unterschiedlich große Massen an Gold deponiert wurden. Aus der in Kapitel 4.1 bestimmten

Brutto-Rate für die Laserdeposition von Au wird analog zum Vorgehen bei Ag jeweils eine Äquivalentschichtdicke berechnet, über der die für die Au-Cluster ermittelten Kenngrößen im folgenden aufgetragen werden.

In Abb. 5.21 finden sich einige TEM-Aufnahmen von Au-Clustern auf Polycarbonat. Die Bilder erscheinen auf den ersten Blick denen vom Wachstum von Ag auf PC sehr ähnlich. Wiederum ist mit steigender Schichtdicke eine deutliche Zunahme der Clustergröße, wie auch eine Abnahme der Clusterdichte in Folge von totaler Koaleszenz zu sehen. Im Unterschied zu den Ag-Clustern zeigt Au aber keine vollständige totale Koaleszenz, denn sowohl in den frühen Wachstumsstadien, wie auch zu späterem Zeitpunkt ist eine Facettierung der Cluster zu sehen. Im Gegensatz zu Ag bilden sich jedoch keine perfekt sphärischen großen Cluster aus, wie insbesondere Bild (4) zeigt. In diesem Bild sind Au-Cluster zu finden, deren Koaleszenzvorgang noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Aus dieser Beobachtung lässt sich sofort auf eine größere Koaleszenzzeit für Au auf PC gegenüber Ag auf PC schließen. Die in Kapitel 5.1.2 diskutierten kritischen Zeiten τ_{coll} (Kollisionszeit) und τ_{coal} (Koaleszenzzeit) liegen im System Au/PC näher beieinander. Nicht vollständig zu Kugeln koaleszierte Cluster entstehen durch die Kollision mit einem dritten Cluster innerhalb der Koaleszenzzeit.

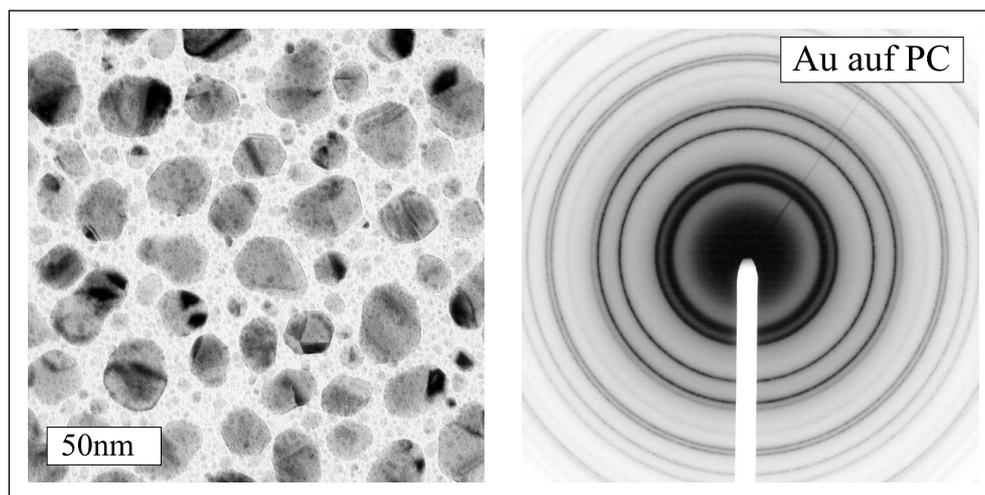


Abbildung 5.22: TEM Aufnahme von 31 ML Au auf Polycarbonat (links), und das dazugehörigen Beugungsbild (rechts).

Noch deutlicher zeigt sich das Phänomen in doppelter Vergrößerung (Abb. 5.22). Das ebenfalls gezeigte Beugungsbild weist, analog zum System Ag/PC, eine statistische Ori-

entierung der Au-Cluster nach. Ein weiterer hier deutlich zu sehender Unterschied zu Ag ist die große Anzahl sehr kleiner Cluster, sowohl in unmittelbarer Umgebung der großen Au-Cluster wie auch auf deren Oberfläche. Analog zu Ag ist der Übergang von Einbereichs- zu Mehrbereichsteilchen zu beobachten, zu erkennen anhand der in den TEM-Bildern zu sehenden Kontrastunterschiede innerhalb eines Teilchens.

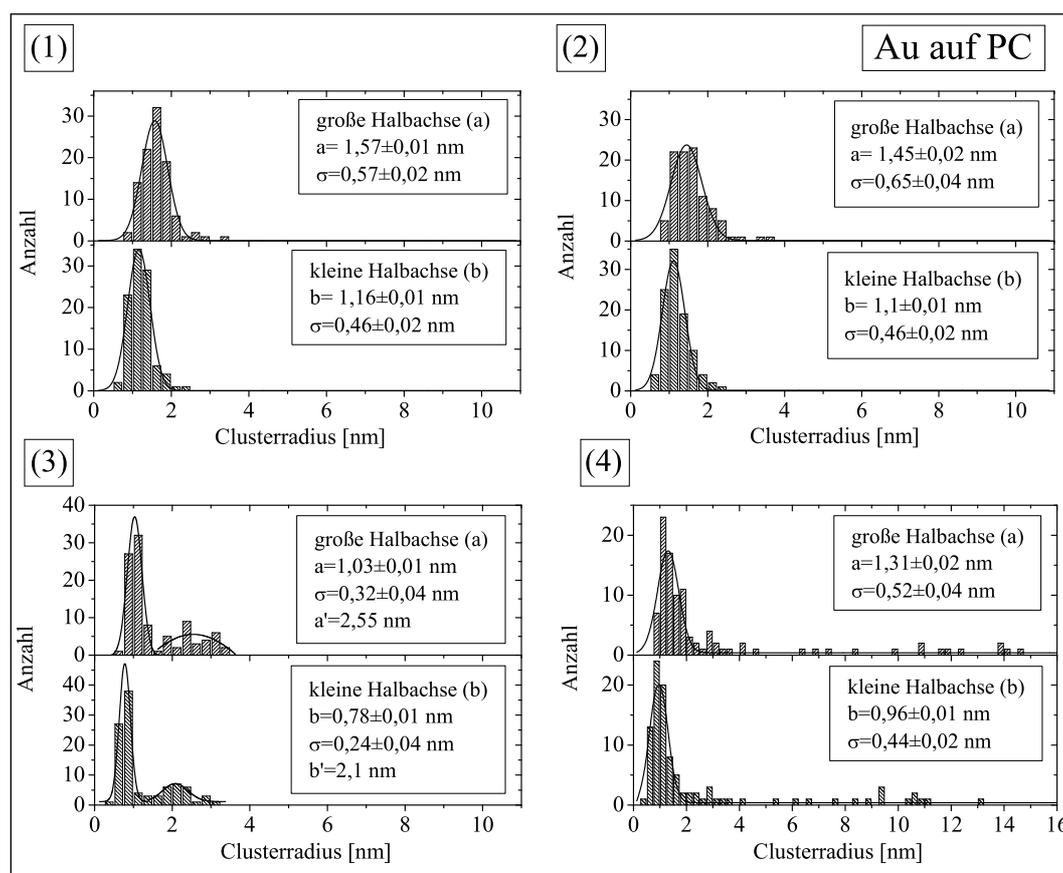


Abbildung 5.23: Größenverteilung von Au-Clustern auf PC. Die Cluster wurden als Ellipsen genähert, deren große und kleine Halbachse sich aufgetragen finden. Zusätzlich wurden an die Verteilungen Gauß-Kurven angepasst, deren Schwerpunkte (a) bzw. (b) und dazugehörige Halbwertsbreite σ ebenfalls angegeben sind. Die zu sehenden Histogramme korrelieren mit Äquivalentschichtdicken von (1): 3,9 ML; (2): 5,8 ML; (3): 7,7 ML; (4): 31 ML.

Auch für Au/PC wurde durch Anfitzen von Ellipsen an die in den TEM-Bildern zu sehenden Cluster deren Größenverteilung ermittelt. Das Ergebnis ist in Abb. 5.23 gezeigt. Die mit (1) bis (4) bezeichneten Histogramme sind mit den in Abb. 5.21 mit den entsprechen-

den Nummern bezeichneten Bildern zu identifizieren. Für die Auswertung wurden jeweils 100 Cluster repräsentativ in einem gewissen Flächenausschnitt gemäß ihrer natürlichen Häufigkeit gezählt. Für das in Bild (4) gezeigte Histogramm wurden zur Verdeutlichung der bimodalen Größenverteilung die großen Cluster mit Radien über 5 nm ca. 2 fach überproportional gezählt. An dieser Stelle sei auf die unterschiedlichen Ordinatenkalierungen der Verteilungen, wie auch den im Vergleich zu Ag/PC größeren Bereich der aufgetragenen Clusterradien in Bild (4) hingewiesen. An die zu sehenden Größenverteilungen wurden Gauß-Fits angepasst. Die mittleren Werte der großen und kleinen Halbachse der angefitzten Ellipsen befinden sich mit (a) und (b) bezeichnet, gemeinsam mit der jeweiligen Halbwertsbreite σ der Verteilung ebenfalls in Abb. 5.23.

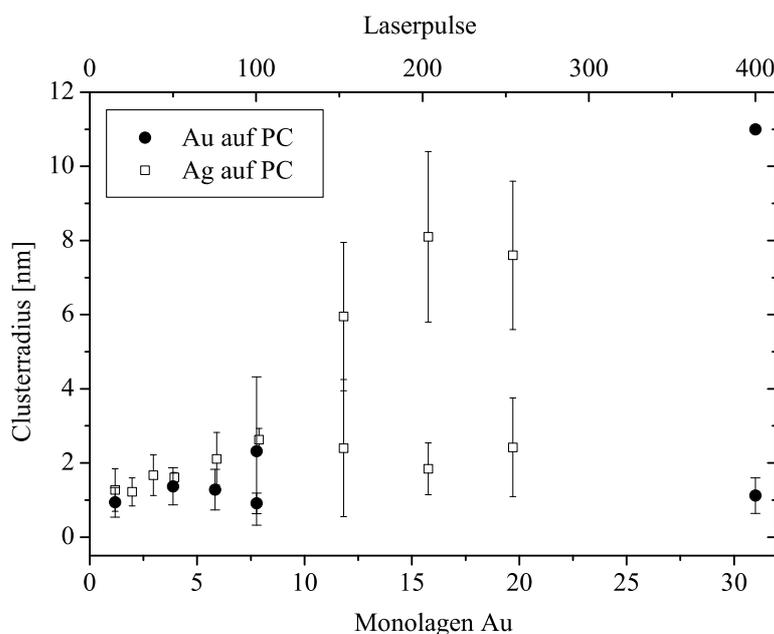


Abbildung 5.24: Mittlere Clusterradien für Au/PC im Vergleich zu Ag/PC. Als Fehlerbalken ist die Halbwertsbreite der jeweiligen Verteilung eingetragen. In beiden Systemen ist die Ausbildung einer bimodalen Größenverteilung zu sehen. Die Werte sind über der Äquivalentschichtdicke wie auch über der zur Herstellung verwendeten Anzahl der Laserpulse aufgetragen.

Die Größenverteilungen weisen ähnlich große Werte für die große und kleine Halbachse wie die Clustergrößenverteilungen von Ag in PC auf. Auch die gefundenen Halbwertsbreiten

der Verteilungen sind vergleichbar. Das Auftreten einer bimodalen Größenverteilung lässt auch für Au auf PC auf Koaleszenz durch Clusterwachstum schließen (vgl. Kapitel 5.1.1). In jedem Fall auszuschließen ist die Koaleszenz in Folge von mobilen Clustern, die große Anzahl kleiner Cluster ist ein deutlicher Hinweis gegen diesen Mechanismus.

Die gemeinsame Auftragung der mittleren Clusterradien für Au/PC und Ag/PC erlaubt einen direkten Vergleich der Systeme (Abb. 5.24). Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen der jeweiligen Halbwertsbreite der Verteilung. Wie beim Wachstum von Ag auf PC bildet auch Au auf PC eine bimodale Größenverteilung aus, der durch die Angabe zweier Werte für die entsprechende Schichtdicke Rechnung getragen wird; sie tritt jedoch bei geringeren Schichtdicken auf. Zum anderen fehlt beim Wachstum von Au auf PC das bei Ag/PC in den frühen Phasen zu beobachtende lineare Anwachsen der Clusterradien mit steigender Anzahl der Laserpulse, bevor es zur Ausbildung einer bimodalen Verteilung kommt. Im Gegenteil scheint beim Wachstum von Au stets ein großer Anteil fast unverändert großer Cluster mit Radien im Bereich von 1 – 2 nm vorhanden zu sein, während lediglich die Radien der großen Cluster im Laufe des Wachstums zunehmen (vgl. Abb. 5.23).

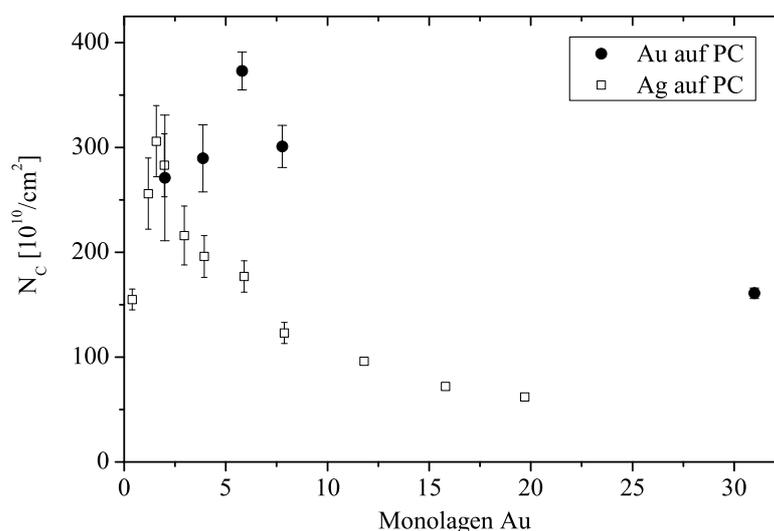


Abbildung 5.25: Clusterdichte für Au/PC und Ag/PC aufgetragen über der Äquivalentschichtdicke.

In Abb. 5.25 ist die Clusterdichte sowohl für Au als auch für Ag eingetragen. Wie auch beim Wachstum von Ag/PC zeigt auch Au/PC ein Maximum der Clusterdichte, jedoch bei einer höheren Schichtdicke als Ag. Weiteres augenfälliges Merkmal ist die hohe Au-Clusterdichte in den späten Phasen des Clusterwachstums. Dieser Wert ist bedingt durch die hohe Anzahl an zu jedem Zeitpunkt vorhandenen kleinen Clustern. Die Verschiebung des Maximums zu höheren Schichtdicken lässt für Au auf eine gegenüber Ag höhere Abdampftrate schließen. Der Wert der maximalen Clusterdichte liegt für Au, im Vergleich zu Ag höher, was auf eine geringere Oberflächendiffusion hinweist. Dies ergibt sich aus DMC-Simulationen, die für Au auf PC analog, zu den in Kapitel 5.1.2 für Ag auf Polycarbonat vorgestellten Simulationen, durchgeführt wurden. Die Diffusionskonstante von Au auf PC beträgt: $D_{PC}(Au) = 6,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, und liegt eine Größenordnung unterhalb des Wertes für Ag auf Polycarbonat.¹

Der wesentliche Einfluß des großen Anteils kleiner Au-Cluster zeigt sich auch in der letzten betrachtete Kenngröße, dem Bedeckungsgrad, welcher dem von den Clustern bedeckten Bruchteil der Oberfläche entspricht (Abb. 5.26). Zunächst ist für Au und Ag praktisch der gleichen Verlauf zu beobachten, bis bei einer Äquivalentschichtdicke von ca. 8 ML die bimodale Clustergrößenverteilung für Au auftritt und der Bedeckungsgrad aller Cluster deutlich von dem Verlauf für Ag abweicht.

Au und Ag wachsen also im Hinblick auf Strukturbildung und die weiteren Kenngrößen wie Clusterradien und -dichte sowie Bedeckungsgrad sehr ähnlich auf Polycarbonat. Jedoch zeigt Au eine geringere Diffusion und daher eine langsamere Koaleszenz sowie höhere Wiederabdampfraten als Ag. Beides ergibt sich aus dem simulierten Verlauf der Clusterdichte. Die geringere Diffusion führt weiterhin zu einer höheren Keimbildungsrate, was sich in der großen Anzahl kleiner Au-Cluster niederschlägt, die zu jedem Zeitpunkt des Wachstums zu finden sind. Die durch die geringere Diffusion bedingte langsamere Koaleszenz führt beim Wachstum von Au auf PC im Gegensatz zu Ag auch zu teilweise koaleszierten Clustern.

