

**Oberflächenempfindliche Röntgenstreuung  
an  
Polymer-Metall-Grenzflächen:  
Strukturelle Eigenschaften und  
thermisches Verhalten**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
**Rüdiger Weber**

Kiel  
2002

Referent: Prof. Dr. W. Press

Korreferent: Prof. Dr. F. Faupel

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 2002

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 9. Dezember 2002

Prof. Dr. W. Depmeier

Der Dekan

# Abstract

## Surface Sensitive X-ray Scattering at Polymer-Metal Interfaces: Structural Properties and Thermal Behavior

Polymer-metal nanocluster interfaces have been examined by means of surface sensitive x-ray scattering techniques to study the thermal behavior of polymer films in the bulk and at the surface. The influence of the mutual interactions between the metal and the polymer has also been investigated.

The evaporation of gold atoms onto thin polystyrene layers of thickness 10–100 nm on a Si/SiO<sub>x</sub> substrate leads to the formation of nanoclusters at the polymer surface. Samples with polymer molecular weight  $M_w$  ranging between 3.7 k and 226 k have been examined by specular and diffuse x-ray scattering methods using Synchrotron radiation.

At sufficiently low viscosities an embedding process of the clusters into the polymer can be observed, driven by the lowering of the surface energy. On annealing the samples, the onset of this process at the embedding temperature,  $T_e$ , and the glass transition temperature of the entire film,  $T_g$ , can be simultaneously monitored. Normally cluster embedding occurs only at temperatures  $T > T_g$ , however, here the gold clusters begin to embed at temperatures  $T_e$  well below  $T_g$ . This indicates an increased mobility of the polymer chains at the surface. Additionally, the amount of gold dispersed onto the polymer surface has a strong influence on the embedding temperature. High gold coverage resulted in a pronounced increase of  $T_e$  which could be even higher than  $T_g$ . This effect is due to the attractive interaction between the metal and the polystyrene, which again suppresses the increased chain mobility.

It has been shown that for a given cluster size and surface coverage the molecular weight dependence of  $T_e$  is not as pronounced as that of  $T_g$ . While for low gold coverages of 5% the difference between the two temperatures is 20 °C for  $M_w = 3.7$  k, it rises to 37 °C for  $M_w = 212$  k.

In addition to the embedding process a broadening of the cluster layer thickness has been observed. This is due mainly to the random thermal motion of the clusters in the viscous matrix. The broadening generally starts close to  $T_g$  and is not greatly influenced by the embedding process. It shows only a slight dependence of cluster size and coverage.

Besides, coalescence of the clusters is observed as a continuous process that takes place at all measured temperatures. It leads not only to larger cluster sizes but also to an increase of the typical nearest neighbor distance which exceeds the mean cluster diameter by 30–50% for large amounts of gold.

The polymer film thickness dependence has also been examined for high gold coverages of 35%, where the surface behavior remained almost unchanged. However a contraction of 2% was observed in the thinnest polystyrene film of 10 nm.

In conclusion, the embedding process can be seen as a probe of the glass transition at the surface with  $T_e$  as an upper limit for the surface glass transition temperature. It has been shown that at polystyrene surfaces the polymer chains show an enhanced mobility, unless the mobility is suppressed by large amounts of gold.

# Kurzfassung

## Oberflächenempfindliche Röntgenstreuung an Polymer-Metall-Grenzflächen: Strukturelle Eigenschaften und thermisches Verhalten

Polymer-Metallnanocluster-Grenzflächen wurden mittels Röntgenstreuungsmethoden untersucht, um das thermische Verhalten von Polymerfilmen im Volumen und an der Oberfläche sowie den Einfluss der gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen Metall und Polymer zu studieren.

Das Aufdampfen von Goldatomen auf dünne, von Si/SiO<sub>x</sub> getragene Polystyrolschichten mit Dicken von 10–100 nm führt zur Bildung von Nanoclustern auf der Oberfläche des Polymers. Es wurden Proben mit Polymermolekulargewichten  $M_w$  zwischen 3,7 kg/mol und 226 kg/mol mit Methoden der spekulären und diffusen Röntgenstreuung an Synchrotronstrahlungseinrichtungen untersucht.

Bei ausreichend niedriger Viskosität findet ein Einbettungsprozess der Cluster in das Polymer statt, getrieben durch die Verringerung der Oberflächenenergie des Systems. Beim Heizen der Proben lassen sich die Einsatztemperatur des Einbettungsprozesses  $T_e$  und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  gleichzeitig bestimmen. Normalerweise ist zu erwarten, dass die Einbettung bei Temperaturen  $T > T_g$  stattfindet. Hier jedoch beginnt der Einbettungsprozess bereits bei Temperaturen  $T_e$  deutlich unterhalb  $T_g$ , woraus sich eine erhöhte Mobilität der Polymerketten bei  $T_e$  ableiten lässt. Weiterhin gibt es einen starken Einfluss der deponierten Goldmenge auf die Einbettungstemperatur. Hohe Bedeckungen mit Gold führen zu einem deutlichen Anstieg der Temperatur  $T_e$ , die sogar größer als  $T_g$  sein kann. Dieser Effekt ist eine Folge der anziehenden Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Polystyrol, wodurch die Mobilität der Polymerketten wieder reduziert wird.

Es wurde gezeigt, dass die Molekulargewichtsabhängigkeit von  $T_e$  für eine vorgegebene Clustergröße und Bedeckung der Oberfläche schwächer ist als die der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Während die Differenz zwischen den beiden Temperaturen 20 °C für  $M_w = 3,7$  k beträgt, steigt sie für  $M_w = 212$  k auf 37 °C.

Nicht nur der Einbettungsprozess, sondern auch eine Verbreiterung der Clusterschicht wurde beobachtet, die vor allem durch die zufällige thermische Bewegung der Cluster in der viskosen Matrix verursacht wird. Diese Verbreiterung beginnt in der Regel dicht bei  $T_g$  und wird nur geringfügig durch den Einbettungsprozess beeinflusst. Auch der Einfluss der Clustergröße und Bedeckung ist gering.

Ein weiterer, kontinuierlicher Prozess ist die Koaleszenz der Cluster bei zunehmender Temperatur. Sie führt nicht nur zu einer steigenden Clustergröße, sondern auch zu einem Anstieg des Nächste-Nachbar-Abstandes  $D$ , der den mittleren Clusterdurchmesser für hohe Goldbedeckungen um 30 % bis 50 % übertrifft.

Für große Goldbedeckungen von etwa 35 % wurde auch die Schichtdicke des Polymerfilms variiert. Während das Verhalten an der Oberfläche fast unverändert blieb, zeigte der dünnste Polystyrolfilm von 10 nm Dicke eine Kontraktion um 2 %.

Zusammenfassend lässt sich der Einbettungsprozess als Sonde für den Glasübergang an der Oberfläche betrachten, wobei  $T_e$  eine obere Grenze für die Glasübergangstemperatur darstellt. Es wurde gezeigt, dass das Polymer an der Oberflächen eine erhöhte Mobilität hat, solange diese nicht durch hohe Goldbedeckungen wieder reduziert wird.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Polymere und Polymer-Metall-Grenzflächen</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlegende Eigenschaften amorpher Polymere . . . . .	6
2.1.1	Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung . . . . .	6
2.1.2	Konformation eines einzelnen Moleküls . . . . .	7
2.1.3	Relaxation und Glasübergang . . . . .	9
2.2	Grenzflächeneigenschaften der Polymere . . . . .	12
2.2.1	Die Oberflächenspannung . . . . .	12
2.2.2	Rauigkeit und Dichteprofil der freien Oberfläche . . . . .	14
2.3	Polymer-Metall-Grenzflächen . . . . .	15
2.3.1	Grenzflächenspannungen und Gibbs Freie Energie . . . . .	16
2.3.2	Eingebettete Cluster . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Präparation der Proben</b>	<b>23</b>
3.1	Herstellung dünner Polymerschichten . . . . .	23
3.2	Präparation der Polymer-Metall-Grenzflächen . . . . .	24
3.2.1	Die Präparationskammer . . . . .	24
3.2.2	Aufdampfen des Metalls . . . . .	29
3.3	Clusterwachstum und Präparationsparameter . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Methoden der Röntgenstreuung</b>	<b>35</b>
4.1	Spekuläre Röntgenstreuung im Bereich der Totalreflektion . . . . .	36
4.1.1	Grundlagen . . . . .	36
4.1.2	Streuung an glatten und rauen Grenzflächen . . . . .	37
4.1.3	Streuung in kinematischer Näherung . . . . .	40
4.1.4	Invertierungsmethoden . . . . .	41
4.2	Diffuse Röntgenstreuung . . . . .	42
4.2.1	Kinematische Formulierung . . . . .	43
4.2.2	Formulierung im Rahmen der DWBA . . . . .	44
4.2.3	Kleinwinkelstreumethoden . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Experimentelle Anordnungen</b>	<b>49</b>
5.1	Die Streugeometrien . . . . .	49

5.2	Die Probenzellen für in-situ Tempermessungen . . . . .	51
5.2.1	Die Probenzelle . . . . .	52
5.2.2	Temperaturkalibrierung . . . . .	53
5.2.3	Die Probenzelle an der Beamline ID01 . . . . .	54
5.3	Kieler Diffraktometer und Synchrotronmessplätze . . . . .	55
5.3.1	Labordiffraktometer . . . . .	55
5.3.2	Messplätze am HASYLAB . . . . .	56
5.3.3	Die Beamline ID01 an der ESRF . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Die Morphologie bei Raumtemperatur</b>	<b>61</b>
6.1	Reflektivitätsmessungen: vertikale Struktur . . . . .	62
6.1.1	Aufbereitung und Darstellung der Messdaten . . . . .	62
6.1.2	Modellierungsroutinen und Analyse der Dichteprofile . . . . .	66
6.1.3	Messungen und Profilverläufe . . . . .	69
6.2	Modellierungen der Dichteprofile . . . . .	84
6.2.1	Monodisperse Cluster mit Tiefenverteilung . . . . .	85
6.2.2	Polydisperse Cluster mit fester Tiefe . . . . .	87
6.2.3	Ergebnisse . . . . .	88
6.3	GISAXS-Messungen: laterale Struktur . . . . .	92
6.3.1	Experiment und Aufbereitung der Messdaten . . . . .	93
6.3.2	Messungen und Interpretation der Daten . . . . .	94
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Temperaturabhängiges Verhalten</b>	<b>105</b>
7.1	Geringe Metallbedeckungen . . . . .	106
7.1.1	Niedrige Molekulargewichte: die Probe PS77 . . . . .	107
7.1.2	Hohe Molekulargewichte: die Proben PS78 und PS74 . . . . .	117
7.1.3	Glasübergang, Einbettung und Clusterschichtverbreiterung . . . . .	127
7.2	Einflüsse höherer Bedeckungen . . . . .	130
7.2.1	Tiefenprofile bei Bedeckungen von 22% bis 50% . . . . .	131
7.2.2	Durchgehende Goldschichten . . . . .	141
7.2.3	Die laterale Clusteranordnung . . . . .	144
7.2.4	Zeitliches Verhalten bei konstanter Temperatur . . . . .	147
7.2.5	Übersicht und Diskussion der Ergebnisse . . . . .	150
7.3	Variation der Polymerschichtdicke . . . . .	154
7.3.1	Vergleiche bei Raumtemperatur . . . . .	155
7.3.2	Temperverhalten . . . . .	157
7.4	Einflüsse der Bestrahlung . . . . .	164
7.5	Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	166
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>169</b>

<b>A</b>	<b>Optische Eigenschaften der verwendeten Materialien</b>	<b>173</b>
A.1	Dispersion, Absorption und kritische Winkel . . . . .	173
A.2	Dispersion $\delta_{mp}$ und Verhältnis $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_{mp}$ für Polystyrol-Gold-Mischsysteme . . . .	174
<b>B</b>	<b>Mathematische Überlegungen</b>	<b>175</b>
B.1	Die Brown'sche Bewegung . . . . .	175
B.2	Anzahl von Goldatomen pro Cluster . . . . .	176
B.3	Gleichungen zum Dichteprofil . . . . .	177
B.3.1	Nominelle Dicke und Bedeckung . . . . .	177
B.3.2	Profil eines Clusters in Vakuum . . . . .	177
	<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>179</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>183</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Polymere zeigen gegenüber metallischen und keramischen Werkstoffen eine große Vielfalt an mechanischen Eigenschaften, z. B. durch das Auftreten der entropiebestimmten Gummielastizität oder durch die chemische Kombinierbarkeit der Polymerbestandteile, die zu sehr weichen wie auch zu hochgradig schlagfesten Werkstoffen führen kann. In Kombination mit den mechanischen sind auch die elektrischen und die optischen Eigenschaften interessant. Da Polymere leicht zu verarbeiten sind, werden sie in vielen technischen Anwendungen eingesetzt, nicht zuletzt auch wegen ihrer geringen Kosten. Ohne großen technischen Aufwand können sie z. B. als Verpackungsmaterialien für Nahrungsmittel oder zur Beschichtung von Oberflächen wie Teflonkochgeschirr oder optischen Speichermedien wie CDs (*compact disks*) und DVDs (*digital versatile disks*) verwendet werden. Aber auch in technisch anspruchsvollen Anwendungen der Mikroelektronik werden Polymere zunehmend interessanter, sei es als Dielektrikum in hochintegrierten Schaltkreisen [1], sei es für organische Displays in der Optik [2].

Alle genannten Anwendungen haben eine Gemeinsamkeit: Sie werden in der Regel im Zusammenwirken mit metallischen Werkstoffen realisiert. So werden Kunststoffverpackungen häufig mit Metallen bedampft, um eine Diffusionsbarriere für Sauerstoff zu schaffen. Die obere Schicht einer Teflonpfanne kann nur deshalb gleichmäßig aufgetragen werden, weil ein reaktives Metall als Haftvermittler dient. CDs und DVDs bestehen aus einer das Licht reflektierenden Aluminium- und einer darüberliegenden Polycarbonatschicht. In der Elektronik benötigt man metallische Leiterbahnen und Kontakte, die mit den verwendeten Polymeren in Kontakt stehen. Bei dem heutigen Stand der Miniaturisierung können solche Leiter einen Durchmesser von nur wenigen zehn Nanometern besitzen.

Das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Polymeren und Metallen ist also von großer Bedeutung. Da die Oberflächenspannungen der Metalle sehr viel größer als die der Polymere sind, bilden sich bei der Präparation von kleinen Metallmengen auf einem Kunststoff in der Regel keine geschlossenen Schichten aus. Es kommt zu Ansammlungen von Metallatomen auf der Polymeroberfläche, sogenannten Clustern, die bei geringen aufgebracht Metallmengen aufgrund der Minimierung ihrer Oberflächenenergie eine nahezu sphärische Form besitzen.

Doch nicht nur das Verständnis der Polymer-Metall-Wechselwirkungen ist wichtig für das Design technischer Anwendungen, sondern es ist auch notwendig, die Eigenschaften von Po-

lymeren an Ober- und Grenzflächen sowie deren Verhalten in dünnen Schichten und anderen technisch relevanten Geometrien zu verstehen. Von besonderer Bedeutung ist der Temperaturbereich in der Nähe der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , bei der Thermoplaste weich werden, da sich oberhalb von  $T_g$  die mechanischen Eigenschaften stark ändern. So können z. B. Metallatome leicht in das Polymer eindringen. Bei elektronischen Bauelementen kann dies zu unerwünschten Effekten, ja sogar zu völligem Versagen führen.

Von grundlegendem physikalischen Interesse ist die Frage, ob der Glasübergang für dünne Polymerschichten unterhalb typischer Molekülgrößen, wie sie durch den mittleren End-zu-End-Abstand gegeben sind, bei derselben Temperatur wie im Volumen stattfindet, und welche Rolle dabei die freie Oberfläche spielt. Es wurden zu dünnen Polymerfilmen bereits eine Reihe von experimentellen Arbeiten durchgeführt. Besonderes intensiv wurde die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur des *Gesamtfilms* von dessen Schichtdicke untersucht. Zu *Polymeroberflächen* alleine liegen bisher noch relativ wenige Publikationen vor, die zudem kein einheitliches Bild vermitteln.

Dünne Polymerfilme unterschiedlicher Dicke wurden mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht, durch Ellipsometrie [3], Röntgenreflektivitätsmessungen [4, 5, 6], Brillouin Lichtstreuung (BLS) [7, 8] und Positronenvernichtungs-Spektroskopie (PALS) [9]. Alle diese Techniken sind auf die Eigenschaften des Polymers sensitiv, die mit dessen Dichteänderungen bei  $T_g$  in Zusammenhang stehen. Entscheidend für die verschiedenen Experimente war die Einbeziehung der Substrat-Polymer-Wechselwirkung [3, 10]. Diese Wechselwirkung führte entweder zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Glasübergangstemperatur mit abnehmender Filmdicke [11, 12]. Im Allgemeinen führte eine schwache Wechselwirkungsstärke zu einer Verminderung von  $T_g$  mit abnehmender Polymerschichtdicke. Die stärkste Reduzierung von  $T_g$  wurde in freistehenden Filmen gefunden [7].

Als eine mögliche Ursache für die Reduzierung der Glasübergangstemperatur dünner Polymerschichten gilt eine Erhöhung der Mobilität der Polymermoleküle an der Oberfläche [9], die auch in theoretischen Berechnungen erwartet wurde [13]. Mit verschiedenen Methoden wurde deshalb versucht, die Relaxationseigenschaften allein an der Oberfläche zu untersuchen. Experimente mit Rastersondenmethoden führten dabei zu widersprüchlichen Ergebnissen. So wurden von Kajiyama *et al.* Anzeichen für eine erhöhte Mobilität an der Oberfläche gefunden [14, 15] und durch die Segregation von Kettenenden erklärt [16], während Ge *et al.* an der Polymeroberfläche kein vom Volumen abweichendes Verhalten feststellen konnten [17]. Dieses Resultat wird auch durch die Anwendung eines weiteren Rastersondenverfahrens [18] sowie durch Arbeiten von Liu *et al.* [19] unterstützt. Die Frage nach einer vom Volumenwert abweichenden Glasübergangstemperatur an der Polymeroberfläche wird daher noch kontrovers diskutiert.

Ein Beitrag zur Klärung dieser grundlegenden physikalischen Frage soll auch durch die vorliegende Arbeit geleistet werden. Dazu werden auf Silizium-Wafer aufgebrachte Polymerschichten mit Metallclustern dekoriert, deren Durchmesser nur wenige Nanometer betragen. Geschieht die Präparation deutlich unterhalb von  $T_g$ , so befinden sich diese Cluster in einer schmalen Schicht auf der Polymeroberfläche, deren Dicke nur durch die Clustergröße und die Oberflächenrauigkeit vorgegeben ist. Werden solche Proben auf Temperaturen oberhalb von  $T_g$  geheizt, dann kann das Polymer relaxieren. Dabei führt die Minimierung der Oberflächenenergie des Polymer-Metall-Systems zu einer Einbettung der Cluster in den Kunst-

stoff [20, 21]. Hält man die Metallmengen klein, so wird die Polymeroberfläche nur leicht modifiziert. Inwieweit die Cluster dann als Sonde für den Glasübergang an der Polymeroberfläche angesehen werden können und welche Rolle die Polymer-Metall-Wechselwirkung spielt, soll ebenfalls untersucht werden. Neben dem Einbettungsprozess sind auch die detaillierten strukturellen Änderungen des Polymer-Metall-Verbundes in Abhängigkeit von der aufgetragenen Metallmenge von Interesse, insbesondere die Veränderung der Clusterschicht mit zunehmender Temperatur.

In dieser Arbeit wurden die Polymer-Metall-Systeme mit Hilfe von Röntgenstreuungsmethoden untersucht. Die Röntgenstreuung bietet eine Reihe von Vorzügen gegenüber anderen Methoden, mit denen solche Systeme untersucht worden sind [22]. So können Messungen zerstörungsfrei und *in-situ* durchgeführt werden. Bei Verfahren wie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Radiotracermethoden, bei denen die Probe schichtweise abgetragen werden muss [23], ist dieses nicht möglich. Durch die Röntgenstreuung erhält man außerdem Daten, die eine statistische Mittelung über den gesamten beleuchteten Bereich von typischerweise einigen Quadratmillimetern bedeuten, während Methoden wie TEM oder die Rasterkraftmikroskopie (AFM) nur einen lokalen Einblick in die Probenmorphologie ermöglichen [24]. Ein weiterer Vorteil ist, dass man mit nur *einer* Messung einer Röntgenreflektivität Informationen über das gesamte lateral gemittelte Tiefenprofil erhält. Dadurch ist es möglich, in Abhängigkeit von der Temperatur an *derselben* Probe über die Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu bestimmen und *gleichzeitig* die Effekte an der Oberfläche wie z. B. das Einbetten der Metallcluster in das Polymer zu studieren. Dabei können Schichtdicken und Grenzflächenrauigkeiten mit Genauigkeiten von nur wenigen Zehntel Ångström bestimmt werden. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), eine weitere Methode, die zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Polymer-Metall-Systemen verwendet wurde, liefert aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen dagegen nur Informationen über den oberflächennahen Bereich der Probe [25]. Im Gegensatz zur Röntgenstreuung kann sie zudem keine lateralen Informationen über die Anordnung der Metallcluster liefern.

Als Materialsystem zur Durchführung der Röntgenmessungen wurde als Polymer Polystyrol (PS) und als Metall Gold ausgewählt. Polystyrol wird häufig als Modellsubstanz verwendet, da von diesem Polymer mit einem Standardaufschleuderverfahren, dem sogenannten Spin-Coating, Schichten nahezu jeder beliebiger Dicke problemlos erzeugt werden können. Die Glasübergangstemperatur von (langkettigem) Polystyrol liegt außerdem mit  $T_g \approx 100^\circ\text{C}$  in einem experimentell leicht zugänglichen Bereich. Das Edelmetall Gold wurde ausgewählt, weil es außerordentlich inert ist. Somit ist die Möglichkeit gegeben, die Präparation unter Ultrahochvakuumbedingungen getrennt von den Messungen durchzuführen, die normalerweise an Synchrotronstrahlungseinrichtungen im Hochvakuum gemacht wurden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Zusammenhänge zwischen der Glasübergangstemperatur der gesamten Polymerschicht und der Temperatur untersucht, oberhalb derer eine Einbettung der Cluster an der Polymeroberfläche stattfindet. Dies schließt die Variation von drei wichtigen Parametern ein: des Gewichtsmittels des Polymers  $M_w$ , der nominell aufgedampften Goldmenge  $d_n$  und der Polystyrolschichtdicke  $d_{PS}$ . Außerdem soll die Frage geklärt werden, inwieweit sich die strukturellen Eigenschaften der Clusterschicht in lateraler wie in vertikaler Richtung mit der Temperatur verändern.

Somit gliedert sich die vorliegende Arbeit wie folgt:

An die Einleitung schließt sich in Kapitel 2 eine kurze Übersicht an, welche die für diese Arbeit wichtigen grundlegenden Eigenschaften von Polymeren und Polymer-Metallcluster-Grenzflächen erläutert.

Es folgt ein Abschnitt über die Präparation der Proben auf Silizium-Wafern (Kapitel 3). Dort werden die Apparaturen und der Ablauf der Präparation behandelt. Gleichzeitig wird ein Überblick gegeben, durch welche Parameter die Oberflächenmorphologie beeinflusst werden kann.

In Kapitel 4 werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methode, der Röntgenstreuung unter streifendem Einfall, dargestellt. Dabei werden die spekuläre Streuung und die diffuse Streuung in getrennten Abhandlungen beschrieben.

Anschließend werden in Kapitel 5 die für diese experimentelle Arbeit notwendigen Messapparaturen vorgestellt. Dazu gehören sowohl die Beschreibung der direkten Probenumgebung wie auch der Diffraktometer und Messplätze in den verschiedenen Laboren.

Kapitel 6 und 7 stellen den Hauptteil der vorliegenden Arbeit dar. Dort werden die Messungen und deren Auswertung erläutert und in anschließenden Diskussionen Ergebnisse zusammengestellt und interpretiert.

Kapitel 6 behandelt die Frage, welche Informationen aus den verschiedenen Streudaten über die Morphologie der mit Clustern dekorierten Polymeroberflächen bei Raumtemperatur gewonnen werden können. Dabei werden über die Variation der nominellen Metallschichtdicke die Größe der Cluster und die Bedeckung der Oberfläche verändert.

Die Modifizierung der Grenzflächenbeschaffenheit mit zunehmender Temperatur steht im Mittelpunkt von Kapitel 7. Von speziellem Interesse ist dabei der Temperaturbereich in der Nähe der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , bei der sich die Eigenschaften des Polymers deutlich ändern. Besonderes Augenmerk gilt der Frage, inwieweit an der Oberfläche des Polymer-Metall-Systems bereits strukturelle Änderungen stattfinden, bevor die eigentliche Glasübergangstemperatur erreicht ist. Hier werden auch die verschiedenen Abhängigkeiten vom Molekulargewicht des Polymers, von der Bedeckung der Oberfläche bzw. Clustergröße und von der Dicke der Polymerschicht untersucht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 8 zusammengefasst. Ein Ausblick zeigt die Perspektiven für weitere Experimente zur Klärung noch offener und neuer Fragen auf.

# Kapitel 2

## Polymere und Polymer-Metall-Grenzflächen

Der aus dem Griechischen abgeleitete Begriff der *Polymere* bezeichnet die Materialklasse kettenförmiger Makromoleküle, welche aus einer Vielzahl (*polys* = viele) von chemisch identischen, kovalent gebundenen Untereinheiten (*meros* = Teile, Einheiten), den sogenannten Monomereinheiten, bestehen. Die Anzahl  $n$  dieser Segmente kann bis zu einigen Zehntausenden betragen. Abbildung 2.1 zeigt den chemischen Aufbau der in dieser Arbeit untersuchten Polymere Polystyrol (PS), Bisphenol-A-Polycarbonat und das Polyimid PMDA-ODA.

In dem vorliegenden Kapitel werden grundlegende physikalische Eigenschaften von Polymeren und Polymer-Metall-Grenzflächen behandelt, die zum Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind. Die Beschreibung wird auf lineare, also unverzweigte Polymere, sogenannte Thermoplaste, beschränkt bleiben. Eine Diskussion über Effekte, die durch eine mögliche Kristallisation hervorgerufen werden können, soll hier nicht geführt werden, da sie ohne oder von untergeordneter Bedeutung sind.

In Kapitel 2.1 über allgemeine Volumeneigenschaften wird zunächst auf die verschiedenen Molekularmassendefinitionen und ihre Bedeutung bei verschiedenen Massenverteilungen eingegangen (Kapitel 2.1.1). Daraufhin werden wichtige Begriffe zur Konformation einzelner Ketten sowie deren Übertragbarkeit auf Moleküle in der Schmelze oder im Glas beschrieben

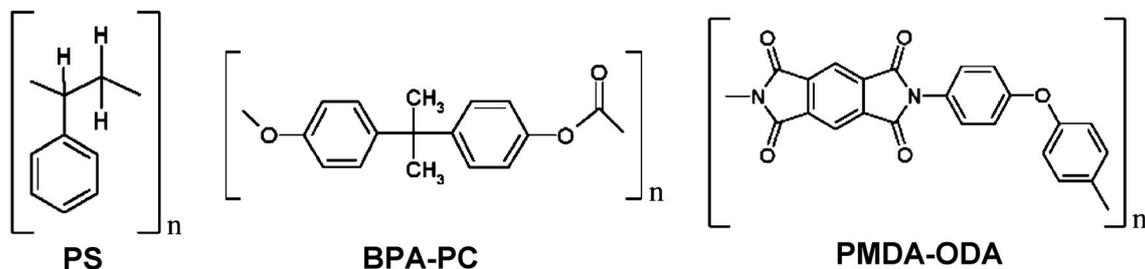


Abbildung 2.1: Die Polymere Polystyrol (PS), Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA-PC) und das Polyimid PMDA-ODA (pyromellitic dianhydride-oxydianiline).  $n$  bezeichnet die Anzahl der Monomereinheiten im Molekül.

(Kapitel 2.1.2). Die Begriffe des Glasübergangs und der Relaxation (Kapitel 2.1.3) spielen für Thermoplaste eine entscheidende Rolle und werden bei der Interpretation der Daten, die in Kapitel 7 gezeigt werden, ein zentrales Thema sein.

Auf Grenzflächeneigenschaften wird in Kapitel 2.2 kurz eingegangen. Dazu gehören die zentralen Begriffe der Oberflächenspannung sowie die mathematische Beschreibung des Dichteprofiles und die daraus abgeleitete Rauigkeit der Oberfläche.

In Kapitel 2.3 schließlich werden theoretische Überlegungen beschrieben, die sich auf Effekte beziehen, welche durch die Modifizierung der Polymeroberfläche durch Metallcluster hervorgerufen werden. Dazu gehört die Abhängigkeit der Oberflächenenergie des Systems von der Einbettungstiefe eines Metallclusters. Aber auch Einflüsse, die auf vollständig im Polymer eingebettete Cluster wirken, werden abgeschätzt, wie z. B. Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Clustern und dem sie umgebenden Polymer, Entropieeinflüsse, Diffusionsvorgänge und die zufällige thermische Bewegung der Cluster im Polymer.

Weitere physikalische und chemische Eigenschaften dieser Materialklasse können in den gängigen Lehrbüchern nachgeschlagen werden (z. B. [26, 27, 28, 29]).

## 2.1 Grundlegende Eigenschaften amorpher Polymere

### 2.1.1 Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung

Bei der Herstellung von Polymeren durch Polymerisationsreaktionen entstehen je nach Reaktionstyp verschieden breite Molekulargewichtsverteilungen, so z. B. sehr breite Verteilungen bei der radikalischen Polymerisation (Schulz–Zimm-Verteilung) oder deutlich schmalere bei ionischen Reaktionsmechanismen (Poisson-Verteilung). Die Form und Breite dieser Molekulargewichtsverteilungen haben einen großen Einfluss auf die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Polymers [30].

Betrachtet man die Massenverteilung der Kettenmoleküle mit der Masse  $M$  als kontinuierlich, so kann man die Verteilungsfunktion  $p(M)$  der Moleküle einführen, so dass mit der Normierungsbedingung

$$\int p(M)dM = 1 \quad (2.1)$$

für das Zahlenmittel

$$M_n = \int p(M)M dM \quad (2.2)$$

und für das Gewichtsmittel

$$M_w = \frac{\int p(M)M \cdot M dM}{\int p(M)M dM} \quad (2.3)$$

folgt. Diese Mittelwerte sagen jedoch noch nichts über die Massenverteilung aus. Allerdings erhält man über die sogenannte Uneinheitlichkeit

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (2.4)$$

eine Vorstellung über die Breite der Molekülmassenverteilung. Häufig wird auch nur der Quotient von  $M_w$  und  $M_n$  anstelle von  $U$  angegeben. Die für diese Arbeit verwendeten Polymere

haben alle eine schmale Massenverteilung, so dass das Zahlen- und das Gewichtsmittel nur wenige Prozent voneinander abweichen.

### 2.1.2 Konformation eines einzelnen Moleküls

Ordnet man die Monomereinheiten z. B. von Polystyrol räumlich, so erkennt man, dass sich die Phenylseitengruppen auf verschiedene Weisen entlang der Kette ausrichten lassen. Diese sterische Ordnung wird mit den Begriffen *isotaktisch* (alle Seitengruppen zeigen zu derselben Seite), *ataktisch* (vollkommen unregelmäßige Anordnung der Seitengruppen) oder *syndiotaktisch* (abwechselnde regelmäßige Ausrichtung der Seitengruppen) beschrieben. Ataktisches Polystyrol, welches in dieser Arbeit verwendet wird, zeichnet sich dadurch aus, dass es sich auch in sehr kleinen Volumenanteilen nicht kristallisieren lässt.

Betrachten wir zunächst ein einzelnes freies Polymermolekül. Die große Anzahl von typischerweise Hunderten oder Tausenden von Monomereinheiten ermöglicht eine statistische Beschreibung. Die sich für das einzelne Molekül ergebenden Erkenntnisse und Konzepte lassen sich mit nur wenigen Einschränkungen auf viele Moleküle in Lösungen oder in der Schmelze übertragen.

Vernachlässigt man die detaillierte Struktur des Moleküls und betrachtet die Kette in Größenskalen ab etwa einem Nanometer, so ergibt sich ein Bild einer langen „gewundenen“ linearen Kette, wie es in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist. Seitengruppen und atomare Struktur verlieren auf diesen Skalen an Bedeutung.

Je nach Aufbau des Moleküls sind die einzelnen Kettensegmente nicht beliebig flexibel verbunden, sondern besitzen eine gewisse Steifigkeit, da die Bindungen zwischen zwei benachbarten Atomen nicht beliebige Winkel annehmen können und da eventuell vorhandene Seitengruppen häufig eine sterische Hinderung verursachen. Man definiert deshalb die Richtungskorrelationsfunktion  $K_{or}(\Delta l) := \langle \mathbf{e}(l) \mathbf{e}(l + \Delta l) \rangle$ , wobei die spitzen Klammern eine Mittelung über alle möglichen Konformationen entsprechend ihrem statistischen Gewicht bedeuten. Daraus gewinnt man ein Maß, ab welchen Längen sich das Molekül wie eine ungestörte Kette verhält.  $K_{or}$  ist für Homopolymere — und nur solche werden in dieser Arbeit behandelt — unabhängig von der Position  $l$ . Weiterhin ist die Funktion streng monoton fallend. Und lässt man  $\Delta l$  sehr groß werden, so muss die Korrelation verschwinden. Ein Parameter, der als ein Maß für die Kettensteifigkeit betrachtet werden kann, ist die integrale

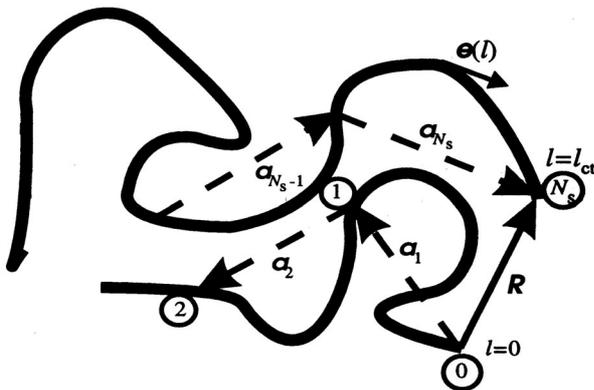


Abbildung 2.2: Ein Polymermolekül in „niedriger Auflösung“, bei der die atomare Struktur der einzelnen Monomereinheiten nicht mehr von Bedeutung ist. Der Orientierungseinheitsvektor  $\mathbf{e}(l)$  ist eine Funktion des Ortes  $l$  auf der Kette bis zur Konturlänge  $l_{ct}$ . Entlang dieser Länge können  $N_s$  frei bewegliche Segmente durch Punkte von 0 bis  $N_s$  verbunden werden. Die Länge  $a_s$  der Segmente kann frei gewählt werden, muss aber größer als die Persistenzlänge  $l_p$  sein.

Breite der Korrelationsfunktion. Sie wird als die *Persistenzlänge*  $l_p$  bezeichnet.

Von Interesse ist nun ein Maß für die Größe eines Polymermoleküls. Durch die freie Drehbarkeit der Bindungen ergeben sich eine Vielzahl von Konformationsmöglichkeiten, von denen die bei weitem Wahrscheinlichsten eine Knäuelstruktur darstellen [31]. Dies ist eine direkte Folge der Entropiemaximierung der Kette, die über  $S = k_B \ln \Omega$  direkt von der Anzahl  $\Omega$  der Konformationsmöglichkeiten der Segmente abhängt.

Eine herausragende Größe ist bei linearen Ketten der End-zu-End Abstandsvektor  $\mathbf{R}$  (s. Abb. 2.2). Teilt man die Kette sukzessive in  $N_s$  Abschnitte  $\mathbf{a}_i$  einer frei wählbaren Länge  $|a_i| = a_s \geq l_p$  (frei verbundene Kette), so können diese Abschnitte als Schritte entlang der Kette gemäß einer Brown'schen Zufallsbewegung betrachtet werden. Die Verteilungsfunktion solch einer Bewegung ist eine Gaußfunktion, deren Breite nur von dem mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand  $\langle R^2 \rangle$  abhängt. Für diesen ergibt sich

$$\langle R^2 \rangle = N_s \cdot a_s^2 \quad (2.5)$$

mit der Länge eines Segments  $a_s \geq l_p$ .<sup>1</sup> Definiert man weiter  $R_0 = \langle R^2 \rangle^{1/2}$ , so erhält man den *mittleren End-zu-End-Abstand*  $R_0$  als ein wichtiges Maß für die Molekülgröße

$$R_0 = a_s N_s^{1/2}. \quad (2.6)$$

Betrachtet man weiter die komplett gestreckte Kette mit  $R_{max} = N_s \cdot a_s$ , so erhält man bei Vergleich mit Gleichung 2.5 die sogenannte *Kuhn-Länge*  $l_k$  zu

$$l_k := \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}}. \quad (2.7)$$

Sie ist somit die kleinste Segmentlänge  $a_s$ , mit der das Modell der frei beweglichen Kette gültig ist. Diese kann in guter Näherung als identisch mit der Persistenzlänge  $l_p$  betrachtet werden, also  $l_k \simeq l_p$ . Die Kuhn-Länge  $l_k$  ist über die Bestimmung von  $\langle R^2 \rangle$  z.B. durch Lichtstreuung experimentell zugänglich.

Nun wäre es außerdem vorteilhaft, wenn sich der mittlere End-zu-End-Abstand  $R_0$  aus dem bekannten Polymerisierungsgrad des Moleküls, also aus der Anzahl  $n$  der kovalent gebundenen Monomereinheiten berechnen ließe. Dazu hat Flory das *charakteristische Verhältnis*  $C_\infty$ <sup>2</sup> eingeführt, definiert über

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty \cdot N a_b^2 \quad (2.8)$$

mit der Bindungslänge  $a_b$  zwischen den Atomen im Rückgrat der Kette.  $N$  ist die Anzahl der C–C-Bindungen in der Hauptkette. Bei Polystyrol sind  $N = 2n$  und  $a_b \approx 1,54 \text{ \AA}$ , so dass sich mit dem experimentell ermittelten Wert  $C_\infty = 10,2$  unter Berücksichtigung eines Winkels von  $110^\circ$  zwischen den Bindungen eine Kuhn-Länge von  $l_k \approx 15,3 \text{ \AA}$  ergibt. Dies entspricht ungefähr sechs Monomereinheiten.

<sup>1</sup>Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Segmentlänge aufgrund der Steifigkeit des Moleküls in der Regel nicht die Länge einer Monomereinheit sein darf. Dies wird erst mit Einführung des charakteristischen Verhältnisses  $C_\infty$  möglich.

<sup>2</sup>Der Index  $\infty$  trägt der Tatsache Rechnung, dass diese Formel strenggenommen erst im Limes  $N \rightarrow \infty$  korrekt wird.

Vor allem in Zusammenhang mit Licht-, Röntgen- und Neutronenstreuung ist eine weitere Länge von Bedeutung, der *Gyrationradius*  $R_g$ , der nicht nur für lineare Ketten, sondern auch für verzweigte Polymere definiert ist (für Homopolymere):

$$R_g^2 := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c|^2 \rangle. \quad (2.9)$$

$R_g$  ist also die Quadratwurzel des mittleren quadratischen Abstands aller Skelettatome vom Schwerpunkt des Moleküls am Ort von  $\mathbf{r}_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$ .

Für große  $N$  gilt eine einfache Beziehung zwischen End-zu-End-Abstand  $R_0$  und Gyrationradius  $R_g$ :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} R_0^2. \quad (2.10)$$

Bisher haben wir nur die idealisierte Vorstellung einer freien Kette ohne Selbstvermeidungseffekte betrachtet. Für reale Ketten in Lösungen und in der Schmelze gibt es einige Einschränkungen.

Berücksichtigt man, dass sich ein Molekül nicht in zwei Teilen gleichzeitig an einem Ort im Raum aufhalten kann, so muss die Beziehung  $R_0 \sim N_s^\nu$  mit  $\nu = \frac{1}{2}$  (Glg. 2.6) zu  $\nu = \frac{3}{5}$  korrigiert werden (genauere Theorien liefern  $\nu \approx 0,588$ ). Tatsächlich aber kann man in Polymerlösungen den Fall  $\nu = \frac{1}{2}$  experimentell einstellen, indem man über die Temperatur die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel variiert. An der sogenannten  $\Theta$ -Temperatur balancieren sich Energie- und Entropieeffekte in einer subtilen Weise aus, so dass  $\nu = \frac{1}{2}$  gilt (Theta-Lösungen). Dies wird auch zur experimentellen Bestimmung des charakteristischen Verhältnisses  $C_\infty$  über Gleichung 2.8 ausgenutzt.

Ein weitere Frage ist, inwieweit sich die Idealisierung der Gaußschen Kette auf reale Moleküle in der *Schmelze* übertragen lässt. Flory konnte theoretisch zeigen, dass erstaunlicherweise genau diese Idealisierung auch für Ketten in der Schmelze zutreffend ist [31], wie ebenfalls experimentell durch Neutronenstreuexperimente gezeigt werden konnte.

Eine dritte Einschränkung bei den oben abgeleiteten Formeln ist die Voraussetzung einer unendlich langen Kette. Bei realen Polymeren existiert selbstverständlich ein oberes Limit, was dazu führt, dass die Verteilungsfunktion für den End-zu-End-Abstandsvektor leicht modifiziert werden muss. Dieser Effekt hat aber selbst für eine kurze Kette mit nur fünf frei beweglichen Segmenten praktisch keinen Einfluss auf  $R_0$  [27].

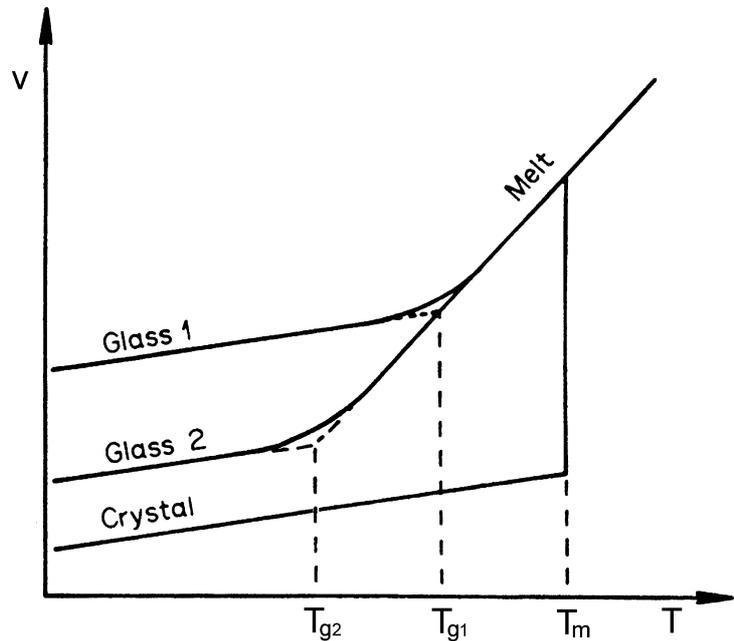
### 2.1.3 Relaxation und Glasübergang

Relaxationsprozesse führen ein System in den Gleichgewichtszustand über. Zwei Prozesse sind für Polymerschmelzen von besonderer Bedeutung. Die  $\alpha$ -Relaxation wird mit den langsamen Fließvorgängen in der Schmelze assoziiert, während die  $\beta$ -Relaxation schnellere Relaxationsprozesse bezeichnet, die von stark lokalisierten Umlagerungsprozessen herrühren, wie z. B. Bewegungen von Kettensegmenten oder Drehungen von Seitengruppen oder Teilen derselben.

Das Zeitverhalten  $\phi(t)$  der  $\alpha$ -Relaxation gehorcht in guter Näherung einer Kohlrauschformel und es gilt

$$\phi(t) = \phi_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau(T)}\right)^\beta} \quad (2.11)$$

Abbildung 2.3: Kühlratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Gezeigt ist das Verhalten des spezifischen Volumens  $v$  eines beliebigen Stoffes. Die mit „Glass 1“ bezeichnete Kurve zeigt das Verhalten bei schnellem Abkühlen, während „Glass 2“ den Verlauf bei langsamem Köhlen mit einem niedrigeren Wert für die Glasübergangstemperatur  $T_{g2}$  wiedergibt. Kann der Stoff kristallisieren, so findet in der Regel bei  $T_m > T_g$  bereits ein Phasenübergang zum Kristall statt. Bei Polymeren kann dies höchstens in kleinen Anteilen und bei geringen Kühlraten erfolgen.



mit der Zeitkonstanten  $\tau(T)$  und dem Exponenten  $\beta$ , der typischerweise Werte zwischen 0,3 und 0,7 annimmt [32].

Im Vergleich zur klassischen Debye-Relaxation, für die  $\beta = 1$  gilt, ergibt sich ein ausgeprägter Langzeitschwanz, der gerade bei hochviskosen Polymeren zu sehr langen Relaxationszeiten führt. Kühlt man also eine Schmelze ab, so wird man irgendwann den Gleichgewichtszustand verlassen, und die Schmelze erstarrt zum Glas. Dieser Übergang zum Nichtgleichgewicht wird durch die Glasübergangstemperatur  $T_g$  markiert. Damit ist sie eine kühlratenabhängige Größe, wie in Abbildung 2.3 gezeigt wird. Dort ist schematisch das spezifische Volumen  $v$  eines Stoffes gegenüber der Temperatur  $T$  aufgetragen.

Kühlt man eine Schmelze ab, so kann es bei der Schmelztemperatur zur Kristallisation kommen, soweit ein Stoff dazu überhaupt in der Lage ist, und  $v$  nimmt diskontinuierlich ab. Bleibt diese Kristallisation aus, wie z. B. bei ataktischem Polystyrol [33], so nimmt das spezifische Volumen weiterhin kontinuierlich ab, bis die Dauer der Relaxationsvorgänge größer wird als die Zeiten, mit denen auf noch niedrigere Temperaturen abgekühlt wird. Das System gerät aus dem thermischen Gleichgewicht, und sämtliche Fließvorgänge frieren ein. Das spezifische Volumen nimmt nur noch schwach mit der Temperatur ab. Bei schneller Abkühlung (Glas 1) ergibt sich so eine Glasübergangstemperatur  $T_{g1}$ , die oberhalb der durch langsames Köhlen (Glas 2) gewonnenen Temperatur  $T_{g2}$  liegt. Von diesem Standpunkt aus kann der Glasübergang also als kinetisches Phänomen betrachtet werden.

Abbildung 2.4 zeigt den Elastizitätsmodul von Polystyrol in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen ist ataktisches Polystyrol glasartig (GL). Die Abnahme von  $E$  um mehrere Größenordnungen am Glasübergang ist durch viskoelastisches, lederartiges Verhalten (LE) gekennzeichnet, gefolgt bei weiterem Aufheizen von elastischen (RE) und fließenden (RF) gummiartigen Eigenschaften. Vernetztes PS behält dabei die elastischen Eigenschaften, wogegen unvernetztes PS bei sehr hohen Temperaturen viskoses Fließverhalten (VF) zeigt.

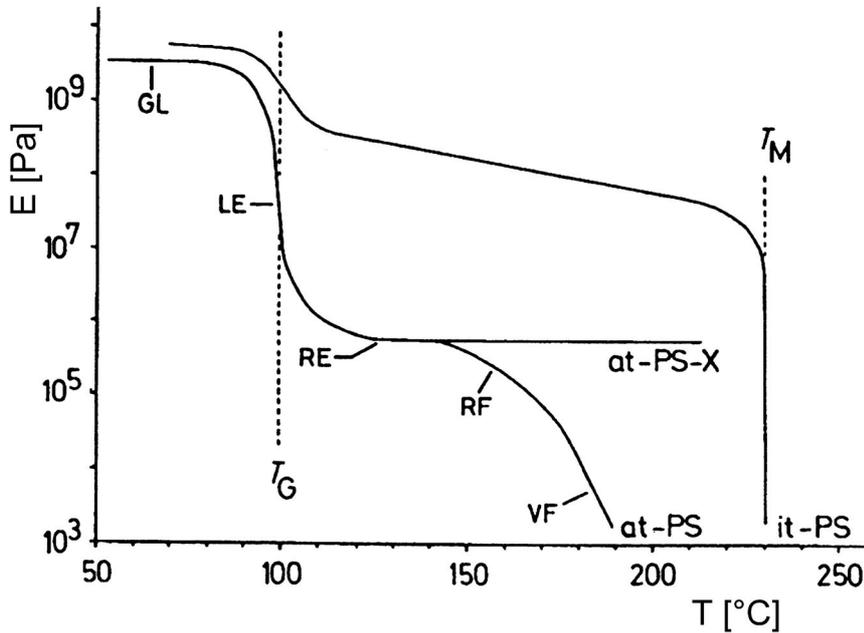


Abbildung 2.4: Elastizitätsmodul  $E$  von Polystyrol in Abhängigkeit von der Temperatur für ataktisches (*at-PS*), vernetztes ataktisches (*at-PS-X*) und isotaktisches (*it-PS*) Polystyrol. Es bedeuten GL: glasartig, LE: lederartig, RE: gummiartig elastisch, RF: gummiartig fließend und VF: viskos fließend.

Eine weitere wichtige physikalische Größe ist die Viskosität des Polymers. Newton'sche Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine Proportionalität von Scherspannung  $\sigma$  und Scherrate  $\dot{\gamma}$  aus:  $\sigma = \eta \dot{\gamma}$  mit der Viskosität  $\eta$ . Polymere zeigen aber nicht-newtonsches Verhalten, und die Viskosität ist eine Funktion der Scherrate (Abbildung 2.5 (a)). Sie nimmt normalerweise ab, wenn die Scherrate steigt (Thixotropie). Allerdings passiert dies erst beim Überschreiten einer bestimmten Rate. Die Viskosität  $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma})$  heißt Nullviskosität. Diese ist in Abbildung 2.5 (b) gegenüber der reziproken Temperatur aufgetragen. Man erkennt für einige einfache Gläser ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  und  $\text{BeF}_2$ ) ein Arrheniusverhalten („starke“ Gläser), also  $\eta_0(T) \sim e^{-\frac{A}{k_B T}}$ , während Polymere dem Vogel-Fulcher-Gesetz

$$\eta_0 \sim e^{-\frac{A}{(T-T_{VF})}} \quad (2.12)$$

gehörchen („fragile“ Gläser), wobei die Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_{VF}$  etwa  $50^\circ\text{C}$  unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt [34].

Die Ursache für die Scherratenabhängigkeit der Viskosität (Abb. 2.5 (a)) liegt in der Kettenstruktur der Moleküle. Sind die Ketten ausreichend lang, so führt dies zu physikalischen Verschlaufungen und Verhakungen in der Schmelze. Bei hohen Scherraten können diese gelöst werden, so dass sich die Viskosität schließlich verringert. Auch für die Nullviskosität macht sich das Vorhandensein von Verschlaufungen bei langkettigen Polymeren bemerkbar. Abbildung 2.5 (c) zeigt deren Molekulargewichtsabhängigkeit. Sie skaliert nach  $\eta_0 \sim M_w^m$ . Hierbei ist unterhalb eines kritischen Gewichtsmittels  $M_c$  der Exponent  $m = 1$ . Verschlaufungen treten bei diesen kurz-kettigen Molekülen noch nicht auf, wogegen die Nullviskosität für  $M_w > M_c$  mit  $m = 3, 4$  deutlich stärker mit zunehmendem Molekulargewicht zunimmt und die Verschlaufungen das Fließvermögen der Moleküle drastisch einschränken. Für Polystyrol liegt das kritische Molekulargewicht bei  $M_c^{PS} \approx 35 \text{ kg/mol}$  [26].

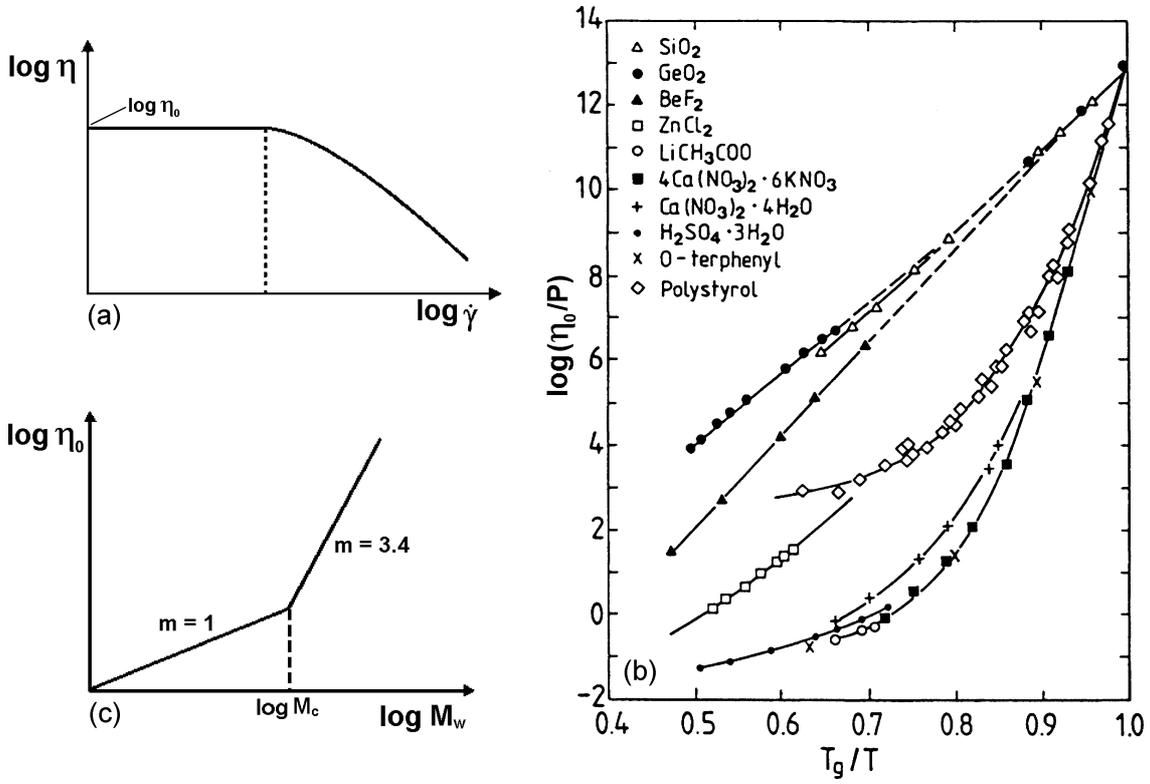


Abbildung 2.5: Abhängigkeiten der Viskosität von verschiedenen Parametern: (a) Thixotropie: Scherratenabhängigkeit der Viskosität, bei der sich diese mit zunehmender Scherrate  $\dot{\gamma}$  verringert. Bei niedrigen Scherraten geht die Viskosität gegen die Nullviskosität  $\eta_0$ , bei der sich Newton'sches Verhalten einstellt. (b) Nullviskosität in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur (aus [34], nach [35]). Für Polystyrol erkennt man eine deutliche Abweichung vom Arrheniusverhalten. Am Glasübergang besitzt ein Glas definitionsgemäß die Viskosität  $\eta_0 = 10^{13}$  P. (c) Molekulargewichtsabhängigkeit der Nullviskosität  $\eta_0 \sim M_w^m$ . Unterhalb eines kritischen Molekulargewichts  $M_c$  gilt  $m = 1$ , bei Zunahme der Verschlaufungen oberhalb dieses Gewichtsmittels skaliert die Viskosität mit  $m = 3,4$ .

## 2.2 Grenzflächeneigenschaften der Polymere

### 2.2.1 Die Oberflächenspannung

Die Erzeugung einer neuen Oberfläche kann man sich so vorstellen, dass ein unendlich ausgedehnter Festkörper in zwei Hälften getrennt wird. Dabei muss die Kraft pro Einheitsfläche  $F(h)$  gegen die Kohäsionsenergie aufgewendet werden, die mit dem Abstand  $h$  zwischen diesen beiden neu entstandenen ebenen Oberflächen variiert. Damit ist die Oberflächenspannung, oder Oberflächenenergie pro Einheitsfläche, definiert als

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_a^\infty F(h) dh \quad (2.13)$$

Der „Cut-off“-Abstand  $a$  ist hier der Gleichgewichtsabstand zwischen den beiden zusammengeführten Hälften. Ein universeller Wert sowohl für kleine Moleküle als auch für polymere Kohlenwasserstoffe ist  $a \approx 1,65 \text{ \AA}$  [36]. Bei Polymeren ohne stark polare Gruppen wie Polystyrol wird  $F(h)$  nur durch Van-der-Waals Kräfte bestimmt, die für zwei ebene, halbumendliche Körper durch  $F(h) = \frac{A}{6\pi h^3}$  mit der materialabhängigen Hamakerkonstanten  $A$  gegeben ist. Integration von Gleichung 2.13 führt damit auf

$$\gamma = \frac{A}{24\pi a^2} \quad (2.14)$$

Diese Gleichung gibt die Oberflächenspannungen von Polymeren in guter Näherung wieder. Mit Hamakerkonstanten von  $4 \dots 8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  [37, 38] ergeben sich Werte zwischen etwa  $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  und  $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , die im Bereich vieler einfacher organischer Flüssigkeiten liegen [39].

Berechnungen von  $\gamma$  für die Gas-Flüssigkeit-Grenzfläche auf der Basis grundlegender Prinzipien berücksichtigen auch die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, die in dem stark vereinfachten Modell in Gleichung 2.14 nicht auftritt. Im Rahmen der Molekularfeldnäherung und einem Gitterflüssigkeitsmodell ergibt sich mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie, dass  $\gamma$  entsprechend einem Potenzgesetz bei Annäherung an die kritische Temperatur  $T_c$  gegen Null geht:

$$\gamma \sim \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\mu \quad (2.15)$$

Die Theorie liefert  $\mu = \frac{3}{2}$ , experimentell findet man  $\mu \approx 1,26$ .

Poser und Sanchez [40, 41] haben die Theorie auch auf Polymere ausgedehnt und konnten eine allgemeine Beziehung zwischen reduzierter Oberflächenspannung  $\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\gamma^*}$  und reduzierter Temperatur  $\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$  herleiten.  $\gamma^*$  und  $T^*$  sind polymerspezifische Konstanten. Für langkettiges ataktisches Polystyrol gilt  $\gamma^* = 109 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  und  $T^* = 735 \text{ K}$ . Mit der folgenden Parametrisierung der theoretischen Kurve lassen sich dann die Oberflächenspannungen für beliebige Temperaturen berechnen:

$$\tilde{\gamma}(\tilde{T}) = 0,6109 - 0,6725 \tilde{T} + 0,1886 \tilde{T}^2 \quad (2.16)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Polystyrol ist damit durch einen fast linear verlaufenden Teil eines abfallenden Parabelastes darstellbar. Von  $\gamma_{PS} \approx 40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bei Raumtemperatur fällt die Oberflächenspannung auf Werte um  $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  bei  $150^\circ\text{C}$ .

Bei Polymeren lässt sich  $\gamma$  außerdem in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades  $n$  angeben, was ebenfalls in der anfangs erwähnten stark vereinfachten Vorstellung in Gleichung 2.14 unberücksichtigt bleibt. Es gilt dann

$$\gamma(n) = \gamma(\infty) - \left(\frac{A}{n}\right)^\nu \quad (2.17)$$

mit  $\nu = 1$  [42], bzw.  $\nu = \frac{2}{3}$  für Oligomere [43], was experimentell ebenfalls bestätigt wurde. Diese Molekulargewichtsabhängigkeit macht sich allerdings erst bei sehr kurzen Ketten bemerkbar. Erst unterhalb von ca. 30–40 Monomereinheiten weicht  $\gamma$  um mehr als ein Prozent von dem Wert für lange Ketten ab.

Thermodynamisch kann die Oberflächenspannung auch als die Änderung der Gibbs Freien Energie pro Flächenänderung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck betrachtet werden. Mit dem totalen Differential für eine Grenzfläche von zwei Teilchenarten mit den chemischen Potentialen  $\mu_j$

$$dG = -S dT + V dp + \gamma dA + \sum_{j=1}^2 \mu_j dN_j \quad (2.18)$$

ergibt sich damit

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,N} . \quad (2.19)$$

Einen ausführlichen Überblick über experimentelle Erkenntnisse und theoretische Modelle zur Oberflächenspannung von Polymerschmelzen gibt der Übersichtsartikel von Dee und Sauer [44].

## 2.2.2 Rauigkeit und Dichteprofil der freien Oberfläche

Die Rauigkeit  $\sigma$  einer Polymeroberfläche ist durch thermische Fluktuationen, sogenannte Kapillarwellen, bestimmt. Quantitativ lässt sich dies durch

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 + \frac{B}{2} \ln \left( \frac{q_{max}}{q_{min}} \right) \quad (2.20)$$

beschreiben [45, 46], wobei  $B = \frac{k_B T}{\pi \gamma}$  ist.  $\sigma_0$  ist die sogenannte intrinsische Rauigkeit, die durch die Molekülgröße und -struktur gegeben ist, und im Allgemeinen 1–2 Å beträgt.  $q_{max}$  und  $q_{min}$  sind obere und untere Schranken für die Wellenvektoren der Kapillarwellen. Der obere Cutoff-Wellenvektor  $q_{max}$  ist durch die Molekülgröße (Längenskala  $\kappa$ ) beschränkt, so dass  $q_{max} = \frac{2\pi}{\kappa}$  wird. Für dünne Filme der Dicke  $d$  wird  $q_{min}$  der sogenannte van der Waals Cutoff  $q_{vdw} = \sqrt{\frac{A_{eff}}{2\pi\gamma_{cw}} \frac{1}{d^2}}$ , der durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Substrat und Film hervorgerufen wird und für  $q < q_{vdw}$  Kapillarwellen unterdrückt. Dabei beschreibt die effektive Hamakerkonstante  $A_{eff}$  die Stärke dieser Wechselwirkung. Die hier auftretende Oberflächenspannung  $\gamma_{cw}$  ist durch

$$\gamma_{cw} = \gamma_{mf} + \frac{3k_B T q_{max}^2}{32\pi} \quad (2.21)$$

gegeben [47]. Neben dem Wert aus dem molekularfeldtheoretischen Ansatz  $\gamma_{mf}$  ist also für das Experiment ein von dem oberen Cutoff  $q_{max}$  abhängiger Anteil für die Oberflächenspannung zu berücksichtigen, der im Bereich von wenigen  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  liegen kann und damit nicht vernachlässigbar ist.

Aus Gleichung 2.20 ergibt sich dann die Kapillarwellenrauigkeit einer freien Polymeroberfläche zu

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 + \frac{k_B T}{2\pi\gamma_{cw}} \ln \left( \frac{(2\pi)^{3/2} d^2 \sqrt{\gamma_{cw}}}{\kappa \sqrt{A_{eff}}} \right) . \quad (2.22)$$

Man erwartet also eine Zunahme des Quadrates der Oberflächenrauigkeit  $\sigma$ , die linear mit der Temperatur  $T$  sowie mit dem Logarithmus des Quadrates der Polymerschichtdicke  $d$  verläuft.

Betrachtet man sehr dicke flüssige Filme, dann muss  $q_{min}$  durch einen Auflösungsterm  $\delta q_x$  ersetzt werden, da  $\delta q_x \ll q_{min}$  gilt. Der Cutoff wird also durch die Auflösung im Streuexperiment beschränkt, die normalerweise durch die detektorseitige Divergenz  $\Delta\alpha_f$  gegeben ist. Mit  $\delta q_x \approx \frac{1}{2}q_z\Delta\alpha_f$  [48] wird die Rauigkeit dann zu einer auflösungsabhängigen Größe.

Der Verlauf der Dichte  $n(z)$  an der freien Oberfläche mit der Tiefe  $z$ , der durch die Kapillarwellenrauigkeit erzeugt wird, folgt einem hyperbolischen Tangensprofil der Form [49, 50]<sup>3</sup>

$$n(z) = \frac{n_p}{2} + \frac{n_p}{2} \tanh\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{z}{\sigma}\right). \quad (2.23)$$

Hier stellt  $n_p$  die Dichte des Polymers dar. Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(z)$  für solch ein Profil, in einer Tiefe  $z$  auf die Oberfläche zu treffen, ist durch

$$P(z) = \frac{\pi}{4\sqrt{3}\sigma} \cosh^{-2}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{z}{\sigma}\right) \quad (2.24)$$

mit der mittleren quadratischen Rauigkeit

$$\sigma^2 = \int z^2 P(z) dz \quad (2.25)$$

gegeben [51].

## 2.3 Polymer-Metall-Grenzflächen

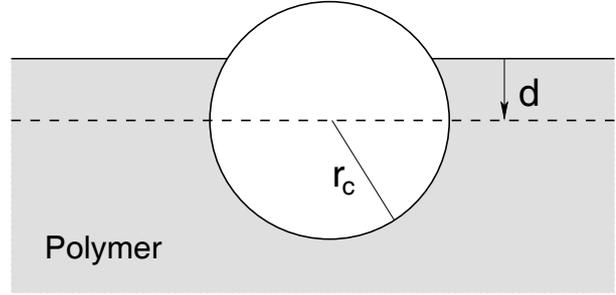
Bei der Metallbedampfung von Polymeroberflächen im Vakuum ist aufgrund der großen Unterschiede in den Oberflächenspannungen von Polymer und Metall ein Vollmer-Weber Wachstum der dominierende Prozess [52], solange die deponierten Metallmengen nicht zu groß werden. In dem folgenden Kapitel 3 wird mit der Probenpräparation ein kurzer Überblick darüber gegeben werden, welche Strukturen sich bei der Metallbedampfung bilden können. Im Idealfall bilden sich sphärische Cluster.

In diesem Kapitel wird zunächst beschrieben, wie die Gibbs Freie Energie des Systems durch solche kugelförmigen Cluster in Abhängigkeit von der Einbettungstiefe der Cluster modifiziert wird. Anschließend wird abgeschätzt, welche Einflüsse auf die vollständig eingebetteten Cluster zu erwarten sind, die eine weitere Clusterbewegung relativ zur Oberfläche bewirken. Dabei geht es um Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem Polymer, um thermische Effekte wie die Brown'sche Bewegung der Cluster und um die Diffusion kleiner Teilchen.

---

<sup>3</sup>Auch das Dichteprofil von Polymer-Polymer-Grenzflächen folgt einem Tangens hyperbolicus.

Abbildung 2.6: Teilweise eingebetteter sphärischer Cluster. Die Größe  $d$  bezeichnet die Einbettungstiefe in das Polymer bezüglich des Clustermittelpunktes.  $r_c$  ist der Radius des Clusters.



### 2.3.1 Grenzflächenspannungen und Gibbs Freie Energie

Es soll betrachtet werden, wie ein einziges kugelförmiges Teilchen mit dem Clusterradius  $r_c$  und der Oberflächenspannung  $\gamma_m$  ( $\gamma_{mp}$  bei Kontakt mit dem Polymer) die Gibbs Freie Energie der Polymeroberfläche beeinflusst, wenn es in einer Tiefe  $d$  in das Polymer eingebettet ist.  $d$  soll hierbei von der Oberfläche zum Clustermittelpunkt hin gemessen werden. Befindet sich dieser oberhalb der Oberfläche, so wird  $d$  negativ. Abbildung 2.6 verdeutlicht diese Situation.

Der Grenzflächenanteil  $G_c(d)$  der freien Energie, den der Cluster *zusätzlich* zu dem der freien Polymeroberfläche beiträgt, ist dann durch drei Terme gegeben:

$$G_c(d) = 2\pi r_c (r_c + d) \gamma_{mp} + 2\pi r_c (r_c - d) \gamma_m - \pi (r_c^2 - d^2) \gamma_p. \quad (2.26)$$

Hierbei ist  $d$  auf den Bereich  $-r_c \geq d \geq r_c$  beschränkt. Der erste Term ist der Beitrag des eingebetteten Kugelabschnitts mit der Grenzflächenenergie  $\gamma_{mp}$  zwischen Metall und Polymer, während der zweite Term den Beitrag des aus dem Polymer herausragenden Clusterabschnitts beschreibt. Der letzte negative Summand trägt der Reduzierung reiner Polymeroberfläche durch die Anwesenheit des Clusters Rechnung. Weiterhin muss für  $d < -r_c$  gelten, dass  $G_c = G_c(-r_c) = 4\pi r_c^2 \gamma_m$ , und für  $d > r_c$ , dass  $G_c = G_c(r_c) = 4\pi r_c^2 \gamma_{mp}$  jeweils konstante Werte annehmen.

Eine einfache Umformung von Gleichung 2.26 ergibt den Clusterbeitrag zur freien Energie in Abhängigkeit von der Einbettungstiefe  $d$  zu

$$G_c(d) = \pi \gamma_p \cdot d^2 - 2\pi r_c (\gamma_m - \gamma_{mp}) \cdot d + 2\pi r_c (\gamma_{mp} + \gamma_m - \frac{1}{2} \gamma_p). \quad (2.27)$$

Für  $d = -r_c$  (keine Einbettung) ist  $G_c$  ein reiner Beitrag des Clusters, während für  $d = r_c$  (vollständige Einbettung) der Beitrag direkt proportional zur Grenzflächenspannung  $\gamma_{mp}$  ist. Dazwischen ergibt sich ein parabelförmiger Verlauf. Unter der Voraussetzung, dass die Bedingung  $\gamma_m > \gamma_p$  gegeben ist — und das ist für die hier untersuchten Systeme immer der Fall —, erwartet man eine zumindest teilweise Einbettung des Clusters. Vollständige Einbettung erwartet man, wenn sogar

$$\gamma_m > \gamma_p + \gamma_{mp} \quad (2.28)$$

gilt. Dann ist  $G_c(d)$  streng monoton fallend in dem Intervall  $-r_c \geq d \geq r_c$ . Für bestimmte Verhältnisse von  $\gamma_m$ ,  $\gamma_p$  und  $\gamma_{mp}$  ist Gleichung 2.28 jedoch nicht erfüllt, so dass  $G_c(d)$  dort ein Minimum besitzt.

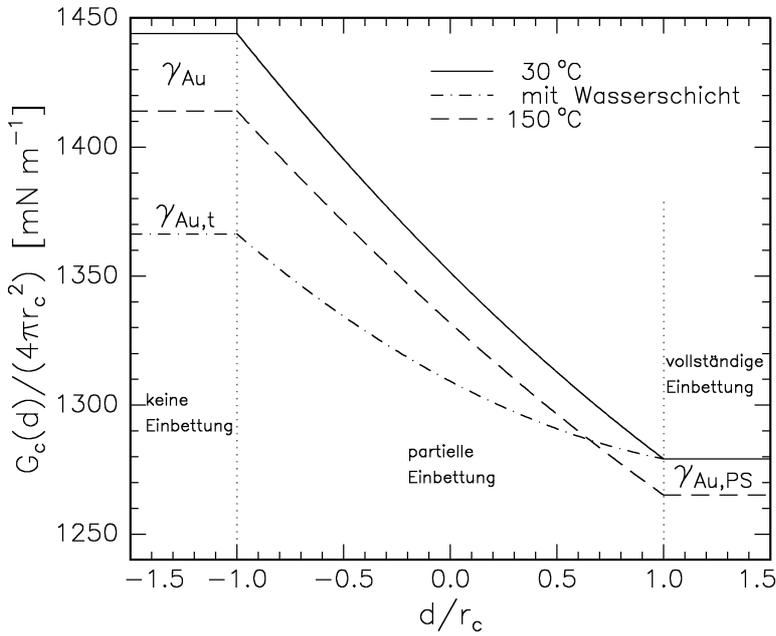


Abbildung 2.7: Clusterbeitrag zur Gibbs Freien Energie in Abhängigkeit von der Einbettungstiefe  $d$  für  $T = 30^\circ\text{C}$  (—) und  $T = 150^\circ\text{C}$  (---) für das System Polystyrol-Gold. Der Übergang der freien Energie pro Clusteroberfläche von  $\gamma_{Au}$  auf  $\gamma_{Au,PS}$  erfolgt auf einem Parabelast gemäß Gleichung 2.27. Die gepunktet-gestrichelte Linie stellt ein Beispiel dar, bei dem eine weitere Schicht (Index  $t$ ) aus Wasser das Polymer und Metall bedeckt.

Kovacs und Vincett haben experimentell untersucht, für welche Materialien eine partielle bzw. vollständige Einbettung energetisch am günstigsten ist [21, 53]. Dabei zeigte sich, dass nur wenige organische Stoffe eine teilweise Einbettung bevorzugen, während für alle Metalle das komplette Einsinken in ein Polymer vorteilhaft ist.

Gleichung 2.27 gilt auch für den Fall, dass sich über der Polymer-Cluster-Schicht eine weitere Schicht (Index  $t$ ) anstelle des Vakuums befindet, die die Cluster und das Polymer komplett bedeckt. Es müssen dann die Grenzflächenspannungen  $\gamma_p$  durch  $\gamma_{pt}$  und  $\gamma_m$  durch  $\gamma_{mt}$  ersetzt werden. Dies kann Auswirkungen auf die energetisch günstigste Tiefe des Clusters haben, da die Ungleichung  $\gamma_{mt} > \gamma_{pt} + \gamma_{mp}$  nicht mehr erfüllt sein muss.