¹Die Reevaporationszeit liegt bei $12 \tau_{Au}$ für Au auf PC gegenüber $100 \tau_{Ag}$ für Ag auf PC. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 erwähnt werden alle in den DMC-Simulationen verwendeten Einheiten zunächst auf die Diffusionszeit normiert. $\tau_{Au} \neq \tau_{Ag}$ sind die jeweiligen Diffusionszeiten für Au bzw. Ag, die in diesem Fall weniger aussagekräftigen Absolutwerte $\tau_e(\text{Au}) = 3,1 \times 10^{-9} \text{ s}$ und $\tau_e(\text{Ag}) = 2,3 \times 10^{-9} \text{ s}$ unterscheiden sich hingegen nur geringfügig

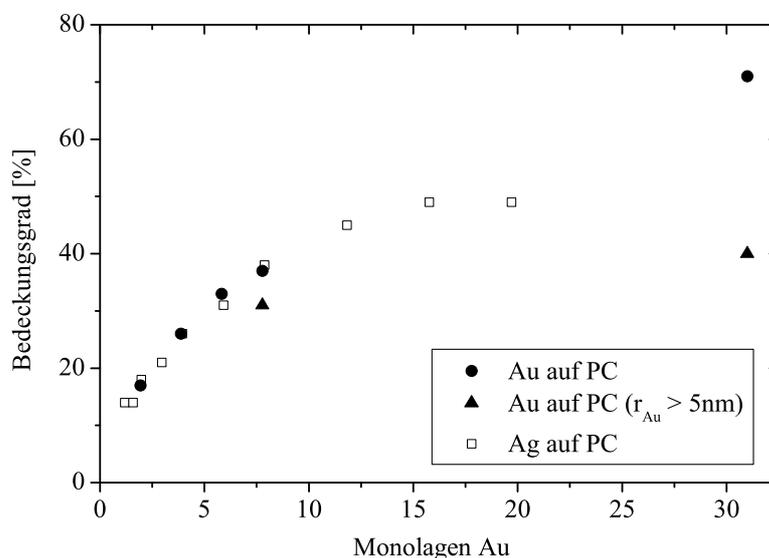


Abbildung 5.26: Bedeckungsgrad von Au-Clustern auf PC im Vergleich zum Bedeckungsgrad von Ag auf PC. Für die als Dreiecke dargestellten Punkte wurden lediglich Cluster mit einem Radius von mehr als 5 nm herangezogen.

5.3 Wachstum von Kupfer auf Polycarbonat

Nach den Wachstumsuntersuchungen der beiden Edelmetalle Silber und Gold auf Polycarbonat wird in diesem Kapitel das Wachstum von Kupfer auf Polycarbonat untersucht. Zum einen unterscheidet sich dieses Metall durch seine höhere Reaktivität von den zuvor betrachteten Systemen, zum anderen ist es aufgrund seiner höheren Leitfähigkeit und geringeren Elektromigration gegenüber dem bisher als Leiterbahnkontakt dienenden Aluminium für Halbleiteranwendungen interessant (Gorbatkin u. a. 1996).

Wie auch bei den vorangegangenen Untersuchungen werden die für Cu ermittelten Werte über der aus Brutto-Rate (vgl. Kap. 4.1) und Cu(111)-Netzebenenabstand berechneten Äquivalentschichtdicke aufgetragen.

Die in Abb. 5.27 zu gezeigten Bilder, für Cu auf Polycarbonat, mit Äquivalentschichtdicken zwischen 6,1 ML und 16,2 ML, unterscheiden sich nun wesentlich von den bisher betrachteten Ergebnissen zu Ag und Au. Neben dem durch die niedrigere Ordnungszahl bedingten geringeren Streuabsorptionskontrast der Cu-Cluster auf PC fällt vor allem die

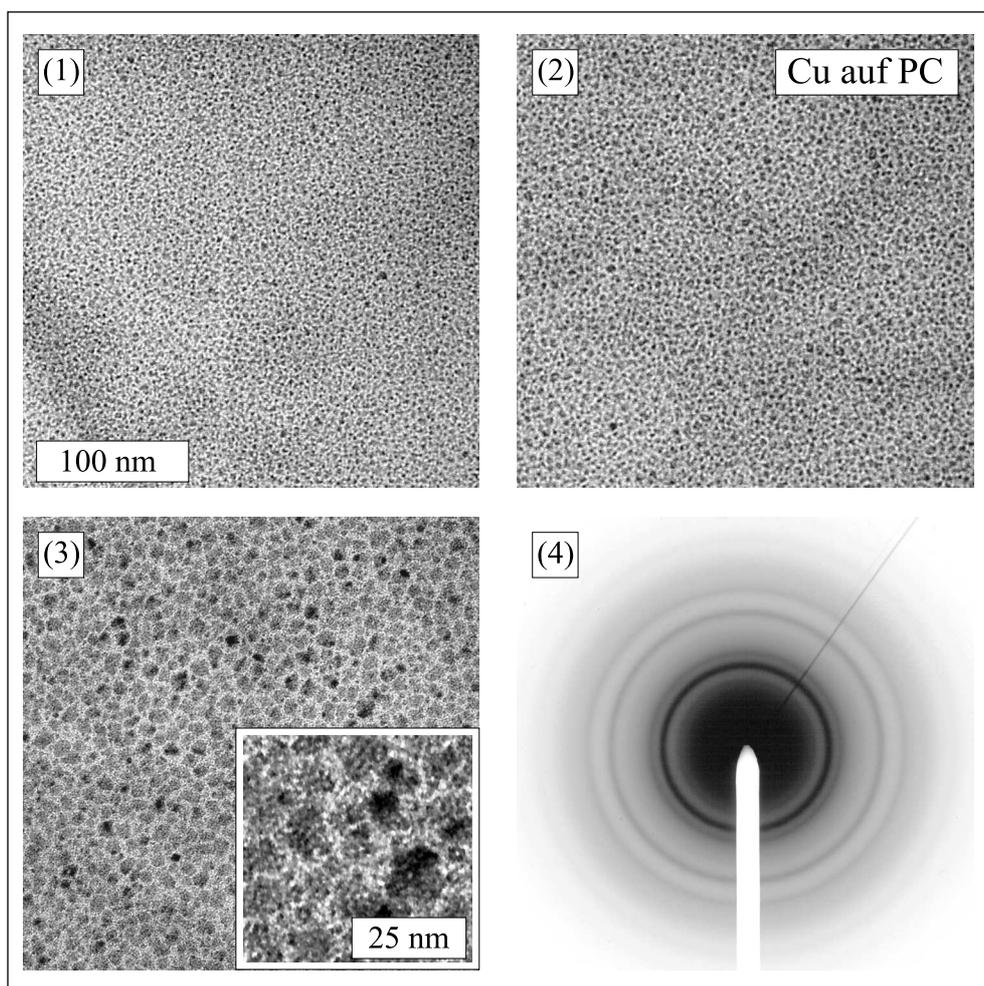


Abbildung 5.27: TEM Aufnahmen von Cu auf PC. Es wurden folgende Äquivalentschichtdicken an Cu auf die Polymeroberfläche deponiert: Bild (1): 6,1 ML; Bild (2): 8,1 ML; Bild (3): 16,2 ML. In Bild (4) ist das zu Bild (3) gehörige Beugungsbild zu sehen. Das inset in Bild (3) zeigt einen Ausschnitt des Bildes in stärkerer Vergrößerung. Die in Bild (1) zu sehende Skala ist für alle übrigen Bilder gültig.

starke Facettierung der Cluster auf (vgl. inset in Bild (3)). Findet sich in den Frühstadien noch eine relativ ähnliche Situation wie bei Ag und Au, so wird mit zunehmender Schichtdicke der Unterschied immer deutlicher. Zwar ist die Ausbildung isolierter Cluster sichtbar, jedoch bilden diese nicht die bekannten sphärischen Inseln. Offensichtlich zeigt Cu keine wie bei Ag und Au zu beobachtende totale Koaleszenz, welche zur Bildung von großen Clustern mit Radien von mehr als 5 nm führt. Die Ausbildung einer bimodalen Größenverteilung fehlt ebenfalls. Gemeinsam ist allen bisher betrachteten Systemen die statistische Orien-

tierung der Cluster, für Cu zu sehen anhand des dargestellten Beugungsbildes (Abb. 5.27, Bild (4)).

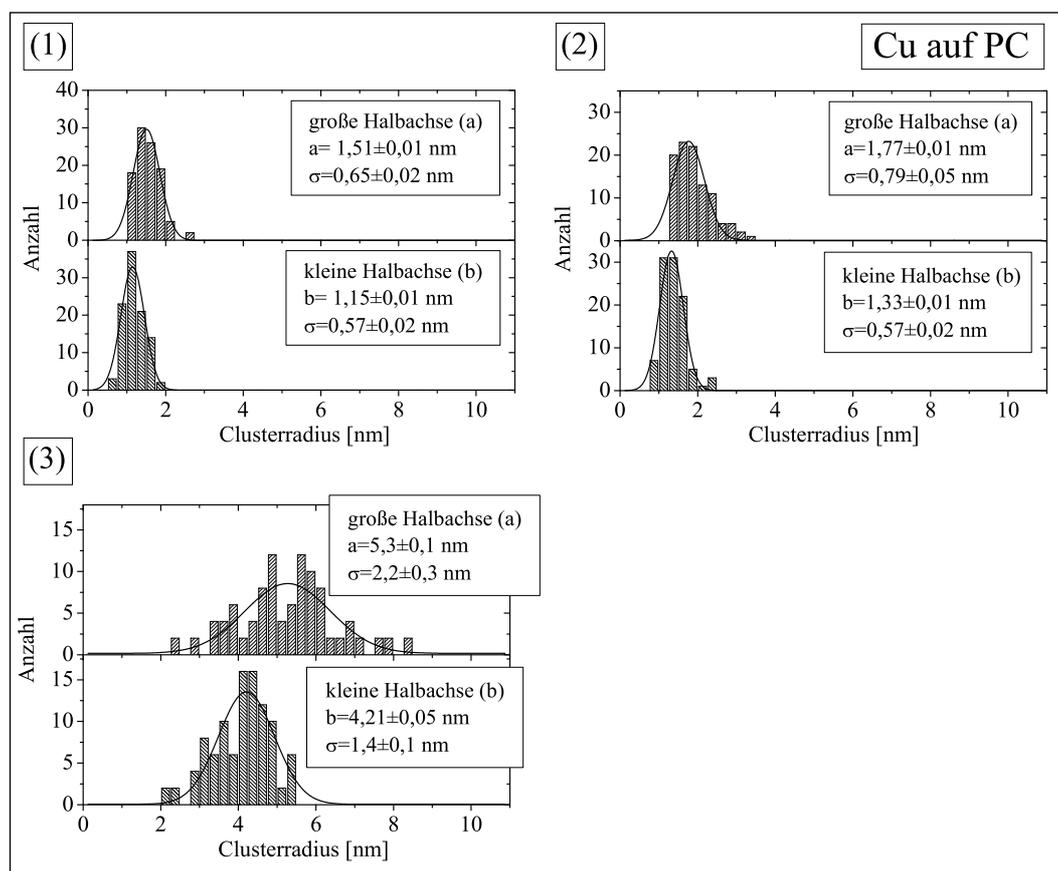


Abbildung 5.28: Größenverteilung von Cu-Clustern auf PC. Die Cluster wurden als Ellipsen genähert, deren Werte für die große und kleine Halbachse sich aufgetragen finden. Zusätzlich wurden an die Verteilungen Gauß-Kurven angepasst, deren Schwerpunkt (a) bzw. (b), und die dazugehörige Halbwertsbreite σ ebenfalls angegeben sind. Die Clusterradien korrelieren mit Äquivalentschichtdicken von (1): 6,1 ML; (2): 8,1 ML; (3): 16,2 ML. Die hier unter (1) bis (3) dargestellten Messungen sind an den in Abb. 5.27 mit (1) bis (3) bezeichneten Bildern durchgeführt worden.

Auch die Cu-Cluster wurden auf ihre Größenverteilung hin untersucht. Der schwächere Motivkontrast, wie auch die stark facettierte Form der Cluster gestaltet die Auswertung für dieses System schwieriger. Die Näherung der Cluster als Ellipsen liefert aber immer noch eine verwertbare Näherung. Es wurden wiederum jeweils 100 repräsentative Cluster ausgezählt. Die Ergebnisse finden sich in Abb. 5.28 zusammengefasst. Auffällig ist, vor allem

im Hinblick auf die Clustergrößen zu den späteren Phasen des Wachstums, die deutliche Verbreiterung der Verteilung anstatt der Ausbildung einer bimodalen Größenverteilung wie für Ag und Au zu beobachten. An dieser Stelle ist zu beachten, dass die Untersuchungen erst bei einer Äquivalentschichtdicke von 6,1 ML als kleinstem Wert begonnen werden konnten, da es für Cu aufgrund der geringen Clustergrößen nicht möglich war, für kleinere deponierten Massen TEM-Untersuchungen durchzuführen. Der bereits erwähnte, gegenüber Ag und Au schwächere, Massenkontrast erschwert dies zusätzlich. Die Ausbildung einer Oberflächenoxidschicht ist bei den Cu-Clustern ebenfalls sehr wahrscheinlich und führt zu einer weiteren Kontrastminderung.

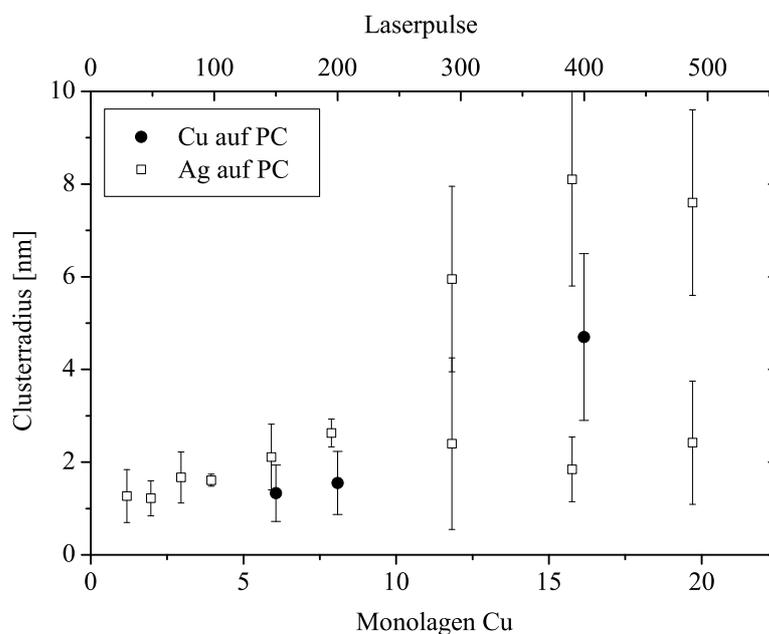


Abbildung 5.29: Mittlere Clusterradien von Cu-Clustern auf PC, im Vergleich die Clusterradien von Ag auf PC. Als Fehlerbalken ist die Halbwertsbreite der jeweiligen Verteilung eingetragen. Die Clusterradien sind zum einen über der Äquivalentschichtdicke, zum anderen über der zur Herstellung der Cu-Cluster verwendeten Anzahl von Laserpulsen aufgetragen.

Bei einer Betrachtung der Clusterradien (Abb. 5.29) fällt die Verschiebung der Clusterradien bei gleicher Schichtdicke hin zu kleineren Werten gegenüber den Werten von Ag auf PC auf. Wie bereits erwähnt, leider experimentell an dieser Stelle nicht zugänglich,

ist diese Verschiebung auch für geringe Schichtdicken zu erwarten. Zu den späten Phasen des Wachstums wird für die Cu-Cluster eine Größe zwischen den Werten der bimodalen Clustergrößenverteilung für Ag erreicht.