Abbildung 2.7 stellt am Beispiel des Systems Polystyrol-Gold den Verlauf von  $G_c(d)$  für zwei verschiedene Temperaturen  $T = 30^\circ\text{C}$  und  $T = 150^\circ\text{C}$  dar. Die Temperaturabhängigkeit der Kurven ist offensichtlich nur gering. Man beachte dabei, dass eine Einbettung bei  $30^\circ\text{C}$  aus kinetischen Gründen natürlich verhindert wird. Erst am Glasübergang, wenn die Relaxationszeiten des Polymers experimentell beobachtbare Größen annehmen, sollten die Cluster eingebettet werden. Die Oberflächenspannung von Polystyrol wurde über Gleichung 2.16 und die des Goldes nach der Beziehung  $\gamma_{Au} = 1185 \text{ mN m}^{-1} - 0,25 \text{ mN m}^{-1}\text{K}^{-1}(T - T_m^{Au})$  [54] mit dem Schmelzpunkt des Goldes  $T_m^{Au} = 1337 \text{ K}$  berechnet. Messwerte für die Grenzflächenspannung  $\gamma_{Au,PS}$  sind nicht bekannt, können aber nach Fowkes [55] über eine einfache Rechnung mit hoher Genauigkeit abgeschätzt werden. Demnach kann die Oberflächenspannung eines Metalls durch zwei additive Beiträge dargestellt werden,  $\gamma_m = \gamma_m^d + \gamma_m^m$ , nämlich einen Dispersionsanteil  $\gamma_m^d$  und einen metallischen Anteil  $\gamma_m^m$ . Polymere wie Polystyrol besitzen dagegen nur einen durch Dispersionskräfte bestimmten Beitrag  $\gamma_p^d$ . Für die Grenzflächenenergie zweier Materialien (z. B. Metall und Polymer) hat Fowkes dann die Beziehung

$$\gamma_{mp} = \gamma_m + \gamma_p - 2\sqrt{\gamma_m^d \gamma_p^d}. \quad (2.29)$$

abgeleitet. Für Polymere gilt hier natürlich  $\gamma_p^d = \gamma_p$ . Fowkes zeigte, dass Gleichung 2.29

für verschiedene Kohlenwasserstoffe mit Quecksilber und Wasser mit Abweichungen von nur 3–4 % korrekte Ergebnisse liefert.

Zur Berechnung von  $\gamma_{Au,PS}$  muss also der dispersive Anteil  $\gamma_{Au}^d$  von Gold bekannt sein. Bei Vernachlässigung einer möglichen Temperaturabhängigkeit kann man diesen über Gleichung 2.14 bei bekannter Hamakerkonstante  $A_{Au} = 4 \cdot 10^{-19}$  J [37] und dem Atomradius  $a = 1,44$  Å abschätzen. Man erhält  $\gamma_{Au}^d \approx 260$  mN·m<sup>-1</sup>. Nach Einsetzen in Gleichung 2.29 erhält man dann die gesuchte Grenzflächenenergie.

In Abbildung 2.7 ist auch der Fall dargestellt, dass sich eine Schicht  $t$  aus Wasser mit  $\gamma_t = 72,8$  mN m<sup>-1</sup> und  $\gamma_t^d = 20,8$  mN m<sup>-1</sup> [55] über den Clustern und dem Polymer befindet. Man erkennt hier eine etwas geringere Energiereduzierung über die gesamte Einbettung, prinzipiell aber denselben Verlauf.

Der Energiegewinn durch die vollständige Einbettung eines Clusters in ein Polymer lässt sich über

$$\Delta G_c = G_c(-r_c) - G_c(r_c) = 4\pi r_c^2 \cdot (\gamma_{m(t)} - \gamma_{mp}), \quad (2.30)$$

berechnen. Für das System Gold–Polystyrol bedeutet dies einen Gewinn von 13 eV pro Cluster mit 10 Å Radius, der für Radien von  $r_c = 25$  Å auf etwa 81 eV steigt. Bei Anwesenheit einer Wasserschicht ergibt sich für  $r_c = 10$  Å noch ein Gewinn von 7 eV pro Cluster und für  $r_c = 25$  Å erhält man  $\Delta G_c = 43$  eV.

## 2.3.2 Eingebettete Cluster

### Modell von Kovacs und Vincett

Ist ein Metallcluster vollständig in das Polymer eingebettet, so gibt es nach der bisherigen thermodynamischen Betrachtung keinen Grund für den Cluster, weiter in das Polymer einzudringen. Allerdings existieren noch weitere, schwächere Effekte, die die Freie Energie des Systems beeinflussen können.

Nach Kovacs und Vincett [20] ist die gesamte Änderung der Gibbs Freien Energie durch

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_p \quad (2.31)$$

gegeben. Hier bezeichnet  $\Delta G_c$  die Energie, die durch die Einbettung der Cluster in das Polymer gewonnen wird, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Der um Größenordnungen schwächere Beitrag  $\Delta G_p$  der Cluster im Polymer wird durch zwei Terme beeinflusst, (a) durch die Van-der-Waals-Anziehung der Cluster durch das Polymer und Substrat ( $\Delta U_{vdw}$ ) und (b) durch die Entropieänderung des Polymers aufgrund des Vorhandenseins der Cluster ( $T\Delta S$ ). Es gilt dann

$$\Delta G_p = \Delta U_{vdw} - T\Delta S. \quad (2.32)$$

Der Einfachheit wegen sollen zunächst die Wechselwirkungen der Cluster untereinander vernachlässigt werden. In Abbildung 2.8 ist ein in einer Tiefe  $d$  eingebetteter Cluster gezeigt.

Die Van-der-Waals-Kräfte zwischen Cluster und Polymer, die innerhalb der Schicht mit  $0 < z < 2d$  wirken, heben sich gegenseitig auf. Nur die Wechselwirkung mit der darunterliegenden unendlichen Halbebene mit  $z > 2d$  führt zu einer resultierenden Nettokraft,

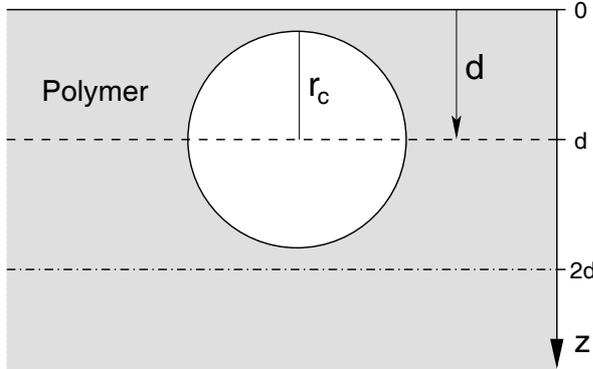


Abbildung 2.8: Vollständig in ein Polymer eingebetteter Cluster mit dem Radius  $r_c$ . Die Einbettungstiefe bezüglich des Clustermittelpunktes ist durch  $z = d > r_c$  gegeben. Die Van-der-Waals-Kräfte, die durch die Schicht mit  $0 < z < 2d$  auf den Cluster wirken, heben sich gegenseitig auf. Nur die Kräfte durch die darunterliegende unendliche Halbebene bilden eine resultierende Nettokraft.

die nach unten in das Polymer hineinweist. Die Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie eines sphärischen Clusters mit solch einem unendlichen Halbraum wird durch

$$\Delta U_{vdw} = \frac{A_{mp}}{6} \left[ \frac{2 + 2x}{2x + x^2} + \ln \left( \frac{x}{2 + x} \right) \right] \quad (2.33)$$

beschrieben, wobei  $x = \frac{d-r_c}{r_c}$  die Dicke der Polymerschicht über dem Cluster in Clusterradien angibt.  $A_{mp}$  bezeichnet die Hamakerkonstante, welche die Stärke der Dispersionskräfte zwischen Metall und Polymer beschreibt. Die Funktion  $\Delta U_{vdw}$  ist streng monoton fallend und nähert sich bereits nach wenigen Clusterradien  $r_c$  der Null.

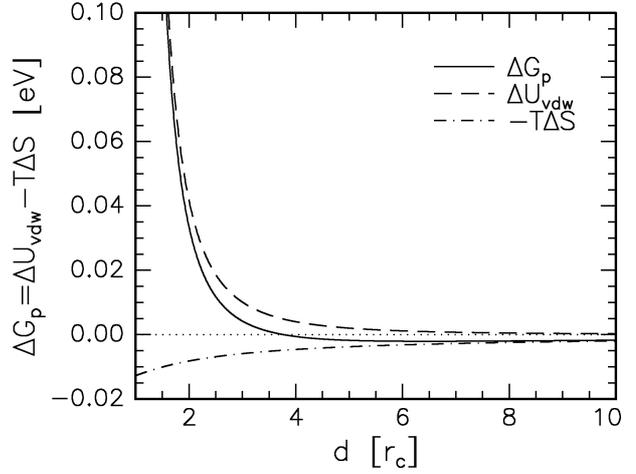
Die Entropie kann nach Kovacs und Vincett [20] durch

$$\Delta S = \frac{2\pi}{3} k_B n_k l_k^2 \cdot r_c \epsilon \left[ 1 - \sinh \beta_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ - \left( n + \frac{1}{2} \right) \beta_0 \right]}{\cosh \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \beta_0 \right]} \right] \quad (2.34)$$

mit  $\beta_0 = \text{Arsinh} \sqrt{x(x+2)}$  abgeschätzt werden. Dabei ist  $n_k$  die Zahlendichte der Kuhn'schen Einheiten,  $l_k$  die Länge eines Kuhnsegments und  $\epsilon$  ein dimensionsloser Parameter, der ein Maß für die lokal erhöhte Dichte des Polymers unterhalb der Cluster ist, die durch die nach unten resultierende Van-der-Waals-Kraft verursacht wird. Wertet man die Reihe in Gleichung 2.34 numerisch aus, so erhält man für die eckige Klammer eine streng monoton fallende Funktion, die bei  $x = 0$  gegen  $1 - \ln 2$  geht und für  $x \rightarrow \infty$  verschwindet.

Abbildung 2.9 stellt den Verlauf von  $\Delta G_p$  (Glg. 2.32) sowie von  $\Delta U_{vdw}$  (Glg. 2.33) und von  $-T\Delta S$  (s. Glg. 2.34) mit einem Clusterradius  $r_c = 25 \text{ \AA}$  bei  $T = 120^\circ \text{C}$  für das System Gold-Polystyrol grafisch dar. Dabei wurde die Hamakerkonstante  $A_{Au,PS} = 17,1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  über die Beziehung  $A_{Au,PS} = \sqrt{A_{Au} A_{PS}}$  abgeschätzt. Die Kuhnlänge von Polystyrol beträgt  $l_k \approx 15,3 \text{ \AA}$  (s. Kap. 2.1.2) und die Dichte der Kuhn'schen Segmente  $n_k \approx 1,0 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ .  $2\epsilon$  ist nach Kovacs und Vincett ungefähr die maximale relative Abweichung der Dichte des Polymers unterhalb des Cluster vom Volumenwert. Hier soll willkürlich  $\epsilon = 0,1$  angenommen werden, ein Wert, der noch größer als die von Kovacs und Vincett verwendeten Werte ist, und damit in Abbildung 2.9 den geringen Beitrag der Entropie für kleine Cluster verdeutlichen soll. Im Rahmen dieses Modells ist der entropische Beitrag also bei den in dieser Arbeit relevanten Clustergrößen gegenüber thermischen Bewegungen, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden, vernachlässigbar. Dies gilt natürlich auch für kleinere Cluster. Erst ab Radien von etwa  $50 \dots 100 \text{ \AA}$  sollte die Entropie diesbezüglich eine entscheidende Rolle spielen [53].

Abbildung 2.9: Verlauf von  $\Delta G_p = \Delta U_{vdw} - T\Delta S$  mit zunehmender Einbettungstiefe  $d$  eines Clusters nach [20]. Es wurden  $T = 393\text{ K}$  und  $r_c = 25\text{ \AA}$  gewählt. Die Wahl der Parameter bezieht sich auf ein System mit hoher Goldbedeckung der Oberfläche oberhalb der Glasübergangstemperatur (s. Kap. 7.2). Der entropische Teil von  $\Delta G_p$  spielt bei dieser Clustergröße kaum eine Rolle. Die Van-der-Waals-Anziehung ist äußerst schwach und nur für Einbettungstiefen  $d \ll 2r_c$  gegenüber thermischen Energien von Bedeutung.



Die bisher gemachte Einschränkung auf einzelne sphärische Cluster berücksichtigt nicht, dass das Vorhandensein vieler Cluster an einer Festkörperoberfläche ebenfalls zu einer wechselseitigen Anziehung führt [56, 57]. Diese Anziehung gibt einer Schicht aus Clustern eine stabilisierende Tendenz, indem sie einer Verbreiterung der Clusterschicht entgegen wirkt, die man im realen Fall mit Clustern verschiedener Größe erwarten würde.

### Brown'sche Bewegung und Diffusion

Für kleine Cluster mit Radien  $r_c$  von wenigen zehn Ångström in einem Polymer der Viskosität  $\eta_0$  macht sich oberhalb der Glasübergangstemperatur die Brown'sche Bewegung bemerkbar. Der mittlere quadratische Abstand  $r_{rms}$ , um den sich ein Cluster nach einer Zeit  $t$  fortbewegt hat, ist durch die Stokes–Einstein Beziehung

$$r_{rms}(t) = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{3\pi\eta_0(T)r_c}} \cdot t \quad (2.35)$$

gegeben [22, 53]. Betrachtet man nur die Bewegung in *einer* Richtung, also das Eindringen der Cluster in die Tiefe  $z$ , so muss ein weiterer Faktor zu Gleichung 2.35 ergänzt werden. Es gilt dann  $z_{rms} = 0,404 \cdot r_{rms}$  (Herleitung siehe Anhang B.1).

$z_{rms}$  ist in Abbildung 2.10 für kleine Cluster mit  $r_c = 10\text{ \AA}$  für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die zugrunde gelegten Viskositätswerte gelten für Polystyrol mit  $M_w \approx 260\text{ k}$  und sind aus Abbildung 2.5 b gewonnen worden.

Es ist deutlich sichtbar, dass erst ab Temperaturen von etwa  $10 \dots 20\text{ }^\circ\text{C}$  über der Glasübergangstemperatur  $T_g \approx 100\text{ }^\circ\text{C}$  eine signifikante Bewegung von mehr als einem Ångström stattfinden kann, wenn man sich auf Zeitskalen von bis zu einer Stunde beschränkt.

Berücksichtigt man in Gleichung 2.35 neben der Zeitabhängigkeit zusätzlich einen linearen Anstieg der Temperatur  $T$ , dann muss auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta_0$  berücksichtigt werden, die durch Gleichung 2.12 gegeben ist. Die Zunahme von  $z_{rms}$  folgt dann einer Kurve, deren zweite Ableitung zunächst positiv, bei einem weiteren Anstieg der Temperatur (und Zeit) dann wieder negativ ist, bis sich  $z_{rms}(t)$  schließlich wieder einem quadratwurzelförmigen Verlauf nähert.

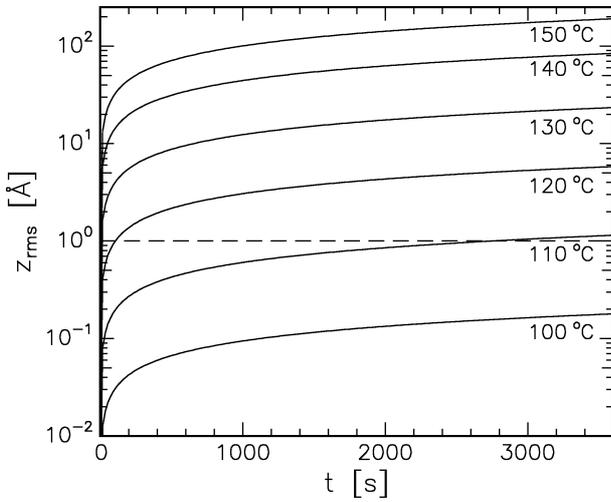


Abbildung 2.10: Mittlere Eindringtiefe eines Clusters in Polystyrol in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für verschiedene Temperaturen  $T \geq T_g$ . Die gestrichelte Linie bei  $z_{rms} = 1 \text{ \AA}$  gibt die untere Grenze an, ab der eine Clusterbewegung im Experiment signifikant werden sollte. Dies ist für die dargestellte Zeitspanne erst ab Temperaturen von etwa  $10 \dots 20 \text{ }^\circ\text{C}$  oberhalb von  $T_g$  (hier  $110 \dots 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) der Fall.

Neben der thermischen Bewegung der großen Cluster kann es auch Diffusion sehr kleiner Cluster oder einzelner Metallatome geben. Vor allem während der Präparation (Kapitel 3) ist dies von Bedeutung. Bei Gültigkeit des zweiten Fick'schen Gesetzes

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2.36)$$

erhält man dann für die Metallverteilung ein gaußförmiges, tiefen- und zeitabhängiges Konzentrationsprofil [22]

$$c(z, t) = \frac{C}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{z^2}{4 D t}\right). \quad (2.37)$$

Hierbei ist  $D$  der Tracerdiffusionskoeffizient und gibt die Mobilität eines Teilchens in der Polymermatrix an. Versuche mit Radiotracermethoden zeigen, dass das Konzentrationsprofil von Polymer-Metall-Grenzflächen bei Vakuumdeposition nach einem Konzentrationsabfall um zwei bis drei Größenordnungen an der Oberfläche in der Tat einem gaußförmigen Verlauf folgen [23]. Diese geringen Konzentrationen sind mit Methoden der Röntgenstreuung allerdings nicht detektierbar und spielen deshalb in dieser Arbeit keine weitere Rolle.



# Kapitel 3

## Präparation der Proben

Das vorliegende Kapitel stellt die Präparation der Polymer-Metall-Proben einschließlich der dazu verwendeten Geräte vor. Sie gliedert sich in drei nacheinander zu durchlaufende Prozesse. Die ersten beiden Schritte sind der Spin-Coating-Prozess zur Herstellung dünner Polymerschichten auf Siliziumwafern und deren darauffolgende Temperung (Kapitel 3.1). Dem letzten Schritt, dem Bedampfen mit atomarem Gold in einer Ultrahochvakuumumgebung (UHV), widmet sich Kapitel 3.2.

Die Stadien des Metallclusterwachstums auf der Polymeroberfläche werden in Kapitel 3.3 besprochen. Dabei wird der Einfluss, den die verschiedenen Präparationsparameter auf die Morphologie der Oberflächen haben können, anhand von Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) erläutert.

### 3.1 Herstellung dünner Polymerschichten

Für die Herstellung der dünnen Polymerschichten wurden 5"-Wafer der Firma *Wacker-Siltronic* als Substrate verwendet. Als Ausgangsstoffe für die dünnen Schichten dienten Polystyrol-Pulver bzw. -Fasern der Firmen *Aldrich* ( $M_w = 3,7 \dots 212$  kg/mol) und *Fluka* ( $M_w = 226$  kg/mol). Die Quotienten  $\frac{M_w}{M_n}$  liegen bei 1,05 für das langkettige Material und bei 1,08 für die niedrigmolekularen Proben ( $M_w = 3,7$  kg/mol). Somit sind die Molekulargewichtsverteilungen nahezu monodispers. Alle Polystyrole der Firma *Aldrich* sind durch Sec-Butyl-Gruppen an einem Ende und durch Wasserstoff am anderen Ende terminiert.

Beim Spin-Coating-Verfahren wird eine geringe Menge Polymerlösung auf einen sauberen, unbehandelten Wafer gegeben, der zuvor definiert in Rotation versetzt wurde. Überschüssige Lösung wird vom Wafer geschleudert und das restliche Lösungsmittel verdampft. Zurück bleibt ein homogener, dünner Polymerfilm. Die Dicke dieses Film hängt vor allem von der Konzentration der Lösung und der Drehgeschwindigkeit des Wafers ab. Zur Präparation von 100 nm dicken Polystyrolschichten auf 5"-Wafers tropft man typischerweise 1 ml einer PS/Toluol-Lösung (80 mg PS in 4,5 ml Toluol) bei 2000 Umdrehungen pro Minute auf das Silizium.

Um solch einen Film so weit wie möglich in den Gleichgewichtszustand zu bringen und gegebenenfalls Restmengen an Lösungsmittel zu beseitigen, muss dieser oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  getempert werden. Zur Vermeidung von Entnetzung wurde dies in einer

Hochvakuumumgebung bei einem Druck von wenigen  $10^{-6}$  mbar in einer eigens dafür konstruierten Kammer durchgeführt. Die Proben wurden bei etwa  $T_g + 30$  °C über einen Zeitraum von zwölf Stunden getempert und anschließend sehr langsam mit einer Kühlrate von  $0,33$  °C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach diesen Schritten sind die Proben für die Goldpräparation vorbereitet und können in die dafür entwickelte Präparationskammer eingeschleust werden.

## 3.2 Präparation der Polymer-Metall-Grenzflächen

### 3.2.1 Die Präparationskammer

Abbildung 3.1 zeigt einen Querschnitt durch die Präparationskammer. Sie wurde zum Teil aus Komponenten zusammengesetzt, die bereits für die Dissertationen von B. Burandt [58] und J.-P. Schlomka [59] verwendet wurden und dort ebenfalls beschrieben sind. Die Kammer ist auf einem Tisch von etwa 1 m Höhe montiert, wobei alle Bereiche gut zugänglich sind. Der Aufbau der Anlage ist im Wesentlichen durch eine kugelförmige Kammer mit einem Innendurchmesser von 20 cm bestimmt. Auf gegenüberliegenden Positionen befinden sich jeweils zwei CF150- (senkrecht zur Zeichenebene), zwei CF100- (links und rechts) und zwei CF63-Flansche (oben und unten). Vier um  $45^\circ$  schräg nach hinten zeigende Aufbauten mit CF35-Flanschen bieten weitere Anschlussmöglichkeiten. Zusätzlich verlängert ein T-Stück die Anlage nach unten. Die Gesamtabmessungen betragen somit etwa 68 cm, 64 cm und 100 cm in Höhe, Breite und Tiefe.

Die Kammer kann über eine leistungsfähige Turbomolekularpumpe (1) innerhalb weniger Tage auf einen Basisdruck von  $p < 5 \cdot 10^{-9}$  mbar ohne Ausheizen abgepumpt werden. In der Mitte der Hauptkammer befinden sich die Probenhalter (2). Insgesamt sind vier vorhanden, von denen zwei beheizt werden können (s. Abb. 3.3). Die beiden anderen sind in Abbildung 3.1 nicht gezeigt. Die Halter sind auf einem wassergekühlten Grundsockel montiert, der zum einen um seinen Mittelpunkt drehbar und zum anderen auf einer Achse senkrecht zur Zeichenebene um ca. 11 cm translaterbar ist. Sämtliche elektrischen Verbindungen (Heizung und Temperatursensoren) werden über eine Stromdurchführung (4) nach außen realisiert. Diverse Sichtfenster (3) oben, rechts, schräg hinten sowie an der Vorderfront ermöglichen eine stetige Kontrolle und damit ein sicheres Verschieben aller beweglichen Teile. Zur Kontrolle der aufgedampften Goldmenge und der Aufdampftrate ist ein wassergekühlter Schwingquarz (5) (Leybold-Heraeus) in der Kammer angebracht, der über einen Manipulator (6) in Richtung des Kammermittelpunktes translateriert werden kann. Weiterhin sind zwei Druckmessköpfe im System integriert, ein IONIVAC Ionisations-Messkopf (7) der Firma Leybold und ein IKR-Kaltkathodensensor (Balzers), der sich an der Vorderfront der Anlage befindet.

Im unteren Teil mit dem angeflanschten T-Stück ist der Gold-Verdampfer installiert. Es handelt sich hierbei um eine baugleiche Anfertigung der in der Arbeitsgruppe von Prof. Faupel am Lehrstuhl für Materialverbunde der Technischen Fakultät der Universität Kiel verwendeten Geräte. Der Goldvorrat (10) befindet sich in einem Mo-Tiegel, der induktiv geheizt werden kann. Dazu dient u. a. die elektrische Durchführung (12) am unteren Ende der Anlage. Gegen zu starke Erhitzung der Kammer während des Bedampfens ist ein Lüfter (11) außerhalb der Anlage installiert. Desweiteren können die Proben gegen unerwünschtes Bedampfen

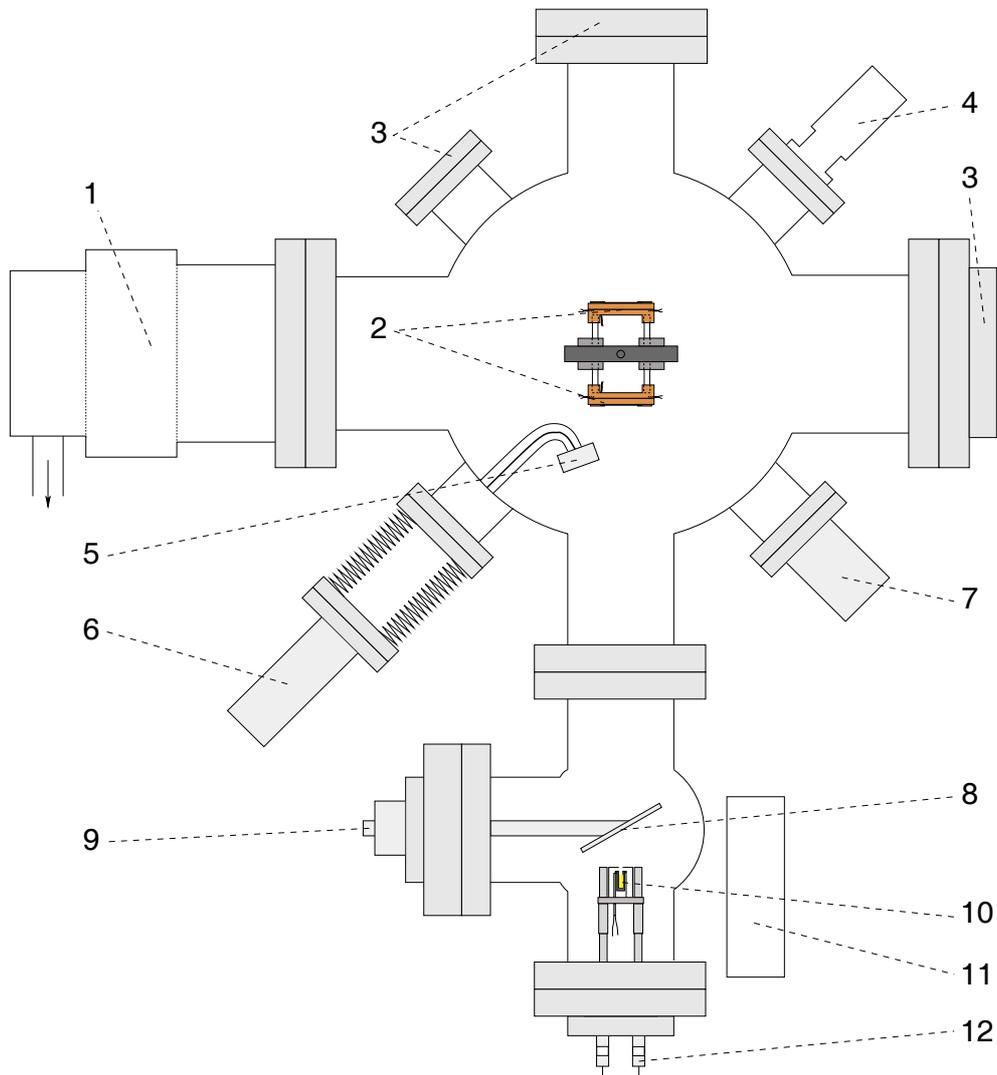


Abbildung 3.1: Querschnitt durch die Präparationskammer. Es bedeuten 1: Turbomolekularpumpe, 2: beheizbare Probenhalter (s. Abb. 3.3), 3: Sichtfenster, 4: Stromdurchführung für Probenhalterheizung und Temperaturkontrolle, 5: Schwingquarz, 6: Manipulator für Schwingquarz, 7: Ionivac-Druckmesskopf, 8: translätierbarer Shutter zur Abschirmung der Probenhalter, 9: Manipulator für Shutter, 10: Tiegel mit Goldvorrat (s. Abb. 3.2), 11: Lüfter, 12: Stromdurchführung für Verdampfer. Der Abstand vom Verdampfer zum Probenhalter beträgt etwa 31 cm. Weitere Erläuterungen finden sich im Text ab Seite 24.

durch einen über einen Manipulator (9) translätierbaren Shutter (8) geschützt werden.

Weitere Details zum Aufbau des Verdampfers finden sich in Abbildung 3.2. Man erkennt den Molybdän-Tiegel (2) mit einem Innendurchmesser von 3 mm und einer Tiefe von 9 mm. Dieser wird mit Gold (1) der höchsten zur Verfügung stehenden Reinheit (mehr als 99,99%, Firma *Goodfellow*), beladen. Eine typische Füllung besteht aus 3 cm Golddraht von 1 mm Durchmesser, der in fünf Stückchen geschnitten wird. Ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikröhrchen (3)

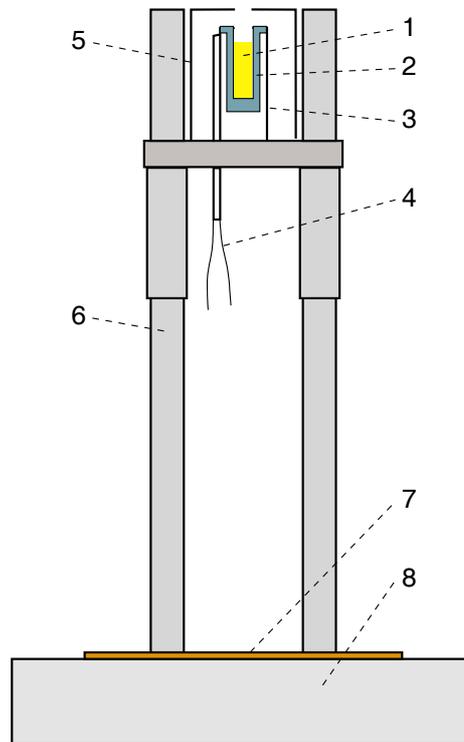


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Goldverdampfers. 1: Goldvorrat, 2: Mo-Tiegel, 3:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik, 4: W-Draht, 5: Abschirmung mit Lochblende, 6: Edelstahlhalter, 7: Cu-Dichtung, 8: CF-Flansch mit Stromdurchführung.

(Firma *FRIATEC*) dient als Halter des Tiegels und trennt ihn von elf Windungen Wolframdraht mit 0,25 mm Durchmesser (Firma *Alfa Aesar*), die um die Keramik gewickelt als Heizung fungieren. Weitere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Elemente sichern den Aufbau und die elektrische Isolierung. Der Wolfram-Draht (4) ist elektrisch über einen Flansch mit Stromdurchführungen (8) mit der „Außenwelt“ verbunden. Getragen werden die gesamten Aufbauten von einem Edelstahlgerüst (6). An dessen oberem Ende befindet sich außerdem eine zylinderförmige Abschirmung mit einer Lochblende von 3 mm Durchmesser (5), über die die Größe des Kegels verdampfender Goldatome definiert ist.

Die beheizbaren Probenhalter (Abbildung 3.3) sind auf dem wassergekühlten Grundsockel (9) montiert. Dieser ist um seine Mittenachse (10) drehbar, so dass entsprechend auf beiden Seiten Halter montiert sind. Die Anforderungen an die Halter wurden durch das Probensystem bestimmt. So sind Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa  $200^\circ\text{C}$  an der Probe wünschenswert, wobei eine gewisse Temperaturstabilität gewährleistet sein muss. Außerdem muss der problemlose Transfer der Proben zwischen Halter und Außenwelt möglich sein.

Der Probenhalter besteht aus zwei Kupferplatten (3) und (5) der Gesamtfläche von  $42 \times 42 \text{ mm}^2$ . Die obere der beiden (3) dient als eigentlicher Probenhalter, auf den die Probe (1) an den Ecken mit Kupferklemmen (2) eingespannt wird, und der aus der Kammer entfernt werden kann. Die maximale Probengröße beträgt dabei ca.  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ , so dass sich aus solch einem großen Stück später vier identische kleinere brechen lassen. Den thermischen Kontakt zwischen Probe und Halter unterstützt ein Vakuumfett mit hoher Wärmeleitfähigkeit, und der Kontakt zwischen den beiden Kupferplatten wird durch eine dünne Indiumfolie sichergestellt. Die Platten werden mit vier Schrauben an den Ecken zusammengepresst.

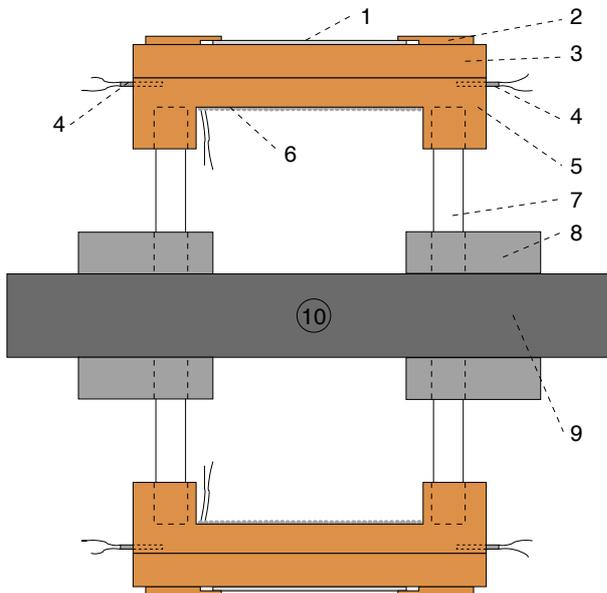


Abbildung 3.3: Skizze der beheizbaren Probenhalter. 1: Probe, 2: Probenklammern, 3: abnehmbare Cu-Platte, 4: Pt100-Sensor, 5: Cu-Sockel des Halters, 6: Heizdraht, 7: Teflon-Stäbe, 8: Edelstahl-Adapter, 9: wassergekühlter Grundsockel, 10: Drehachse des Grundsockels.

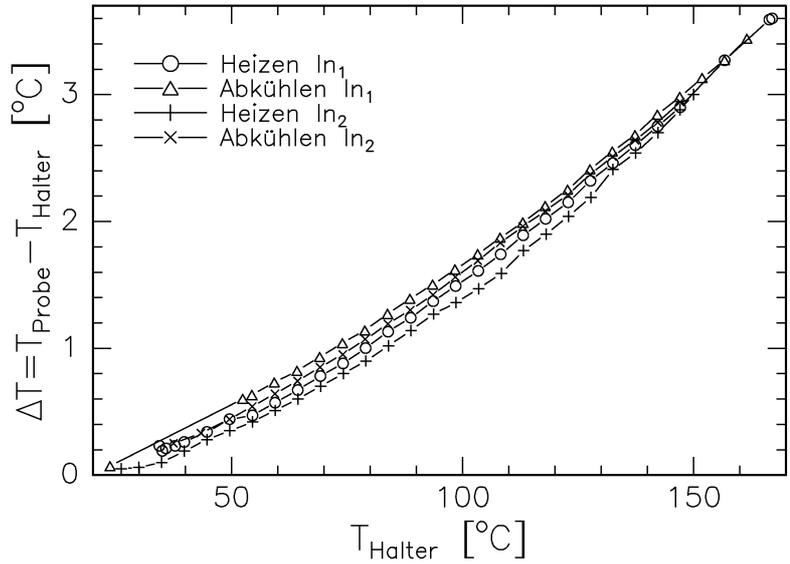
Unter der unteren Kupferplatte ist ein mäandrierend eng gefalteter Heizdraht (6) mit zwei kleinen Edelstahlbalken festgeklemt. Einen ähnlichen Aufbau des Heizdrahtes zeigt auch die Zelle, die in Kapitel 5.2.1 vorgestellt wird. In die Kupferplatte sind zwei Pt100-Widerstandssensoren (4) für die Temperaturmessung mit einem für Ultrahochvakuumbedingungen entwickelten Silberkleber der Firma *Epotek* eingefügt. Die thermische Entkopplung des Halters von der Umgebung geschieht durch vier Teflonstäbe (7), die über Adapterstücke aus Edelstahl (8) am Grundsockel montiert sind. Die Wärmeleitfähigkeit des Teflons beträgt bei Raumtemperatur nur  $\lambda_{Teflon} = 0,25 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ , während die des Kupfers immerhin bei  $\lambda_{Cu} = 394 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$  liegt [54]. Das Teflon (Polytetrafluorethylen PTFE) darf dabei auf Temperaturen bis ca.  $260^\circ\text{C}$  aufgeheizt werden, bevor es nahe seiner Glasübergangstemperatur instabil wird.

Um festzustellen inwieweit die von den eingeklebten Pt100-Sensoren angezeigten Temperaturen von der auf der Probenoberfläche abweichen, wurde eine Vergleichsmessung durchgeführt, für die ein Pt100 auf der Probenoberfläche fixiert wurde. Der Vergleich ergab Differenzen  $\Delta T = T_{Probe} - T_{Halter}$  zwischen Probe und Halter für zwei verschiedene Indiumfolien der Dicke  $d_{In,1} = 25 \mu\text{m}$  bzw.  $d_{In,2} = 254 \mu\text{m}$  zwischen den Cu-Platten (3) und (5), die in Abbildung 3.4 gegen die Temperatur  $T_{Halter}$  grafisch aufgetragen sind.

Man erkennt, dass die Probertemperatur höher als die am Halter angezeigte ist. Dafür ist wahrscheinlich der stärkere Wärmeverlust am Halterrand verantwortlich, wogegen sich die Probe in der Mitte des Halters befindet. Die Temperaturdifferenzen betragen bei  $T_{Halter} = 50^\circ\text{C}$  etwa  $\Delta T = 0,4^\circ\text{C}$  und steigen bei  $T_{Halter} = 150^\circ\text{C}$  bereits auf  $\Delta T = 3,0^\circ\text{C}$ . Die absolute Temperaturgenauigkeit der Pt100-Sensoren ist dagegen ziemlich groß. Die maximale Abweichung beträgt bei Raumtemperatur nur wenige  $0,1^\circ\text{C}$  und liegt auch bei  $150^\circ\text{C}$  noch unterhalb von  $1^\circ\text{C}$ .

Nicht nur die wahren Temperaturen müssen bekannt sein, sondern auch die auf der Probe präparierten Goldmengen. Dazu dient der Schichtdickenmonitor, der während der Präpa-

Abbildung 3.4: Relative Temperaturkalibrierung der beheizbaren Probenhalter. Aufgetragen ist die Differenz  $\Delta T$  zwischen Proben- und Haltertemperatur gegen die des Halters  $T_{\text{Halter}}$ , wobei der thermische Kontakt zwischen den Kupferplatten durch Indiumfolien zweier verschiedener Dicken  $d_{\text{In},1} = 25 \mu\text{m}$  bzw.  $d_{\text{In},2} = 254 \mu\text{m}$  realisiert ist.



ration permanent die aufgedampfte Goldmenge  $d_{\text{quarz}}$  anzeigt. Trotz Kalibrierung muss die Dicke  $d_{\text{quarz}}$  nicht mit der auf der Probe aufgedampften Dicke  $d_n$  übereinstimmen. Dies mag zum einen an den Haftkoeffizienten für das spezifische System wie auch an speziellen Geometrieeffekten liegen. Zur Überprüfung wurden deshalb zunächst reine Siliziumwafer mit dicken Goldschichten von  $100 \text{ \AA}$  und  $150 \text{ \AA}$  bedampft, so dass man durchgehende Schichten erhält anstelle von Clusterbildung, wie es bei geringen nominellen Goldschichtdicken der Fall wäre (s. Kap. 3.3). Diese wahren Schichtdicken wurden mit Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt (s. Kap. 4.1) und ergaben für die verwendeten Einstellungen eine um ca. 10 % größere wahre Dicke und damit einen Korrekturfaktor von  $f_{dk} = 1,1$ .

In dieser Arbeit wurden allerdings vor allem Proben mit nominellen Goldschichtdicken von nur sehr wenigen Ångström auf Polystyrol präpariert. Dabei neigt das Gold stark zur Clusterbildung. Trotz dieser Clusterbildung kann man auch in diesem Fall mit etwas Aufwand über Reflektivitätsmessungen die wahren nominellen Schichtdicken  $d_{ns}$  der Einzelproben bestimmen, wie es in Kapitel 6.2 gezeigt wird. Die Kalibrierungskurve  $d_n$  gegen  $d_{quarz}$  mit den Werten einer Vielzahl von Proben ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Sie ist die Regressionsgerade durch die ermittelten Punkte  $(d_{ns}, d_{quarz})$ . Aus der Steigung ergibt sich der Korrekturfaktor für Dicken bis etwa  $d_{quarz} = 30 \text{ \AA}$  zu  $f_{dk} \approx 0,8$ , so dass für die nominelle Dicke gilt:

$$d_n = 0,8 \cdot d_{quarz}. \quad (3.1)$$

Der Grund für die Abweichungen zwischen den dicken Goldschichten auf Silizium und den niedrigen nominellen Dicken auf Polystyrol liegt in den verschiedenen Haftkoeffizienten der beteiligten Materialien. Während auf dem Schwingquarz praktisch alle auftreffenden Goldatome haften bleiben, so sind dies auf der Polystyroloberfläche der Probe wesentlich weniger. Beginnt die Clusterschicht jedoch zusammenzuwachsen, so bleiben aufgrund des deutlich höheren Haftkoeffizientens des Metalls mehr und mehr Atome auf der Probe hängen. Somit ist  $f_{dk}$  von der aufgedampften Metallmenge und der Wahl von Polymer und Metall abhängig. Für dicke, geschlossene Schichten verliert diese Abhängigkeit aber an Bedeutung.

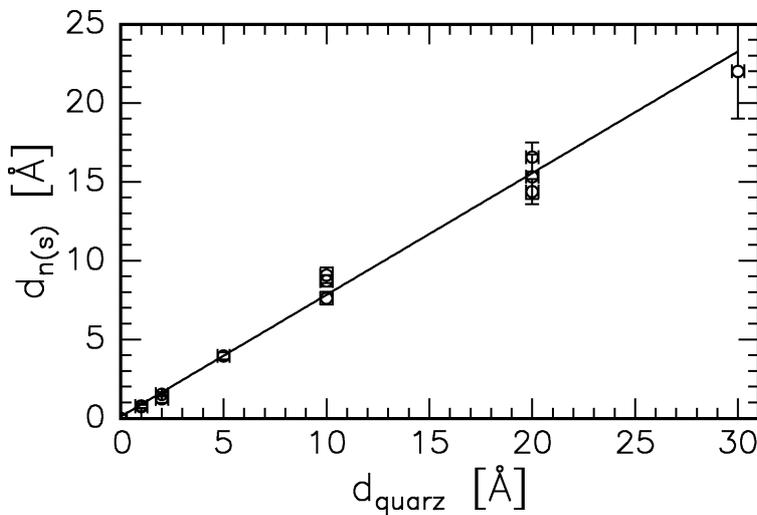


Abbildung 3.5: Kalibrierungskurve  $d_n(d_{\text{quarz}})$  des Schichtdickenmonitors. Die nominellen Dicken  $d_{ns}$  der einzelnen Proben stammen aus den Modellierungen in Kapitel 6.2. Bei der linearen Anpassung wurden die Punkte  $(d_{ns}, d_{\text{quarz}})$  mit einem Faktor umgekehrt proportional zu ihren absoluten Fehlern gewichtet.

### 3.2.2 Aufdampfen des Metalls

Eine Probenpräparation läuft wie folgt ab: Nach dem Einschleusen der Proben und Abpumpen der Kammer auf Drücke von in der Regel etwa  $10^{-8}$  mbar kann die Präparation beginnen. Zunächst muss die Kühlung des Schwingquarzes und des Grundsockels sichergestellt und der Lüfter am Verdampfer eingeschaltet sein. Bei geschlossenem Shutter und senkrecht stehenden Probenhaltern wird der Verdampfer über eine Stromrampe langsam mit 0,1 A/min auf 3,7...3,9 A mit einer programmierbaren Strom- und Spannungsquelle der Firma *Toellner* (Modell TOE 8805) hochgefahren. Der Strom am Verdampfer gibt sehr genau die Rate  $r_p$  vor, mit der die Probe mit dem Metall bedampft wird. Unterhalb eines Stroms von 3,7 A ist auch nach langer Wartezeit kein Gold mit dem Schichtdickenmonitor detektierbar. Oberhalb von 4 A dagegen kann der Tiegel bereits nach wenigen Minuten bei hohen Bedampfungsraten entleert werden. Das oben genannte Gerät muss daher mit hoher Genauigkeit konstante Ströme liefern, denn Änderungen von ca. 10...20 mA machen sich bereits in der Rate bemerkbar.

Hat man nun eine vorgegebene Stromstärke erreicht, so kann der Shutter geöffnet werden. Vorher muss der Schwingquarz auf eine definierte Position gebracht werden. Nach spätestens 10–15 Minuten hat sich ein stationärer Zustand eingestellt, den man über den Dickenmonitor beobachtet. Ist die Aufdampftrate stabil, so können die Proben für die Präparation zum Verdampfer gedreht und die Zeit gestartet werden. Dies kann direkt hintereinander für alle auf den verschiedenen Probenhaltern montierten Proben erfolgen. Nach Ende der Präparation werden die Proben wieder senkrecht gestellt, der Shutter geschlossen und alle anderen Systeme ebenfalls kontrolliert heruntergefahren.

Das Bedampfen mit energiereichen Goldatomen wirft die Frage auf, inwiefern die durch den der Präparation vorausgegangenem Temperschnitt relaxierte Probenoberfläche während der Präparation eventuell verändert werden kann. Es soll dabei die Annahme gemacht werden, dass die Goldatome einzeln auf das Polymer auftreffen und sich nicht auf der Strecke zwischen Goldvorrat und Probe zu kleinen Clustern vereinigen oder als Cluster den Goldvorrat verlassen. Diese Annahme ist sicherlich durch die sehr niedrigen Raten von 0,5...0,8 Å/min gerechtfertigt.

Die mittlere thermische Energie pro Atom des im Tiegel geschmolzenen Goldes der Temperatur  $T$  beträgt  $\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ . Der Anteil an Goldatomen jedoch, der den Tiegel aufgrund seiner höheren Energie gerade verlassen kann, besitzt die kinetische Energie  $E_{kin}^{Au} = \frac{3}{2} k_B T_b^{Au}$ , wobei  $T_b^{Au} = 3110$  K die Verdampfungstemperatur des Goldes im Vakuum ist. Diese kann man über die Clausius-Clapeyronsche Gleichung [60, 61] aus dem Siedepunkt bei Normaldruck berechnen, der um 20 K höher liegt als im Vakuum [54]. Somit erhält man  $E_{kin}^{Au} = 6,44 \cdot 10^{-20}$  J = 0,4 eV.

Polystyrol besteht in der Hauptkette aus C–C-Einfachbindungen und in den Seitengruppen aus den delokalisierten Doppelbindungen in den Phenylringen, sowie aus C–H-Bindungen. Die Energie zum Aufbrechen dieser Bindungen liegt für C–C bei 3,6 eV und für C–H bei 4,3 eV [62]. Die Bindungskräfte im Phenylring sind sogar noch stärker. Aus diesen Abschätzungen ist ersichtlich, dass die chemische Struktur der Kettenmoleküle durch die Präparation nicht verändert werden kann.

Ein anderer Aspekt ist der lokale thermische Eintrag durch das Auftreffen der vielen Goldatome auf die Polymeroberfläche. Ist eine Erwärmung zu erwarten, die eventuell die Konformation der Polymermoleküle verändern kann? Eine Abschätzung ergibt, dass der Energieeintrag pro Fläche und Zeit bei einer Aufdampfrate von  $r_p = 1 \frac{\text{Å}}{\text{min}}$  etwa  $\frac{\Delta Q}{A \Delta t} = 1,2 \cdot 10^{-8} \frac{\text{J}}{\text{mm}^2 \text{s}}$  beträgt. Würde sich über eine 1000 Å dicke Polystyrolschicht eine Temperaturdifferenz von 1 K einstellen (was ohne Ableitung der Wärme nach etwa 5,4 s der Fall wäre), dann würden über diese Strecke gerade  $1 \frac{\text{J}}{\text{mm}^2 \text{s}}$  abgeführt werden (Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{PS} = 0,1 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ ). Dieser Wert übersteigt den Energieeintrag um viele Größenordnungen, so dass man von keiner nennenswerten *lokalen* Erwärmung ausgehen kann, die zu einer Veränderung der Polymeroberfläche führt.

Der *gesamte* Probenhalter kann sich allerdings durch die thermische Einstrahlung des Verdampfers während der Präparation erwärmen. Je nach Präparationsdauer liegt diese Temperaturerhöhung nahe Raumtemperatur bei 0,2 . . . 1,5 °C. Bei einer Probenhaltertemperatur von 50 °C gibt es keine weitere Erwärmung, da ausreichend Energie über die Teflonstäbe des Halters abgeführt werden kann.

### 3.3 Clusterwachstum und Präparationsparameter

Die Präparation der Proben lässt das Einstellen vieler verschiedener Parameter zu. Bei geringen Mengen aufgedampften Metalls können sich sphärische Cluster auf der Oberfläche bilden. Sie können vor allem durch zwei Größen charakterisiert werden: (1) durch die Anzahldichte der Cluster und (2) durch ihren Radius. Diese beiden Größen können durch die verschiedenen Präparationsparameter beeinflusst werden. Eine Übersicht zeigt Abbildung 3.6. Die Abhängigkeit der Anzahl der Goldatome in einem Cluster von dessen Radius wird in Anhang B.2 erläutert.

Durch die Wahl von Polymer und Metall sind zwei wichtige, voneinander abhängige Parameter vorgegeben, nämlich der Haftkoeffizient  $C_{mp}$  des Metalls auf dem Polymer (mit einer häufig starken Temperaturabhängigkeit) und die Reaktivität des Metalls. Für das System Polystyrol–Gold sind die Haftkoeffizienten im Gegensatz zu Silber auf Polystyrol nicht bekannt. Wegen der chemischen Verwandtschaft der beiden Metalle kann man aber davon aus-

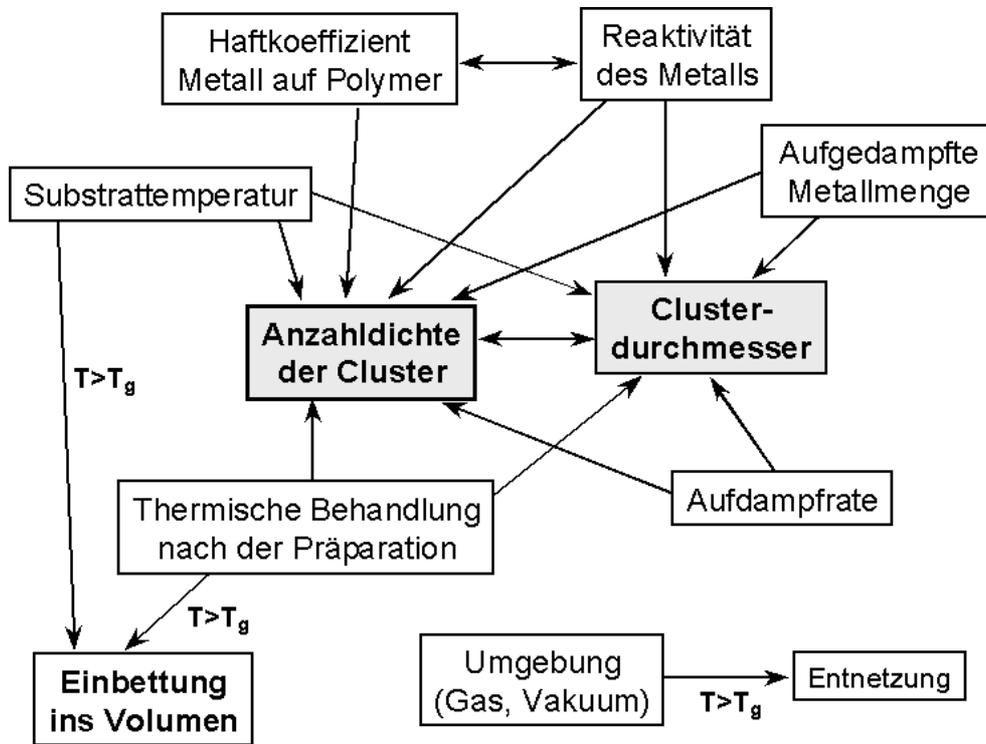


Abbildung 3.6: Einfluss der Präparationsparameter auf die Morphologie der Probe. Zentrale Größen sind die Anzahldichte und der Clusterdurchmesser. Diese können auf verschiedene Weise eingestellt werden. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht, welche Tendenzen man für sie bei Erhöhung einzelner Parameter erwartet.

gehen, dass sie sehr ähnlich sind. Messungen ergaben, dass bei  $35^\circ\text{C}$   $C_{Ag,PS} \approx 0,15$  ist [23]. Bis  $100^\circ\text{C}$  ist keine signifikante Temperaturabhängigkeit messbar [63]. Folglich muss der Großteil der auftreffenden Goldatome wieder von der Oberfläche desorbieren. Nur etwa 15% bleiben auf dem Polymer und können entweder neue Keime bilden oder sich an bestehende nach Diffusion auf der Oberfläche anlagern. Referenz [64] gibt einen detaillierten Einblick in die Prozesse und Kinetik eines solchen Inselwachstums.

	$C_{mp} \uparrow$	Reaktivität $\uparrow$	$T_p \uparrow$	$d_n \uparrow$	$r_p \uparrow$	T $\uparrow$ nach Präparation
Anzahldichte $n_c$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
Mittlerer Radius $r_c$	–	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$

Tabelle 3.1: Einfluss verschiedener Präparationsparameter auf Anzahldichte  $n_c$  und Cluster-radius  $r_c$  bei deren Vergrößerung. Es sind  $C_{mp}$  der Haftkoeffizient,  $T_p$  die Polymersubstrattemperatur,  $d_n$  die nominelle Schichtdicke und  $r_p$  die Aufdampfrate. Die Pfeile deuten als Konsequenz eine Erhöhung ( $\uparrow$ ) oder Erniedrigung ( $\downarrow$ ) an. Betrachtet man eine Erniedrigung der in der ersten Zeile aufgeführten Präparationsparameter, so drehen sich alle Trends um.

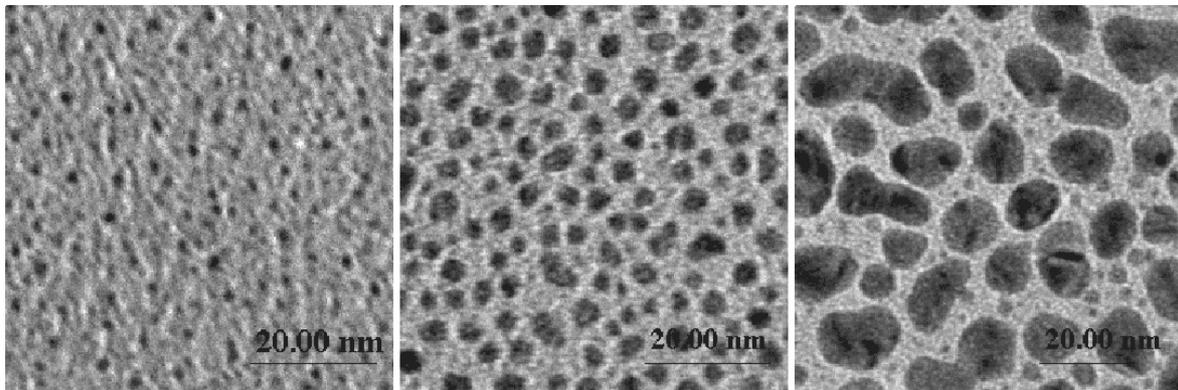


Abbildung 3.7: TEM-Aufsichtsbilder von Gold auf Polyimid (PMDA-ODA). Die Aufdampfrate betrug  $1 \text{ \AA}/\text{min}$  bei Raumtemperatur (aus [67], s. auch [68]). Die nominellen Dicken betragen von links nach rechts  $1 \text{ \AA}$ ,  $6 \text{ \AA}$  und  $20 \text{ \AA}$ . Eingezeichnet ist ein Maßstab von  $20 \text{ nm}$ .

Clusterdichte und Clustergröße sind stark voneinander abhängig, denn verändert man z. B. einen Präparationsparameter, so dass der Clusterdurchmesser größer wird, so erhält man in der Regel eine geringere Anzahl Cluster pro Flächeneinheit, wenn die anderen Parameter unverändert bleiben. Tabelle 3.1 fasst die Auswirkungen der einzelnen Parameter bei deren Erhöhung auf die Anzahldichte der Cluster  $n_c$  und deren mittlerem Radius  $r_c$  zusammen. Es bedeuten  $\uparrow$  eine Erhöhung und  $\downarrow$  entsprechend eine Erniedrigung der Größe.

Der Substrattemperatur kommt außerdem eine besondere Bedeutung zu. Findet die Präparation deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  statt, so bilden sich die Cluster nur an der Oberfläche. Bei allen Proben in dieser Arbeit ist dies der Fall, da immer bei Temperaturen von  $50 \dots 70 \text{ }^\circ\text{C}$  unterhalb von  $T_g$  präpariert wurde. Wird aber bei erhöhter Substrattemperatur aufgedampft, so können die Metallatome während der Präparation z. T. tief in das Polymer eindringen und dort im Volumen Cluster bilden [65, 66].

Eine Einbettung der Cluster kann auch nach der Präparation noch stattfinden, wenn die Proben temperatur über die Glasübergangstemperatur erhöht wird. Diese Thematik, die den Hauptteil der vorliegenden Arbeit ausmacht, wird in Kapitel 7 ausführlich behandelt werden.

Anhand der aufgedampften Metallmenge oder nominellen Dicke der Metallschicht  $d_n$  (Produkt aus Rate und Aufdampfzeit) sollen die Schritte der Clusterentstehung verdeutlicht werden. Dazu soll das System Polyimid (PMDA-ODA)–Gold dienen, für das in Abbildung 3.7 Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) für drei verschiedene nominelle Goldschichtdicken gezeigt sind [67]. Es ist dabei zu beachten, dass die Haftkoeffizienten für PMDA-ODA bei  $C_{Au,PI} \approx 0,95$  liegen, also fast das gesamte aufgedampfte Gold zur Clusterbildung beiträgt [69, 70]. Dies hat eine sehr gleichmäßige Clusterverteilung zur Folge, die man von dem in dieser Arbeit untersuchten System Polystyrol–Gold aufgrund des deutlich niedrigeren Kondensationskoeffizienten nicht erwarten kann, so dass die Vergleichbarkeit nur eingeschränkt möglich ist.

- Im linken Teilbild von Abbildung 3.7 wurde nominell nur  $1 \text{ \AA}$  Gold aufgedampft. Man erkennt erst wenige Cluster, die in der Größe mit Durchmessern von  $10 \dots 15 \text{ \AA}$  an der

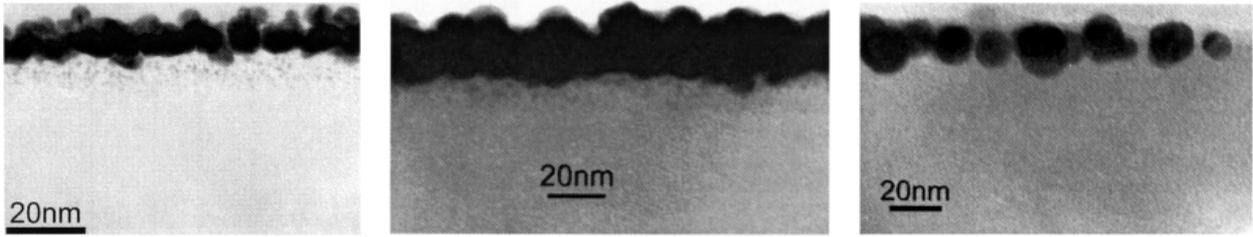


Abbildung 3.8: TEM-Querschnittsbilder des Systems TMC-PC–Gold. Das Gold der nominellen Dicke von  $110 \text{ \AA}$  wurde bei  $22^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $7,5 \text{ \AA}/\text{min}$  auf die Probe gedampft (aus [66],[65]). Linkes Teilbild: Probe nach Bedampfen ohne weitere Temperung. Mittleres Teilbild: Probe nach Temperung über 2 h bei  $230^\circ\text{C}$ . Rechtes Teilbild: Probe nach Temperung über 12 h bei  $290^\circ\text{C}$ . Die Glasübergangstemperatur von TMC-PC liegt bei  $T_g^{TMC} = 230^\circ\text{C}$ .

Nachweisgrenze des Gerätes liegen. Zu diesem Zeitpunkt der Präparation befindet man sich noch in der Keimbildungsphase.

- Es schließt sich die Phase des Clusterwachstums an (mittleres Teilbild). Die Anzahl der Cluster pro Fläche nimmt nicht weiter zu, sondern es findet ausschließlich deren Wachstum statt. Neben dem stetigen Goldzufluss vom Verdampfer können auch einzelne Atome und sehr kleine Cluster, die auf der Oberfläche diffundieren, mit zur Vergrößerung beitragen.
- Ab einem gewissen Zeitpunkt beginnen sich die Cluster zu berühren. Während sie sich anfangs noch zu größeren sphärischen Clustern vereinigen können (vollständige Koaleszenz), werden die Massen bald für eine vollständige Umlagerung zu groß, so dass sich wurmförmige Agglomerate bilden (unterbrochene Koaleszenz). Das rechte Teilbild mit  $d_n = 20 \text{ \AA}$  zeigt dafür ein Beispiel<sup>1</sup>. Die Zahlendichte  $n_c$  der Cluster hat sich nun stark verringert.

In Kapitel 6.2 wird sich zeigen, dass das System Polystyrol–Gold bei den genannten nominellen Dicken bei gleichen Präparationsparametern in der Regel kleinere Cluster hervorbringt (s. Abb. 6.20, S. 91).

Ein weiterer sehr wichtiger Parameter ist die Aufdampftrate  $r_p$ . Sie wurde für alle Proben bei  $0,5 \dots 0,8 \text{ \AA}/\text{min}$  gehalten. Würde sie deutlich erhöht, dann entstünden kleinere Cluster, die aber zahlreicher vorhanden wären. Die niedrigen Raten gewährleisteten dagegen aufgrund des größeren Durchmessers und des größeren mittleren Abstandes eine geringere Neigung zur Koaleszenz, einem weiteren Wachstum der Cluster *nach* der Präparation.

Abbildung 3.8 demonstriert anhand von TEM-Querschnittsaufnahmen am System Trimethylcyclohexan-Polycarbonat (TMC-PC)–Gold<sup>2</sup> [65], wie die Koaleszenz die Grenzflächenmorphologie verändern kann.

<sup>1</sup>Es ist zu beachten, dass die hier genannten nominellen Schichtdicken etwa 30 % größer sind, als die von dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Präparationskammer mit dem System Polystyrol–Gold ermittelten.

<sup>2</sup>Der Haftkoeffizient des Systems TMC-PC–Au ist dem des Systems PS–Au sehr ähnlich.

Bei Raumtemperatur wurden auf das Polymer nominell 110 Å Gold aufgedampft. Gut zu erkennen sind die in einer dünnen Schicht liegenden Cluster. Das linke Teilbild zeigt eine Probe nach der Präparation, das mittlere eine nach zwei Stunden Temperung bei 230 °C und das rechte eine Probe nach zwölf Stunden Temperung bei 290 °C. Die Glasübergangstemperatur dieses Polymers liegt bei 235 °C. Im mittleren und rechten Bild ist eine deutliche Vergrößerung der Cluster zu beobachten. Bei dieser hohen Bedeckung der Oberfläche mit Clustern ist allerdings davon auszugehen, dass sich bereits einige Agglomerate gebildet haben, was in den Querschnittsaufnahmen nur schwierig zu erkennen ist.

# Kapitel 4

## Methoden der Röntgenstreuung

Streumethoden gehören in den Natur- und Ingenieurwissenschaften zu den herausragenden Verfahren zur Untersuchung der Eigenschaften von Materialien verschiedenster Art. Elektromagnetische Wellen nehmen aufgrund ihres breiten Spektrums eine besondere Rolle ein. Mit ihnen lassen sich Objekte und Strukturen auf Längenskalen untersuchen, deren Größe bis in den Bereich der verwendeten Wellenlänge des Lichts hinabreicht. Im Falle harter Röntgenstrahlung mit Energien von etwa 10 keV sind dies Längen nahe bei 1 Å. Somit können mit Röntgenstreumethoden Materialien bis zu atomaren Skalen untersucht werden. Doch nicht nur Atomabstände, sondern auch Strukturen bis zu einigen Mikrometern sind mit der Röntgenstreuung zugänglich. In Zusammenspiel mit der in der Regel großen Eindringtiefe und der zerstörungsfreien Untersuchung von Materialien ist die Röntgenstreuung somit eine ideale Methode zur Bestimmung geometrischer Strukturen. Unter gewissen Voraussetzungen kann außerdem eine hohe Oberflächensensitivität erreicht werden, so dass im Experiment zwischen Volumen und Oberflächenstrukturen unterschieden werden kann.

Kapitel 4.1 beschäftigt sich zunächst mit der Streuung unter spekulärer Bedingung an einer und mehreren Grenzflächen, d. h. mit der Streuung unter der Bedingung, dass der Einfallswinkel  $\alpha_i$  gleich dem Winkel des reflektierten Strahls  $\alpha_f$  ist. Bei nicht zu großer Rauigkeit der Grenzflächen wird der Großteil der einfallenden Strahlung in diese Richtung gestreut. Die spekuläre Streustrahlung enthält Informationen über lateral gemittelte Eigenschaften des Systems senkrecht zur Oberfläche.

Nach einer kurzen Abhandlung der Grundlagen (Kap. 4.1.1) schließt sich die Behandlung der Röntgenreflektivität von glatten und rauen Schichtsystemen im Rahmen der Optik an (Kap. 4.1.2). Weiter wird auf die in der Streutheorie übliche 1. Born'sche oder kinematische Näherung eingegangen (Kap. 4.1.3), die ein recht anschauliches Bild des Streuprozesses vermittelt, dabei allerdings Brechungseffekte nicht berücksichtigt. Im Rahmen der kinematischen Näherung lassen sich außerdem alternative Konzepte zur Modellierung von Reflektivitätskurven entwickeln. Ein Invertieralgorithmus wird in Kapitel 4.1.4 kurz vorgestellt.

Mit den Eigenschaften der diffus, d. h. nicht spekulär gestreuten Strahlung, beschäftigt sich Kapitel 4.2. Dort werden die kinematische Näherung der Streutheorie (Kap. 4.2.1) und eine Näherung auf Basis der zeitabhängigen Störungstheorie (Kap. 4.2.2) kurz besprochen. Abschließend werden die theoretischen Grundlagen der Kleinwinkelstreuung und der speziellen Geometrie der Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall vorgestellt (Kap. 4.2.3).

Die diffus gestreute Strahlung enthält sowohl Informationen über die laterale als auch über die vertikale Struktur des Probensystems. Häufig ermöglichen die Analysen der Reflektivitäten jedoch eine exaktere Quantifizierung bezüglich senkrechter Strukturen. Für die Ermittlung lateraler Korrelationen ist die Auswertung diffuser Streudaten aber unerlässlich.

## 4.1 Spekuläre Röntgenstreuung im Bereich der Totalreflektion

### 4.1.1 Grundlagen

Eine elektromagnetische Welle mit dem elektrischen Feldstärkevektor  $\vec{E}(\vec{r})$ , die sich in einem Medium mit dem Brechungsindex  $n$  ausbreitet, wird durch die Helmholtzgleichung

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (4.1)$$

beschrieben. Dabei ist  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  der Betrag des einfallenden Wellenvektors im Vakuum und  $\lambda$  die zugehörige Wellenlänge.

Allgemein gilt für den Brechungsindex für eine Anordnung von  $N$  Atomen pro Einheitsvolumen, die als harmonische Oszillatoren der Resonanzfrequenzen  $\omega_j$  betrachtet werden können, der Zusammenhang [71]

$$n^2(\vec{r}, \omega) = 1 + N \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\omega\eta_j}. \quad (4.2)$$

Es sind dabei  $\omega$  die Frequenz der einfallenden Welle,  $e$  und  $m$  Ladung und Masse des Elektrons,  $\eta_j$  Dämpfungsfaktoren und  $f_j = f_j^0 + f_j^1 + if_j^2$  die jeweilige Anregungsstärke.

Die Frequenz  $\omega$  der einfallenden Röntgenstrahlung liegt deutlich oberhalb der Resonanzfrequenz  $\omega_j$  der Elektronen der Materie ( $\omega > \omega_j$ ). Diese schwingen dann gegenphasig zum elektrischen Feldvektor, so dass sich ein Brechungsindex kleiner als Eins ergibt. Materie ist für Röntgenstrahlen also optisch dünner als das Vakuum.

Der Brechungsindex lässt sich durch

$$n(\vec{r}) = 1 - \delta(\vec{r}) + i\beta(\vec{r}) \quad (4.3)$$

ausdrücken mit dem *positiven* Dispersionsanteil  $\delta(\vec{r})$  und dem Absorptionsanteil  $\beta(\vec{r})$ :

$$\delta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \varrho(\vec{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f_j^1}{Z} \quad \text{und} \quad (4.4)$$

$$\beta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \varrho(\vec{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j^2}{Z} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu(\vec{r}). \quad (4.5)$$

Hierbei ist  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  der klassische Elektronenradius,  $\varrho(\vec{r})$  die Elektronendichte,  $Z = \sum_j Z_j$  die Summe der Elektronen im Einheitsvolumen und  $\mu(\vec{r})$  der lineare Absorptionskoeffizient.

#### 4.1. SPEKULÄRE RÖNTGENSTREUUNG IM BEREICH DER TOTALREFLEKTION 37

Bei streifendem Einfallswinkel abseits von Absorptionskanten kann Gleichung 4.3 weiter vereinfacht werden zu

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu. \quad (4.6)$$

Typische Werte für die Dispersion liegen bei  $\delta = 10^{-6} \dots 10^{-5}$ , während der Absorptionsanteil  $\beta$  in der Regel um ein bis zwei Größenordnungen darunter liegt. Tabelle A.1 in Anhang A gibt eine Übersicht über die Werte für  $\delta$  und  $\beta$  aller in dieser Arbeit verwendeten Materialien bei verschiedenen Wellenlängen des Röntgenlichts. Es sind dort außerdem die Werte für die kritischen Winkel und kritischen Streuvektoren der Totalreflektion aufgeführt. Der kritische Winkel lässt sich nach dem Brechungsgesetz für kleine Winkel zu  $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$  berechnen. Er liegt typischerweise bei Winkeln  $\alpha_c < 0,5^\circ$ . Unterhalb des kritischen Winkels beträgt die Eindringtiefe nur etwa  $50\text{Å}$  bis  $100\text{Å}$ . Danach nimmt sie sehr stark zu und wird nur durch die Absorption des verwendeten Materials bei großen Einfallswinkeln begrenzt.

#### 4.1.2 Streuung an glatten und rauen Grenzflächen

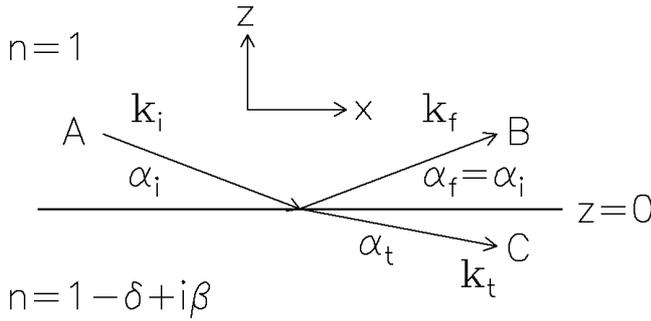


Abbildung 4.1: Streugeometrie unter spekulärer Bedingung. Eine einfallende Welle mit dem Wellenvektor  $k_i$  trifft auf eine Oberfläche unter einem kleinen Winkel  $\alpha_i$  und wird in eine reflektierte ( $\alpha_i = \alpha_f$ ) und eine gebrochene Welle (Winkel  $\alpha_t$ ) aufgespalten.

Bei spekulärer Streuung an einer glatten Grenzfläche  $z$  zwischen Vakuum ( $n = 1$ ) und einem Medium wird mit  $\alpha_i > \alpha_c$  ein Teil der Strahlung reflektiert, ein anderer Teil in das Medium transmittiert (Abbildung 4.1). Für eine Grenzfläche  $z$  mit den Brechungsindizes  $n$  kann dieser Prozess mit dem Reflexionskoeffizienten  $r$  und dem Transmissionskoeffizienten  $t$  durch die Fresnelgleichungen exakt beschrieben werden [72]:

$$r = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad (4.7)$$

$$t = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}. \quad (4.8)$$

Dabei bezeichnen  $k_{i,z} = k \sin \alpha_i$  und  $k_{t,z} = n k \sin \alpha_t = k \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i}$  die senkrechten Komponenten der Wellenvektoren der einfallenden und transmittierten Strahlung. Normalerweise muss zwischen s- oder p-polarisiertem Licht unterschieden werden, für Röntgenstrahlung sind beide Fälle jedoch wegen  $n \approx 1$  quasi identisch.

Die Intensität des reflektierten Anteils  $R_F = |r|^2$  ist die sogenannte Fresnel-Reflektivität. Für kleine Einfallswinkel  $\alpha_i$  ist sie gegeben durch

$$R_F = \frac{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \quad (4.9)$$

mit

$$p_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} \pm \frac{1}{2}(\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right\}. \quad (4.10)$$

Dabei ist  $\alpha_c$  der kritische Winkel der Totalreflektion. Für Winkel  $\alpha_i > 3\alpha_c$  gilt näherungsweise  $R_F \simeq (\alpha_c/2\alpha_i)^4$ .