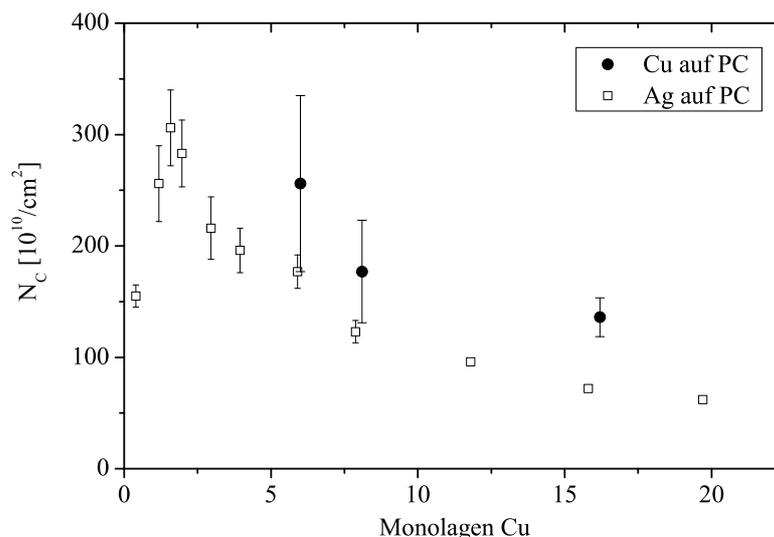


Abbildung 5.30: Vergleich der Clusterdichte für Cu auf PC und Ag auf PC, aufgetragen über der Äquivalentschichtdicke.

In Abb. 5.30 ist die Clusterdichte für Cu im Vergleich zu derjenigen von Ag aufgetragen. Die Clusterdichten für Cu liegen systematisch über denjenigen von Ag. Auch für Cu ist ein Maximum der Clusterdichte bei geringen Schichtdicken und sehr kleinen Clustern zu erwarten, jedoch an dieser Stelle aus den erwähnten Gründen nicht zu beobachten. Der Wert dieses Maximums ist über demjenigen Wert von Ag zu erwarten, was auf eine geringere Oberflächendiffusion von Cu gegenüber Ag schließen ließe. Diese Vermutung stützt sich auf die in den TEM-Bildern zu sehende Morphologie, ist doch die für Ag gefundene hohe Oberflächendiffusivität die treibende Kraft für die Bildung großer Cluster.

In Abb. 5.31 ist der Bedeckungsgrad, den die Cu-Cluster auf der PC-Oberfläche erreichen, im Vergleich zu demjenigen von Ag auf PC dargestellt. Cu erreicht einen Bedeckungsgrad, der systematisch über den Werten für Ag liegt, was die in Abb. 5.27 zu sehenden TEM-Bilder bereits vermuten liessen.

Die bisher dargestellten Ergebnisse für Cu, insbesondere im Vergleich zu den Ergeb-

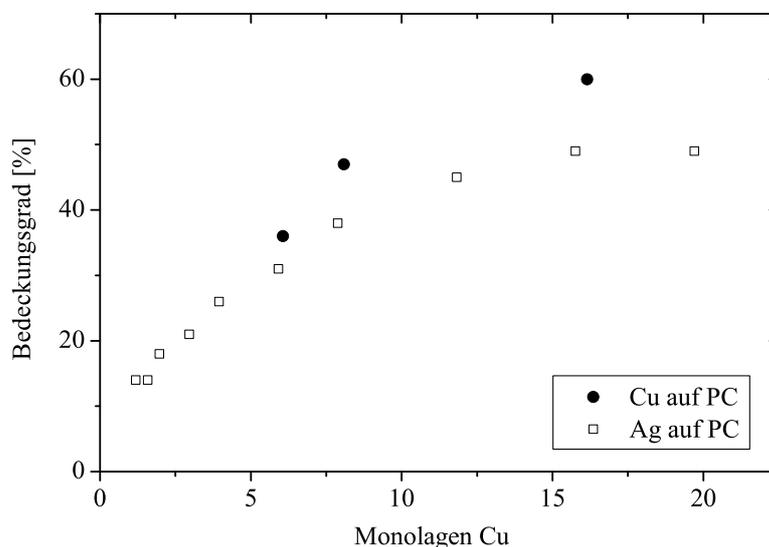


Abbildung 5.31: Vergleich des Bedeckungsgrades der Cu- und Ag-Cluster auf PC, aufgetragen über der Äquivalentschichtdicke.

nissen von Ag, lassen auf einen grundsätzlich anderen Wachstumsmodus schließen. Cu benetzt das Polycarbonat wesentlich stärker als Ag und Au. Der Grund dafür ist seine höhere Reaktivität, welche auch schon in Kapitel 4.3 zum im Vergleich höchsten Kondensationskoeffizienten für Cu führte. Cu zeigt kein direkt fraktales- oder Lagenwachstum, jedoch auch kein dreidimensionales Wachstum. Die Diffusion von Cu auf Polycarbonat ist deutlich geringer als die der beiden zuvor untersuchten Systeme. Der Verlauf der Clusterdichte in Abb. 5.30 gibt durch das zu erwartende höhere Maximum gegenüber Ag und Au einen Hinweis darauf. Den wichtigeren Hinweis gibt aber das Ausbleiben ausgeprägter Koaleszenz, welche nenneswerte Oberflächendiffusion voraussetzt. Die mögliche Ausbildung einer Oberflächenoxidschicht kann zudem die Koaleszenz kollidierender Cluster behindern, was bei Cu zu erwarten ist. Die in Abb. 5.27 in Bild (4) zu sehende Struktur zeigt die Cu-Cluster kurz unterhalb der Perkolationschwelle, was auch der hohe Bedeckungsgrad in Abb. 5.31 widerspiegelt. Ag erreicht diesen Punkt erst bei wesentlich höheren Äquivalentschichtdicken.

5.4 Wachstum von Palladium auf Polycarbonat

Nach den vorangegangenen Untersuchungen zum Wachstum von Ag, Au und zuletzt Cu auf Polycarbonat, wird nun das Wachstum eines weiteren Edelmetalls (Palladium) auf Polycarbonat kurz betrachtet. Pd-Cluster sind insbesondere aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften und ihrer Wasserstoffspeicherfähigkeit von besonders großem Interesse.

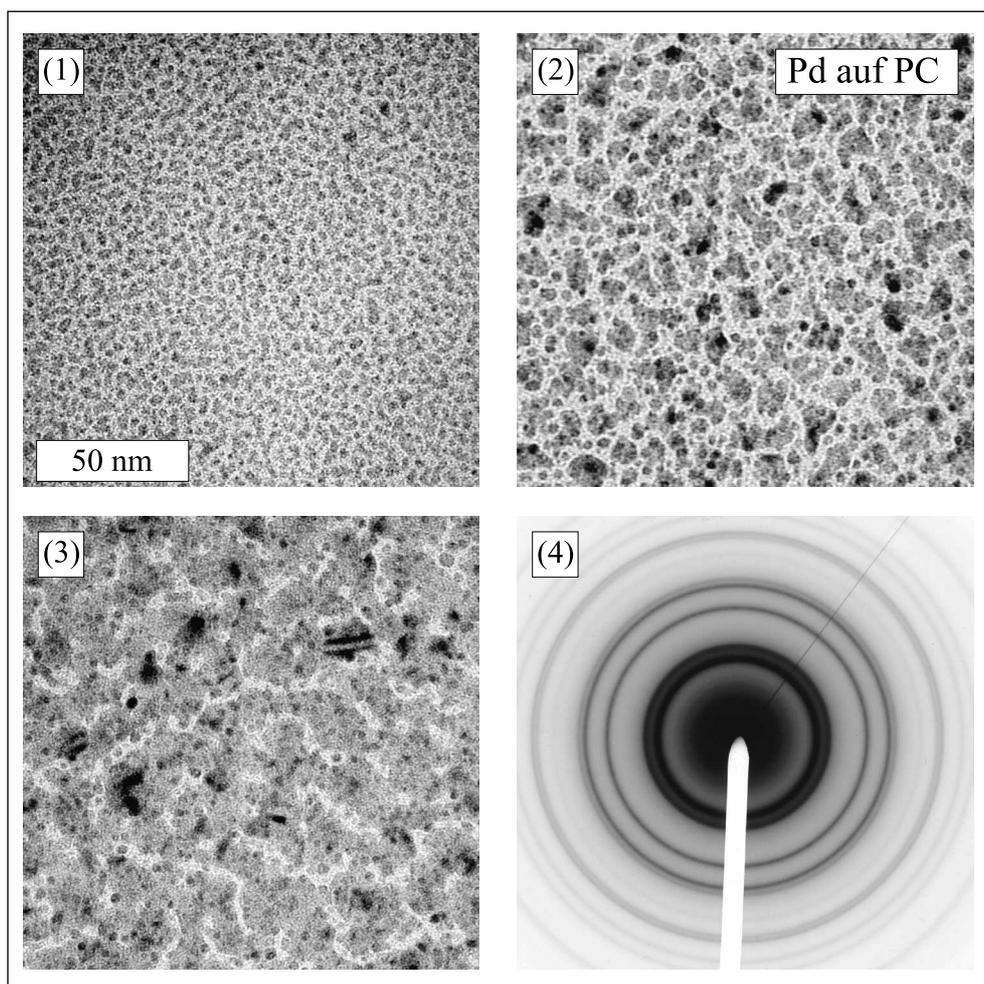


Abbildung 5.32: TEM Aufnahmen von Pd auf PC. Es wurden folgende Äquivalentschichtdicken an Pd auf die Polymeroberfläche deponiert: Bild (1): 6,9 ML; Bild (2): 13,8 ML; Bild (3): 27,6 ML; Bild (4): Beugungsbild der in Bild (3) zu sehenden Struktur. Die in Bild (1) zu sehende Skala ist für Bild (1) bis (3) gültig.

Die in Abb. 5.32 zu sehenden TEM Aufnahmen des Wachstums von Pd auf PC offenbaren auf den ersten Blick ein völlig anderes Bild als für die bisher vorgestellten Systeme. In

den Frühstadien des Wachstums ist die Bildung von Pd-Clustern zu beobachten, ähnlich wie beim Wachstum von Cu auf PC stark facettiert. Im weiteren Verlauf des Wachstums bildet sich offensichtlich ein gemischtes Lagen- und Inselwachstum aus. Es sind zu jedem Zeitpunkt Pd-Cluster auf der Polymeroberfläche zu finden, jedoch bildet sich gleichzeitig eine meanderförmig perkolierende Struktur aus, die nur in diesem System zu beobachten ist. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass auch auf dem bereits offensichtlich vom Metall benetzten Teil der Oberfläche Cluster vorhanden sind. Dieses Verhalten ist eher mit dem Wachstum von Au auf PC zu vergleichen; auch hier sind kleine Au-Cluster auf den Oberflächen der großen Cluster zu finden. Wie auch die übrigen untersuchten Systeme weist das in Abb. 5.32 unter Bild (4) zu sehende Beugungsbild eine statistische Orientierung der Pd-Körner nach. Das vorgestellte System entzieht sich der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Interpretation des Clusterwachstums unter mehr oder weniger vollständiger totaler Koaleszenz. Die beobachtete Phänomenologie ist aber auch nicht mit Lagenwachstum zu erklären, da zu jeder Zeit offensichtlich Clusterbildung stattfindet. Die Ausbildung von meanderförmig perkolierenden Clustern ist vom Wachstum von Pd auf amorphem Kohlenstoff bekannt (Braut u. a. 1997), jedoch sind bei jenen mittels Sputterdeposition hergestellten Clustern nicht beide Phänomene, die Existenz runder Cluster und gleichzeitig ein meanderförmiges Benetzen der Oberfläche zu beobachten. Für das System Pd/PC ist die systematische Ermittlung von Clustergrößen, Clusterdichte und Bedeckungsgrad aufgrund des vorliegenden Wachstumsmodus erschwert, ein Vergleich mit den bisher vorgestellten Systemen fragwürdig. Aus diesem Grund wurde das Wachstum von Pd auch auf einem weiteren Polymer (Polymethymethacrylat) untersucht. Die Ergebnisse finden sich im folgenden Kapitel.

5.5 Wachstum von Palladium auf Polymethylmethacrylat

Das Wachstum von Palladium wurde nicht nur, wie in Kapitel 5.4 kurz vorgestellt, auf Polycarbonat, sondern auch auf Polymethylmethacrylat (PMMA) untersucht. Die Motivation bei diesem Metall, ein weiteres Polymer als Matrix zu verwenden, hat zweierlei Gründe. Zum einen ist der Wachstumsmodus von Pd auf PC wie in Kapitel 5.4 gesehen schwer zu interpretieren, zum anderen ist es möglich, die PMMA-Matrix bei höheren Energiedichten

als für PC möglich zu präparieren (vgl. hierzu Kap. 3.3). Dieser Umstand erleichtert die Herstellung von Multischichtsystemen aus PMMA und Pd, wie sie für die späteren Untersuchungen zum Wasserstoffsorptionsverhalten von Pd eingesetzt wurden. Zunächst wird jedoch das Wachstum von einzelnen Pd-Clusterlagen studiert.

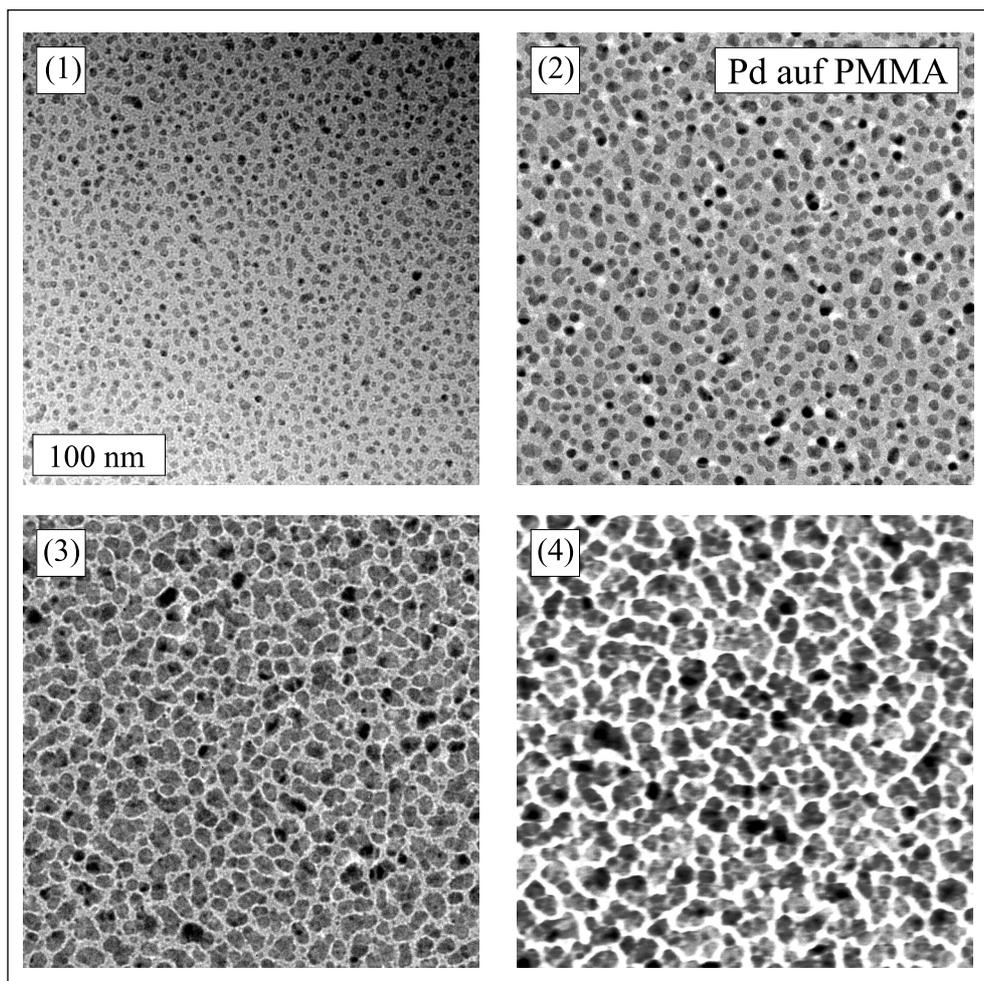


Abbildung 5.33: TEM Aufnahmen von Pd auf PMMA. Es wurden folgende Äquivalentschichtdicken an Pd auf die Polymeroberfläche deponiert: Bild (1): 4,1 ML; Bild (2): 8,6 ML; Bild (3): 17,2 ML; Bild (4): 34,4 ML. Die in Bild (1) zu sehende Skala ist für alle dargestellten Bilder gültig.