Während die Fresnel-Reflektivität  $R_F$  unterhalb des kritischen Winkels konstant gleich Eins ist bzw. absorptionsbedingt nur leicht abnimmt, fällt sie für  $\alpha_i > \alpha_c$  sehr schnell ab und geht für sehr große Einfallswinkel gegen Null. Die Fresnel-Transmission  $T_F = |t|^2$  dagegen steigt mit  $\alpha_i$  bis zum kritischen Winkel aufgrund der Interferenz zwischen reflektierter und transmittierter Welle stark an. Im Idealfall fehlender Absorption gilt bei  $\alpha_c$  gerade  $T_F = 4$ . Oberhalb des kritischen Winkels gilt  $T_F \rightarrow 1$ .

Das Modell zur Streuung an einer glatten Grenzfläche wurde von *Abelès* 1950 [73] und von *Parratt* 1954 [74] auf Systeme mit beliebig vielen glatten Schichten ausgedehnt. Während *Abelès* die reflektierte Amplitude an der Oberfläche über eine Multiplikation von Transfermatrizen beschreibt, hat *Parratt* einen rekursiven Formalismus entwickelt, der äquivalente Ergebnisse liefert.

Über die Rekursionsformel

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}} \quad (4.11)$$

wird das Verhältnis  $X_j = R_j/T_j$  der Amplituden der reflektierten und transmittierten Wellen an der unteren Grenzfläche der Schicht  $j$  bestimmt. Hierbei sind wieder die Fresnelkoeffizienten über

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (4.12)$$

definiert. Abbildung 4.2 skizziert die Geometrie solch eines Schichtsystems mit  $N$  Grenzflächen gemäß der von *Holý et al.* [75] gewählten Notation.

Aufgrund fehlender Reflektion vom Substrat ist mit  $R_{N+1} = X_{N+1} = 0$  der Start der Rekursion vorgegeben, so dass man mit Gleichung 4.11 nach  $N$  Iterationen mit der Normierung  $T_1 = 1$  die spekulär reflektierte Intensität

$$R = |X_1|^2 = |R_1|^2 \quad (4.13)$$

erhält. Bei einem Mehrschichtsystem erwartet man durch die Überlagerung der an den verschiedenen Grenzflächen reflektierten Wellen Interferenzerscheinungen, die in der Reflektivität als Oszillationen auftreten („Kiessig-Fringes“ [77]). Diese sind in der Regel sehr sensitiv gegenüber Dickenänderungen, so dass sich einzelne Schichten mit Genauigkeiten bis zu  $0,1 \text{ \AA}$  bestimmen lassen.

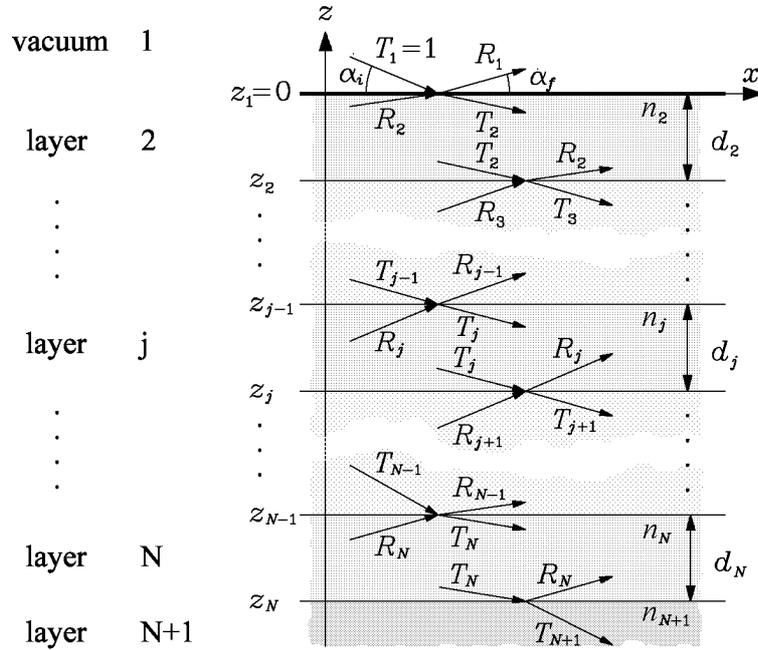


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Multischichtsystems mit  $N$  Grenzflächen (aus [76]). Die einzelnen homogenen Schichten der Dicken  $d_j$  bestehen aus einem Material mit dem Brechungsindex  $n_j$ . Die einfallende ebene Welle hat die Amplitude  $T_1 = 1$ , die reflektierte Amplitude an der Oberfläche wird mit  $R_1$  bezeichnet. Entsprechende Notationen gelten für die  $j$ -te Schicht. Da das Substrat als unendlich dick angenommen wird, muss  $R_{N+1} = 0$  gelten.

Bisher wurde von ideal glatten Grenzflächen ausgegangen. Bei Berücksichtigung einer Rauigkeit wird der Sprung des Brechungsindex beim Übergang von einem Medium ins andere zu einer sich kontinuierlich ändernden Funktion. Nimmt man die Wahrscheinlichkeit  $P_j(z)$ , die Grenzfläche  $j$  in einer Tiefe  $z_j$  anzutreffen, als gaußverteilt um einen mittleren Wert an, so erhält man für die lateral gemittelte Variation des Brechungsindex  $n_j(z)$  das Profil einer *Error-Funktion* [51]

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right). \quad (4.14)$$

Dabei ist die *Error-Funktion* definiert über

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt. \quad (4.15)$$

In Kapitel 2.2.2 wurde für Polymeroberflächen und Polymer/Polymer-Grenzflächen bereits ein weiteres Brechungsindexprofil eingeführt, welches durch einen Tangens hyperbolicus beschrieben werden kann (Gleichung 2.23, Seite 15). Die Unterschiede zum Profil nach Gleichung 4.14 betragen für gleiche Parameter jedoch nie mehr als 5%.

Führt man nun modifizierte Fresnelkoeffizienten ein, die aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_j(z)$  abgeleitet werden können, so lässt sich sowohl die Reflektivität einer rauen Grenzfläche als auch die eines rauen Schichtsystems mit Hilfe des Parrattalgorithmus berechnen [51]<sup>1</sup>. Hierbei führt die Rauigkeit stets zu einer Verminderung der spekulär reflektierten

<sup>1</sup>Detaillierte Betrachtungen zeigen, dass nicht nur die vertikale Verteilung  $P_j(z)$ , sondern auch die laterale Struktur der Rauigkeit einen Einfluss auf die Reflektivität haben kann, der sich vor allem im Bereich des kritischen Winkels bemerkbar macht [78, 79, 80].

Intensität, da mit zunehmender Rauigkeit auch der Anteil der diffus gestreuten Strahlung steigt. Außerdem erwartet man eine Dämpfung von Schichtdickenszillationen, bis bei großen Einfallswinkel- und Ausfallswinkeln nur noch die glatteste Grenzfläche zur Intensität beiträgt.

Wird der Parrattalgorithmus zur Berechnung der Reflektivität eines rauen Schichtsystems eingesetzt, so muss gewährleistet sein, dass die Rauigkeiten  $\sigma_j$  deutlich kleiner als die Dicken  $d_j$  der einzelnen Schichten sind. Ist diese Bedingung nicht gegeben, so kann es zu unphysikalischen Sprüngen im Dichteprofil  $\delta(z)$  kommen. Um dies zu umgehen, kann das Dichteprofil in sehr viele glatte Schichten mit Dicken von weniger als  $1 \text{ \AA}$  unterteilt werden, deren Dispersionen dem Profilverlauf folgen. Damit die Anzahl der Parameter klein gehalten wird, muss eine geeignete Parametrisierung gewählt werden, die sich an dem oben beschriebenen Schichtenmodell für  $\sigma_j/d_j \ll 1$  orientiert. Dies wurde zuerst von O. H. Seeck [81] realisiert, so dass sich unabhängig vom Verhältnis  $\sigma_j/d_j$  geeignete Dichteprofile auf Basis einer oder weniger Schichten sowie die aus den Profilen resultierenden Reflektivitäten erzeugen lassen. Dieses Modell wird auch das „effektive Dichtemodell“ genannt. Es wurde in dieser Arbeit für alle Modellierungen der gemessenen Reflektivitäten verwendet, da die effektive Rauigkeit einer Schicht sphärischer Cluster immer im Bereich des Clusterradius liegt (s. Kap. 6).

### 4.1.3 Streuung in kinematischer Näherung

Neben der exakten Behandlung von Reflektivitäten im Rahmen der Fresnelformeln und des Parrattalgorithmus werden Streuprozesse häufig in der kinematischen oder 1. Born'schen Näherung diskutiert. Diese Näherung ist dort gültig, wo die Streuquerschnitte der gestreuten Strahlung klein sind und Vielfachstreuungseffekte vernachlässigt werden können. Für Reflektivitäten ist dies erst ab Einfallswinkeln oberhalb des kritischen Winkels ab etwa  $\alpha_i > 3\alpha_c$  der Fall.

Der Streuquerschnitt ist in der kinematischen Näherung proportional zur Fouriertransformierten der Elektronendichte  $\varrho(x, y, z)$  des streuenden Mediums. Für die Reflektivität einer Oberfläche erhält man dann [82]

$$R(q_z) = R_F(q_z) \cdot \left| \frac{1}{\varrho_\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varrho(z)}{dz} e^{-iq_z z} dz \right|^2 = R_F(q_z) \cdot |F(q_z)|^2, \quad (4.16)$$

wobei  $q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha_i$  den vertikalen Wellenvektorübertrag,  $\varrho(z)$  die lateral gemittelte Elektronendichte und  $\varrho_\infty$  die über die gesamte Probe gemittelte Dichte bezeichnen. Der Vorfaktor  $R_F(q_z)$  ist wieder die bekannte Fresnelreflektivität der Oberfläche bzw. des Substrats. Der Faktor  $F(q_z)$  ist die Fouriertransformierte der *Ableitung* des Elektronendichteprofiles  $\varrho(z)$ . Somit tragen nur die (lateral gemittelten) Bereiche der Probe zur Reflektivität bei, in denen sich die Dichte ändert, also definitionsgemäß an den Grenzflächen.

Im Fall von nur einer Oberfläche mit der Rauigkeit  $\sigma$  ergibt sich eine Dämpfung der Reflektivität in Form eines Debye-Waller-Faktors:

$$R(q_z) = R_F(q_z) \cdot e^{-q_z^2 \sigma^2}. \quad (4.17)$$

Betrachtet man weitergehend den Fall einer einzelnen Schicht mit glatten Grenzflächen, so erhält man aus Gleichung 4.16 das Ergebnis

$$\frac{R(q_z)}{R_F(q_z)} = |F_1(q_z)|^2 + |F_2(q_z)|^2 + 2 |F_1(q_z)|^2 |F_2(q_z)|^2 \cos(q_z d + \Delta\phi(q_z)), \quad (4.18)$$

mit den Strukturfaktoren  $F_{1,2}(q_z) = |F_{1,2}(q_z)| e^{i\phi_{1,2}(q_z)}$  und der Phasendifferenz  $\Delta\phi(q_z) = \phi_1(q_z) - \phi_2(q_z)$ . Zusätzlich zu den Beiträgen der einzelnen Grenzflächen erhält man also einen Interferenzterm, der für die in den Reflektivitäten auftauchenden Schichtdickenszillationen, den sogenannten „Kiessig-Fringes“, verantwortlich ist [77].

#### 4.1.4 Invertierungsmethoden

Ein weiteres Verfahren, für eine gemessene Reflektivität ein Elektronendichteprofil zu bestimmen, ist die Invertierung in Born'scher Näherung. Dabei wird das Dichteprofil als modellfreies Streupotenzial betrachtet. Da allerdings bei der Messung die Phaseninformation der gestreuten Welle verloren geht und nur das Amplitudenquadrat zugänglich ist, ist das Potenzial zu einer gegebenen Reflektivität grundsätzlich nicht eindeutig. Daher ist es unerlässlich, auf Vorkenntnisse über das System zurückzugreifen, um damit die fehlende Phaseninformation sinnvoll abzuschätzen.

Zunächst wird eine Streuphase aus einem Modellprofil als bekannt angenommen und dann das Profil und die Phase iterativ variiert. Im Rahmen der sogenannten „distorted-wave Born approximation (DWBA)“ (siehe Kapitel 4.2.2) wurden solche Methoden erstmals eingeführt [83, 84]. Im Rahmen der kinematischen Näherung wurde von *Doerr* [85] und *Zimmermann* [86, 87] ein Algorithmus entwickelt, der im Programmpaket *inv* die Möglichkeit bietet, Vorwissen zur Anpassung einer Reflektivitätskurve zu nutzen. Dieses Programm wurde in der vorliegenden Arbeit vor allem zur Ermittlung der Dichteprofile von Proben mit hohen Goldbedeckungen verwendet, bei denen die Modellierung der Reflektivitäten im Rahmen des effektiven Dichtemodells (s. Kap. 4.1.2) nicht ohne Weiteres möglich ist.

Grundzüge des Invertierungsverfahrens sind im Folgenden kurz beschrieben. Ausgangspunkt ist Gleichung 4.16 mit dem komplexen Strukturfaktor  $F(q_z)$ . Hat  $F$  als Funktion der komplexen Zahl  $q_z$  keine Nullstellen, dann ist die Phase  $\phi$  von  $F$  festgelegt als sogenannte Hilbert-Phase

$$\phi_H(q_z) = -\pi + \frac{2q_z}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln(|F(\tilde{q}_z)|) - \ln(|F(q_z)|)}{\tilde{q}_z^2 - q_z^2} d\tilde{q}_z. \quad (4.19)$$

Hat  $F$  Nullstellen  $a_j$ , die zunächst unbekannt sind, so lässt sich die Phase  $\phi(q_z)$  schreiben als Summe

$$\phi(q_z) = \phi_H(q_z) + \sum_{j=1}^n 2 \arccos \left( \frac{2q_z \operatorname{Im}(a_j)}{q_z^2 - |a_j|^2} \right). \quad (4.20)$$

Während das exakte Streupotenzial  $\varrho(z)$  der gemessenen Reflektivität  $R(q_z)$  und daher auch die Streuphase  $\phi(q_z)$  noch unbekannt sind, sind sowohl der Betrag  $|F_0(q_z)|$  als auch die Phase  $\phi_0(q_z)$  des Strukturfaktors  $F_0(q_z)$  der angenommenen Näherung des Streupotenzials  $\varrho_0(z)$  eindeutig bestimmt.

Um eine bessere Näherung zu erhalten, definiert man nun Fourierkomponenten einer auf das Potenzial  $\varrho_0(z)$  anzuwendenden Modifikation  $\Delta\varrho(z)$  als

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\varrho}(q_z) &= \frac{i\varrho_\infty}{q_z} \left( |F_0(q_z)|e^{i\phi_0(q_z)} - |F(q_z)|e^{i\phi(q_z)} \right) \\ &= \frac{i\varrho_\infty}{q_z} \left( |F_0(q_z)| - |F(q_z)|e^{i\Delta\phi(q_z)} \right) e^{i\phi_0(q_z)}\end{aligned}\quad (4.21)$$

$$\text{mit } \Delta\phi(q_z) = \phi(q_z) - \phi_0(q_z). \quad (4.22)$$

Da von der Phase  $\phi$  aber nur der Anteil  $\phi_H$  bekannt ist, muss zur Berechnung von Gleichung 4.22 eine Phase näherungsweise geschätzt werden. Als Näherung bietet sich an, die Gleichheit der Nullstellen von  $F$  und  $F_0$  anzunehmen. In diesem Fall ist die Phasendifferenz gleich der Differenz der Hilbertphasen von gemessener Reflektivität und der Reflektivität des angenommenen Potenzials  $\varrho_0(z)$ , die z. B. mit dem Parrattalgorithmus bestimmt wird:

$$\Delta\phi(q_z) = \Delta\phi_H(q_z) = \phi_H(q_z) - \phi_{0,H}(q_z) \quad (4.23)$$

Nun enthält die Gleichung für die Fourierkomponenten der Phasenmodifikation  $\Delta\tilde{\varrho}$  nur bekannte Größen:

$$\Delta\tilde{\varrho}(k) = iq_z \left( |F_0(q_z)| - |F(q_z)|e^{i\Delta\phi_H(q_z)} \right) e^{i\phi_0(q_z)}. \quad (4.24)$$

Die Fouriertransformierte

$$\Delta\varrho(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\tilde{\varrho}(q_z) e^{iq_z z} dq_z \quad (4.25)$$

ergibt schließlich als Potenzialmodifikation ein neues Streupotenzial  $\varrho_1 = \varrho_0 + \Delta\varrho$ .

Bei Gleichheit der Nullstellen von  $F$  und  $F_0$  gilt, dass die Reflektivität des neuen Potenzials  $\varrho_1$  gleich der gemessenen Reflektivität  $R$  ist und das gesuchte Potenzial somit gefunden wurde. Aufgrund der gemachten Näherung iteriert man nun die obige Rechnung und nimmt  $\varrho_1$  als Basispotential  $\varrho_0$  für den nächsten Iterationsschritt.

Bei der Anwendung des Invertierungsverfahrens sollte darauf geachtet werden, dass zur Potenzialkorrektur nur derjenige Bereich freigegeben wird, der wirklich unbekannt ist. Eine Freigabe des gesamten Potenzials kann bei Messungen, die nur über einen beschränkten  $q_z$ -Bereich möglich sind, zu unerwünschten Nebeneffekten aufgrund der wiederholten Fouriertransformationen oder zur Divergenz führen.

## 4.2 Diffuse Röntgenstreuung

In Kapitel 4.1.2 wurde darauf hingewiesen, dass Rauigkeiten die spekulär gestreute Intensität gegenüber glatten Grenzflächen abschwächen. Die fehlende Intensität wird diffus gestreut. Während man allerdings im spekulären Fall die eindimensionale Helmholtzgleichung (Glg. 4.1) für bestimmte Elektronendichteprofile  $\varrho(z)$  analytisch lösen kann, ist dies für diffus gestreute Strahlung von Dichtefluktuationen nur im Rahmen gewisser Näherungen möglich.

Zunächst soll kurz auf die Beschreibung der diffusen Streuung von rauen Grenzflächen im Rahmen der bereits in Kapitel 4.1.3 erwähnten *kinematischen Näherung* (Kapitel 4.2.1) und im Rahmen der sogenannten *distorted-wave Born Approximation DWBA* (Kapitel 4.2.2) eingegangen werden. Letztere stellt eine Anwendung der zeitabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung dar. In Kapitel 4.2.3 schließlich wird der Einfluss von Dichteinhomogenitäten in einer Matrix beschrieben, die sich in sogenannten Kleinwinkelstreuexperimenten analysieren lassen. Der besondere Fall kugelförmiger Inhomogenitäten wird hervorgehoben.

### 4.2.1 Kinematische Formulierung

In der 1. Born'schen Näherung ist die Streuamplitude proportional zur Fouriertransformierten der Elektronendichte  $\varrho(x, y, z)$ . Bei einem gegebenen Streuvektor  $\vec{q}$  (vgl. Glg. 5.1) ist dann die zum Wirkungsquerschnitt und damit zur Intensität proportionale Streufunktion  $S(\vec{q})$  gegeben durch [78]

$$S(\vec{q}) = \left| \int \varrho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 = \iint \varrho(\vec{r}) \varrho(\vec{r}') e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (4.26)$$

Betrachtet man die Streufunktion einer einzelnen Grenzfläche mit der Kontourfläche  $z(x, y)$ , die dort einen Dichtesprung der Form  $\varrho(x, y, z) = \Delta\varrho \text{H}[z - z(x, y)]$  mit der Heavyside-Funktion  $\text{H}(z)$  beschreibt, so lässt sie sich als eine Summe aus spekulärem und diffusem Anteil beschreiben [51]:

$$S(\vec{q}) = S_{\text{spec}}(\vec{q}) + S_{\text{diff}}(\vec{q}). \quad (4.27)$$

Dabei ist der spekuläre Anteil  $S_{\text{spec}}(\vec{q})$  durch

$$S_{\text{spec}}(\vec{q}) = \frac{(\Delta\varrho)^2}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \delta(\vec{q}_{\parallel}) \quad (4.28)$$

und der diffuse Beitrag  $S_{\text{diff}}(\vec{q})$  durch

$$S_{\text{diff}}(\vec{q}) = \frac{(\Delta\varrho)^2}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \cdot \int [e^{q_z^2 C(\vec{R})} - 1] e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (4.29)$$

gegeben, wobei für die lateralen Vektoren  $\vec{q}_{\parallel} = (q_x, q_y)^T$  und  $\vec{R} = (x - x', y - y')^T$  gilt.

Die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion

$$C(\vec{R}) = \frac{1}{\mathcal{A}} \int_{\mathcal{A}} z(\vec{r}_{\parallel}) z(\vec{r}_{\parallel} + \vec{R}) d\vec{r}_{\parallel} = \left\langle z(\vec{r}_{\parallel}) z(\vec{r}_{\parallel} + \vec{R}) \right\rangle_{\vec{r}_{\parallel}} \quad (4.30)$$

mit  $\vec{r}_{\parallel} = (x, y)^T$  beschreibt dabei die Wahrscheinlichkeit, mit der man bei zwei Punkten auf der Oberfläche, die durch den lateralen Vektor  $\vec{R}$  getrennt sind, auf dieselbe Höhe und damit auf die Oberfläche als solche trifft. Die Integration muss über eine hinreichend große Fläche  $\mathcal{A}$  durchgeführt werden.

Der spekuläre Anteil von Gleichung 4.27 (Glg. 4.28) führt nach Integration über  $\vec{q}_{\parallel}$  zu der bereits bekannten Gleichung 4.17. In den diffusen Anteil der Streufunktion (Glg. 4.29) gehen nicht nur die lateralen Korrelationen ein, sondern  $S_{\text{diff}}(\vec{q})$  ist auch direkt proportional zum Elektronendichtesprung  $\Delta\varrho$ . Diffuse Streuung ist also immer dann besonders ausgeprägt, wenn große Unterschiede in der Elektronendichte vorhanden sind.

## 4.2.2 Formulierung im Rahmen der DWBA

Die kinematische Näherung berücksichtigt keine Brechungs- und Vielfachstreuungseffekte, welche im Bereich des kritischen Winkels wichtig werden, und kann somit diesen Bereich nicht korrekt beschreiben. In der *distorted-wave Born Approximation DWBA* werden diese Unzulänglichkeiten teilweise kompensiert. Dabei wird die Rauigkeit als Störung eines idealen Systems betrachtet und der Streuquerschnitt mittels Störungsrechnung erster Ordnung berechnet. Grundlegende Arbeiten bezüglich Röntgenstreuung unter streifendem Einfall für eine einzelne Oberfläche stammen von Vineyard [88], Dietrich und Wagner [89] und Sinha et al. [78]. Ausweitungen der Theorie für eine Schicht und für Schichtsysteme wurden von Pynn [79] sowie von Holý und Baumbach [75, 90] durchgeführt.

Im Unterschied zur kinematischen Näherung tauchen in der DWBA die Transmissionsfunktionen  $t_i(\alpha_i)$  und  $t_f(\alpha_f)$  der einfallenden und gestreuten Welle auf, die in Kapitel 4.1.2 eingeführt wurden (s. Glg. 4.8). Die diffus gestreute Intensität  $I_{\text{diff}}$  einer einzelnen rauen Grenzfläche kann dann über [78]

$$I_{\text{diff}} \sim \left| t_i(\alpha_i) \right|^2 S(\vec{q}) \left| t_f(\alpha_f) \right|^2 \quad (4.31)$$

mit der Streufunktion

$$S(\vec{q}) = \frac{(\Delta\rho)^2}{|q_{z,t}|^2} e^{-[(q_{z,t})^2 + (q_{z,t}^*)^2]\sigma^2/2} \cdot \int [e^{|q_{z,t}|^2 C(\vec{R})} - 1] e^{-i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (4.32)$$

berechnet werden. Nach Gleichung 4.31 erwartet man für  $\alpha_i = \alpha_c$  und  $\alpha_f = \alpha_c$  wegen der Maxima der Transmissionsfunktion am kritischen Winkel also erhöhte diffuse Streuung. Die resultierenden Maxima werden als „Yoneda-Peaks“ bezeichnet [91].

Für große Wellenvektorüberträge  $\vec{q}$  gehen die Transmissionsfunktionen in Gleichung 4.31 gegen Eins ( $q_{z,t} \rightarrow q_z$ ), so dass sich dann wieder der bekannte Fall der kinematischen Näherung, Gleichung 4.29, ergibt.

## 4.2.3 Kleinwinkelstreuungsmethoden

### Klassische Kleinwinkelstreuung

In einem klassischen Kleinwinkelstreuexperiment wird Röntgenlicht durch einen Streukörper geschickt und die Intensität bei kleinen Ablenkwinkeln vom Primärstrahl detektiert. Dadurch können Dichtefluktuationen in diesem Streukörper mit typischen Längen von  $1 \dots 100 \text{ \AA}$  nachgewiesen werden.

Betrachtet man zentrosymmetrische Teilchen in einem ansonsten homogenen Medium, die sich in ihrer Dichte deutlich von dem Medium unterscheiden, so ist die Streufunktion  $S(q)$  proportional zum Formfaktor  $F(q)$  und zur sogenannten Interferenzfunktion oder Strukturfaktor  $S_c(q)$  der Teilchenanordnung:

$$S(q) \sim F(q) \cdot S_c(q). \quad (4.33)$$

Diese Beziehung wird auch als *decoupled approximation* bezeichnet, da sie eine Korrelation zwischen der Form der Teilchen und ihrer Anordnung ausschließt. Die in dieser Arbeit untersuchten Clusteranordnungen auf Polystyroloberflächen genügen mit Sicherheit dieser Näherung.

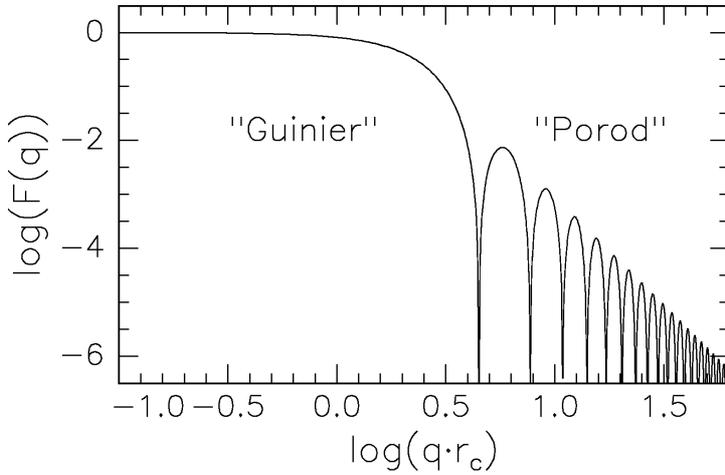


Abbildung 4.3: Streufunktion  $S(q) = F(q)$  eines einzelnen kugelsymmetrischen Teilchens mit dem Radius  $r_c$  (doppellogarithmische Auftragung). Die Bezeichnungen der Bereiche mit „Guinier“ und „Porod“ geben an, bei welchen Wellenvektorüberträgen die entsprechenden Gesetzmäßigkeiten gelten (s. Text).

Der Formfaktor  $F(q)$  ist die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion eines Teilchens. Im Fall von Kugeln mit dem Radius  $r_c$  ist [92]

$$F(q) \sim \left( 3 \frac{\sin(qr_c) - qr_c \cos(qr_c)}{(qr_c)^3} \right)^2. \quad (4.34)$$

Ist ein System stark verdünnt, d. h. es sind nur vereinzelte Kugeln in dem Medium zufällig dispergiert, so dass zwischen diesen Teilchen keine Korrelation besteht, dann ist der Strukturfaktor  $S_c(q) = 1$  und die gestreute Intensität ist direkt proportional zum Formfaktor  $F(q)$ . Abbildung 4.3 zeigt  $F(q)$  für eine Kugel mit dem Radius  $r_c$  in doppellogarithmischer Auftragung.

Zu erkennen ist links der sogenannte „Guinier“-Bereich mit  $qr_c \leq 2$ , in dem  $F(q)$  nur leicht abfällt. Entwickelt man die Beziehung 4.34 in eine Taylorreihe, so ergibt sich

$$F(q) \sim 1 - \frac{(qr_c)^2}{5} + \frac{(qr_c)^4}{100} \pm \dots \approx e^{-\frac{(qr_c)^2}{5}}. \quad (4.35)$$

In den ersten Termen ist dies näherungsweise die Entwicklung von  $\exp\{-\frac{(qr_c)^2}{5}\}$ , so dass sich die sogenannte „Guinier-Gleichung“ ergibt.<sup>2</sup> Bei verdünnten, unkorrelierten Systemen, kann man bei Auftragung von  $\log(S(q))$  über  $q^2$  also aus der Steigung direkt auf die Größe der Teilchen schließen [93].

Bei größeren Wellenvektorüberträgen  $qr_c > 5$  („Porod-Bereich“) hat  $F(q)$  eine Reihe charakteristischer Nullstellen. Die Maxima dazwischen fallen nach dem sogenannten „Porod-Gesetz“ mit  $q^{-4}$  ab. Besitzen die Teilchen eine Größenverteilung, dann sind die Oszillationen stark gedämpft, so dass sie häufig nicht mehr zu beobachten sind. Nur der  $q^{-4}$ -Abfall der Intensität ist dann noch sichtbar.

Im Falle eines Systems, in dem eine Korrelation zwischen den Streukörpern besteht, indem die Teilchen z. B. dicht beieinander liegen, ist die Interferenzfunktion  $S_c(q)$  keine konstante

<sup>2</sup>Die Guinier-Gleichung kann auf Streukörper beliebiger Form erweitert werden. Dann muss anstelle des Kugelradius  $r_c$  mit dem Gyrationradius  $r_G$  des Teilchens gerechnet werden. Für den Formfaktor gilt dann  $F(q) \sim \exp\{-\frac{(qr_G)^2}{3}\}$ , wobei der Gyrationradius für Kugeln durch  $r_G^2 = \frac{3}{5} r_c^2$  gegeben ist.

Funktion und muss bei der Auswertung von Kleinwinkelstreudaten berücksichtigt werden.  $S_c(q)$  ist durch die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  gegeben, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der zwei Teilchenzentren in einem Abstand  $R$  voneinander entfernt liegen:

$$S_c(q) = 1 + \frac{1}{V} \int_V g(R) \cdot e^{iqR} d^3R . \quad (4.36)$$

Die Integration ist über ein ausreichend großes Volumen  $V$  durchzuführen. Im nächsten Abschnitt wird auf den Einfluss des Wechselspiels von Formfaktor  $F(q)$  und Interferenzfunktion  $S_c(q)$  in „dichten“ Systemen auf die Streufunktion  $S(q)$  (s. Glg. 4.33) detailliert eingegangen.

### Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall

Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall, GISAXS (*grazing incidence small angle X-ray scattering*), bedeutet die Verbindung der im vorherigen Abschnitt erläuterten klassischen Kleinwinkelstreuung mit der Oberflächensensitivität, die man bei Winkeln im Bereich der Totalreflektion erlangen kann. In Abbildung 5.3, Seite 51, wird die Geometrie gezeigt, in der das Röntgenlicht die Probe unter einem streifenden Winkel nahe  $\alpha_c$  trifft.

Am kritischen Winkel nimmt die Transmissionsfunktion ein Maximum an, so dass nach Gleichung 4.31 das Streuvermögen dort besonders hoch ist. Dieses macht es möglich, quasizweidimensionale Strukturen trotz ihres geringen Streuvolumens zu untersuchen. Vorzugsweise wird dies an intensiven Synchrotronstrahlungsquellen erfolgen (s. Kap. 5). Ein weiterer Vorzug von GISAXS ist es, dass durch die Variation des Einfallswinkels  $\alpha_i$  zwischen oberflächennaher Streuung und vorwiegender Volumenstreuung „umgeschaltet“ werden kann.

Erste Arbeiten mit GISAXS wurden Ende der 1980er Jahre veröffentlicht, in denen Goldcluster auf einer Glasoberfläche untersucht wurden [94]. Sie beinhalteten aber noch keine Auswertung im Rahmen der DWBA. Von Rauscher et al. wurde 1995 schließlich der Wirkungsquerschnitt für Dichteinhomogenitäten in verschiedenen Geometrien auf Grundlage der DWBA theoretisch berechnet [95, 96]. Mittlerweile gibt es zahlreiche experimentelle Anwendungen, die nicht nur die Größe, sondern auch die Orientierung und Form nanoskopischer Strukturen auf Oberflächen mittels GISAXS zu erklären versuchen [97, 98, 99, 100].

Für den Fall eines Systems mit einer oberflächennahen Schicht aus Streukörpern, wie es für die in dieser Arbeit untersuchten Gold-Polymer-Systeme zutrifft, muss in der Streufunktion, Gleichung 4.33, der Betrag des Streuvektors  $\vec{q}$  durch die laterale Koordinate  $q_r = \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \approx q_y$  ersetzt werden. Diesbezüglich kann das System als zweidimensional angenommen und alle Beziehungen der klassischen Kleinwinkelstreuung angewendet werden. In Gleichung 4.34 muss ebenfalls  $q$  durch  $q_y$  ersetzt werden. Gleichung 4.36 reduziert sich auf den zweidimensionalen Fall mit einer Fläche  $A$ :

$$S_c(q_y) = 1 + \frac{1}{A} \int_A g(R_{\parallel}) \cdot e^{iq_y R_{\parallel}} d^2R_{\parallel} . \quad (4.37)$$

$R_{\parallel}$  ist dabei der Abstand zweier Teilchenzentren in der Clusterebene.

Für eine rein zufällige Verteilung von Kugeln, die sich nicht überschneiden dürfen (Hard-Core-Potenzial), auf einer Oberfläche, ergeben sich die in Abbildung 4.4 gezeigten

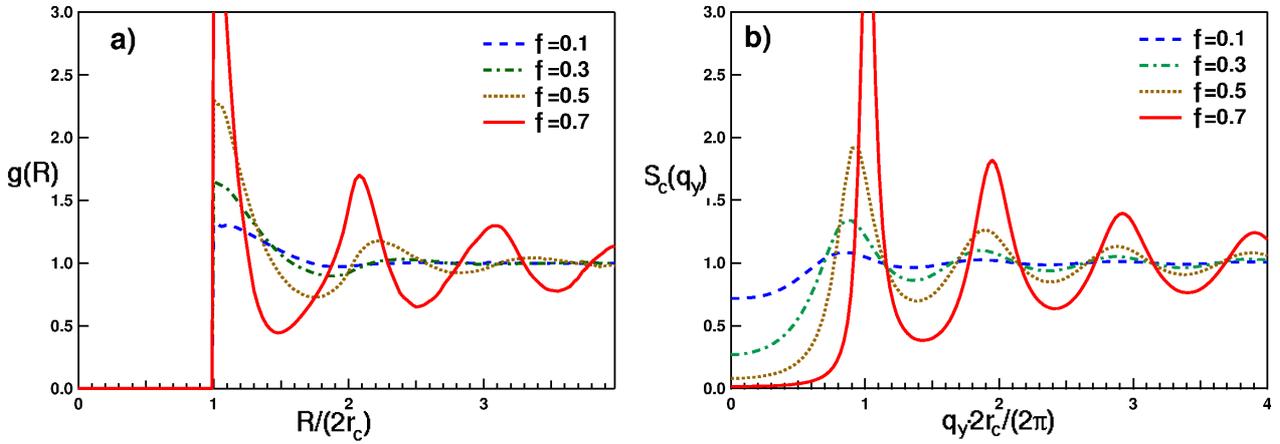


Abbildung 4.4: Paarkorrelationsfunktionen  $g(R)$  (a) und deren zugehörige Interferenzfunktionen  $S_c(q_y)$  (b) für ein Hard-Core-Potenzial mit statistisch verteilten Kugeln oder Scheiben in einer Ebene (aus [101]).  $f$  ist der Anteil der mit Kugeln bedeckten Oberfläche.  $g(R)$  wurde nach einer Reihenentwicklung gemäß [102] berechnet.  $S_c(q_y)$  ist durch Gleichung 4.37 gegeben.

Paarkorrelations- und Interferenzfunktionen  $g(R)$  und  $S_c(q_y)$  für verschiedene Flächenbedeckungen<sup>3</sup>  $f$ .

Man erkennt in Abbildung 4.4 a, dass unabhängig von der Bedeckung, solange diese nicht weit unter 10 % liegt, ein Maximum in der Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  bei dem Teilchendurchmesser  $2r_c$  zu finden ist. Die Fouriertransformierte  $S_c(q_y)$  besitzt dann ein Maximum bei  $q_y \approx \frac{2r_c}{2\pi}$  (s. Abb. 4.4 b). Dieses ist verantwortlich für das Auftreten eines Korrelationspeaks bei GISAXS-Messungen in  $q_y$ -Richtung. Die Lage dieses Peaks wird durch das Produkt aus dem Formfaktor  $F(q_y)$  und der Interferenzfunktion  $S_c(q_y)$  bestimmt. Bei „dichten“ Systemen liegt der Peak der Interferenzfunktion dort, wo für den Formfaktor der Übergang vom Guinier- in den Porod-Bereich verläuft (s. Abb. 4.3). Daher liegt der Korrelationspeak des Streubildes immer bei kleineren  $q_y$ -Werten, als das (erste) Maximum der Interferenzfunktion.

Bei stark „verdünnten“ Systemen mit Bedeckungen  $f \leq 0,05$  nimmt  $S_c(q_y)$  den konstanten Wert Eins an. Dann wird die Streufunktion ausschließlich durch den Teilchenformfaktor bestimmt (s. Glg. 4.33).

<sup>3</sup>Bei einer zufälligen Verteilung von Kugeln in einer Ebene ohne Überlappung sind nur Flächenbedeckungen bis  $f \approx 0,5$  möglich. Erst wenn man eine gewisse Regelmäßigkeit in die Verteilung bringt, können Bedeckungen bis  $f = \pi/4 \approx 0,785$  (quadratisches dicht gepacktes Gitter) oder  $f = \pi/(2\sqrt{3}) \approx 0,907$  (hexagonales dicht gepacktes Gitter) erreicht werden.



# Kapitel 5

## Experimentelle Anordnungen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den verschiedenen experimentellen Anordnungen zur Durchführung der Röntgenmessungen. Zunächst wird eine kurze Einführung in die verschiedenen Streugeometrien im Realraum und reziproken Raum gegeben (Kapitel 5.1), die für diese Arbeit von Bedeutung sind. Dann wird die direkte Probenumgebung, genutzt während der Temperaturmessungen (Kapitel 5.2), in Form eines kleinen Probenkopfes beschrieben, für den Parameter wie absolute Temperatur, Temperaturstabilität und Umgebungsdruck (Vakuum) eine entscheidende Rolle spielen. Weiter werden in Kapitel 5.3 die verschiedenen Messplätze und Diffraktometer in den Kieler Labors und an den Synchrotronstrahlungseinrichtungen erläutert. Diese stellen die äußere Peripherie für die Streuexperimente dar. Außerhalb Kiels wurden die Strahlungsquellen am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY und an der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF in Grenoble, Frankreich, genutzt.

### 5.1 Die Streugeometrien

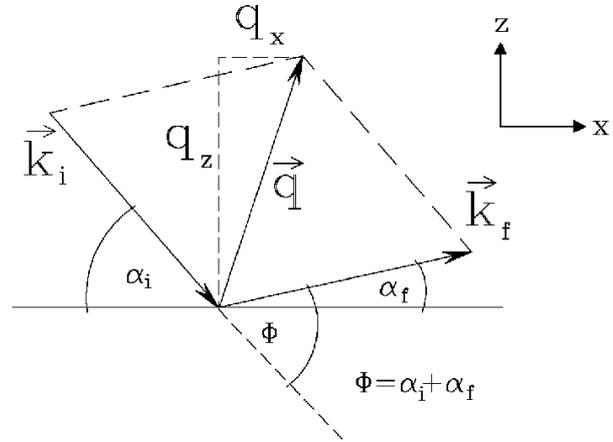
In Abbildung 5.1 ist die sogenannte *in-plane* Streugeometrie schematisch dargestellt, welche häufig auch als Standardgeometrie bezeichnet wird. Hierbei spannt die Probennormale, die in  $z$ -Richtung orientiert ist, mit dem einfallenden und dem gestreuten Wellenvektor,  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$ , eine Ebene auf. Von Null verschiedene Wellenvektorüberträge  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  treten hierbei nur in der  $x$ - und  $z$ -Komponente  $q_x$  bzw.  $q_z$  auf.

Allgemein ist der Wellenvektorübertrag  $\vec{q}$  in einem Streuexperiment gegeben durch

$$\vec{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} \cos \alpha_f \cos \chi - \cos \alpha_i \\ \cos \alpha_f \sin \chi \\ \sin \alpha_i + \sin \alpha_f \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

Dabei gilt  $k = 2\pi/\lambda$ , wobei  $\lambda$  die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenlichts ist. Der Einfallswinkel  $\alpha_i$  sowie der Ausfallswinkel des gestreuten Strahls  $\alpha_f$  werden gegen die Oberfläche und nicht, wie in der Optik üblich, gegenüber der Probennormalen gemessen.  $\chi$  ist der Winkel, der die Ablenkung aus der Ebene heraus angibt (s. Abb. 5.3). Die Bezeichnung *in-plane* bedeutet, dass  $\chi = 0$  ist, und damit auch  $q_y = 0$ . In  $y$ -Richtung sind die Detektorspalte in Standardgeometrie normalerweise weit geöffnet, so dass ein in dieser Richtung

Abbildung 5.1: *In-plane* Streugeometrie (Standardgeometrie). Es bedeuten:  $\vec{k}_i$ : einfallender Wellenvektor,  $\vec{k}_f$ : gestreuter Wellenvektor,  $\vec{q}$ : Wellenvektorübertrag,  $\alpha_i$ : Einfallswinkel und  $\alpha_f$ : Winkel des gestreuten Strahls mit der Probenoberfläche. Im Experiment werden in der Regel die Probe um den Winkel  $\alpha_i$  und der Detektor um den Winkel  $\Phi = \alpha_i + \alpha_f$  gedreht, da der Primärstrahl normalerweise nur sehr aufwändig zu verkippen ist.

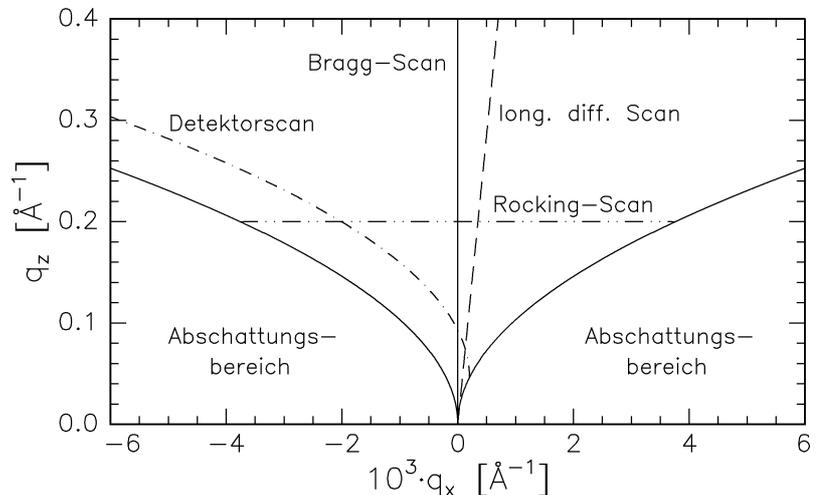


integriertes Signal gemessen wird. Der Detektorwinkel  $\Phi = \alpha_i + \alpha_f$  ist der Gesamtstreuwinkel im Experiment.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene *in-plane*-Messmodi verwendet. Sie lassen sich durch Drehen der Probe und des Detektors realisieren (s. Abb. 5.2):

- *Bragg-Scan*: Zum Messen von Reflektivitäten werden Einfalls- und Ausfallswinkel gleich groß gehalten, so dass sich nur ein Wellenvektorübertrag in  $z$ -Richtung  $q_z$  ergibt. Dazu muss der Detektorwinkel  $\Phi$  jeweils genau dem doppelten Einfallswinkel betragen:  $\Phi = 2\alpha_i$ . Die Namensgebung rührt daher, dass sich mit diesem Scan auch Bragg-Peaks kristalliner Materie vermessen lassen.
- *Longitudinal diffuser Scan*: Bei diesem Scan werden Detektor und Probe nicht genau im Verhältnis 2:1 gedreht, sondern leicht gegeneinander verstimmt. Es gilt dann  $\alpha_i = \Phi/2 \pm \Delta\alpha_i$ . Hierbei muss der Offsetwinkel  $\Delta\alpha_i$  deutlich größer als die Halbwertsbreite des spekulären Peaks sein. Typische Werte liegen bei wenigen Hundertstel bis zu ein paar Zehntel Grad. Dieser Scan entspricht im reziproken Raum einer Geraden, die leicht geneigt zur spekulären Richtung verläuft.

Abbildung 5.2: Messmodi im reziproken Raum. Die Abbildung zeigt Scans bei einer Photonenenergie von 10,5 keV, die für diese Arbeit am häufigsten verwendet wurde. Der Offset beim longitudinal diffusen Scan beträgt  $0,1^\circ$ . Die als „Abschattungsbereich“ markierten Gebiete sind unzugänglich, da hier die Probe entweder den Detektor oder den Primärstrahl verdeckt.



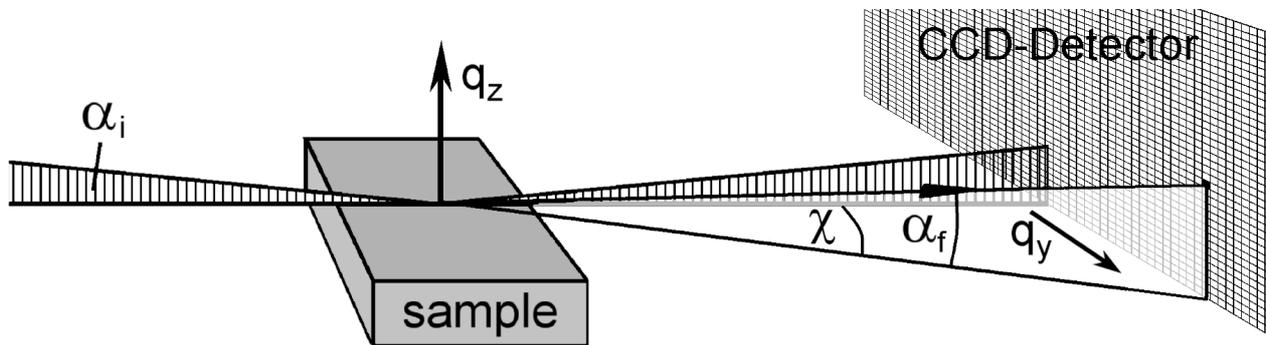


Abbildung 5.3: Kleinwinkelstreuengeometrie unter streifendem Einfall: Die Probe wird mit einem festen Einfallswinkel  $\alpha_i$  im Bereich des kritischen Winkels der Totalreflektion beleuchtet. Durch die gestrichelten Flächen ist in-plane der spekulär reflektierte Strahl verdeutlicht. Dieser wird normalerweise durch einen sogenannten Beamstop absorbiert, um den Detektor vor zu hoher Intensität zu schützen. Unter den Winkeln  $\chi$  und  $\alpha_f$  ist out-of-plane beispielhaft ein Strahl eingezeichnet.

- *Detektorscan*: Hier bleibt der Einfallswinkel konstant, und nur der Detektor wird verfahren. Dabei kann man einen großen Bereich sowohl in  $q_z$  als auch in  $q_x$  abfahren.
- *Rocking Scan*: Bei festem Detektorwinkel  $\Phi = \alpha_i + \alpha_f$  wird die Probe im Bereich  $0 \dots \Phi$  gedreht. Damit verläuft der Scan bei nahezu konstantem  $q_z$  durch den reziproken Raum. Er vermittelt somit Informationen über laterale Korrelationsabstände, die im Bereich von  $2\pi/q_x = 100 \text{ nm} \dots 10 \mu\text{m}$  liegen.

Abbildung 5.3 zeigt die typische Kleinwinkelstreuengeometrie unter streifendem Einfall. Hierbei wird der Einfallswinkel  $\alpha_i$ , der häufig im Bereich des kritischen Winkels gewählt wird, ähnlich wie beim Detektorscan festgehalten. Durch Verwendung eines zweidimensionalen Detektors muss dieser nicht mehr bewegt werden, so dass sich auf einmal ein Großteil des reziproken Raums abbilden lässt. Aufgrund der hohen Intensität *in-plane* wird der Bereich um  $q_y = 0$  mit einem schützenden Beamstop abgedeckt, damit der Detektor keinen Schaden nehmen kann.

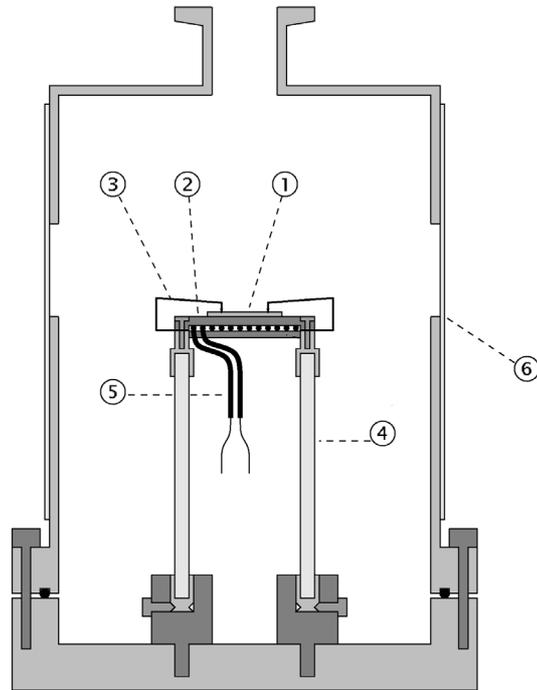
In dieser Geometrie sind *laterale* Wellenvektorüberträge von mehr als etwa  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$  möglich, die in der Standardgeometrie (Abb. 5.1, 5.2) nicht erreicht werden können. Somit werden Korrelationslängen von  $2\pi/q_y = 1 \text{ nm} \dots 100 \text{ nm}$  zugänglich.

## 5.2 Die Probenzellen für in-situ Tempermessungen

Die hier vorgestellte Probenzelle für Tempermessungen am HASYLAB und in Kiel (Kapitel 5.2.1) wurde von K.-M. Zimmermann im Rahmen einer Diplomarbeit entwickelt [87]. In seiner Arbeit finden sich auch detaillierte Angaben zu den verwendeten Materialien.

Um die Temperatur an der Probenoberfläche für die gegebenen Versuchsbedingungen genau zu bestimmen, wurden ausführliche Kalibrierungsmessungen durchgeführt (Kapi-

Abbildung 5.4: Querschnitt durch die Probenzelle für *in-situ* Tempermessungen (aus [87]). Die Probe (1) befindet sich auf einer beheizbaren Kupferplatte (2) und ist thermisch gut isoliert von der Außenwand der Zelle. Dies wird durch Quarzglasstangen (4) und einen Druck von  $p < 10^{-5}$  mbar im Hochvakuumbereich gewährleistet. Der thermische Kontakt zwischen Probe und Heizplatte wird durch ein spezielles Vakuumsfett mit hoher Wärmeleitfähigkeit an der Probenunterseite erreicht. Nicht dargestellt sind die Temperatursensoren, die senkrecht zum gezeigten Querschnitt in die Seitenbereiche der Cu-Platte eingelassen sind. Weitere Erläuterungen finden sich im Text.



tel 5.2.2). Diese wurden nach einem halben Jahr wiederholt, um Einflüsse durch Materialalterung auszuschließen. In der Diplomarbeit von I. Grotkopp finden sich weitere Details zu dieser Kalibrierung [103].

Kapitel 5.2.3 gibt schließlich einen kurzen Überblick über die für die Kleinwinkelstreuexperimente an der ESRF verwendete Zelle. Diese stand an der Beamline ID01 bereits zur Verfügung.

### 5.2.1 Die Probenzelle

Die in Abbildung 5.4 gezeigte Probenzelle wurde für alle Messungen verwendet, bei denen die Probe in einer Hochvakuumumgebung auf verschiedene Temperaturen geheizt wurde, außer bei den Kleinwinkelstreuexperimenten an der Beamline ID01 der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF (s. Kap. 5.2.3).

Die Probenzelle besteht aus einem Aluminiumtopf, der am oberen Ende über einen CF-Flansch durch eine Kombination aus Turbomolekularpumpe und Drehschieberpumpe auf einen Druck zwischen  $10^{-6}$  mbar und  $10^{-5}$  mbar abgepumpt werden kann. Die Probe (1) befindet sich in der Mitte der Zelle auf Höhe zweier Fenster aus dünner Kaptonfolie (6), durch die die Röntgenstrahlung ein- und austreten kann.

Die Probe liegt auf einer beheizbaren 3 mm dicken Kupferplatte (2). Das Heizen geschieht über einen mäanderförmig eng gefalteten Metallmantel-Heizleiter (5), der gegen die Platte geklemmt ist und so eine Fläche von ca.  $5,5 \text{ cm}^2$  komplett bedeckt. Als Probengröße wurden typischerweise Kantenlängen zwischen 10 mm und 20 mm gewählt, so dass mögliche Temperaturgradienten auf der Probe klein gehalten werden können. Der thermische Kontakt der Probe mit der Kupferplatte wird durch ein hochvakuumtaugliches Silikonfett der Firma *DOW CORNING* gewährleistet, welches an der Probenunterseite aufgetragen wird. Dieses ist für

Drücke unter  $10^{-6}$  mbar und Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  geeignet. Die Probe wird zudem an den Ecken von Nickeldrähten (3) fest angepresst. Zur thermischen Isolierung dienen vier 5 cm lange Quarzglasstäbe (4), die die Cu-Platte von der äußeren Hülle der Zelle trennen.

Zur Messung der Temperatur sind in die Kupferplatte an zwei gegenüberliegenden Kanten in 4-Punkt-Messung betriebene Platin-100-Widerstandssensoren (Pt100) mit einem Silberkleber der Firma *Epotek* eingefügt. Diese Sensoren wie auch der Heizdraht werden über einen Temperaturcontroller der Firma LAKESHORE, Modell 330, ausgelesen bzw. gesteuert. Diese Temperaturen an den Pt100 werden in dieser Arbeit mit  $T_2$  und  $T_3$  bezeichnet<sup>1</sup>.  $T_2$  diente bei allen Messungen auch als Regelsensor.

### 5.2.2 Temperaturkalibrierung

Die genaue Kenntnis der absoluten Temperatur auf der Probenoberfläche ist für die Experimente von großer Bedeutung. Deshalb wurden unabhängig von den Messungen in [87] eine Reihe von Kalibrierungen durchgeführt, um den genauen Zusammenhang zwischen der Temperatur auf der Probenoberfläche und der von den beiden Pt100-Sensoren angezeigten zu ermitteln. Dazu wurden die Metalle Indium und Gallium in sehr reiner Form verwendet, deren Schmelzpunkte  $T_{m,In} = 156,6^\circ\text{C}$  bzw.  $T_{m,Ga} = 29,8^\circ\text{C}$  betragen und somit praktisch den gesamten relevanten Messbereich umspannen. Das Metall wurde jeweils zu einer brückenartigen Struktur gebogen und entweder auf eine Probe oder — außer beim Gallium — direkt auf die Kupferplatte gestellt. Aufgrund einer sehr niedrigen, konstanten Heizrate von nur  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  ab etwa  $25^\circ\text{C}$  für das Gallium bzw.  $150^\circ\text{C}$  für das Indium befand sich das System in einen stationären Zustand, der dem im Experiment bei konstant gehaltener Temperatur sehr nahe kommt.

Wird nun über den Schmelzpunkt des Metalls hinweg geheizt, so sinkt dies in sich zusammen und entzieht dem System am Schmelzpunkt sehr schnell Energie in der Größe der Schmelzenthalpie. Das etwas träge System reagiert zunächst mit einer kurzzeitigen Abkühlung um wenige Zehntel Grad Celsius und stellt sich daraufhin mit einem kleinen „Überschwinger“ wieder auf das vorgegebene Soll ein. Dieses ist am Beispiel Indium, das auf einer Probe steht, in Abbildung 5.5 durch eine Temperatur–Zeit Kurve gezeigt. Die Messpunkte wurden hier im 3-Sekunden-Rythmus aufgenommen. Deutlich ist der Einsatz des Schmelzens bei  $T_{2,m} \approx 152,7^\circ\text{C}$  sichtbar.

Diese Messungen werden nun einige Male wiederholt, so dass sich ein statistischer Fehler über die Standardabweichung ergibt. Dabei zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen den Messungen mit und ohne Probe in der statistischen Streuung verschwinden. Zur Sicherheit wurden sie mit einem zusätzlichen Fehler von  $0,3^\circ\text{C}$  berücksichtigt.

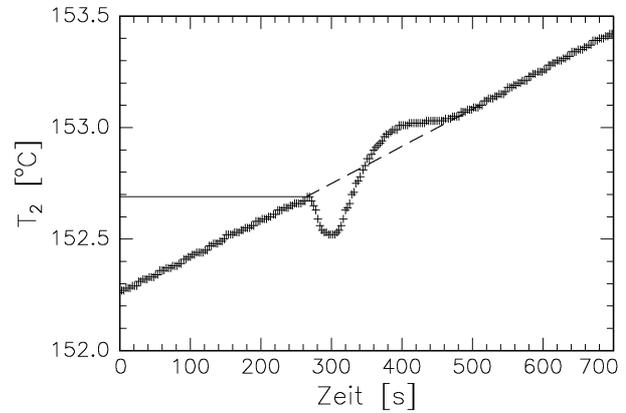
Die dominierende Fehlerquelle aber ist die Genauigkeit der Pt100-Sensoren. Die Toleranzen dieser Widerstände sind bei  $0^\circ\text{C}$  am kleinsten und steigen linear mit steigender oder fallender Temperatur an. Berücksichtigt man alle diese Fehler, so vergrößert sich  $\Delta T_2$  von  $0,8^\circ\text{C}$  bei  $T_2 = 30^\circ\text{C}$  auf  $1,4^\circ\text{C}$  bei  $T_2 = 150^\circ\text{C}$ .

Um die systematische Abweichung der Probenoberfläche von dem Messwert  $T_2$  zu bestimmen, wurde von den gemessenen Mittelwerten für das Schmelzen der beiden Metalle die

---

<sup>1</sup>Ein weiterer mobiler Pt100 (Temperatur  $T_1$ ) wurde für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen nicht benutzt. Diesen konnte man z. B. direkt auf der Probenoberfläche plazieren.

Abbildung 5.5: Beispiel einer Kalibrierungskurve mit Indium. Gezeigt ist die Temperatur  $T_2$  (Regelsensor) einer der beiden Pt100 in der Kupferplatte des Halters bei einer konstanten vorgegebenen Heizrate von  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Das Indium befindet sich auf der Oberfläche einer Probe in der Mitte der Kupferplatte. Am Schmelzpunkt wird dem System sehr schnell Energie entzogen, was aufgrund der Trägheit des Reglers zu einer temporären Temperaturniedrigung und einem darauffolgenden „Überschwinger“ führt.



wahre Temperatur  $T_{wahr}$  an der Probenoberfläche linear interpoliert. Man erhält dann  $T_{wahr}$ , die bei allen Messdaten angegebene Temperatur, nach der empirischen Formel

$$T_{wahr} = 1,0351 \cdot T_2 - 0,6928 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (5.2)$$

Bei Raumtemperatur (keine Temperaturgradienten) muss selbstverständlich die Bedingung  $T_{wahr} = T_2$  gelten. Dies ist bei der Temperatur  $T = 19,7^\circ\text{C}$  der Fall. Die Abweichung bei hohen Temperaturen, die am Schmelzpunkt des Indiums immerhin  $\Delta T_{In} = T_{wahr,In} - T_{2,In} \approx 4,6^\circ\text{C}$  beträgt, ist auf mindestens zwei Einflüsse zurückzuführen:

1. Die Pt100-Sensoren werden jeweils über vier dünne Kupferleitungen (gute Wärmeleiter) ausgelesen, die am anderen Ende auf Raumtemperatur liegen. Hierüber kann natürlich ein Teil der Wärme gut abfließen, so dass sich am Widerstand eine niedrigere Temperatur ergibt. Dies wird durch einen eventuell nicht ganz optimal vermittelten Wärmekontakt durch den Silberkleber noch verstärkt.
2. Über die Ecken des Probenhalters findet Wärmeleitung durch die Glasröhrchen statt. Trotz der geringen Wärmeleitfähigkeit des Glases entsteht dadurch ein Temperaturgradient auf der Kupferplatte mit zu den Rändern hin abnehmenden Temperaturen, an denen auch die Sensoren montiert sind.

### 5.2.3 Die Probenzelle an der Beamline ID01

An der Beamline ID01 an der ESRF konnte eine dort verfügbare Vakuumzelle für die Messungen verwendet werden. Abbildung 5.6 zeigt ein Bild der Zelle ohne die Berylliumkuppel, die im Experiment den Probenraum abschließt.

Der Probenhalter besteht aus Molybdän und kann für sehr hohe Temperaturen (über  $1000^\circ\text{C}$ ) verwendet werden. Über ein fest mit dem Halter verbundenes Thermoelement (Typ K) wird dessen Temperatur gesteuert. Der gute thermische Kontakt zwischen Probe und Halter zu dem Thermoelement wurde wieder mit dem oben genannten Vakuumfett gewährleistet.

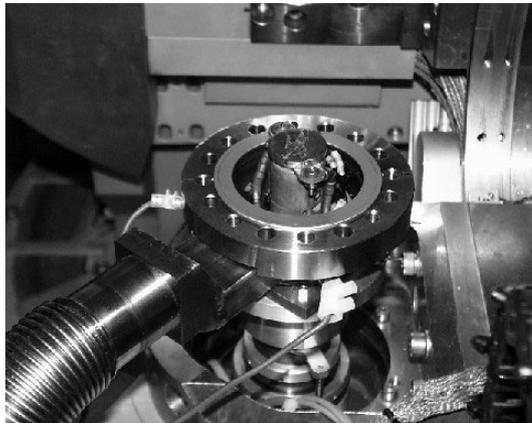


Abbildung 5.6: Innenraum der Probenzelle an der Beamline ID01 der ESRF. Erkennbar ist der Halter aus Molybdän, an dem ein Thermoelement befestigt ist. Über den nach links vorne führenden Wellenschlauch wird die Zelle während des Experiments abgepumpt. Die Zelle wird dann durch eine Berylliumkuppel verschlossen.

Zur Überprüfung, wie die Proben­temperatur mit der des Mo-Halters übereinstimmt, wurde auf einer Probe ein Pt100-Temperatur­sensor befestigt. Nach Abpumpen auf Drücke unterhalb  $10^{-6}$  mbar wurden dann die Temperaturen von Thermo­element und Pt100 über den für das Experiment relevanten Temperaturbereich verglichen. Hierbei zeigten sich maximale Temperatur­differenzen von  $1^\circ\text{C}$ . Berücksichtigt man zusätzlich die Messgenauigkeit der Sensoren, so kann man den Gesamtfehler zu  $\Delta T = 2^\circ\text{C}$  abschätzen.

## 5.3 Kieler Diffraktometer und Synchrotronmessplätze

In diesem Kapitel werden die Röntgendiffraktometer mit Steuerung von Schrittmotoren, Detektoren und Monitor vorgestellt. Mit den Instrumenten in den Kieler Laboren beschäftigt sich das Kapitel 5.3.1, diejenigen an den verschiedenen Synchrotronstrahlungsmessplätzen werden in den folgenden Kapiteln 5.3.2 und 5.3.3 beschrieben. An diesen wurden auch die Hauptmessungen durchgeführt.

### 5.3.1 Labordiffraktometer

Die Labordiffraktometer in Kiel wurden für diverse Voruntersuchungen verwendet<sup>2</sup>. Zum einen wurden sie genutzt, um die Qualität der verwendeten Siliziumwafer zu untersuchen, zum anderen mussten auch die nach dem Spin-Coating-Prozess gewonnenen und getemperten Polymerschichten auf Homogenität, Rauigkeit und Schichtdicke untersucht werden. Erst wenn bis hierhin alle Qualitätskriterien erfüllt waren, konnte die Goldpräparation beginnen (Kap. 3.2). Wurden außerdem Präparationsparameter neu eingestellt, war eine weitere Charakterisierung an den Laborquellen ebenfalls sinnvoll.

Abbildung 5.7 zeigt schematisch den Aufbau des Labordiffraktometers „GID“. Der von der Drehanode aus Kupfer ausgehende divergente Röntgenstrahl wird durch den ersten Spalt auf die Ausdehnung des Monochromators reduziert, der das Licht auf die Wellenlänge der charakteristischen  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -Linie beschränkt. Spalt 2 besteht aus einem horizontalen und einem vertikalen Spalt und hat die Funktion, die Größe des beleuchteten Bereichs zu begrenzen.

<sup>2</sup>Eines der vier Diffraktometer („FLÜDI“) wurde speziell zur Untersuchung von Flüssigkeitsoberflächen entworfen [104] und ist für die Messungen an den Polymer-Metall-Systemen nicht geeignet.

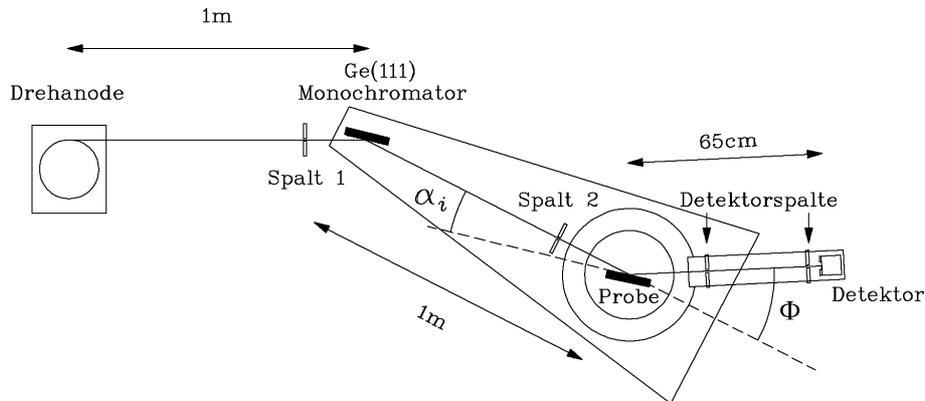


Abbildung 5.7: Skizze des Labordiffraktometers „GID“ (nach [105]). Die hier gezeigte Geometrie gilt mit anderen Abmessungen analog für die Diffraktometer „PUDI“ und „SILKE“, an denen ebenfalls Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Weiterhin ist er für die Auflösung in zur Probe senkrechter Richtung wichtig. Auf dem Detektorarm befinden sich zwei weitere Spalte, mit denen dann der Detektor exakt auf die Mitte der Probe im Drehpunkt des Goniometers „schaut“. Der Detektor an diesem Instrument ist in der Regel ein positionsempfindlicher Detektor (PSD) der Firma *MBraun*. Dieser hat gegenüber einem NaI-Szintillationszähler u. a. den Vorteil, dass sich der Untergrund stark reduzieren lässt. Dann sind selbst bei geringen Primärstrahlintensitäten Messungen über sieben bis acht Größenordnungen möglich, was allerdings zu langen Zählzeiten führen kann. Nicht gezeigt in der Abbildung ist ein Absorberrad mit verschiedenen dicken Absorberfolien aus Aluminium, welches unmittelbar vor der Probe sitzt und den empfindlichen Detektor vor zu starker Einstrahlung schützt.

Der Aufbau der Diffraktometer „PUDI“ und „SILKE“ ist prinzipiell identisch. Er unterscheidet sich vor allem in den geringeren Längen der Strahlwege, woraus letztendlich eine niedrigere Auflösung aber auch höhere Primärstrahlintensität resultiert.

Alle genannten Diffraktometer sind Zweikreisdiffraktometer, die unter dem besonders an Synchrotronstrahlungsquellen verbreiteten Messprogramm „spec“ der Firma *Certified Scientific Software* betrieben werden. Die Diffraktometer „GID“ und „PUDI“ wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem erwähnten Programm ausgerüstet.

### 5.3.2 Messplätze am HASYLAB

Am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB wurden in neun Messzeiten von jeweils sechs bis 14 Tagen Dauer alle Experimente zur Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens durchgeführt. Eine Ausnahme bilden die Kleinwinkelstreuexperimente, für die eine Quelle der dritten Generation (ESRF) benötigt wurde.

Für die Untersuchungen standen verschiedene Messplätze zur Verfügung, je nachdem welche Primärintensitäten und Photonenenergien für das Experiment notwendig waren. So stellt der Ablenkmagnet am D4.1 nur eine relativ geringe Intensität zur Verfügung, der Monochromator deckt hingegen einen Energiebereich bis etwa 25 keV ab. An der Beamline W1.1 stehen

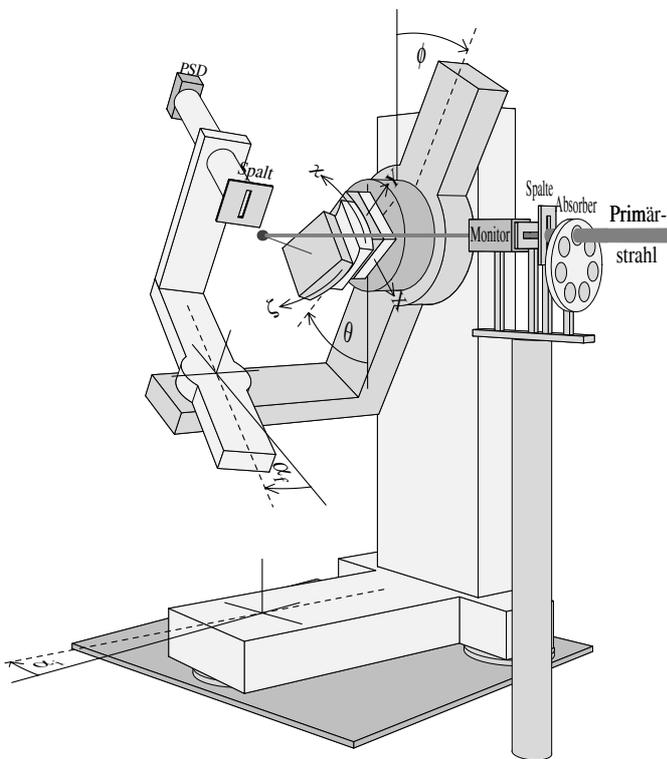


Abbildung 5.8: Diffraktometer am Messplatz ROEWI an der Beamline W1.1 (aus [107]). An der Beamline BW2 steht ein weitgehend identisches Gerät. Abweichend von der Abbildung befindet sich das Absorberrad jedoch hinter dem Monitor.

durch einen Wiggler und am BW2 durch einen Bypass-Wiggler deutlich höhere Intensitäten bereit, so dass mindestens zehn Größenordnungen an Intensität zwischen Primärstrahl und Untergrundrauschen messbar sind. An diesen Instrumenten ist man mit den maximalen Energien allerdings stärker eingeschränkt. Details zu allen Beamlines finden sich im World Wide Web unter [106].

### Der Messplatz ROEWI an der Beamline W1.1

An der Beamline W1.1 werden die im Speicherring umlaufenden Positronen durch einen Wiggler auf wellenförmige Bahnen gezwungen, die zu besonders intensiver Abstrahlung von Photonen im gewünschten Energiebereich führen. Über einen Doppelmonochromator wird die Wellenlänge schmalbandig selektiert und auf den Drehpunkt des Diffraktometers fokussiert. Dabei sind Energien von 4 keV bis etwa 11,5 keV einstellbar. Die Größe des Strahls am Probenort beträgt ungefähr  $4 \times 2 \text{ mm}^2$  (horizontal  $\times$  vertikal).

Die Abbildung 5.8 zeigt schematisch den Aufbau des Diffraktometers. Er ist identisch mit dem an der Beamline BW2. Der monochromatisierte Primärstrahl läuft zunächst durch einen Strahlmonitor, der für die Normierung der gestreuten Photonenintensitäten notwendig ist. Dann wird er, wenn nötig, durch einen Aluminiumabsorber abgeschwächt (in der Abbildung ist die Reihenfolge vertauscht) und an der Probe, die sich ebenfalls im Diffraktometerdrehpunkt befinden muss, gestreut.

Die Probennormale zeigte bei allen Messungen senkrecht nach oben, so dass der reflektierte Strahl ebenfalls nach oben abgelenkt wurde. Die Probenzelle wurde dabei über einen winkelförmigen Adapter am Goniometerkopf befestigt.

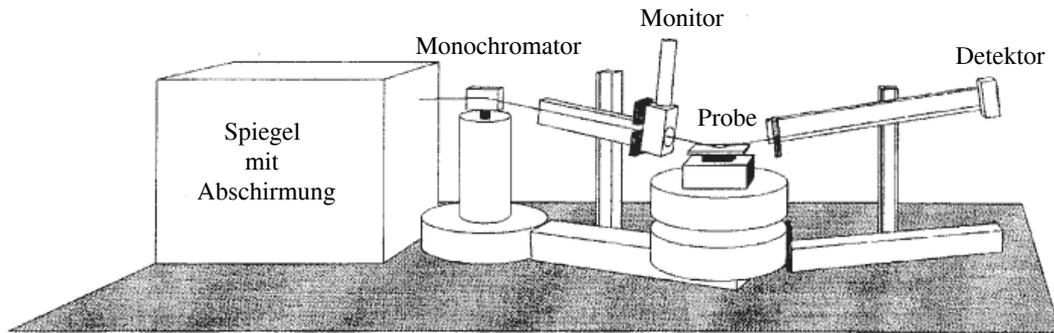


Abbildung 5.9: Experimenteller Aufbau am Messplatz D4.1 am HASYLAB. Die Anordnung zeigt das Arrangement in sogenannter Flüssigkeitsgeometrie. Nicht gezeigt sind die Absorber und Spalte des Systems.