In Abb. 5.33 sind TEM-Aufnahmen der Clusterbildung von Pd auf PMMA zu sehen. Sehr auffällig ist, vergleicht man Abb. 5.33 und Abb. 5.32, das unterschiedliche Verhalten von Pd-Clustern auf PMMA und PC. Auf einer PMMA-Matrix sind einzelne beinahe sphärische Cluster zu beobachten, entstanden durch einsetzende nicht vollständige totale

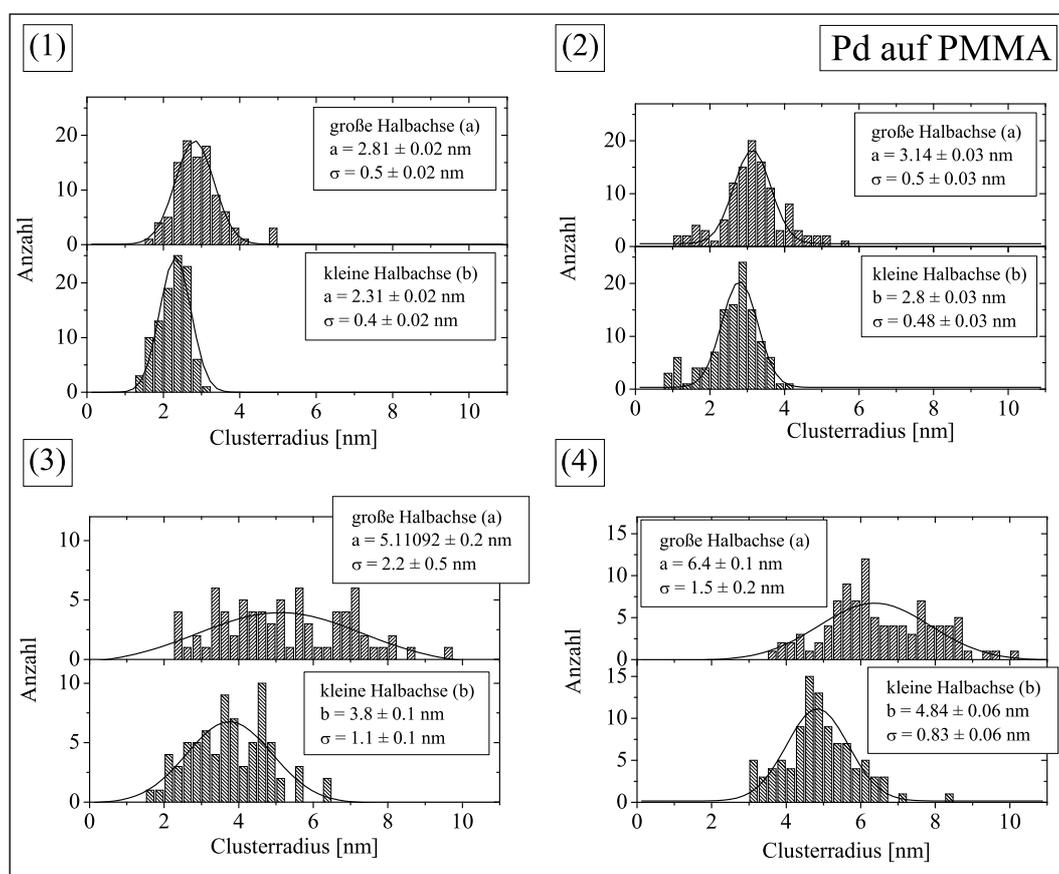


Abbildung 5.34: Größenverteilungen von Pd-Clustern auf PMMA. Die aufgetragenen Werte für die große und kleine Halbachse wurden anhand der in Abb.5.33 zu sehenden Bilder ermittelt. Ebenfalls aufgetragen ist der durch einen Gauß-Fit jeweils ermittelte Mittelwert und die Halbwertsbreite σ der Größenverteilung. Es wurden folgende Äquivalentschichtdicken an Pd auf die Polymeroberfläche deponiert: Bild (1): 4,1 ML; Bild (2): 8,6 ML; Bild (3): 17,2 ML; Bild (4): 34,4 ML.

Koaleszenz. Im Vergleich zwischen PMMA und PC wird die PMMA-Matrix wesentlich schwächer benetzt, und es bildet sich keine meanderförmig perkolierende Schicht aus.

Auch die Pd-Cluster auf PMMA wurden auf ihre Größenverteilung durch Anfitzen von Ellipsen untersucht. Die Situation beim Wachstum von Pd auf PMMA gestaltet sich hinsichtlich der Auswertung der Clustergrößen jedoch komplexer als in den bisher vorgestellten Systemen. So agglomerieren die Cluster wie in Abb. 5.33 vor allem in Bild (3) und (4) zu sehen zu größeren Inseln, ohne jedoch zu koaleszieren. An dieser Stelle wurde zwischen in einer Insel kollidierenden und tatsächlich koaleszierten Clustern unterschieden.

War es im TEM-Bild noch möglich, eine Grenze zwischen den Clustern auszumachen, gelten diese als kollidierend und werden einzeln gezählt. Bilden zwei Cluster hingegen ein gemeinsames, möglicherweise unterschiedlich orientiertes Teilchen aus, so gelten sie als koalesziert, und werden als ein Partikel gezählt. Die Clustergrößenverteilungen für Pd auf PMMA finden sich in Abb. 5.34 zusammengefasst.

Im Vergleich zu den bisher untersuchten Systemen, insbesondere Ag auf PC, zeigt Pd auf PMMA im Durchschnitt größere Clusterradien, und eine größere Streuung der Größenverteilung. Diese Tendenz ist besonders stark bei größeren Schichtdicken (Bild (3) und Bild (4) in Abb. 5.34), liegt aber auch an der bereits erwähnten Auszählmethode in der Kollision von Koaleszenz unterschieden wird. Die für Pd zu sehenden Größenverteilungen deuten, interpretiert man sie gemäß der klassischen Wachstumstheorie (vgl. 5.1.1), auf Koaleszenz in Folge von mobilen Clustern hin. Die Oberflächendiffusion hingegen ist im System Pd/PMMA deutlich geringer als z.B. bei Ag/PC, was die unvollständig koaleszierten Cluster in Abb. 5.33 Bild (2) und (3) zeigen. Auch hier ist ähnlich wie bei Cu auf PC eine die Koaleszenz behindernde Oberflächenoxidschicht denkbar. Mobile Cluster würden insofern zu den beobachteten Ergebnissen passen, als dass –wie in Bild (3) und (4) zu sehen und im letzten Absatz bereits erwähnt– Pd-Cluster auf PMMA zu Inseln agglomerieren, ohne jedoch direkt zu koaleszieren.

Ein Vergleich der Clustergrößen für Pd/PMMA und für Ag/PC bestätigt die erwähnten Effekte, wie Abb. 5.35 zeigt. Pd bildet größere Cluster als Ag aus, und zeigt zudem keine bimodale Größenverteilung bei großen Schichtdicken. Ähnlich wie bei Wachstum von Ag auf PC lassen sich für Pd-Cluster auf PMMA durch eine Variation der zur Herstellung verwendeten Anzahl der Laserpulse Clusterradien von 2 – 4 nm einstellen, wie der lineare Zusammenhang zwischen Radius und Laserpulsen in Abb. 5.35 zeigt. Zusätzlich zu den TEM-Untersuchungen, wie sie an allen bisher vorgestellten Systemen durchgeführt wurden, sind am System Pd/PMMA hochauflösende elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt worden.

In Abb. 5.36 sind die in Abb. 5.33 Bild (1) und Bild (2) abgebildeten Proben nochmals in Hochauflösung (HRTEM) dargestellt. Zu erkennen sind einzelne wie auch koaleszierende Cluster kubischer Struktur. Die in Abb. 5.34 aufgeführten Clusterradien (Bild (1): $\bar{r} = 2,6$ nm; Bild (2): $\bar{r} = 3$ nm) bestätigen sich an dieser Stelle. HRTEM-Untersuchungen wurden an Pd vor allem in Hinblick auf das Auftreten ikosaedrischer Cluster, welche MD-Simulationen vorausgesagt (Jisrawi u. a. 2004) und an tensidstabilisierten Pd-Clustern

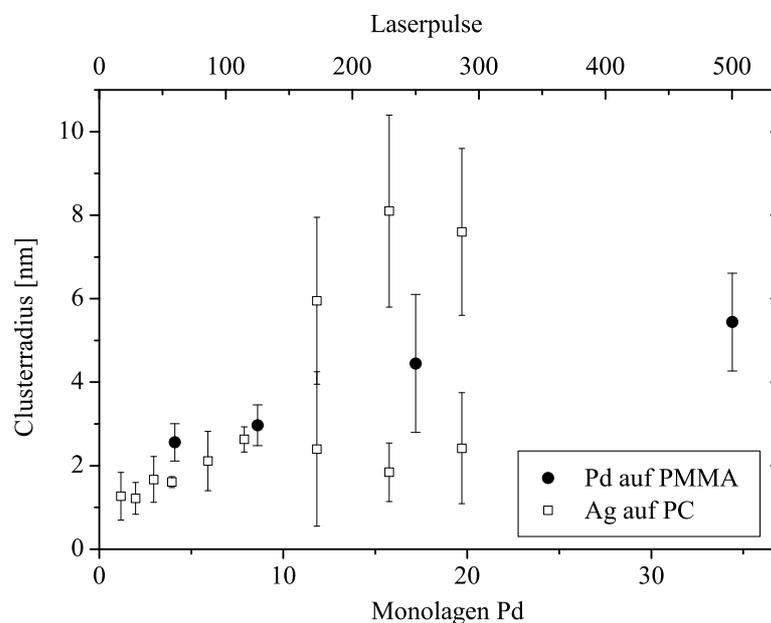


Abbildung 5.35: Mittlere Clusterradien für Pd auf PMMA, und im Vergleich die bekannten Werte für Ag auf PC aufgetragen über der Äquivalentschichtdicke. Die eingetragenen Fehlerbalken entsprechen der Halbwertsbreite der Größenverteilungen. Die Werte sind zum einen über der Äquivalentschichtdicke, zum anderen über der zur Herstellung der Pd-Proben verwendeten Anzahl der Laserpulse aufgetragen.

nachgewiesen werden konnten (Shtaya-Suleiman 2003), durchgeführt.

Die Vermutung, in einer PMMA-Matrix ebenfalls ikosaedrische Pd-Cluster nachweisen zu können, hat sich an dieser Stelle nicht bestätigt. Es wurden ausschließlich Cluster kubischer Struktur, wie sie in Abb. 5.36 zu sehen sind, gefunden.

Weitere HRTEM-Untersuchungen wurden an der bereits bekannten Probe mit 17,2 ML Schichtdicke durchgeführt (Abb. 5.33, Bild (3)). Abb. 5.37 zeigt einige Ausschnitte des zu beobachtenden Gefüges. In Bild (3a) ist eine durch Koaleszenz zweier Cluster entstandene 20° Korngrenze dargestellt, Bild (3b) zeigt die Zwillingsbildung innerhalb eines Clusters. In Bild (3c) kann die schon vielfach angesprochene Facettierung anhand eines Pd-Clusters direkt beobachtet werden. Im oberen Teil des Bildes ist die Koaleszenz zweier Cluster, diesmal unter Ausbildung einer Großwinkelkorngrenze, zu beobachten.

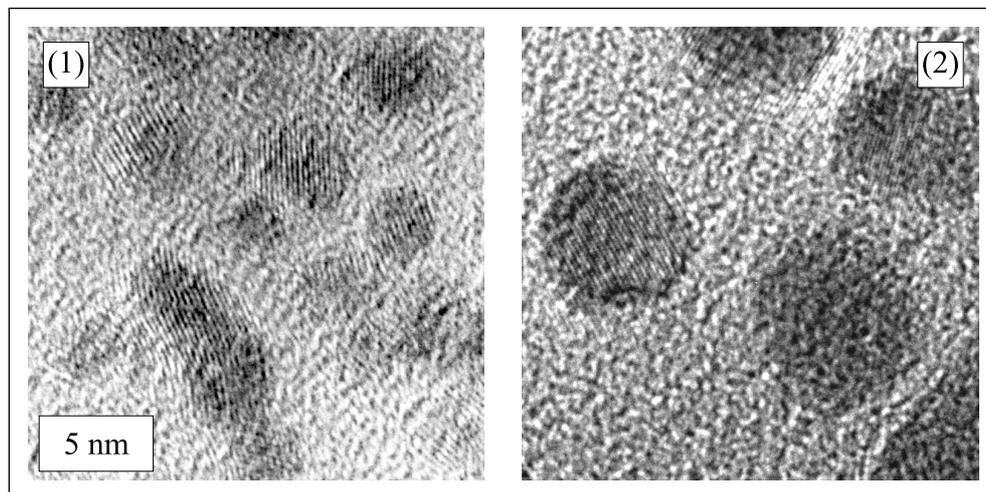


Abbildung 5.36: HRTEM-Aufnahme von Pd-Clustern in PMMA. Die deponierten Äquivalentschichtdicken betragen für Bild (1): 4,1 ML, und für Bild (2): 8,6 ML. Zu sehen sind Pd-Cluster ausschließlich kubischer Struktur.

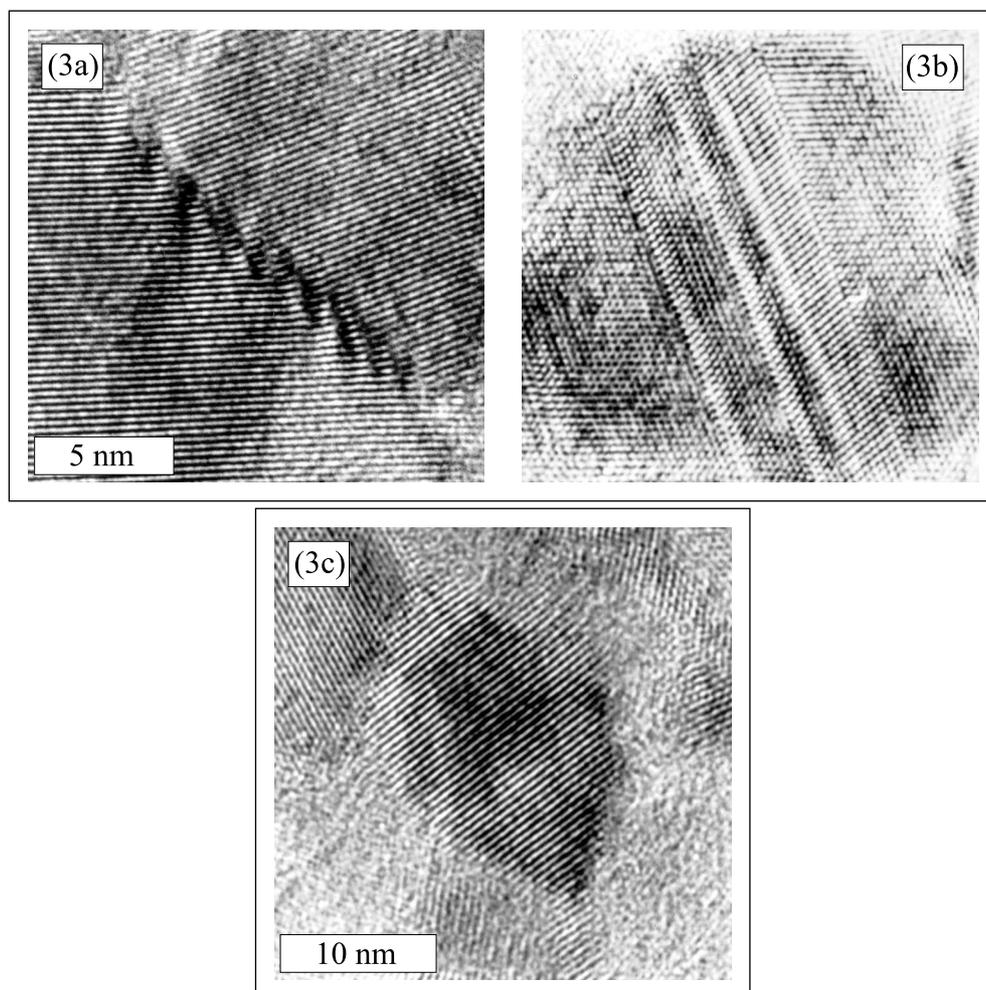


Abbildung 5.37: HRTEM-Aufnahmen von Pd-Clustern in PMMA. Die Äquivalentschichtdicke beträgt 17,2 ML für alle Bilder. Es handelt sich um HRTEM-Aufnahmen der aus Abb. 5.33, Bild (3) bekannten Probe. In Bild (3a) ist eine 20° Korngrenze zu sehen, entstanden durch die Koaleszenz zweier Cluster. In Bild (3b) ist eine Zwillingskorngrenze innerhalb eines Clusters zu beobachten. Bild (3c) zeigt die starke Facettierung der Clusteroberfläche in Hochofflösung, im oberen Teil des Bildes ist die Ausbildung einer Großwinkelkorngrenze in Folge der Kollision zweier Cluster zu sehen.