### Die Beamline D4.1

An der Beamline D4.1 wird die Synchrotronstrahlung eines Ablenkmagneten des Speicherrings genutzt. Damit liegen die erreichbaren Primärstrahlintensitäten gegenüber denen des W1.1 um etwa zwei Größenordnungen niedriger. Am D4.1 wird der Energiebereich zunächst durch Reflektion an einem Goldspiegel auf den Bereich von 8 keV bis 20 keV eingeschränkt und dann über einen Monochromatorkristall auf die Probe reflektiert.

Das Diffraktometer (Abbildung 5.9) kann auf zwei verschiedene Weisen betrieben werden: (1) In sogenannter Flüssigkeitsgeometrie liegt die Probe immer genau horizontal. Hierbei muss für Reflektivitäten die Probe abgesenkt und zur Seite gefahren werden, da der Ablenkkristall gekippt werden muss. Die Strahlrohre müssen außerdem entsprechend gekippt und nachgefahren werden. Dies verlangt eine extrem aufwändige Justierung und Synchronisation der Motoren (siehe [104]). (2) Die zweite mögliche Messanordnung für Reflektivitäten besteht darin, die Probe senkrecht zu stellen, so dass nur die Probe und der Detektorarm gedreht werden müssen. Der letztere Aufbau wurde für alle Messungen an diesem Instrument gewählt. Wegen der in senkrechter Richtung geringeren Ausdehnung des Synchrotronstrahls ist dabei die beleuchtete Fläche auf der Probe gegenüber der horizontalen Anordnung ebenfalls kleiner.

Für das Experiment können entweder pneumatisch betriebene Absorber für hohe Energien oder ein Absorberrad ähnlich wie am W1.1 (s. Abb. 5.8) für niedrige Photonenenergien (bis 10,5 keV) verwendet werden. Die pneumatischen Absorber können aus geometrischen Gründen allerdings nicht hinter dem Monitor angebracht werden. Die Normierung muss dann auf den Strahlstrom des Synchrotrons erfolgen.

### 5.3.3 Die Beamline ID01 an der ESRF

Der Aufbau der Beamline ID01 an der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF in Grenoble ist schematisch in Abbildung 5.10 gezeigt. Von der linken Seite her kommend durchläuft der weiße Strahl die Optik, deren Hauptelemente zwei Spiegel und ein Doppelmochromator sind. Diese stickstoffgekühlten Elemente sorgen dafür, dass ein stabiler, mono-

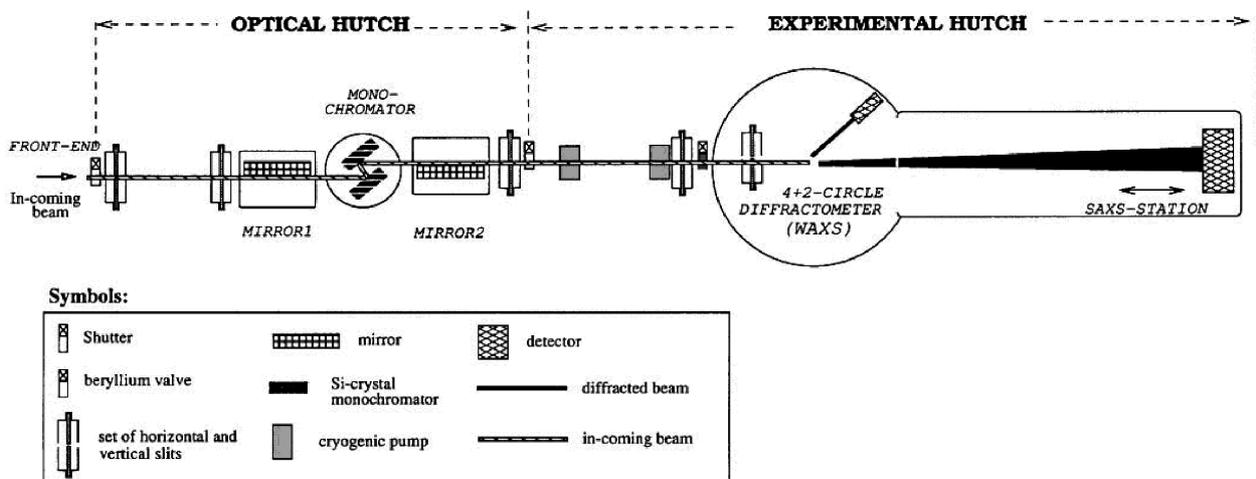


Abbildung 5.10: Schematischer Aufbau der Beamline ID01 an der ESRF (aus [108]).

chromatisierter Strahl an einem festen Ort in die Experimentierhütte geführt werden kann. Dabei ist die Photonenenergie durch verschiedene Beschichtungen der Spiegel in einem großen Bereich zwischen 2 keV und 42 keV einstellbar.

In der Experimentierhütte durchläuft der Strahl dann verschiedene Spalte und ein dynamisches Absorbersystem, bis er auf die Probe trifft. Dort steht ein großes Sechskreisdiffraktometer mit positionsempfindlichem Detektor zur Verfügung. Weitere 2,0 m bis 4,5 m dahinter befindet sich auf einer Schiene eine röntgenlichtempfindliche 2D-CCD-Kamera (SAXS-Detektor, SAXS: *small angle x-ray scattering*) mit einem Array von  $1242 \times 1152$  Pixeln entsprechend einer Fläche von  $54 \cdot 54 \mu\text{m}^2$  pro Pixel.

Um den Abstand Probe–SAXS-Detektor genau zu ermitteln, wurde bei einem vorgegebenen Abstand, in dem alle Streuexperimente durchgeführt werden sollen, eine Kalibrierung durchgeführt. Dazu wurde bei ausreichend hohem Absorber der Beamstop entfernt, so dass der Primärstrahl direkt den Detektor treffen kann. Bringt man darauf die Probe unter verschiedenen streifenden Winkeln in den Strahl, so lässt sich außerdem der spekulär reflektierte Strahl beobachten. Aus diesen Informationen lässt sich dann der gesuchte Abstand sehr genau bestimmen.

Die Größe des Strahlquerschnitts am Probenort beträgt  $0,2 \times 0,06 \text{ mm}^2$  (bei 12 keV) und ist damit wesentlich kleiner als am HASYLAB. Außerdem ist die Intensität um etwa einen Faktor 1000 größer als z. B. an der Beamline W1.1. Erst der hohe Photonenfluss und die niedrige Divergenz machen die hier durchgeführten Kleinwinkelstreuexperimente möglich.

Weitere Einzelheiten zur Beamline und zum Synchrotron können bei Capitan et al. [108] und auf der Homepage der ESRF nachgelesen werden [109].



# Kapitel 6

## Die Morphologie bei Raumtemperatur

Im vorliegenden Kapitel werden die bei Raumtemperatur durchgeführten Röntgenmessungen und deren Auswertung vorgestellt und diskutiert. Es sind damit sowohl Messungen ohne Temperaturkontrolle im Kieler Labor als auch solche am HASYLAB und an der Beamline ID01 der ESRF mit geregelten Temperaturen zwischen 25 °C und 35 °C gemeint.

Zwei Schwerpunkte werden in diesem Kapitel behandelt. Zum einen sollen die Zusammenhänge zwischen den Streudaten und der Morphologie der Proben im oberflächennahen Bereich geklärt werden, zum anderen sollen aus den Streudaten und den aus ihnen berechneten Dichteverteilungen Parameter gewonnen werden, mit denen sich das Polymer-Metallcluster-System anschaulich charakterisieren lässt. Zu diesen Parametern gehören die Clustergröße, deren Größenverteilung, die Bedeckung der Oberfläche und die Zahlendichte der Cluster auf dem Polymer, ebenso die Tiefenverteilung der Cluster und deren laterale Anordnung. Die Kenntnis dieser Größen ist die Voraussetzung für das Verständnis der Prozesse, die sich an der Probenoberfläche bei Erhöhung der Temperatur ergeben (Kapitel 7). Eine zentrale Frage bezüglich der erwähnten beiden Schwerpunkte behandelt die Abhängigkeit der Streudaten und der beschriebenen Clusterparameter von der nominell aufgedampften Goldmenge.

Kapitel 6.1 beschäftigt sich zunächst mit Reflektivitätsmessungen, also mit der lateral gemittelten Dichte der Proben und deren Abhängigkeit von der Tiefe. Zuerst werden die Methoden zur Messdatenaufbereitung, die möglichen Darstellungsarten, die Anwendung der Fit- und Invertierungsroutinen und die Parameter zur Analyse der Dichteprofile vorgestellt. Es werden die Messdaten und die aus den Anpassungen gewonnenen Elektronendichteprofile gezeigt und diskutiert. Angefangen bei reinen Polystyrolproben wird die Veränderung der Profile mit zunehmender nomineller Goldschichtdicke  $d_n$  für die mit Gold bedampften Proben untersucht.

Über die in Kapitel 6.1 gewonnenen Dichteprofile lassen sich unter der Annahme sphärischer Cluster Aussagen über deren Größe und Größenverteilung ableiten (Kapitel 6.2). Zwei einfache Modelle werden diskutiert. Das erste geht von monodispersen Clustern aus, die eine vorgegebene Tiefenverteilung besitzen, während das zweite eine feste Tiefe der Clusterzentren mit variabler Clustergröße annimmt. Beide Modellannahmen führen zu Ergebnissen, die die Form der Clusterpeaks in den Dichteprofilen quantitativ gut beschreiben. Die gewonnenen Clustergrößen und nominellen Bedeckungen unterscheiden sich in beiden Modellen nur leicht voneinander. Aus ihnen lassen sich die Bedeckung der Oberfläche mit Clustern und deren

Zahlendichte berechnen.

Um das Bild der Probenmorphologie zu vervollständigen muss auch die laterale Anordnung der Cluster bestimmt werden. Dies wird durch Kleinwinkelstreuexperimente unter streifendem Einfall, GISAXS, möglich (Kapitel 6.3). Aus den GISAXS-Messungen lassen sich Clustergrößen und die wahrscheinlichsten Abstände zwischen den Clustern bestimmen. Diese werden mit TEM-Aufnahmen von äquivalenten Proben und den in Kapitel 6.2 ermittelten Parametern verglichen.

## 6.1 Reflektivitätsmessungen: vertikale Struktur

### 6.1.1 Aufbereitung und Darstellung der Messdaten

#### Aufbereitung der Rohdaten

In Abbildung 6.1 ist ein Beispiel für Messdaten einer Reflektivität und eines longitudinal diffusen Scans anhand einer Probe mit einer ca. 800 Å dicken Polystyrolschicht und einer Goldschicht der nominellen Dicke von 8 Å gegeben (Probe PS23, vgl. Tab. 6.2). Es ist die logarithmierte Intensität gegen den halben Detektorwinkel  $\Phi/2$  (untere Achse) bzw. den vertikalen Wellenvektorübertrag  $q_z$  im Vakuum (obere Achse) aufgetragen. Für die Reflektivität gilt nach Gleichung 5.1, dass  $\Phi/2 = \alpha_i = \alpha_f$ . Eine Diskussion der Daten wird später in diesem Kapitel geführt werden.

Hier soll kurz auf den Einfluss der Probengeometrie sowie auf Auflösungseffekte eingegangen werden. Leuchtet man mit einem Strahl vorgegebener Querschnittsfläche auf eine Probenoberfläche, so wird bei sehr kleinen Einfallswinkeln unterhalb des Beleuchtungswinkels  $\alpha_b$ , an dem gerade die gesamte Strahlung die Probe trifft, ein Teil des Lichtes nicht die Oberfläche treffen. Deshalb ist in der Reflektivität auch kein Plateau unterhalb des kritischen Winkels des Polymers zu erkennen, sondern ein linearer Anstieg (auf linearer Skala). Einfache geometrische Überlegungen für ein rechteckiges Strahlprofil ergeben dann einen Korrekturfaktor  $\beta_{spec}$ , der gegeben ist durch

$$\beta_{spec} = \begin{cases} \sin \alpha_i / \sin \alpha_b & \alpha_i \leq \alpha_b \\ 1 & \alpha_i > \alpha_b \end{cases} \quad (6.1)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass auch der Detektor die Streustrahlung einer entsprechend großen Fläche empfängt. Dies wurde in allen Experimenten dieser Arbeit durch geeignete Spaltgrößen sichergestellt.

Experimentell erhält man auf verschiedenen Wegen Zugang zum Geometriefaktor. Man kann die Reflektivitätsmessungen bei  $\alpha_i = 0$  beginnen. Unter dieser Bedingung wird der halbe Primärstrahl abgeschattet. Die Messdaten müssen dann gemäß Gleichung 6.1 so skaliert werden, dass die korrigierte Intensität bei  $\alpha_i = 0$  doppelt so groß wie die gemessene ist. Eine weitere Möglichkeit ist das Abfahren eines sogenannten Abschattungsdreiecks, wobei bei  $\alpha_i = \alpha_f = 0$  die Probe auf halber Abschattung verkippt wird, bis der Strahl jeweils gerade verdeckt ist. Dieser Verkipfungswinkel ist dann der gesuchte Beleuchtungswinkel  $\alpha_b$ .

In Abbildung 6.1 erkennt man, dass sich die reflektierte Strahlung bei großen Winkeln einem konstanten Untergrund nähert. Außerdem gibt es in der Streuebene diffuse Streuung,

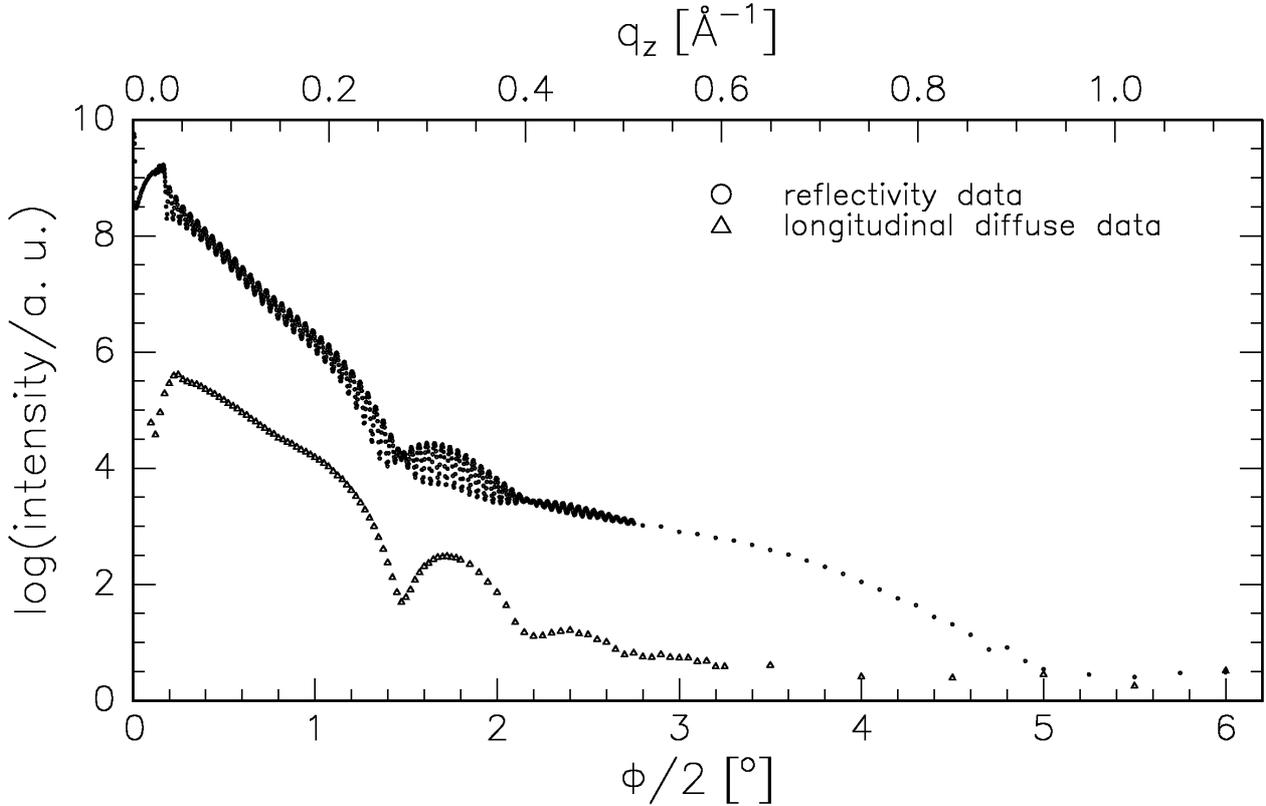


Abbildung 6.1: Messdaten der Reflektivität und des longitudinal diffusen Scans der Probe PS23 bei  $35^\circ\text{C}$ . Die Daten sind bei einer Photonenergie von  $E = 10,5\text{ keV}$  an der Beamline W1.1 am HASYLAB aufgenommen worden. Der Offsetwinkel des longitudinal diffusen Scans beträgt  $\Delta\alpha_i = 0,1^\circ$ .

die unter spekulärer Bedingung in den Detektor gelangt und dort zum Untergrund beiträgt. Diese Beiträge zum Untergrund werden über die Messung eines longitudinal diffusen Scans nahe des spekulären Peaks berücksichtigt, der von der Reflektivität abgezogen werden muss. Die Abbildung zeigt aber, dass die Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Scans fast immer zwei Größenordnungen übersteigen und deshalb für die Anpassungen kaum von Bedeutung sind. Erst bei großen Wellenvektorüberträgen  $q_z > 0,8\text{ \AA}^{-1}$  macht sich die diffuse Streuung bemerkbar und verursacht dort auch größere Fehler in der Genauigkeit der rein spekulären Daten. Deshalb sind für die Anpassungsrechnungen in der Regel nur die Daten für  $q_z < 0,8\text{ \AA}^{-1}$  berücksichtigt worden. Diese enthalten alle relevanten Informationen über die Probenstruktur.

Zu bemerken ist die gute Statistik der Messwerte aufgrund der hohen Primärstrahlintensität an der Beamline W1.1 des HASYLAB. Dadurch sind die Fehler der einzelnen Messpunkte auf logarithmischer Skala praktisch vernachlässigbar. Röhrenmessungen besitzen diese Vorzüge nicht, so dass sich häufig bereits bei Wellenvektorüberträgen  $q_z > 0,35\text{ \AA}^{-1}$  der Untergrund durch ein signifikantes Rauschen in den Daten bemerkbar macht.

Von Bedeutung für die Auswertung ist auch die Berücksichtigung der beschränkten Auflösung im Experiment. Bei Streuung in Standardgeometrie sind die Spalte in y-Richtung weit geöffnet, was effektiv zu einer Integration über  $q_y$  führt. Dann sind nach Gleichung 5.1 die Auflösungen  $\delta_{q_x}$  und  $\delta_{q_z}$  parallel und senkrecht zur Oberfläche gegeben durch

$$\delta_{q_x} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} q_x + k(\alpha_i \Delta\alpha_i + \alpha_f \Delta\alpha_f), \quad (6.2)$$

$$\delta_{q_z} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} q_z + k(\Delta\alpha_i + \Delta\alpha_f). \quad (6.3)$$

Wegen der hohen Güte der Monochromatoren mit  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} < 10^{-4}$  spielt der erste Term keine Rolle für die Auflösung. Ist das Instrument weiterhin so justiert, dass  $\Delta\alpha = \Delta\alpha_i = \Delta\alpha_f$  gilt, so erhält man vereinfacht  $\delta_{q_x} = q_x \Delta\alpha$  und  $\delta_{q_z} = 2k \Delta\alpha$ . In diesem Fall kann die Auflösungsfunktion durch eine Gaußkurve beschrieben werden [48]. Dies wurde in dieser Arbeit bei der Modellierung aller Reflektivitätsdaten angenommen.

### Darstellung der Messungen, typische Eigenschaften

Je nachdem welche Eigenschaften einer Reflektivitätskurve man hervorheben möchte, gibt es verschiedene Darstellungsmöglichkeiten. In Zusammenhang mit dem Einfluss der Polymer- sowie der Clusterschicht auf die Daten einer Messung soll dies anhand von Abbildung 6.2 erläutert werden. Die Proben PS6, bestehend aus einem Si-Substrat und einer dicken Polymerschicht, und PS23 mit einer zusätzlichen Clusterschicht auf der Oberfläche sollen hierfür als repräsentative Beispiele dienen.<sup>1</sup> Bei der Probe PS6 beträgt die Polymerschichtdicke  $d_{PS} = 940 \text{ \AA}$ , während sie bei der Probe PS23 etwas über  $800 \text{ \AA}$  liegt. Auf letztere sind zusätzlich nominell  $8 \text{ \AA}$  Gold aufgedampft worden (Details s. Tab. 6.2, S. 70).

Im oberen Teil von Abbildung 6.2 ist die logarithmierte Intensität gegen den Wellenvektorübertrag bis  $q_z = 0, 52 \text{ \AA}^{-1}$  aufgetragen. Die schwarze Kurve zeigt die Fresnelreflektivität des Siliziums, die nach den Gleichungen 4.9 und 4.10 berechnet wurde. Man erkennt den typischen  $q_z^{-4}$ -Abfall für  $q_z \gg q_c$ , der über den dargestellten Bereich bereits mehr als sechs Größenordnungen beträgt. Die Reflektivität der Probe PS6 zeigt ausgeprägte Oszillationen („Kiessig-Fringes“), die von den Interferenzen der reflektierten Wellen an den Substrat-Polymer- und Polymer-Vakuum-Grenzflächen herrühren. Gleichzeitig ist die reflektierte Intensität immer kleiner als die der idealen, glatten Si-Oberfläche, und diese Differenz wird mit zunehmendem  $q_z$  immer größer. Hier macht sich die Rauigkeit der Grenzflächen bemerkbar.

Die in Grün dargestellten Messdaten der Probe PS23 demonstrieren zusätzlich die Effekte, welche durch eine dünne Clusterschicht auf der Probenoberfläche entstehen. Die bekannten Schichtdickenoszillationen zeigen jetzt eine Modulation in der Amplitude, die durch die gegenüber dem vorigen System neu dazugewonnene Längenskala entstanden ist. Weiterhin fällt die erhöhte Intensität bei  $q_z < 0, 25 \text{ \AA}^{-1}$  auf. Sie ist durch den großen kritischen Winkel des

<sup>1</sup>Der einfachen Notation wegen wurde für die Bezeichnungen der Proben die historisch gewachsene Nummerierung gewählt. Eine anschaulichere, strukturbezogene Bezeichnung nach Eigenschaften wie Molekulargewicht, Polymerschichtdicke und nomineller Goldschichtdicke würde die Namen länglich und damit sehr unhandlich machen.

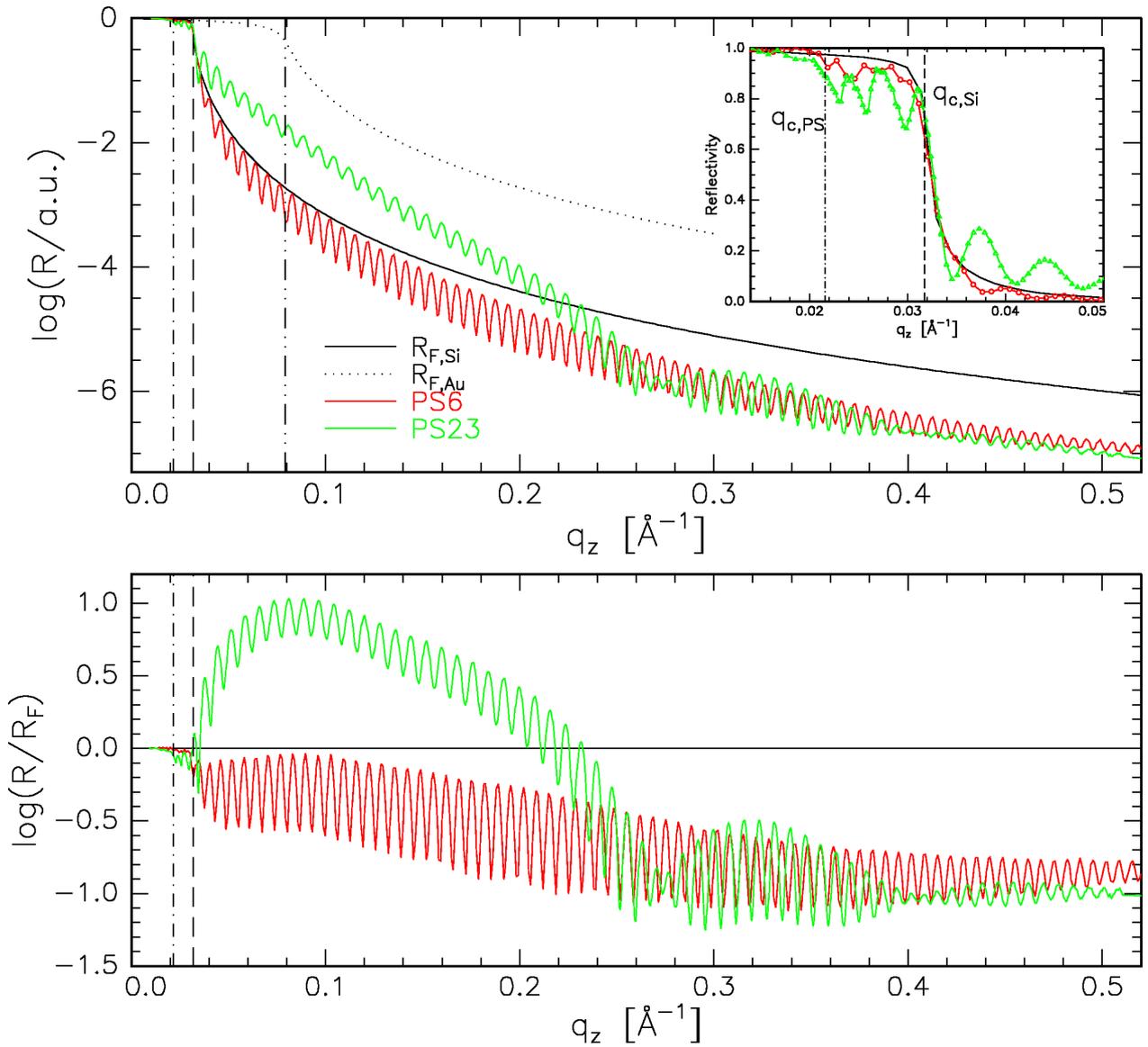


Abbildung 6.2: Fresnelreflektivität von Silizium (schwarz) und Gold (gepunktet, schwarz), Reflektivitätsmessungen der Proben PS6 (rot) und PS23 (grün). Oben: Logarithmus der normierten Reflektivität gegen den vertikalen Wellenvektorübertrag  $q_z$ . Der Einschub hebt die Details um die kritischen Wellenvektorüberträge des Polystyrols  $q_{c,PS} = 0,0216 \text{\AA}^{-1}$  (·-) und des Siliziums  $q_{c,Si} = 0,0318 \text{\AA}^{-1}$  (-) auf linearer Intensitätsskala hervor. Der kritische  $q_z$ -Wert für Gold ( $\cdot\cdot$ ) liegt bei  $q_{c,Au} = 0,0780 \text{\AA}^{-1}$  (s. Tab. A.1, Anhang A.1). Unten: Logarithmus der auf die Fresnelreflektivität des Siliziums normierten Messdaten. Die gestrichelte Linie deutet die Lage des kritischen Wellenvektorübertrags des Siliziums und die strichpunktete Linie die des Polystyrols an. Die Messungen wurden bei einer Energie von 10,5 keV an der Beamline W1.1 am HASYLAB durchgeführt.

Goldes bedingt, dessen Fresnelreflektivität  $R_{F,Au}$  (gepunktete Linie) bei gegebenem Wellenvektorübertrag zu deutlich höheren Intensitäten als beim Silizium führt. Mit zunehmender Goldbedeckung nähert sich die gemessene Reflektivität im Bereich des kritischen Winkels  $R_{F,Au}$ , bis irgendwann die Goldschicht geschlossen und größer als die Eindringtiefe des Röntgenlichts unterhalb von  $q_{c,Au}$  wird. Dann sind die kritischen Winkel des Polymers und des Siliziums nicht mehr sichtbar (vgl. Abb. 7.24, S. 142).

Im Einschub sind die Reflektivitäten für  $q_z < 0,05 \text{ \AA}^{-1}$  auf linearer Skala aufgetragen. Die den beiden kritischen Winkeln zugehörigen  $q_z$ -Werte sind gut erkennbar. Dies ist deshalb möglich, da die obere Schicht (PS) eine geringere Elektronendichte als das Substrat (Si) hat.

Der untere Teil der Abbildung 6.2 zeigt eine logarithmische Darstellung der Kurven bei Normierung auf die Fresnelreflektivität des *Siliziums*. Dies ist für den Vergleich mit berechneten Reflektivitäten häufig von Vorteil, da in dieser Darstellung Abweichungen zwischen Messung und Modellierung bei großen  $q_z$  leichter auffallen. Hohe Goldbedeckungen führen allerdings zu einer starken Erhöhung solch einer Kurve im vorderen Bereich. Die Normierung auf die Fresnelreflektivität des *Goldes* wäre dann eine Alternative. In dieser Arbeit wird in solchen Fällen jedoch die obere Darstellungsweise bevorzugt. Ein weiterer Vorteil der unteren Darstellungsweise ist, dass man sofort eine geringe Erhöhung der Dichte an der Oberfläche gegenüber dem reinen Polymer erkennen kann. In solch einem Fall sind nämlich die Oszillationsmaxima nicht monoton fallend, sondern sie steigen im Bereich  $q_z > q_{c,Si}$  zunächst etwas an. Bei genauem Betrachten ist dies auch für die Probe PS6 für  $q_{c,Si} < q_z < 0,09 \text{ \AA}^{-1}$  der Fall. Eine Diskussion dieses Effekts wird in Kapitel 6.1.3 geführt werden.

## 6.1.2 Modellierungsroutinen und Analyse der Dichteprofile

### Fitroutinen und Invertierungsverfahren

Die Datenauswertung im Rahmen des effektiven Dichtemodells (s. Kap. 4.1.2) erfolgte durch Anpassung eines Satzes von Parametern an die Messdaten. Das Programm *lsfit* minimiert über verschiedene Anpassungsroutinen die mittlere quadratische Abweichung  $\chi^2$  von Theorie und Messung [107, 110]. Dabei wird das Dichteprofil über eine Anzahl verschiedener Schichten  $i$  mit den Parametern Dispersion  $\delta_i$ , Verhältnis Dispersion zu Absorption  $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_i$ , Dicke  $d_i$  und Rauigkeit  $\sigma_i$  modelliert. In Anhang A.1 sind diese Parameter für alle in dieser Arbeit verwendeten Energien tabellarisch aufgelistet. Für alle Grenzflächen wurden tanh-Profile angenommen (s. Glg. 2.23). Im Fall der goldbedampften Polymerschichten müssen für die Modellierung neben dem Si-Substrat vier Schichten angenommen werden. Einige Parameter sind dabei bereits festgelegt und werden im Fit nicht variiert.

1. Das Si-Substrat besitzt sehr genau festgelegte Parameter für Dispersion und Absorption, die im Fit nicht verändert werden. Eine zuverlässige Datenbank findet man unter [111].
2. Die ca. 1 nm dicke Oxidschicht auf dem Silizium bestimmt mit ihrer Rauigkeit und Dicke den Verlauf bei großen Wellenvektorüberträgen. Die Dispersion  $\delta_{SiO_x}$  ist etwa 5% bis 10% kleiner als die des Siliziums. Bei Temperaturen ab ca. 90 °C macht sich außerdem eine zu berücksichtigende Temperaturabhängigkeit bemerkbar (Kapitel 7).

3. Von der Polymerschicht werden bei der Anpassung nur die Dicke und Rauigkeit variiert. Über den kritischen Winkel sind die Elektronendichte und der Absorptionsanteil fest vorgegeben. Die Absorption des Polymers ist sehr gering und hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Anpassung.
4. Die im gemittelten Elektronendichteprofil als ausgeprägtes Maximum sichtbare Clusterschicht (s. Abb. 6.3) rührt bei eingebetteten Clustern von einer Kombination der Metallcluster und des dazwischenliegenden Polymers her. Die Dispersion  $\delta_{mp}$  lässt sich linear über den Volumenanteil des Metalls  $\phi_m$  zwischen den Werten des reinen Polymers und des reinen Metalls interpolieren. Das Verhältnis von  $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_{mp}$  folgt entsprechend der Beziehung

$$\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_{mp} = \frac{\phi_m \cdot \delta_m + (1 - \phi_m) \cdot \delta_p}{\phi_m \cdot \beta_m + (1 - \phi_m) \cdot \beta_p} \quad (6.4)$$

und geht wegen der sehr viel höheren Metaldichte mit zunehmendem Metallanteil  $\phi_m$  schnell gegen den Wert des reinen Metalls  $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_m$ . In Anhang A.2 ist der Verlauf von  $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_{mp}$  über  $\phi_m$  für verschiedene Energien aufgetragen.

5. Eine vierte für die Anpassungen notwendige, 1,5 nm bis 2,5 nm dicke, oberste Schicht besitzt Dispersionswerte ähnlich wie das Polymer. Der Absorptionsanteil wird hier ebenfalls auf einen niedrigen, unveränderlichen Wert in der Größenordnung des Polymers festgelegt, der ohne Einfluss auf die Anpassungen ist. Damit gelten die unter dem vorhergenannten Punkt gemachten Überlegungen auch für teilweise eingebettete Cluster, die von einer weiteren Schicht bedeckt sind. Über Herkunft und Bedeutung dieser Schicht wird später ausführlich diskutiert werden (S. 78 ff.).

Insgesamt sind damit von allen Parametern für die Polystyrol-Gold-Proben nur acht wirklich frei für die Anpassung variierbar. Dies sind die Dicke  $d_{PS}$  und Rauigkeit  $\sigma_{PS}$  der Polymerschicht, die Dicke  $d_{Au}$ , Rauigkeit  $\sigma_{Au}$  und Dispersion  $\delta_{Au}$  der Goldclusterschicht<sup>2</sup> sowie die Dicke  $d_{top}$ , Rauigkeit  $\sigma_{top}$  und Dispersion  $\delta_{top}$  der obersten Schicht.

Für Proben mit größeren Goldbedeckungen konnten nicht immer zufriedenstellende Anpassungen mit dem beschriebenen Schichtenmodell erreicht werden, da sich der effektive Dichteverlauf an den Grenzflächen dann nicht mehr durch ein tanh-Profil annähern lässt. In diesen Fällen wurde nach einem besten Fit mit dem Schichtmodell die in Kapitel 4.1.4 beschriebene Invertierungsroutine in Form des Programms *inv* verwendet, um noch bessere Anpassungen zu erhalten.

### Analyse der Dichteprofile

Die durch die Modellierungen gewonnenen Elektronendichteprofile sollen genauer analysiert werden. Die dazu verwendeten Parameter werden anhand des in Abbildung 6.3 gezeigten Profils der Probe PS23 näher erläutert.

<sup>2</sup>Der Index „Au“ bezeichnet in Bezug auf die Clusterschicht immer das *Gemisch* von Gold und Polymer/Top-Layer-Material und sollte nicht als Bezeichnung für *reines* Gold verstanden werden. Erst bei durchgehenden Goldschichten ist dieses der Fall.