6 Eigenschaften von Clustern in Polymermatrizen

Im nun folgenden Kapitel werden zwei der bisher betrachteten Systeme Pd/PMMA und Ag/PC im Hinblick auf die Eigenschaften der entstandenen Cluster untersucht. In Kapitel 6.1 werden in PMMA eingebettete Pd-Cluster auf ihr Wasserstoffsorptionsverhalten hin untersucht, in Kapitel 6.2 werden Ag-Cluster auf Polycarbonat hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften betrachtet.

6.1 Wasserstoffbeladung von Palladium-Clustern in Polymethylmethacrylat

In Kapitel 5.5 wurde das Wachstum von Pd-Clustern auf PMMA-Oberflächen untersucht, im nun folgenden Kapitel werden die auf diese Weise gebildeten Cluster mit Wasserstoff beladen. Die Beladung erfolgt aus der Gasphase. Helium hat eine Diffusionskonstante von $42,5 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$ in Poly(ethyl methacrylat) (Brandrup und Immergut 1998). Es ist also davon auszugehen, dass auch Wasserstoff in PMMA hinreichend schnell diffundiert, so dass die Pd-Cluster ungehindert beladen werden können. Dies bestätigen Gassorptionsmessungen an Pd-Schichten, auf die mittels PLD eine PMMA-Schicht als Diffusionsbarriere aufgebracht wurde. Für PMMA-Schichtdicken von mehr als $1 \mu\text{m}$ wurden Durchbruchzeiten von unter 0,1 s gemessen (Bankmann 2004). Das Beladungsverhalten von Pd-Clustern wurde mittels *in-situ* Röntgendiffraktometrie untersucht.

Zunächst sei das Lösungsverhalten von Wasserstoff in Palladium anhand von Abb. 6.1 kurz erläutert. Dargestellt ist die Druck-Konzentrations-Isotherme in doppelt logarithmischer Auftragung. Es sind drei Bereiche zu unterscheiden. In Bereich (1), der α -Phase wird der Wasserstoff im Pd-Wirtsgitter interstitiell gelöst. Bereich (2) ist das Zweiphasengebiet zwischen α und α' -Phase, im Idealfall handelt es sich um ein Plateau, in dem die Wasserstoffkonzentration ohne eine Zunahme des Druckes weiter ansteigt. Bereich (3) oder α' -Phase bezeichnet das Pd-Hydrid, in dem ein starker Anstieg des Druckes mit weiterer

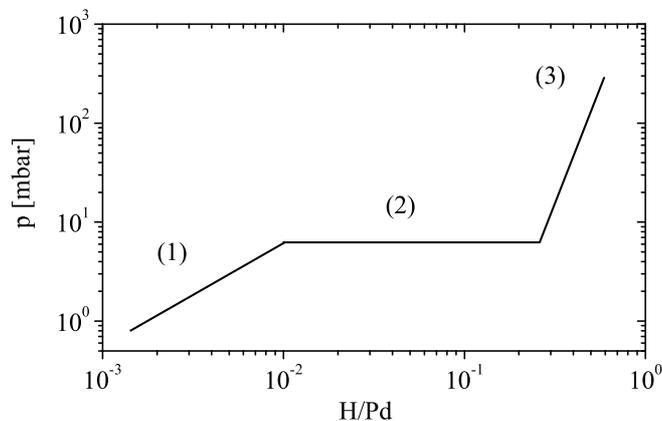


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung einer Druck-Konzentrations-Isotherme für Pd/H bei Raumtemperatur vgl. (Fukai 1993).

Zunahme der H-Konzentration zu verzeichnen ist. Der in Abb. 6.1 als Abszisse aufgetragene Wert der Wasserstoffkonzentration (H/Pd) ist nun mittels Röntgendiffraktometrie experimentell nicht zugänglich, da aber α - und α' -Phase über deutlich unterschiedliche Gitterparameter verfügen, kann durch Messung des Gitterparameters in Abhängigkeit des Wasserstoffdruckes die sog. Druck-Gitterparameter-Isotherme konstruiert werden, welche eine Identifizierung der Pd- α -Phase, der Mischungslücke sowie der Pd-Hydrid Phase (α') erlaubt.

Das Wasserstoffsorptionsverhalten von Clustern im Nanometerbereich zu studieren stellt eine messtechnische Herausforderung dar. Aufgrund der sehr geringen Probenmassen werden für Röntgenmessungen sehr große Primärintensitäten benötigt. Aus diesem Grund wurden die Messungen in Zusammenarbeit an der Beamline B2/HASYLAB bei DESY durchgeführt (weitere Einzelheiten in Kap. 2.8). Um die Masse der untersuchten Cluster zu erhöhen, wurde ein Multischichtsystem aus PMMA und Pd-Clustern hergestellt. Wie in Abb. 5.8 auf Seite 57 zu sehen, lassen sich mittels gepulster Laserdeposition sehr gut Polymer/Metall-Multilagungen herstellen, in denen einzelne Lagen von Clustern wohlsepariert vorliegen. Für die Röntgenuntersuchung von Pd-Clustern wurden Schichtpakete mit bis zu 400 Doppellagen dieser Art, auf einem Polymersubstrat hergestellt.

Die Röntgenspektren von in einer solchen Multilagenstruktur angeordneten Pd-Clustern verschiedener Größe finden sich in Abb. 6.2. Ausnahmsweise wird an dieser Stelle die An-

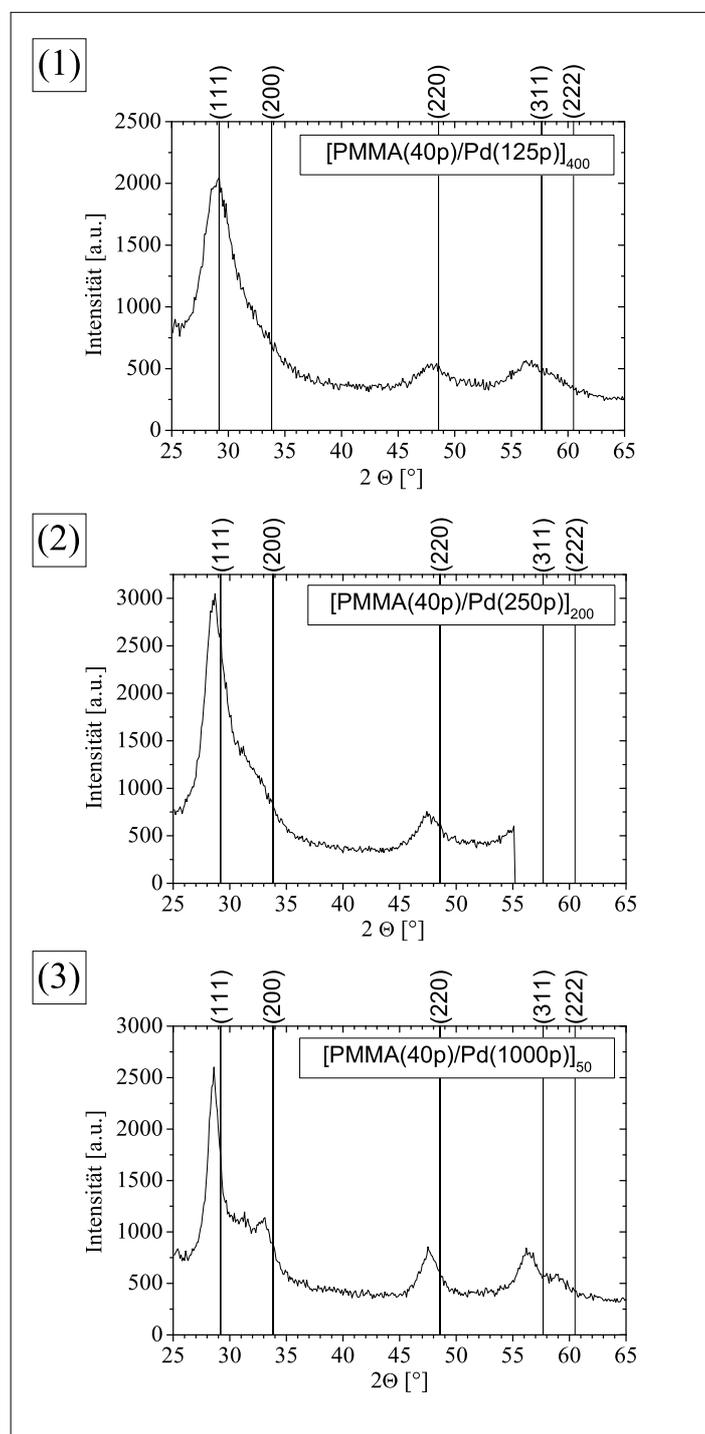


Abbildung 6.2: Röntgenspektren von Pd-Clustern in PMMA. Untersucht wurden Vielfachschichten aus Clusterlagen und PMMA, deren Struktur sich mit der zur Herstellung verwendeten Anzahl der Laserpulse als Parameter im Plot angegeben findet. Anhand der Scherrer-Formel wurden aus der Halbwertsbreite der Pd(111)-Peaks Kohärenztiefen abgeschätzt. Die verwendete Röntgenwellenlänge betrug 0,11314 nm, die Messungen fanden bei Raumtemperatur an Luft statt.

zahl der zur Herstellung verwendeten Laserpulse als Parameter für die Multilagenstruktur angegeben. Für die unter Bild (1) und (2) zu sehenden Spektren sind die äquivalent hergestellten Einzelschichten aus Abb. 5.33 auf Seite 98 bekannt, die Äquivalentschichtdicken betragen für (1): 8,6 ML, und für (2): 17,2 ML. Dort wurde mittel TEM für (1) ein mittlerer Clusterradius von $3 \pm 0,5$ nm und für (2) $4,5 \pm 1,6$ nm gefunden. Messung (3) zeigt das Spektrum einer perkolierender Pd-Cluster-Schicht, wie anhand einer äquivalent hergestellten TEM-Probe nachgewiesen wurde. Zur Identifizierung der Röntgenreflexe sind die theoretischen Lagen der bulk-Pd-Reflexe ebenfalls in Abb. 6.2 angegeben. Mittels der Scherrer-Formel kann nun aus den Spektren eine Kohärenztiefe abgeschätzt werden. Da die Röntgenmessungen in Transmission, also die Multilagenstruktur von der Oberfläche zum Substrat hin durchstrahlend stattfanden, wird mittels der Scherrer-Formel eine laterale Kohärenzlänge berechnet, die mit der aus den TEM-Bildern ermittelten Clustergröße vergleichbar ist. Unter der Annahme sphärischer Cluster kann auf diese Weise ein Cluster-radius r^* ermittelt werden.

Laser- pulse	kleine Halbachse (TEM) [nm]	große Halbachse (TEM) [nm]	r^* [nm]
125	$2,8 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,5$	1,95
250	$3,8 \pm 1,1$	$5,1 \pm 2,2$	2,8
1000	-	-	5,1

Tabelle 6.1: Vergleich zwischen mit TEM ermittelten Clustergrößen und den aus den Röntgenspektren berechneten Clusterradien r^* .

In Tab. 6.1 sind die Ergebnisse dieses Vergleichs kurz zusammengefasst. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Werten der TEM-Auswertung und den aus den Röntgenspektren berechneten Werten zu sehen. Die aus der Kohärenzlänge der Röntgenspektren ermittelten Werte liegen systematisch unter den Clustergrößen aus der TEM-Analyse. Für diesen Befund gibt es ein Reihe von Erklärungen.

Der aus der Verwendung der Scherrer-Formel erhaltene Wert gibt ein oberes Maß für den kohärent streuenden Volumenanteil der untersuchten Cluster an. Dieser ungestört vorliegende kfz-Kristallit kann erheblich kleiner als das geometrische Ausmaß des Clusters sein. So wird z.B. Wasserstoff bevorzugt an Oberflächenplätzen eingelagert, und kann dort zu erheblichen Gitterstörungen führen, was theoretische Rechnungen für die (110)-Oberfläche zeigen (Tomanek u. a. 1997). Ein weiterer Grund für Gitterverzerrungen sind mechanische

Spannungen. Zum einen sind diese, bedingt durch das große Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis, ein bekanntes Phänomen bei Nanoclustern, zum anderen werden sie durch die umgebende Matrix vermittelt. Weiterhin sind die im TEM beobachteten Cluster vielfach elliptisch. Im Mittel ist daher die kleine Halbachse die die Kohärenzlänge bestimmende Größe. Ein Vergleich der in Tab. 6.1 aufgeführten Werte für die kleine Halbachse mit den unter r^* aufgeführten Werten ergibt unter diesen Umständen eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

Nach der Betrachtung der Clustergrößen im Vergleich von TEM und Röntgendiffraktometrie folgen nun *in-situ*-Röntgenmessungen während der Wasserstoffbeladung.

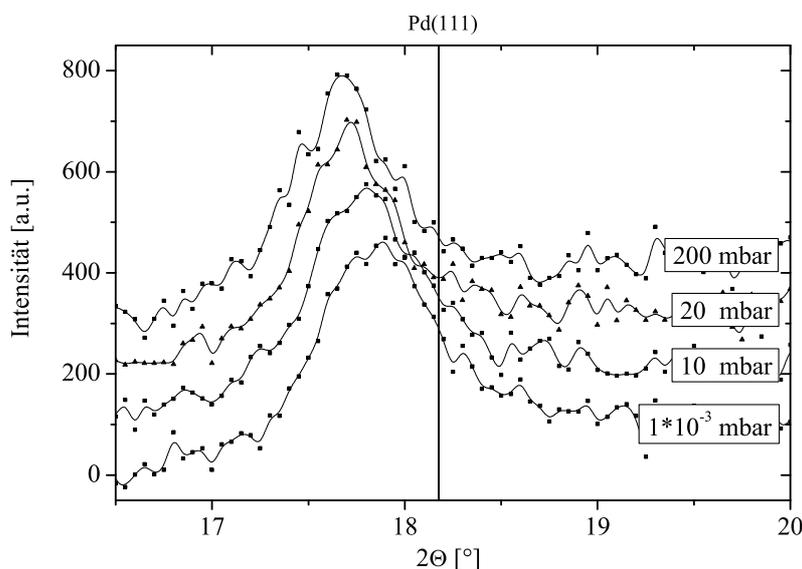


Abbildung 6.3: Ergebnisse von *in-situ*-Röntgenmessungen während der Wasserstoffbeladung von Pd-Clustern ($\bar{r} = 5,4$ nm). Aufgetragen ist der Pd(111)-Reflex und seine theoretische bulk-Lage. Die angegebenen Drücke entsprechen dem während der Messung herrschenden Wasserstoffdruck. Es ist eine deutliche Reflexverschiebung in Folge der Wasserstoffbeladung zu beobachten. Die verwendete Röntgenwellenlänge betrug $0,07095$ nm

In Abb. 6.3 sind exemplarisch vier während eines Beladungszyklus aufgenommene Röntgenspektren der bereits bekannten Probe mit einem mittleren Clusterradius von $5,4$ nm zu sehen (Probe 1). Dargestellt ist der Pd(111)-Reflex, der zur Bestimmung des Gitterparameters verwendet wurde, sowie dessen theoretische Lage für bulk-Pd. Ebenfalls angegeben

ist der während der jeweiligen Messung anliegende H-Druck. Zu beobachten ist eine deutliche Reflexverschiebung zu kleineren Winkeln mit steigendem Wasserstoffdruck, was einer Dehnung des Kristallgitters entspricht. Die Lage des Maximums wurden durch Anpassung von Lorentz-Fits an die Spektren bestimmt.

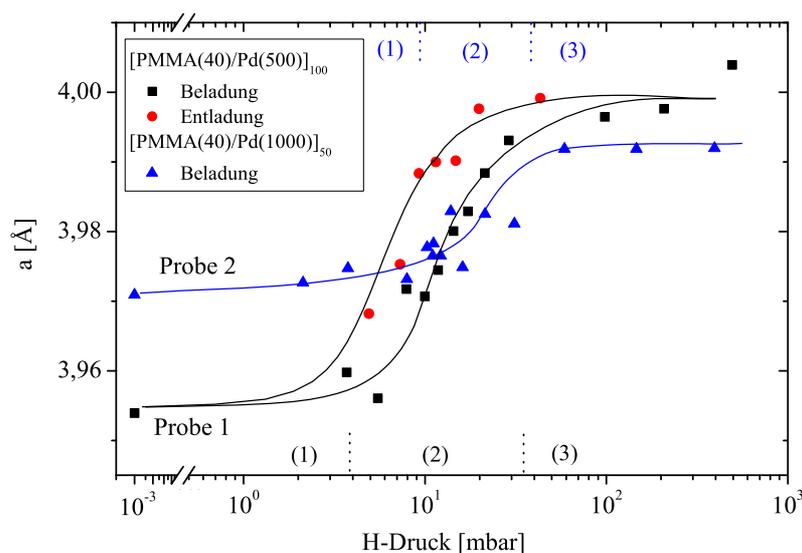


Abbildung 6.4: Druck-Gitterparameter-Isothermen zweier Proben der angegebenen Multilagenstruktur. Bei Probe 1 handelt es sich um Pd-Cluster mit einem mittleren Radius von 5,4 nm, bei Probe 2 um eine perkolierende Pd-Cluster Schicht. Es sind jeweils drei Bereiche des Beladungszyklus zu identifizieren, für Probe 1 mit (1) bis (3) am unteren Rand, für Probe 2 am oberen Rand der Grafik eingezeichnet.

Abb. 6.4 zeigt die Druck-Gitterparameter-Isothermen von Probe 1 und 2 im Vergleich. Die Morphologie erstgenannter Probe ist aus Abb. 5.33 bekannt, die von Probe 2 entspricht derjenigen einer geschlossenen feinkristallinen Pd-Schicht. Die zu sehenden Isothermen liefern eine Vielzahl von Informationen. Es sind jeweils drei Bereiche zu identifizieren, welche in der Grafik markiert sind. Bereich (1) entspricht der interstitiellen Lösung von Wasserstoff im Pd-Gitter (α -Phase). Bereich (2) ist der Bereich der Mischungslücke zwischen α - und α' -Phase, Bereich (3) der der α' -Phase. Zunächst fällt die Ausbildung einer Hysterese zwischen Be- und Entladung der Clusterprobe ins Auge, ein Hinweis auf eine stattfindende α - α' -Phasenumwandlung. Desweiteren zeigt die Kurve von Probe 1 gegenüber derjenigen

von Probe 2 eine größere Veränderung des Gitterparameters und ein weiter ausgedehntes Zweiphasengebiet.

Beide Ergebnisse laufen zunächst dem vom Pd/H-System zu erwartenden Verhalten zuwider. Für die größeren Cluster wäre eine geringere Mischungslücke und größere Gitterdehnung zu erwarten (Pundt u. a. 1999). Unter Berücksichtigung der auf die Pd-Cluster einwirkenden mechanischen Spannungen aber wird das Verhalten verständlich. Bei Probe 2 handelt es sich um eine perkolierende Pd-Cluster-Schicht. Aufgrund der beschriebenen Geometrie der Röntgenmessungen wird der in-plane Gitterparameter gemessen. Die innerhalb einer Clusterlage dicht nebeneinander gepackten Pd-Cluster behindern sich demnach gegenseitig, und es ist denkbar, dass die wasserstoffinduzierte Dehnung des Pd-Gitters anisotrop vor allem out-of-plane stattfindet. Aus diesem Grund wird für Probe 2 eine geringere Gitterdehnung als für Probe 1 nachgewiesen, und es ist anhand der Gitterparameterveränderungen keine Phasenumwandlung nachweisbar.

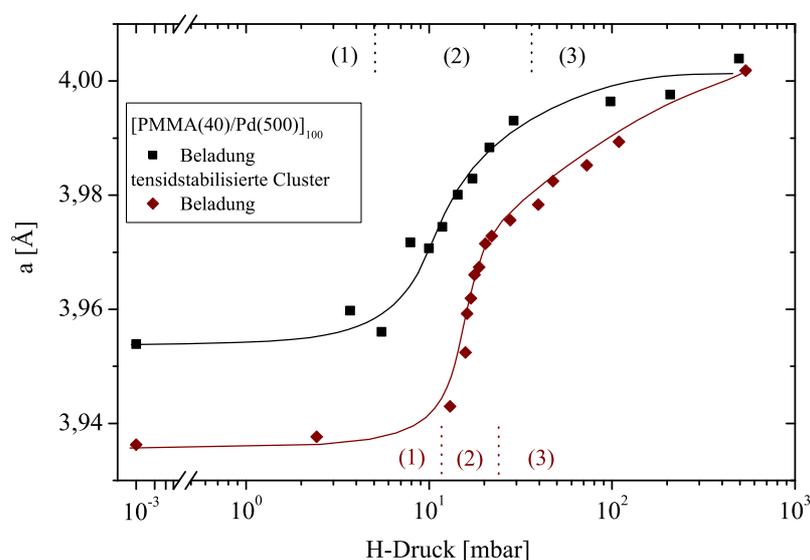


Abbildung 6.5: Vergleich zweier Gitterparameter-Druck Isothermen für in PMMA stabilisierte Cluster (diese Arbeit) und tensidstabilisierte Cluster (Shtaya-Suleiman 2003)

Der Einfluss der die Cluster umgebenden Matrix wird anhand der in Abb. 6.5 dargestellten Gitterparameter-Druck-Isothermen noch deutlicher. Zu sehen ist der Vergleich zwischen den in PMMA stabilisierten Clustern, und einer Probe tensidstabilisierter Cluster

einer Größe von 4,8 nm.

Das die Cluster umgebende und stabilisierende PMMA erlaubt zwar aufgrund seiner guten Gaspermeabilität eine Wasserstoffbeladung der Cluster, jedoch können die in Polymer stabilisierten Cluster keineswegs als frei angesehen werden. Die Befunde einer größeren Mischungslücke und geringeren Gitterdehnung klassifizieren das Polymer an dieser Stelle als, verglichen mit den Tensiden, relativ harte Matrix. Zum einen ist dies eine Folge der größeren Zahl von Verankerungspunkten, die ein Cluster im Polymer gegenüber der Tensidmatrix ausbildet, zum anderen ist die Bindungsenergie des Clusters zum Polymer höher als zu einer Tensidhülle (Suleiman u. a. 2004). Im Gegensatz zu klassischen Untersuchungen kann an dieser Stelle eine Aussage über die mechanische Härte auf einer Nanometer-Skala getroffen werden.

6.2 Optische Eigenschaften von Silber-Clustern auf Polycarbonat

Optische Eigenschaften von Nanoclustern sind seit langer Zeit ein Phänomen, was uns beinahe alltäglich begegnet, denn bereits im Mittelalter nutzten die Glasmacher die optischen Eigenschaften feindisperser Metallstäube aus, um Kirchenfenstern die gewünschte intensive Farbe zu verleihen. Grund genug also, auch in einem neuen System wie Ag/PC, die optischen Eigenschaften der Cluster zu untersuchen. Die Proben wurden unter äquivalenten Herstellungsbedingungen wie die zuvor für die TEM-Untersuchungen präparierten Proben hergestellt. Die angegebenen Clustergrößen werden daher diesen Untersuchungen entnommen. Als Substrat wurde in diesem Fall Al_2O_3 verwendet, die Absorption der Cluster wurde im Wellenlängenbereich von 300 – 900 nm gemessen.

In Abb. 6.6 sind die Absorptionsspektren für vier verschiedene Clustergrößen zu sehen. Die gemessenen Spektren wurden um die Leermessung einer auf einem Al_2O_3 -Substrat unter den gleichen Bedingungen hergestellten Polycarbonatschicht gleicher Dicke korrigiert. Der zu beobachtende Absorptionspeak stammt von der Oberflächenplasmonenresonanz der Ag-Partikel. Mit wachsender Clustergröße ist ein Anwachsen der Absorptionspeaks, eine deutliche Rotverschiebung sowie eine Verbreiterung des Maximums zu beobachten. Die Zunahme der Absorption korreliert mit der zunehmenden Masse an Ag-Clustern, da sich die Clustergröße gut über die auf die Oberfläche deponierte Masse einstellen lässt. Die ge-

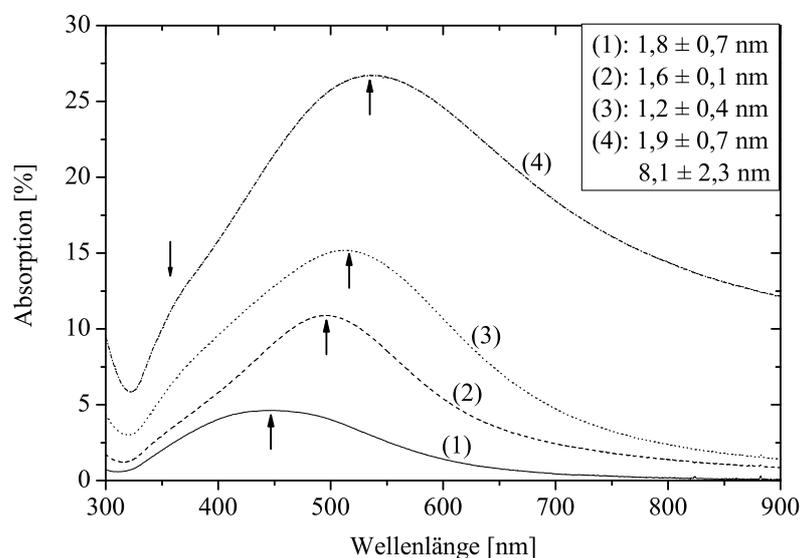


Abbildung 6.6: Absorptionsspektren von Ag-Clustern in PC. Die zu den Spektren gehörigen Clusterradien, sowie die als Fehler angegebenen Halbwertsbreiten der Größenverteilung finden sich in der Grafik. Für Probe (4) liegt eine bimodale Größenverteilung vor, berücksichtigt durch die Angabe zweier Clusterradien. Zur besseren Sichtbarkeit ist die jeweilige Lage des Absorptionsmaximums markiert und verdeutlicht die Rotverschiebung mit zunehmender Clustergröße.

fundene Rotverschiebung des Absorptionsmaximums ist ein Größeneffekt der untersuchten Ag-Cluster. Mit zunehmender Clustergröße sinkt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, weshalb die durch die Oberflächenspannung bedingte Kompression des Kristallgitters des streuenden Clusters abnimmt. Dies führt zu einer Abnahme der Oberflächenplasmonenresonanzfrequenz, sichtbar an der beschriebenen Rotverschiebung. Dieses Phänomen ist für Ag-Cluster auch in anderen Systemen beobachtet worden und steht in guter Übereinstimmung mit der Mie-Theorie, die es erlaubt, unter Annahme sphärischer Partikel deren Absorption zu berechnen.

Bei der für den Hauptpeak verantwortlichen Oberflächenplasmonenresonanz handelt es sich um die erste sphärische Anregungsmode (Dipolschwingung). Dies geht aus numerischen Rechnungen hervor, deren Bedingung $R/\lambda_{max} < 5 \times 10^{-2}$ ist, wobei R der Radius des Clusters und λ_{max} die Lage des Absorptionspeaks ist. Diese Bedingung ist selbst für

die größten hier vorkommenden Cluster mit Radien von ca. 8 nm erfüllt (Kreibig 1974). (Yang u. a. 2002) haben eine Rotverschiebung für laserdeponierte Ag-Cluster in BaTiO₃ gefunden, und (Russel u. a. 1987) zeigen einen Vergleich mit der Mie-Theorie, allerdings für deutlich größere Cluster mit Radien jenseits von 10 nm. An diesen Clustern ist darüber hinaus ein durch die zweite Schwingungsmode (Quadrupolschwingung) verursachter Absorptionspeak gefunden worden. Bei genauem Betrachten des Absorptionsspektrums von Probe (4) ist im Bereich von 370 nm eine angedeutete Schulter zu erkennen. Diese wäre mit der erwähnten zweiten Schwingungsmode zu erklären.

Aus den Absorptionsspektren lassen sich zwei weitere unmittelbar mit der Art des Wachstums von Ag auf PC verknüpfte Phänomene ablesen. Der wesentliche Peakshift passiert in Messung (1)–(3), demjenigen Bereich des Wachstums, in dem die mittlere Clustergröße zunimmt. Die sich zu späterem Punkt ausbildende bimodale Clustergrößenverteilung äußert sich vor allem in einer deutlichen Verbreiterung des Absorptionspeaks, da sich Absorptionsanteile großer und kleiner Cluster mischen.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Wachstum von Metallen auf Polymeroberflächen, die der Strukturbildung zugrunde liegenden Mechanismen sowie die Eigenschaften der entstehenden Metallcluster zu untersuchen. Verwendet wurden Silber (Ag), Gold (Au), Kupfer (Cu) und Palladium (Pd) auf Poly-bisphenol-A-Carbonat (Polycarbonat, PC) sowie Pd auf Polymethylmethacrylat (PMMA). Die Besonderheit der vorliegenden Arbeit ist, dass sowohl die polymere Matrix als auch die metallische Komponente in einem Herstellungsgang mit ein und derselben Methode präpariert wurden.

Zuerst wurden die Herstellungsbedingungen für eine geeignete Polymermatrix optimiert. Die beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polymere, PC und PMMA, haben sehr unterschiedliche Strukturformeln, und zeigen aus diesem Grund bei der während der Laserablation stattfindenden UV-Bestrahlung unterschiedlich starke Absorption. Wie sich im Rahmen dieser Arbeit gezeigt hat, ist es daher günstig, PC bei geringen Laserenergiedichten nahe der Ablationsschwelle herzustellen.

PMMA-Schichten wurden bei einer Laserenergiedichte von $2 - 4 \text{ J/cm}^2$ mit einer Rate von $0,14 \text{ nm/Puls}$ hergestellt. Die Infrarotspektren der PMMA-Filme zeigen, dass die chemische Struktur mit der des Ausgangsmaterials sehr vergleichbar ist, lediglich die mittlere Kettenlänge ist verkürzt, wie Gel-Permeations-Chromatographie-Messungen zeigen. Die PMMA-Oberfläche ist dominiert von einer großen Anzahl von Droplets, die resultierende RMS-Rauigkeit liegt bei ca. $2,2 \text{ nm}$, in den Zwischenräumen der Tröpfchen bei $0,23 \text{ nm}$.

Polycarbonat wurde mit einer Rate von $0,13 \text{ nm/Puls}$ bei einer Energiedichte von 70 mJ/cm^2 hergestellt. Die Untersuchung der Schichten mit Röntgenreflektometrie ergibt eine Dichte der PC-Filme von $1,25 \text{ g/cm}^3$ (bulk-PC: $1,2 \text{ g/cm}^3$), und eine im Vergleich mit PMMA deutlich geringere Oberflächenrauigkeit von $0,1 \text{ nm}$. Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) zeigen ferner praktisch keine Droplets bei einer Oberflächenrauigkeit von $0,4 \text{ nm}$. Infrarotspektren der Schichten zeigen in den wichtigsten Schwingungsbanden Übereinstimmung mit der Literatur, was auf ein dem Ausgangsmaterial vergleichbares Polymer schließen lässt. Der Vergleich der Intensitäten der $\nu(\text{CH})$ - und der $(\text{O} - \text{C} - \text{O})_{\text{a/s}}$ -Schwingungsbanden weist, ähnlich wie bei PMMA, auf eine Verkürzung der Kettenlängen hin.

Eine Erhöhung der Laserenergiedichte auf 200 mJ/cm^2 führt zum fast vollständigen Verlust des IR-Spektrums, die polymere Struktur des Filmes ist daher fragwürdig. In Gegenwart eines inerten Hintergrundgases (Ar) verbessert sich jedoch die chemische Struktur wieder, wobei die Ursache bisher ungeklärt bleibt. Ein solches Polymer zeigt jedoch sehr geringe Substrathaftung und eine sehr poröse, offene Oberfläche, so dass für die anschließende Metalldeposition das bei geringer Energiedichte von 70 mJ/cm^2 , nahe der Ablationsschwelle hergestellte Polycarbonat die geeignetste Matrix darstellt.

Im folgenden standen die Einzelprozesse bei der Laserdeposition von Metallen auf Metalle und Metallen auf PC bzw. PMMA im Zentrum des Interesses. Ziel der Betrachtungen war die Ermittlung des Kondensationskoeffizienten für die betrachteten Systeme. Der wesentliche bei der Deposition von Metallen untersuchte Effekt ist das Wiederabsputtern bereits deponierten Materials. Die Eigensputteryields von Ag und Cu sind für die verwendete Depositionsanlage aus früheren Arbeiten bekannt, die Eigensputteryields für Au und Pd wurden in SRIM-Simulationen berechnet. Durch die Herstellung von Eichproben konnte, unter Kenntnis des Eigensputteryields, auf eine Brutto-Rate für das jeweilige Metall geschlossen werden (Ag: 9,3; Au: 18,3; Pd: 15,5; Cu: 8,4 [pm/Puls]). Diese Werte entsprechen der auf das Polymer deponierten Gesamtmasse, umgerechnet in eine Äquivalentschichtdicke/Puls.

Da bei der Metall/Metall-Deposition Wiederabsputtereffekte eine große Rolle spielen, wurde die Metall/Polymer-Deposition mittels SRIM-Simulationen hinsichtlich dieses Effekts untersucht. Für Metallionen von 100 eV sind in den verwendeten Systemen präferenzielle Sputtereffekte geringen Ausmaßes zu beobachten (H: 0,2%; O: 0,1%; C: < 0,1%). Das wesentliche Phänomen ist die Implantation der Metallionen in das Polymer. Die Implantationstiefen liegen bei 3 bzw. 4 nm für Cu bzw. Ag und Pd und bei 5 nm für Au, sowohl in PC wie auch in PMMA. Diese Implantationsvorgänge führen zu einer Veränderung der Polymerstruktur, wie z.B. Graphitisierung, Kettenspaltung oder der Abtrennung von Seitengruppen. Insbesondere die Graphitisierung führt zu einer geringeren Implantationstiefe, so dass die genannten Werte als obere Grenze für eine Veränderung des Polymers angesehen werden können.

Der Kondensationskoeffizient wurde durch *in-situ*-Ratenmessungen an Polymer/Metall-Grenzflächen bestimmt. Aus den Werten für die Depositionsrate von Metall auf Polymer nahe der Grenzfläche, der Rate für Metall auf Metall weit entfernt von dieser, und der Kenntnis des Eigensputteryields für das entsprechende Metall, konnten die folgenden Kon-

densationskoeffizienten berechnet werden: $C_{\text{Ag}} : 0,59$, $C_{\text{Au}} : 0,73$, $C_{\text{Pd}} : 0,84$, $C_{\text{Cu}} : 0,96$. Die Werte gelten für die Deposition auf PC und auf PMMA.

Bei der Deposition von Ag auf PC konnte in TEM-Untersuchungen die Bildung sphärischer Cluster, deren mittlerer Radius bis zu einer Äquivalentschichtdicke von ca. 8 Monolagen (ML) linear mit der deponierten Masse ansteigt, beobachtet werden. Bei größeren Schichtdicken bildet sich eine bimodale Clustergrößenverteilung aus, deren Schwerpunkte bei ca. 2 und 8 nm liegen. Die Größenverteilung für die kleinen Cluster mit Radien von 1 – 2 nm ist mit einer Halbwertsbreite von 0,6 nm relativ schmal. Die TEM-Untersuchungen in Draufsicht und Querschnitt zeigen ein dreidimensionales kugelförmiges Wachstum der Ag-Cluster auf PC. Die Möglichkeit, PC/Ag-Schichtpakete mit guter Periodizität und relativ geringen inneren Rauigkeiten von 2 – 3 nm herstellen zu können, konnte nicht nur durch Querschnittselektronenmikroskopie, sondern auch durch Röntgenreflektometriemessungen bestätigt werden. Im Vergleich zwischen TEM- und AFM-Messungen zeigte sich, dass die Ag-Cluster mit sehr großer Wahrscheinlichkeit unter der Polymeroberfläche liegen. Treibende Kraft für diesen Prozess ist wahrscheinlich eine Differenz der Oberflächenenergien zwischen Polymeren und Metallen von typischerweise einer Größenordnung, die das Einsinken der Metallcluster für das Gesamtsystem energetisch günstig macht.

Die Existenz nahezu perfekt sphärischer Ag-Cluster lässt auf einen schnellen Koaleszenzprozess schließen. Eine Betrachtung der Koaleszenz im Rahmen der klassischen Wachstumstheorie, in der dieser als Sinterprozess beschrieben wird, macht dies deutlich. Die für Ag/PC beobachtete bimodale Größenverteilung weist in diesem Rahmen auf Koaleszenz in Folge von Clusterwachstum hin, Koaleszenz in Folge mobiler Cluster kann hingegen ausgeschlossen werden. Die gängige Literaturmeinung beschreibt die Clusterbildung von Ag auf PC an speziellen Oberflächenplätzen und stützt so das Bild nicht mobiler Cluster. In den TEM-Untersuchungen sind keine teilweise koaleszierten Cluster beobachtet worden, dies gibt den Hinweis auf eine gegenüber der Kollisionszeit¹ deutlich geringere Koaleszenzzeit.

Die Frühphasen des Wachstums von Ag auf PC wurden mit dynamischen Monte-Carlo-Simulationen (DMC) untersucht. Aus der Simulation des Clusterdichteverlaufs lässt sich die Oberflächendiffusionskonstante von Ag auf PC bestimmen, die mit $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ etwa eine Größenordnung oberhalb des Wertes für Ag auf einer Ag(111)-Oberfläche liegt.

¹Die Kollisionszeit ist diejenige Zeit, die in der jeweiligen Wachstumsphase im Mittel vergeht bis zwei Cluster in Folge ihrer Radienzunahme kollidieren.

Dieser Wert unterstreicht das Bild einer schnellen Clusterkoaleszenz.

Die Perkolation von Ag-Clustern auf der PC-Oberfläche wurde anhand eines speziell zu diesem Zweck präparierten Clustergrößengradienten mit Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Eine qualitative Auswertung der Streubilder weist auf einen Übergang von isolierten sphärischen Clustern zu einer perkolierenden Schicht aus senkrecht nebeneinander gestellten Zylindern hin. Diese deuteten auf beginnendes kolumnares Wachstum, wie es für PLD auch in anderen Systemen gefunden wurde.

Gold zeigt auf Polycarbonat nahezu perfekt sphärische Cluster, für Clusterradien unter 2 nm wurden Halbwertsbreiten der Größenverteilung von 0,6 nm gefunden. Die Ausbildung einer bimodalen Größenverteilung setzt jedoch bei geringeren Schichtdicken (~ 6 ML) als bei Ag/PC ein. Außerdem sind in den TEM-Bildern teilweise koaleszierte Au-Cluster zu finden, was auf eine Koaleszenzzeit vergleichbar der Kollisionszeit schließen lässt. Im Vergleich zu Ag/PC koaleszieren die Au-Cluster also langsamer. Aus der DMC-Simulation des Clusterdichteverlaufs ergibt sich für Au/PC eine gegenüber Ag/PC um ca. eine Größenordnung geringere Oberflächendiffusionskonstante von $6,3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Im Kontrast zu den Edelmetallen Ag und Au zeigt Cu auf PC keine sphärischen, sondern stark facettierte Cluster. Im Vergleich zeigen die Cu-Cluster eine höhere Clusterdichte, sind bei gleicher Äquivalentschichtdicke mit typischen Radien von 1 – 2 nm kleiner, und bilden keine bimodale Größenverteilung aus. Die gegenüber Ag und Au höhere Reaktivität des Kupfers führt so zu einer geringeren Oberflächendiffusion und dem Ausbleiben totaler Koaleszenz. Dieser Befund schlägt sich ebenfalls im Verlauf der Clusterdichte nieder, und führt zu vergleichsweise höheren Bedeckungsgraden.

Das Wachstum von Pd wurde sowohl auf PC wie auch auf PMMA untersucht. Auf PC bildet sich bereits in den frühen Phasen ein gemischtes Wachstum aus einer meanderförmig perkolierenden Struktur, bei gleichzeitiger Existenz einer großen Anzahl runder Cluster, aus. Auf PMMA hingegen sind isolierte, runde oder leicht elliptische Pd-Cluster zu finden. Deren Radien liegen in der Frühphase des Wachstums mit 2 – 3 nm leicht oberhalb derjenigen von Ag/PC bekannten Werte bei gleicher Schichtdicke. Die Ausbildung einer bimodalen Größenverteilung fehlt, wie bei Cu auf PC, auch hier. Stattdessen ist eine starke Verbreiterung der Größenverteilung zu sehen.

Nach den Wachstumsuntersuchungen wurden schliesslich zwei ausgewählte Systeme, Pd/PMMA und Ag/PC, hinsichtlich der Eigenschaften der Cluster betrachtet. Pd-Cluster in PMMA wurden in Form eines Multilagensystems hergestellt. Auf diese Weise konnte

für die anschließende *in-situ*-Röntgendiffraktometrie während einer Wasserstoffbeladung die Probenmasse, und somit das Messsignal erhöht werden. Anhand der Gitterparameterveränderung können während der Wasserstoffbeladung die unterschiedlichen Pd/H-Phasen identifiziert werden. Der Vergleich der Gitterparameter-Druck-Isothermen von Pd-Clustern in PMMA, und elektrochemisch hergestellten, in Tensidhüllen stabilisierten Pd-Clustern zeigt, dass die PMMA-Matrix im Vergleich zu den Tensiden auf der Größenskala der Cluster mechanisch härter ist. Die Beladungskurve der Pd/PMMA-Cluster zeigt den zu erwartenden Phasenübergang, jedoch unter geringeren Gitterparameterveränderungen als die Pd/Tensid-Cluster, was auf den Einfluss mechanischer Spannungen zurückzuführen ist.

Ag-Cluster auf PC wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Die Proben zeigen einen deutlichen durch Oberflächenplasmonenresonanz zu erklärenden Absorptionspeak. Mit zunehmender Clustergröße ist eine Rotverschiebung des Maximums zu beobachten, welches zudem in Folge der zunehmenden deponierten Masse anwächst.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich mittels gepulster Laserdeposition Metallcluster in einer Polymermatrix in einem einzigen Herstellungsgang präparieren lassen. Während der Deposition auftretende Phänomene und Mechanismen wurden simuliert und interpretiert, der Kondensationskoeffizient auf neuartige Weise *in-situ* bestimmt. Über die deponierte Masse lassen sich Clustergröße und deren Eigenschaften variieren. Struktur und Wachstum konnten im Sinne kritischer Werte für die Kollisions- und Koaleszenzzeit interpretiert werden. Die Frühphasen des Wachstums wurden mit DMC-Simulationen verglichen, was eine Bestimmung der Oberflächendiffusionskonstante ermöglichte.

Die gepulste Laserdeposition hat sich als geeignete Methode erwiesen, metallische Nanocluster auf Polymeroberflächen zu präparieren. Aus dieser Möglichkeit ergeben sich vielfältige Anknüpfungspunkte zur vorliegenden Arbeit. Möglich ist die Variation des auf die Polymeroberfläche deponierten Materials, z.B. durch Verwendung weiterer Metalle, Legierungen, Keramiken oder mehrkomponentiger Systeme. Nicht nur Wachstum und Eigenschaften weiterer Cluster bieten ein interessantes Feld, auch die Untersuchung der metallisierten Polymermatrix, z.B. hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften, wirft interessante Fragestellungen auf.

Literaturverzeichnis

- Chi 1998** In: CHIANG, C. (Hrsg.) ; HO, P. (Hrsg.) ; LU, T. (Hrsg.) ; WETZEL, J. (Hrsg.):
Low-Dielectric Constant Materials and Applications in Microelectronics 4 Bd. 511,
1998
- Bankmann 2004** BANKMANN, J. *private Mitteilungen*. 2004
- Bao u. a. 2003** BAO, L.R. ; TAN, L. ; HUANG, X.D. ; KONG, Y.P. ; GUO, L.J. ; PANG,
S.W. ; YEE, A.F.: Polymer inking as a micro- and nanopatterning technique. In: *J.*
Vac. Sci. Technol. B 21 (2003), S. 2749
- Behrisch 1981** BEHRISCH, R. (Hrsg.): *Sputtering by Particle Bombardment 1*. Bd. 47.
Berlin : Springer, 1981
- Bergmann und Schäfer 1993** BERGMANN ; SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphy-*
sik: Optik. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1993
- Biederman und Osada 1992** BIEDERMAN, H. ; OSADA, Y.: *Plasma polymerization*
processes. Amsterdam : Elsevier, 1992
- Brandrup und Immergut 1998** BRANDRUP, J. (Hrsg.) ; IMMERGUT, E. H. (Hrsg.):
Polymer Handbook. New York : Wiley, 1998
- Brault u. a. 1997** BRAULT, P. ; THOMANN, A.L. ; ANDREAZZA-VIGNOLLE, C.: Perco-
lative growth of palladium ultrathin films deposited by plasma sputtering. In: *Surf.*
Sci. 406 (1997), S. L597
- Brune u. a. 1995** BRUNE, H. ; BROMANN, K. ; RÖDER, H. ; KERN, K.: Effect of strain
on surface diffusion and nucleation. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), S. 14380
- Buffat und Borel 1976** BUFFAT, P. ; BOREL, J.P.: Size effect on the melting temperature
of gold particles. In: *Phys. Rev. A* 13 (1976), S. 2287
- Böddeker und Teichler 1999** BÖDDEKER, B. ; TEICHLER, H.: Dynamics near free sur-
faces of molecular dynamics simulated Ni_{0,5}Zr_{0,5} metallic glass films. In: *Phys. Rev. E*
59 (1999), S. 1948

- Carrey und Maurice 2001** CARREY, J. ; MAURICE, J.L.: Transition from droplet growth to percolation: Monte Carlo simulations and an analytical model. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 245408
- Carrey und Maurice 2002** CARREY, J. ; MAURICE, J.L.: Scaling laws near percolation during three-dimensional cluster growth: A Monte Carlo study. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 205401
- Chrisey und Hubler 1994** CHRISEY, D.B. ; HUBLER, G.K.: *Pulsed Laser Deposition*. New York : Wiley, 1994
- Dechant 1972** DECHANT, J.: *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*. Berlin : Akademie Verlag, Berlin, 1972
- Dijkkamp u. a. 1987** DIJKKAMP, D. ; VENKATESAN, T. ; WU, X.D. ; SHAHEEN, S.A. ; JISRAWI, N. ; MIN-LEE, Y.H. ; MCLEAN, W.L. ; CROFT, M.: Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. In: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987), S. 619
- Duchatelard u. a. 1994** DUCHATELARD, P. ; BAUD, G. ; BESSE, J.P. ; JACQUET, M.: Alumina coatings on PMMA: optimization of adherence. In: *Thin Solid Films* 250 (1994), S. 142
- Dyer und Srinivasan 1986** DYER, P.E. ; SRINIVASAN, R.: Nanosecond photoacoustic studies on ultraviolet laser ablation of organic polymers. In: *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986), S. 445
- Faupel u. a. 2001** FAUPEL, F. ; ZAPOROJTCHENKO, V. ; STRUNSKUS, T. ; ERICHSEN, J. ; THRAN, A. ; KIENE, M.: Fundamental Aspects of Polymer Metallization. In: *Metallization of Polymers*. New York : Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2001
- Flüeli u. a. 1988** FLÜELI, M. ; BUFFAT, P.A. ; BOREL, J.P.: Real time observation by high resolution electron microscopy (HREM) of the coalescence of small gold particles in the electron beam. In: *Surf. Sci.* 202 (1988), S. 343
- Fukai 1993** FUKAI, Y.: *The Metal-Hydrogen System*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1993
- Fähler 1998** FÄHLER, S.: *Der Einfluss der kinetischen Energie der Ionen auf das Wachstum laserdeponierter metallischer Schichten und Schichtpakete*. Göttingen, Georg-August-Universität, Diss., 1998

- Fähler und Krebs 1996** FÄHLER, S. ; KREBS, H.U.: Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals. In: *Appl. Surf. Sci.* 96-98 (1996), S. 61
- Gibaud und Hazra 2000** GIBAUD, A. ; HAZRA, S.: X-ray reflectivity and diffuse scattering. In: *Current Science* 78 (2000), S. 1467
- Gorbatkin u. a. 1996** GORBATKIN, S.M. ; POKER, D.B. ; RHOADES, R.L. ; DOUGHTY, C. ; BERRY, L.A. ; ROSSNAGEL, S.M.: Cu metallization using a permanent magnet electron cyclotron resonance microwave plasma/sputtering hybrid system. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 14 (1996), S. 1853
- Gottwald und Heinrich 1998** GOTTWALD, W. ; HEINRICH, K.H.: *UV/Vis-Spektroskopie für Anwender*. Weinheim : Wiley-VCH, 1998
- Grundmeier u. a. 2003** GRUNDMEIER, G. ; THIEMANN, P. ; CARPENTIER, J. ; BARRANCO, V.: Tailored thin plasma polymers for the corrosion protection of metals. In: *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), S. 996
- Guenzler und Heise 1996** GUENZLER, H. ; HEISE, H.M.: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. New York : VCH, 1996
- Haglmüller u. a. 2004** HAGLMUELLER, J. ; ALGUEL, Y. ; MAYER, C. ; MATYUSHIN, V. ; BAUER, G. ; PITTNER, F. ; LEITNER, A. ; AUSSENEGG, F. ; SCHALKHAMMER, F.: Cluster optical coding: from biochips to counterfeit security. In: *Photon Processing in Microelectronics and Photonics 3* Bd. 5339, 2004, S. 652
- Hansen und Robitaille 1988** HANSEN, S.G. ; ROBITAILLE, T.E.: Formation of polymer films by pulsed laser evaporation. In: *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988), S. 81
- Haslbeck 1998** HASLBECK, S.: *Mössbaueruntersuchungen an Goldrubinglas*, Technische-Universität München, Diplomarbeit, 1998
- Heimendahl 1970** HEIMENDAHL, M.: *Einführung in die Elektronenmikroskopie*. Braunschweig : Vieweg, 1970
- Holý und Baumbach 1994** HOLÝ, V. ; BAUMBACH, T.: Nonspecular x-ray reflection from rough multilayers. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), S. 10668

- Jensen u. a. 1997** JENSEN, P. ; LARRALDE, H. ; PIMPINELLI, A.: Effect of monomer evaporation on a simple model of submonolayer growth. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 2556
- Jensen und Niemeyer 1997** JENSEN, P. ; NIEMEYER, B.: The effect of a modulated flux on the growth of thin films. In: *Surf. Sci.* 384 (1997), S. 823
- Jisrawi u. a. 2004** JISRAWI, N. ; PUNDT, A. ; GUERDANE, H.: submitted. (2004)
- Joyce-Wohrmann und Munstedt 1999** JOYCE-WOHRMANN, R.M. ; MUNSTEDT, H.: Determination of the silver ion release from polyurethanes enriched with silver. In: *Infection* 27 (1999), S. 46
- Koval 2004** KOVAL, Y.: Mechanism of etching and surface relief development of PMMA under low-energy ion bombardment. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 22 (2004), S. 843
- Krebs 1997** KREBS, H.U.: Characteristic properties of laser deposited metallic systems. In: *J. of Non-Equ. Proc.* 10 (1997), S. 3
- Krebs 2004** Kap. Metals In: KREBS, H.U.: *Pulsed laser deposition*. New York : Wiley, 2004
- Kreibig 1974** KREIBIG, U.: Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperatur dependence. In: *J. Phys. F* 4 (1974), S. 999
- Kreibig und Vollmer 1995** KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 1995
- Krenn und Aussenegg 2002** KRENN, J.R. ; AUSSENEGG, F.R.: Nanooptik mit metallischen Strukturen. In: *Physik Journal* 3 (2002), S. 39
- Laudahn 1998** LAUDAHN, U.: *Spannung und Dehnung von mit Wasserstoff beladenen Nb-Einfach und Pd-Nb-Vielfachschichten*. Göttingen, Georg-August-Universität, Diss., 1998
- LeGoues u. a. 1988** LEGOUES, F.K. ; SILVERMAN, B.D. ; HO, P.S.: The microstructure of metal-polyimide interfaces. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988), S. 2200
- Lifshitz u. a. 1990** LIFSHITZ, Y. ; KASI, S.R. ; RABALAIS, J.W. ; ECKSTEIN, W.: Subplantation model for film growth from hyperthermal species. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 10468

- Lunney 1995** LUNNEY, J.G.: Pulsed laser deposition of metal and metal multilayer films. In: *Appl. Surf. Sci.* 86 (1995), S. 79
- Macler und Fajardo 1993** MACLER, M. ; FAJARDO, M.E.: Determination of atomic velocity distributions using transient absorption measurements. In: *Laser Ablation in Materials Processing: Fundamentals and Applications* Bd. 285 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1993
- Mullins 1957** MULLINS, W.W.: Theory of Thermal Grooving. In: *J. Appl. Phys.* 28 (1957), S. 333
- Nichols 1966** NICHOLS, F.A.: Coalescence of Two Spheres by Surface Diffusion. In: *J. Appl. Phys.* 37 (1966), S. 2805
- Nichols und Mullins 1965** NICHOLS, F.A. ; MULLINS, W.W.: Morphological Changes of a Surface of Revolution due to Capilarity-Induced Surface Diffusion. In: *J. Appl. Phys.* 36 (1965), S. 1826
- Nie und Emory 1997** NIE, S. ; EMORY, S.R.: Probing Single Molecules and Single nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. In: *Science* 275 (1997), S. 1102
- Nix und Clemens 1999** NIX, W.D. ; CLEMENS, B.M.: Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films. In: *J. Mater. Res.* 14 (1999), S. 3467
- Nolting 1989** Kap. 1. Klassische Mechanik In: NOLTING, W.: *Grundkurs: Theoretische Physik.* 3. Ulmen : Zimmermann-Neufang, 1989
- Parrat 1954** PARRAT, L.G.: Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. In: *Phys. Rev.* 95 (1954), S. 359
- Pundt u. a. 1999** PUNDT, A. ; SACHS, C. ; WINTER, M. ; REETZ, M.T. ; FRITSCH, D. ; KIRCHHEIM, R.: Hydrogen sorption in elastically soft stabilized Pd-clusters. In: *Journal of Alloys and Compounds* 293-295 (1999), S. 480
- Rabe 1998** Kap. Polymers In: RABE, J. (Hrsg.): *Procedures in Scanning Probe Microscopies.* Weinheim, New York : Wiley, 1998
- Ratsch und Scheffler 1998** RATSCH, C. ; SCHEFFLER, M.: Density-functional theory calculations of hopping rates of surface diffusion. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 13163

- Riekel 2000** RIEKEL, C.: New avenues in x-ray microbeam experiments. In: *Rep. Prog. Phys.* 63 (2000), S. 233
- Roth 2004** ROTH, S. *private Mitteilungen.* 2004
- Russel u. a. 1987** RUSSEL, B.K. ; MANTOVANI, J.G. ; ANDERSON, V.E. ; WARMACK, R.J. ; FERRELL, T.L.: Experimental test of the Mie theory for microlithographically produced silver spheres. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 2151
- Röder 2004** RÖDER, J. *private Mitteilungen.* 2004
- Sarid 1994** SARID, D.: *Scanning Force Microscopy.* New York, Oxford : Oxford University Press, 1994
- Scharf u. a. 2003** SCHARF, T. ; FAUPEL, J. ; STURM, K. ; KREBS, H.U.: Intrinsic stress evolution in laser deposited thin films. In: *J. Appl. Phys.* 94 (2003), S. 4273
- Schnell 1964** SCHNELL, H.: *Chemistry and Physics of Polycarbonates.* New York : Interscience Publishers (Wiley), 1964
- Seel u. a. 2000** SEEL, S.C. ; THOMPSON, C.V. ; HEARNE, S.J. ; FLORO, J.A.: Tensile stress evolution during deposition of Volmer-Weber thin films. In: *J. Appl. Phys.* 88 (2000), S. 7079
- Seibt 2004** SEIBT, M. *private Mitteilungen.* 2004
- Shtaya-Suleiman 2003** SHTAYA-SULEIMAN, M.: *Size-selective synthesis of nanometer-sized Palladium clusters and their hydrogen solvation behaviour.* Göttingen, Georg-August-Universität, Diss., 2003
- Stearns 1989** STEARNS, D.G.: The scattering of X-rays from non-ideal multilayer structures. In: *J. Appl. Phys.* 65 (1989), S. 491
- Sturm 2000** STURM, K.: *Einfluß einer Argon-Atmosphäre auf die gepulste Laserdeposition von Metallschichten,* Georg-August-Universität, Diss., 2000
- Sturm und Krebs 2001** STURM, K. ; KREBS, H.U.: Quantification of resputtering during pulsed laser deposition. In: *J. Appl. Phys.* 90 (2001), S. 1061
- Störmer 1998** STÖRMER, M.: *Struktur, Mikrostruktur und innere Spannungen laserdeponierter metallischer Legierungen.* Göttingen, Georg-August-Universität, Diss., 1998

- Suleiman u. a. 2004** SULEIMAN, M. ; FAUPEL, J. ; BORCHERS, C. ; KREBS, H.U. ; KIRCHHEIM, R. ; PUNDT, A.: Hydrogen absorption behaviour in nanometer sized palladium samples stabilised in soft and hard matrix. In: *submitted* (2004)
- Sutcliffe und Srinivasan 1986** SUTCLIFFE, E. ; SRINIVASAN, R.: Dynamics of UV laser ablation of organic surfaces. In: *J. Appl. Phys.* 60 (1986), S. 3315
- Süske 2001** SÜSKE, E: *Laserdeposition von Polymer-Metall-Schichten*, Georg-August-Universität, Diplomarbeit, 2001
- Süske 2004** SÜSKE, E.: *in Vorbereitung*. Göttingen, Georg-August-Universität, Diss., 2004
- Süske u. a. 2004** SÜSKE, E. ; SCHARF, T. ; SCHAAF, P. ; PANCHENKO, E. ; NELKE, D. ; BUBACK, M. ; KIJEWski, H. ; KREBS, H.U.: Variation of mechanical properties of pulsed laser deposited PMMA films during annealing. In: *Appl. Phys. A* 79 (2004), S. 1295
- Thran u. a. 1999** THRAN, A. ; KIENE, M. ; ZAPOROJTCHENKO, V. ; FAUPEL, F.: Condensation Coefficients of Ag on Polymers. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 1903
- Tomanek u. a. 1997** TOMANEK, D. ; WILKE, S. ; SCHEFFLER, M.: Hydrogen-Induced Polymorphism of the Pd(110) Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), S. 1329
- Venables 1976** VENABLES, J.A.: Capabilities and Limits of Nucleation Theories. In: *Thin Solid Films* 32 (1976), S. 135
- Venables 1986** VENABLES, J.A.: Nucleation and growth processes in thin film formation. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 4 (1986), S. 870
- Venables 1994** VENABLES, J.A.: Atomic processes in crystal growth. In: *Surf. Sci.* 299 (1994), S. 798
- Venables u. a. 1984** VENABLES, J.A. ; SPILLERT, G.D.T. ; HANBRÜCKEN, M.: Nucleation and growth of thin films. In: *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984), S. 399
- Voß u. a. 1998** VOSS, H. ; EWERT, J. ; SCHMITZ, G. ; HARTUNG, F. *Digital Esoteric Photo Precessor Version 2.2.0*. 1998
- Windt 1998** WINDT, D.: IMD-Software for modeling the optical properties of multilayer films. In: *Computers in Physics* 12 (1998), S. 360

- Yang u. a. 2002** YANG, G. ; WANG, W. ; ZHOU, Y. ; LU, H. ; GOUZHEN, Y.: Linear and nonlinear optical properties of Ag nanocluster/BaTi₃ composite films. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), S. 3969
- Zaporojtchenko u. a. 1999** ZAPOROJTCHENKO, V. ; BEHNKE, K. ; THRAN, A. ; STRUNSKUS, T. ; FAUPEL, F.: Condensation coefficients and initial stages of growth for noble metals deposited onto chemically different polymer surfaces. In: *Appl. Surf. Sci.* 144 (1999), S. 355
- Zaporojtchenko u. a. 2001** ZAPOROJTCHENKO, V. ; ERICHSEN, J. ; ZEKONYTE, J. ; THRAN, A. ; STRUNSKUS, T. ; FAUPEL, F.: Adsorption of Noble Metal Atoms on Polymers. In: *Metallization of Polymers*. New York : Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2001
- Zhu und Averbach 1996** ZHU, H. ; AVERBACK, R.S.: Sintering process of two nanoparticles: a study by molecular dynamics simulations. In: *Phil. Mag.* 73 (1996), S. 27
- Ziegler u. a. 1985** ZIEGLER, J.F. ; BIRSACK, J.P. ; LITTMARK, U.: *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York : Pergamon Press, 1985
- Zimmermann u. a. 2001** ZIMMERMANN, C.G. ; NORDLUND, K. ; YEADON, M. ; GIBSON, J.M. ; AVERBACK, R.S. ; HERR, U. ; SAMWER, K.: Burrowing of nanoparticles on clean metal substrates: Surface smoothing on a nanoscale. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 085419
- Zimmermann u. a. 1999** ZIMMERMANN, C.G. ; YEADON, M. ; NORLUND, K. ; GIBSON, J.M. ; AVERBACK, R.S. ; HERR, U. ; SAMWER, K.: Burrowing of Co Nanoparticles on Clean Cu and Ag Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 1163

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe diese Arbeit anfertigen zu können. Sein stets offenes Ohr und sein großes Interesse an dem behandelten Thema, die vielen intensiven Gespräche und Diskussionen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Über die fachliche Zusammenarbeit hinaus bedanke ich mich für sein stetes Bemühen um ein gutes Arbeitsklima innerhalb der Arbeitsgruppe und sein persönliches Interesse für jeden einzelnen von uns.

Für intensiven Austausch, viele Diskussionen und die gute Zusammenarbeit auf allen Ebenen bedanke ich mich bei allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe. Angefangen bei den inzwischen „Ehemaligen“ wie Kai Sturm, Martin Weisheit und Christian Fuhse über meine langjährigen Mitstreiter Erik Süske und Thorsten Scharf bis zu unseren „Jüngsten“ Andreas Meschede und Johanna Röder.

Ich danke allen Mitgliedern des Sonderforschungsbereiches 602, insbesondere PD. Dr. Astrid Pundt für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Wasserstoffbeladung von Pd-Clustern. In diesem Zusammenhang sind nicht zu vergessen, Dr. Mohammed Sulaimann und Dr. Joachim Bankmann, bei denen ich nicht für die gelungenen Messreisen zum HasyLab bedanke.

Ich bedanke mich bei allen, die die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kooperationen ermöglicht haben. Besonders Dr. Stephan Roth, für die GISAX-Messungen zum Perkulationsverhalten von Ag-Clustern und Dr. Christine Borchers mit der ich gemeinsam HRTEM-Untersuchungen an Pd-Clustern in PMMA durchführen konnte. Alle weiteren kleinen und großen Helfer die an dieser Stelle nicht namentlich genannt sind gilt ebenfalls mein besonderer Dank.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Materialphysik bedanken, ohne deren technische Unterstützung, diese Arbeit sicher nicht hätte gelingen können. Ich danke Dr. Peter-Joachim Wilbrandt für die Einführung am Elektronenmikroskop, Dieter Plischke und Manfred Piepenbrink für technische Hilfe, und nicht zuletzt Conny Mewes für Hilfe in allen Lebenslagen.

Den Mitgliedern unserer „befeundeten“ Arbeitsgruppe Karola und Karsten Herweg, sowie Sebastian Dreyer danke ich für ein offenes Ohr, viele Kekse und den ein oder anderen

Kaffee.

Ich danke allen die mit zum Gelingen dieser Arbeit in welcher Form auch immer beigetragen haben, bei allen die ich namentlich hier nicht erwähnen kann entschuldige ich mich bereits an dieser Stelle.

Ich bedanke mich bei allen meinen Freunden, die mich außerhalb meiner Zeit im Institut durch Höhen und Tiefen dieser Zeit begleitet haben.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern und meinem Bruder Florian, die mir zu jeder Zeit hilfsbereit zur Seite gestanden haben.

Lebenslauf

- 30.06.1975 Geburt in Starnberg, Eltern: Annemarie Faupel (geb. Winnefeld) und Horst Faupel
Staatsangehörigkeit: deutsch
- 1982-86 Grundschule Hofgeismar
- 1987-92 Gustav-Heinemann-Schule Hofgeismar
- 1993-95 Albert-Schweitzer-Schule Hofgeismar
- 26.06.1995 Abitur
- 07.1995 – 08.1996 Zivildienst bei der Lebenshilfe für geistig Behinderte e.V. in Hofgeismar
- 02.1996 – 06.1996 Philosophiestudium Fernuniversität Hagen
- 10.1996 – 09.1998 Grundstudium in Physik an der Philipps-Universität in Marburg
- 1.10.1998 Vordiplom in Physik
- 10.1998 Hauptstudium in Physik an der Georg-August-Universität in Göttingen
- 11.1999 Beginn der Diplomarbeit am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-U. Krebs
- 11.05.2001 Diplom in Physik, Thema der Diplomarbeit: „Magnetoresistive und strukturelle Eigenschaften laserdeponierter $[\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Ag}]$ -Vielfachschichten“
- 07.2001 Beginn der Dissertation am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-U. Krebs, wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 602 „Komplexe Strukturen in kondensierter Materie von atomarer bis mesoskopischer Skala“
- 12.2003 Erfolgreiche Teilnahme am Businessplanwettbewerb „Die Gründerfreundliche Hochschule“, und anschließende Gründung von *sigma-physik* Messtechnik