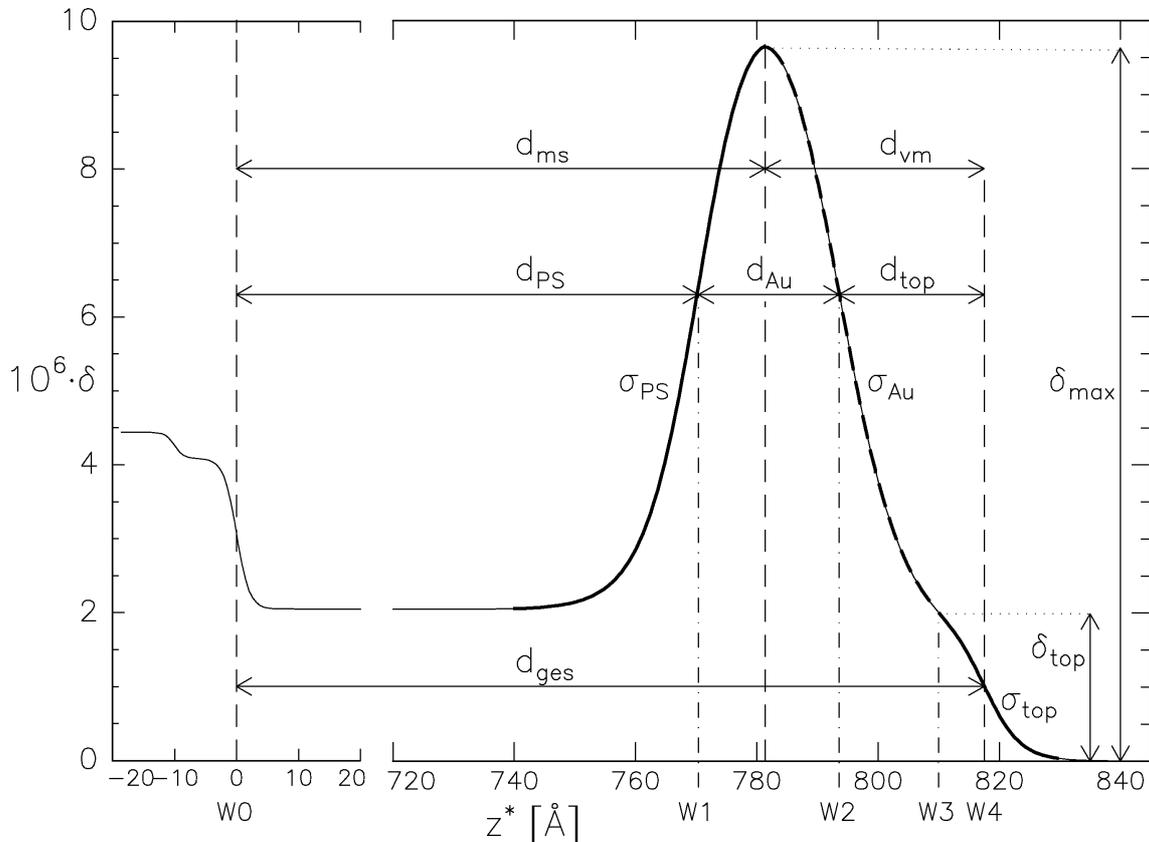


Abbildung 6.3: Definition wichtiger Parameter anhand des Dichteprofiles der Probe PS23 bei 35°C. Die nominelle Goldschichtdicke beträgt  $d_n = 8,0 \text{ \AA}$ . Es sind die Abstände zwischen den einzelnen Grenzflächen und dem Maximum der Clusterschicht sowie spezielle Werte der Dispersion  $\delta$  angegeben. Durch Fettdruck hervorgehoben sind drei Bereiche um den Clusterpeak mit den Rauigkeiten  $\sigma_{PS}$ ,  $\sigma_{Au}$  und  $\sigma_{top}$ . Wegen der großen Polymerschichtdicke ist die Darstellung im Bereich  $20 \text{ \AA} < z^* < 720 \text{ \AA}$  unterbrochen.

In der Abbildung ist die Dispersion  $\delta$  gegen die Probenhöhe  $z^*$  aufgetragen.<sup>3</sup> Auf der linken Seite befindet sich bei negativen  $z^*$  der Si-Wafer, wobei der Nullpunkt an den Wendepunkt der Grenzfläche  $\text{SiO}_x$ -PS gelegt wurde. Herausragend ist das ausgeprägte Maximum durch die Clusterschicht bei  $z^* \approx 780 \text{ \AA}$ , das durch gemittelte Dichtebeiträge vom Polymer bzw. der obersten Schicht und dem Gold zustande kommt. Am oberen Ende der Probe erkennt man eine kleine Schulter zum Vakuum hin. Diese Schicht wird im Folgenden auch als „Top-Layer“ bezeichnet werden.

Die Definition der in der Abbildung angegebenen Dicken geschieht über die Wendepunkte der Grenzflächen. Bei gegenüber der Rauigkeit großen Schichtdicken liegen diese bei den angenommenen tanh-Profilen in der Mitte der jeweiligen Grenzfläche, während sie ansonsten etwas verschoben sein können (effektives Dichtemodell). Die Wendepunkte sind mit den

<sup>3</sup> $z^*$  korrespondiert in dieser Arbeit immer mit Profilen, die den Nullpunkt an der Si-Wafergrenzfläche haben, wogegen die *Probertiefe*  $z$  diesen bei umgekehrtem Vorzeichen an der Oberfläche hat (s. Kap. 7).

Bezeichnungen W0 bis W4 durchnummeriert.<sup>4</sup> Neben diesen Punkten ist die Lage des Maximums des Clusterpeaks ein ausgezeichneter Wert auf der  $z^*$ -Achse. Die Dispersion an diesem Punkt wird mit  $\delta_{max}$  bezeichnet. Weitere spezielle  $\delta$ -Werte sind die Dispersion des reinen Polystyrols  $\delta_{PS}$  und die des Top-Layers  $\delta_{top}$  am Punkt W3.

In Abbildung 6.3 ist gezeigt, über welche Punkte auf der  $z^*$ -Achse die verschiedenen Dicken definiert sind. Dazu gehören die Gesamtschichtdicke  $d_{ges}$ , der Abstand zwischen Maximum der Clusterschicht und Substrat (Si-Wafer)  $d_{ms}$ , die Entfernung der Oberfläche (Vakuum) zum Maximum  $d_{vm}$  sowie die reine Polymerschichtdicke  $d_{PS}$ , die Dicke der Goldcluster-schicht  $d_{Au}$  und die des Top-Layers  $d_{top}$ . Für die Dicken gelten die trivialen Zusammenhänge

$$d_{ges} = d_{ms} + d_{vm}, \quad (6.5)$$

$$d_{ges} = d_{PS} + d_{Au} + d_{top}. \quad (6.6)$$

Die drei markierten Rauigkeiten der Clusterschicht bzw. der oberen Schicht werden mit  $\sigma_{PS}$  für die Grenzfläche Polymer–Clusterschicht,  $\sigma_{Au}$  für den Übergang Goldclusterschicht–Top-Layer und  $\sigma_{top}$  für die Rauigkeit der Oberfläche bezeichnet. Sie müssen bei Anwendung des effektiven Dichtemodells nicht zwangsweise mit den parametrisierten Werten übereinstimmen, weshalb an die entsprechenden Bereiche jeweils ein tanh-förmiges Profil angepasst wurde. Damit werden eventuell zu große Werte vermieden, die sich aufgrund überlagernder Profile ergeben können. Für Profile, die über den Invertierungsalgorithmus gewonnen wurden, ist solch ein Fit zudem die beste Möglichkeit, aus einem gewonnenen Dichteprofil einen Wert für die Rauigkeit zu extrahieren.

### 6.1.3 Messungen und Profilverläufe

Dieser Abschnitt zeigt die Messungen und Auswertung der Reflektivitäten der Polystyrol- und der Polystyrol-Gold-Proben bei Raumtemperatur. Mit verschiedenen Gewichtsmittel  $3,7 \text{ k} < M_w < 226 \text{ k}$  des Polystyrols sind auch verschiedene Parameter wie der mittlere End-zu-End-Abstand  $R_0$  oder der Gyrationradius  $R_g$  verbunden. Diese sind über die Gleichungen 2.8 und 2.10 berechnet worden und in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

$M_w$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	3,7	12,6	44	212	220	226
n	33	115	403	1941	2015	2070
$R_0$ [Å]	40	75	140	306	312	316
$R_g$ [Å]	16	30	57	125	127	129

Tabelle 6.1: Parameter zur Konformation der Polymermoleküle in Abhängigkeit der verwendeten Gewichtsmittel  $M_w$ . Es sind  $n$  die Anzahl der Monomereinheiten eines Polymermoleküls,  $R_0$  der mittlere End-zu-End-Abstand und  $R_g$  der Gyrationradius.

<sup>4</sup>Für die Berechnung einer Reflektivität wurde ein Dichteprofil mit typischerweise 2000 Punkten erzeugt, was etwa 2–2,5 Punkten pro Ångström entspricht. Um die Wendepunkte aber sehr genau bestimmen zu können, wurden zwischen diesen Punkten kubische Splines mit 0,01 Å-Schrittweite interpoliert, welche damit die Genauigkeit der Längenangaben festlegt.

Die Dicken der Polymerschichten wurden mit etwa 800 Å bis 1000 Å so groß gewählt, dass sie deutlich über dem mittleren End-zu-End-Abstand  $R_0$  bzw. dem doppelten Gyrationradius  $2R_g$  liegen. Dadurch wird sichergestellt, dass messbare Wechselwirkungen zwischen Si/SiO<sub>x</sub> und der Polymeroberfläche ausgeschlossen sind, die bei dünnen Polymerschichten einen großen Einfluss haben können [112].

Tabelle 6.2 fasst alle diese Proben zusammen, sortiert nach den verschiedenen Molekulargewichten  $M_w = 3, 7 \text{ k}, 12,6 \text{ k}, 44 \text{ k}$  und  $212 \text{ k}/226 \text{ k}$  und nach der nominellen Goldbedeckung. Die Tabelle gibt die Präparationsparameter der Goldbedampfung an und nimmt die Ergebnisse über die Schichtdicken  $d_{PS}$  und  $d_{ges}$  aus den Modellierungen vorweg, die in den folgenden Abschnitten gezeigt werden.

Als Präparationsparameter wurden niedrige Aufdampfraten  $r_p \approx 0,5 \dots 0,8 \text{ Å/min}$  und Substrattemperaturen  $T_{PS}$  von  $50 \dots 70 \text{ °C}$  unterhalb von  $T_g$  gewählt, wodurch bei der Clusterbildung ausreichend Zeit zur Oberflächendiffusion bleibt. Dadurch bilden sich Cluster von nicht zu geringer Größe, so dass die weitere Wachstumsneigung beim späteren Tempern

Probe	$M_w$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$d_n$ [Å]	$r_p$ $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$	$T_{PS}$ [°C]	$d_{PS}$ [Å]	$d_{ges}$ [Å]
PST1	3,7	–	–	–	1001	1001
PS6		–	–	–	940	940
PS77		0,8	0,5	28	792	833
PS75		1,6	0,5	28	836	885
PS56		4,0	0,7	29	817	863
PS23		8,0	0,7	R	771	817
PS2		ca. 20	ca. 1	RT	845	928
PS4		ca. 60	ca. 1	RT	798	915
PS70	12,6	8,0	0,5	36	1600	1656
PS26	44	–	–	–	782	782
PS18		16	0,5	RT	796	825
PS38		16	0,7	51	777	838
PS44		24	0,8	51	736	780
PS33	226	–	–	–	942	942
PS78	212	0,8	0,5	30	988	1031
PS74	226	1,6	0,5	26	928	961
PS34	212	8,0	0,7	51	982	1036
PS16		16	0,6	RT	1025	1092
PS1	220	ca. 20	ca. 1	ca. 50	9750	9800

Tabelle 6.2: Bei Raumtemperatur untersuchte Proben verschiedener Gewichtsmittel  $M_w$  und verschiedener nomineller Goldschichtdicken  $d_n$ . Es bedeuten  $r_p$ : Aufdampfrate des Goldes,  $T_{PS}$ : Polymertemperatur während der Präparation (RT: Raumtemperatur, ca. 25...30 °C),  $d_{PS}$ : Polymerschichtdicke bei Raumtemperatur (ohne Clusterschichtanteile),  $d_{ges}$ : Gesamtschichtdicke. Die Proben PS1, PS2 und PS4 wurden freundlicherweise von V. Zaporojtchenko präpariert.

(s. Kap. 7) klein gehalten wird. Außerdem bleiben die Cluster auf den Oberflächenbereich beschränkt [24], so dass beim Tempern der Einbettungsprozess beobachtet werden kann (s. Kap. 7).

Es werden im Folgenden zunächst die reinen Polymerproben ohne Gold und deren Auswertung vorgestellt. Im Anschluss daran wird untersucht wie sich die zunehmende Goldbedeckung auf Reflektivitätskurven und Dichteprofile auswirkt und wie sich dabei die Dicke der Clusterschicht  $d_{Au}$  und deren maximaler Dispersionswert  $\delta_{max}$  ändern.

### Reine Polystyrolproben

Abbildung 6.4 zeigt die Reflektivitätsmessungen an den Polystyrolproben, auf die kein Gold aufgedampft worden ist (Proben PST1, PS6, PS26 und PS33). Dargestellt sind die auf die Fresnelreflektivität des Siliziums normierten Messdaten und die dazugehörigen Anpassungen. Die Proben PS26 und PS33 wurden im Kieler Labor am Diffraktometer PUDI ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) gemessen. Dort sind mit einem NaI-Detektor nur 6,5–7 Größenordnungen zwischen Primärintensität und Untergrund erreichbar, so dass sich schon bei relativ kleinen Wellenvektorüberträgen  $q_z$  von  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$  ein ungünstiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis ergibt. Bei den Messungen an der Beamline W1.1 am HASYLAB (Probe PS6,  $\lambda = 1.18 \text{ \AA}$ ) sind die Oszillationen in der Regel lange verschwunden, bevor man sich dem Untergrund nähert (vgl. Abb. 6.1). An der Beamline D4.1 ( $\lambda = 1.55 \text{ \AA}$ ) liegt man zwischen diesen beiden Fällen. Dort macht sich typischerweise im Bereich  $q_z = 0,45 \dots 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  ein Rauscheinfluss zunehmend bemerkbar.

Wie bereits in Kapitel 6.1.1 erläutert wurde, sind die kurzperiodischen Oszillationen in Abbildung 6.4 eine Konsequenz der Interferenz der Röntgenstrahlen, die an den Grenzflächen der Polystyrolschicht reflektiert werden. Bei einer *homogenen* Schicht müssen die Maxima der Oszillationen bei der gewählten Darstellungsweise für  $q_z > q_{c,si}$  streng monoton fallend verlaufen. Dies ist jedoch für die Proben PST1 und PS6 mit einem Molekulargewicht von 3,7 k bis etwa  $q_z = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  nicht der Fall. Versucht man die Reflektivitäten dieser beiden Proben nur mit einer einfachen Polymerschicht zu modellieren, so wird der Verlauf im vorderen Bereich nicht korrekt wiedergegeben. Deshalb wurde hier zusätzlich das Invertierungsprogramm *inv* zur Auswertung verwendet.<sup>5</sup> Für die beiden anderen Proben war das Schichtenmodell jedoch ausreichend zur Beschreibung der Kurven.<sup>6</sup>

Die Ergebnisse der Anpassungen in Form von Dichteprofilen sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Es ist hier nur der oberflächennahe Bereich bis zu einer Tiefe von  $70 \text{ \AA}$  dargestellt. Die Rauigkeiten der Oberflächen liegen bei  $\sigma = 5 \text{ \AA}$  für PST1 und PS6 und bei  $\sigma = 6 \text{ \AA}$  für PS33. Die Probe PS26 mit  $M_w = 44 \text{ k}$  hat eine deutlich erhöhte Rauigkeit von  $\sigma = 11 \text{ \AA}$ .

Besonders auffällig ist die um bis zu 15 % erhöhte Dichte für PST1 und PS6 im Bereich der obersten  $20 \text{ \AA}$ – $30 \text{ \AA}$ , welche bei den anderen beiden Proben mit hohen Gewichtsmitteln

<sup>5</sup>Auch ein Modell mit zwei Polymerschichten unterschiedlicher Dispersion ist möglich. Hierbei liefern die Fitroutinen des Programms *lsfit* aber wegen starker Korrelation der Dickenparameter keine zuverlässigen Ergebnisse.

<sup>6</sup>Generell führt die Anwendung von Invertierungsroutinen bei stark verrauschten Daten und geringem maximalen Wellenvektorübertrag der Messungen häufig nicht zur Konvergenz.

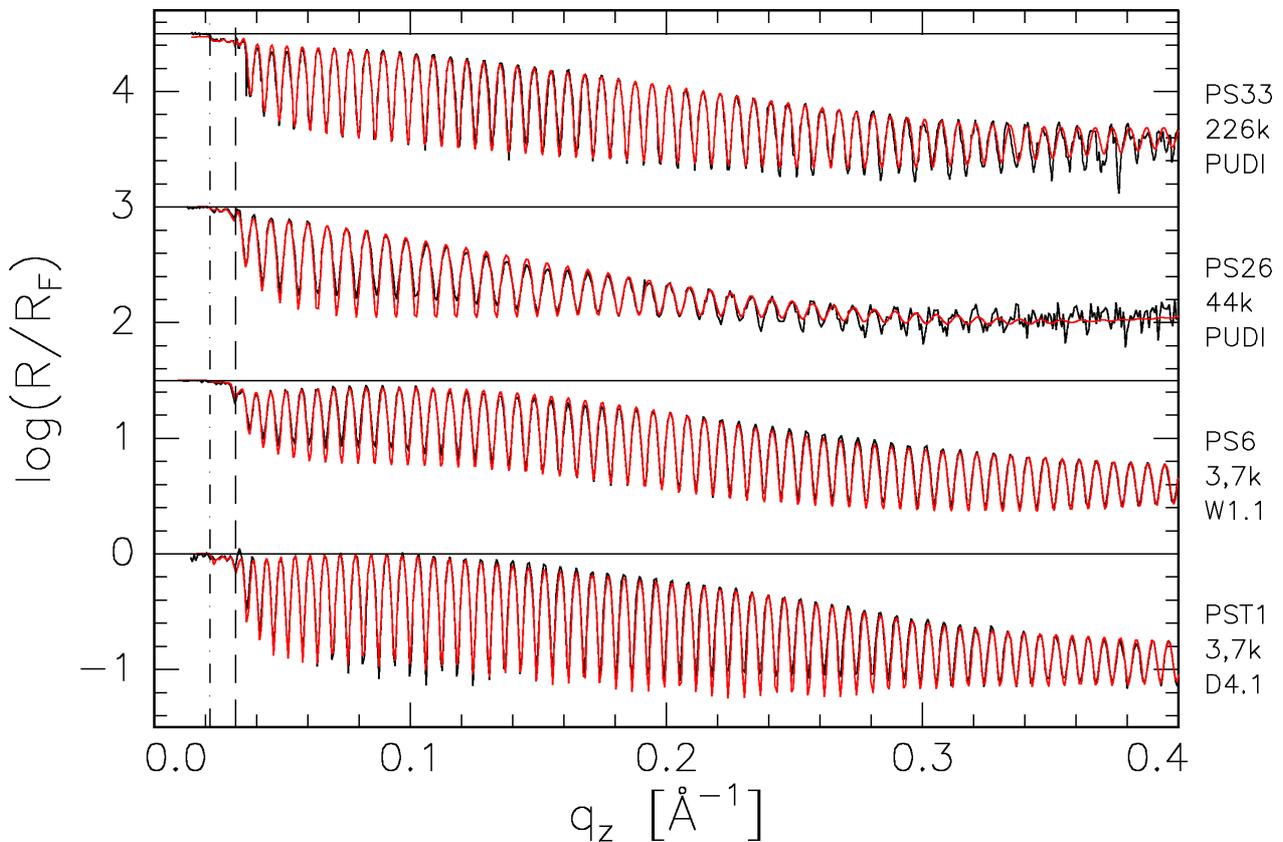


Abbildung 6.4: Reflektivitätsmessdaten (schwarz) und Anpassungen (rot) der reinen PS-Proben mit drei verschiedenen Gewichtsmitteln  $M_w$ , normiert auf die Fresnelreflektivität des Siliziums. Die Messungen wurden an den genannten Diffraktometern bzw. Beamlines durchgeführt. Die Wellenlänge betrug für die Messungen an PS26 und PS23  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , für PS6 ist  $\lambda = 1.18 \text{ \AA}$ , und für PST1 gilt  $\lambda = 1.55 \text{ \AA}$ . Aus Übersichtlichkeitsgründen sind die Kurven um jeweils 1,5 Größenordnungen gegeneinander verschoben.

nicht auftritt. Diese Dichteerhöhung kann als Indiz für eine Anreicherung von Kettenenden an der Oberfläche interpretiert werden. Aus entropischen Gründen sollte es günstiger sein, dass ein Molekül seine Enden an der Oberfläche hat, als dass sich dort ein mittleres Segment befindet. Deshalb sollte die Dichte der Kettenenden an der Oberfläche auch etwas erhöht sein. Nimmt man weiter an, dass sich die Enden aufgrund erhöhter Freiheitsgrade dichter packen lassen, so muss auch die Dichte größer sein.

In diesem speziellen Fall des 3,7 k-Polystyrols ist das eine Ende durch ein Wasserstoffatom und das andere durch eine sec-Butylgruppe terminiert. Von dieser ist aufgrund der flexiblen C-C-Einfachbindungen und in Ermangelung voluminöser Seitengruppen wie bei den PS-Monomereinheiten eine besonders hohe Packungsdichte zu erwarten. Betrachtet man weiter den Polymerisierungsgrad für dieses Polystyrol von  $n \approx 33$ , so ergibt sich ein Endgruppenanteil von ca. 6% an der Gesamtmasse. Für die höhermolekularen Proben mit  $M_w = 44 k$  und  $M_w = 212 k$  sind die Endgruppenanteile mit  $5 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $1 \cdot 10^{-3}$  dagegen vernachlässigbar

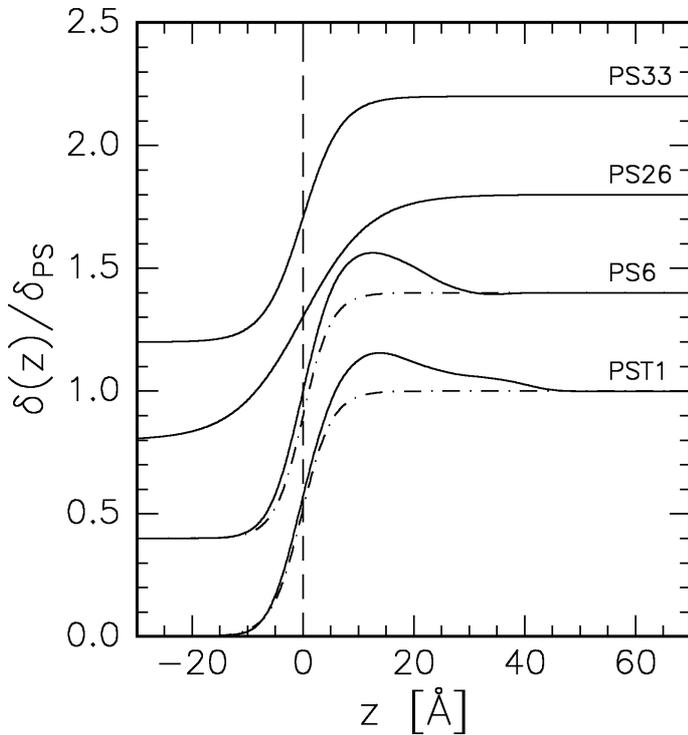


Abbildung 6.5: Dichteprofile der Proben PST1, PS6, PS26 und PS33 in der Nähe der Oberfläche, normiert auf den Volumenwert der Dispersion des Polymeren  $\delta_{PS}$ . Die dazugehörigen Anpassungen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die strichpunktierten Linien für PST1 und PS6 stellen zum Vergleich die Profile unter der Annahme einer einzigen Polymerschicht dar. Die Kurven sind um jeweils  $0,4 \cdot \delta_z/\delta_{PS}$  gegeneinander verschoben.

klein und sollten bei Segregation zu keiner signifikant messbaren Dichteerhöhung an der Oberfläche führen.

Die Vorstellung der Endgruppensegregation wird durch Simulationen von Theodorou an Polydimethylsiloxan PDMS unterstützt [113]. Seine Rechnungen führten für einen Endgruppenmassenanteil von 17% im Bereich der oberen  $15 \text{\AA}$  zu einer deutlichen Segmentdichteerhöhung von bis zu 50%. Experimentelle Studien mit speziellen Endgruppen an Polystyrol [114] sowie mit Triblockkopolymeren aus normalem und deuteriertem Polystyrol [115] bestätigen diese Modellvorstellungen.

### Polystyrol-Gold-Proben

In Abbildung 6.6 sind die Messdaten und die Anpassungen einiger repräsentativer Polystyrol-Gold-Proben gezeigt. Generell nimmt die nominelle Goldschichtdicke  $d_n$  von unten nach oben zu. Für die Proben PS77 und PS78 sowie für PS23 und PS34 ist sie jedoch jeweils identisch. Sie wurde über einen großen Bereich variiert, von  $d_n = 0,8 \text{\AA}$  (PS77, PS78) bis zu einer durchgängigen Goldschicht mit  $d_n = d_{Au} = 117 \text{\AA}$  (PS4). Die genauen Daten für diese Proben sind in Tabelle 6.2, Seite 70, gegeben.

Eine Reihe von Veränderungen treten in den Reflektivitäten mit zunehmender nomineller Goldschichtdicke auf. Die durch die Clusterschicht hervorgerufene Modulation der Oszillationen wird mit zunehmender Dicke mehr und mehr zu einer Oszillation, wie sie durch eine Schicht mit rauen Grenzflächen auf einem Substrat hervorgerufen wird. Während bei den kleineren Dicken hauptsächlich eine Modulierung der schnellen Oszillationen mit diversen Knoten zu erkennen ist, bildet sich bei dicken Clusterschichten eine deutliche Schwingung mit großer Periode heraus.

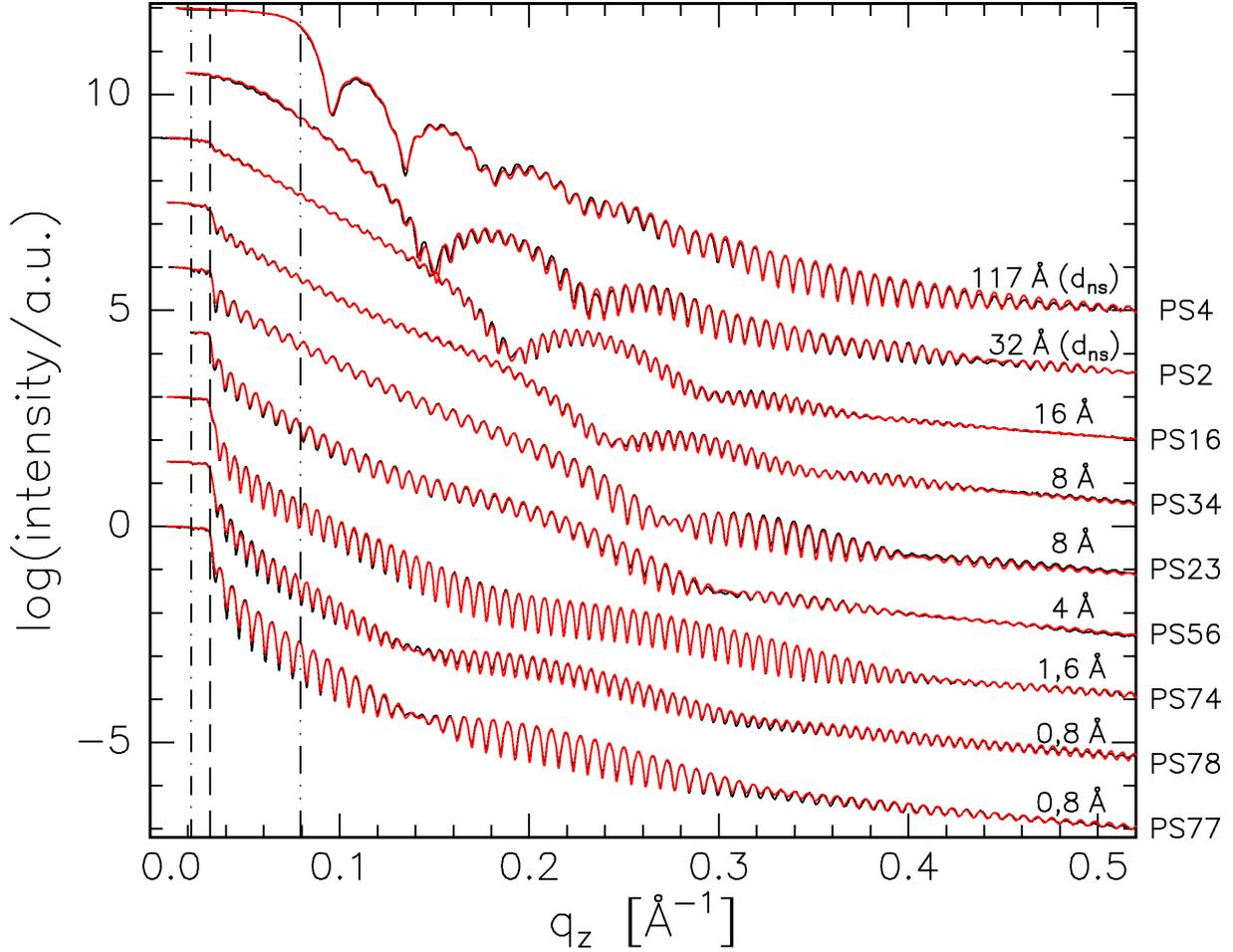


Abbildung 6.6: Reflektivitätsmessungen (schwarz) und Anpassungen (rot) der Polystyrol-Gold-Proben mit von unten nach oben zunehmender nomineller Goldschichtdicke  $d_n$  (s. Tab. 6.2). Die Proben PS77 und PS78 sowie PS23 und PS34 haben jeweils dieselben nominellen Goldschichtdicken. Alle Proben mit Ausnahme von PS4 wurden an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei einer Energie von 10,5 keV gemessen. Die Daten zur Probe PS4 wurden an der Beamline D4.1 bei  $E = 8,0$  keV aufgenommen. Es sind die den kritischen Winkeln zugehörigen Wellenvektorüberträge des Polystyrols  $q_{c,PS}$  ( $\cdot -$ ), des Siliziums  $q_{c,Si}$  ( $--$ ) und des Goldes  $q_{c,Au}$  ( $\cdot\cdot -$ ) markiert. Die Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit um jeweils 1,5 Größenordnungen gegeneinander verschoben.

An den  $q_z$ -Werten, die den drei kritischen Winkeln der verwendeten Materialien zuzuordnen sind, treten deutliche Veränderungen in Abhängigkeit von  $d_n$  auf. So sind im Bereich zwischen dem kritischen  $q_z$ -Wert des Polystyrols und dem des Siliziums bis zur Probe PS16 feine Oszillationen sichtbar (in dieser Darstellung schwer erkennbar). Diese verschwinden erst bei sehr hoher bis vollständiger Goldbedeckung; dann nämlich übertrifft die Dicke der Goldschicht die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen. Eine weitere Veränderung mit  $d_n$  betrifft die Stärke des Abfalls der Intensität hinter  $q_{c,Si}$ . Mit zunehmender Clusterschichtdicke nimmt sie

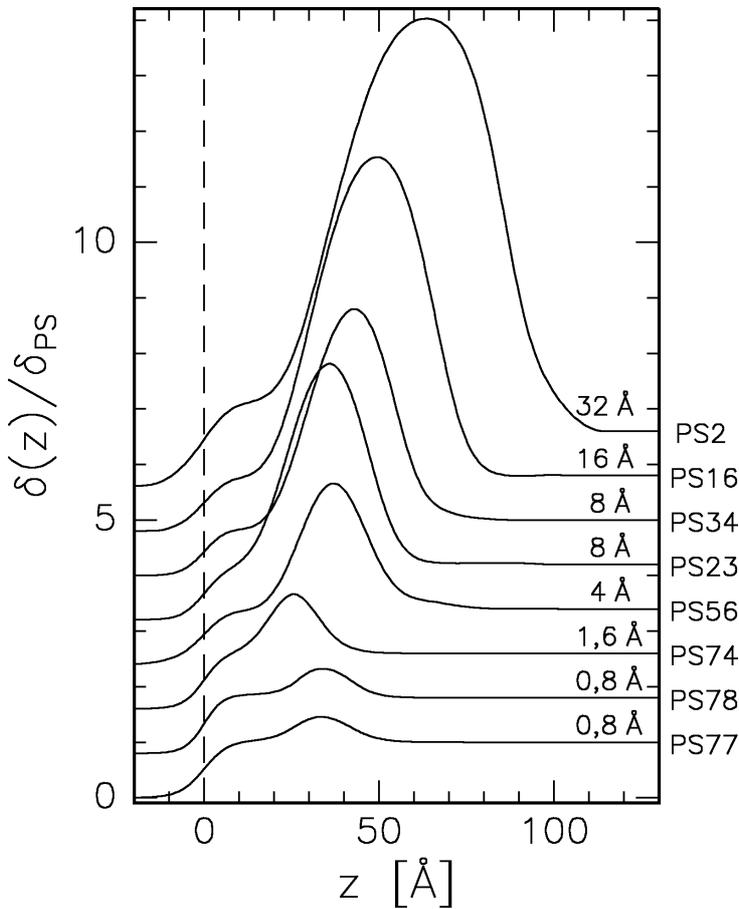


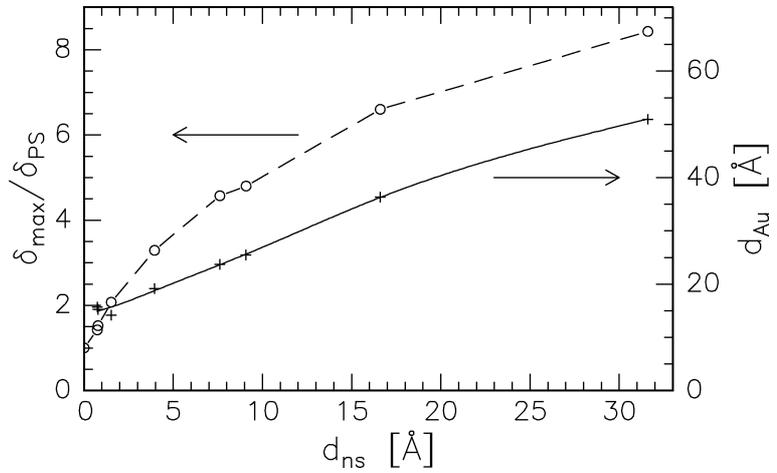
Abbildung 6.7: Dichteprofile der Polystyrol-Gold-Proben im oberflächennahen Bereich für verschiedene nominelle Goldschichtdicken  $d_n$  (s. Tab. 6.2). Die Kurven sind auf den Volumenwert der Dispersion des Polystyrols  $\delta_{PS}$  normiert. Die Serie resultiert aus den Anpassungen in Abbildung 6.6 und zeigt, wie sich das durch die Clusterschicht hervorgerufene Maximum mit der nominell aufgedampften Goldmenge verändert. Nicht gezeigt ist die geschlossene Schicht der Probe PS4 (s. Abb. 7.25). Bei der verwendeten Energie von 10,5 keV gilt für die Dispersion des reinen Goldes  $\delta_{Au} = 13,1 \delta_{PS}$ . Die Probe PS2 erreicht  $\delta_{max} = 8,4 \delta_{PS} = 0,64 \delta_{Au}$ . Die Kurven sind um jeweils  $0,8 \cdot \delta(z) / \delta_{PS}$  gegeneinander verschoben.

deutlich ab. Bei mehr als  $d_n = 16 \text{\AA}$  (PS16) ist dort schließlich kein abrupter Intensitätsabfall mehr erkennbar. Im Bereich des kritischen Streuvektors des Goldes  $q_{c,Au}$  ist außerdem eine stete Zunahme der Intensität mit zunehmender Goldclusterschichtdicke zu beobachten. Diese rührt ebenfalls von der zunehmenden Dominanz des Goldes an der Oberfläche her. Bei der Probe PS4 ergibt sich schließlich ein Plateau bis zu  $q_{c,Au}$ , das nur durch die starke Absorption des Goldes etwas abgerundet ist.

Beim Vergleich der einzelnen Reflektivitätskurven ist eine Besonderheit auffallend: Während die Proben PS77 und PS78 mit identischen nominellen Goldschichtdicken  $d_n$  nahezu denselben Kurvenverlauf zeigen, sind die Reflektivitäten der Proben PS23 und PS34 grundlegend verschieden, obwohl auf beide dieselbe Goldmenge aufgebracht worden ist. Dies liegt nicht an einer unterschiedlichen Struktur der Clusterschichten, sondern an der Dicke der obersten Schicht, des sogenannten Top-Layers. Der Effekt wird weiter unten anhand der Elektronendichteprofile verdeutlicht werden.

Die für die Berechnung der Anpassungen in Abbildung 6.6 erzeugten Dichteprofile sind in Abbildung 6.7 mit Ausnahme der Probe PS4 (s. Kap. 7.2.2, Abb. 7.25) übereinander aufgetragen. Während bei den Proben PS77 und PS78 mit  $d_n = 0,8 \text{\AA}$  in dieser Darstellung nur eine kleine Dichteerhöhung sichtbar ist, die im Maximum etwa 50 % über dem Wert des reinen Polymeren  $\delta_{PS}$  liegt, so ragt der maximale Dispersionswert der Clusterschicht  $\delta_{max}$  schon ab  $d_n = 4 \text{\AA}$  (PS56) recht stark über den Polymerbeitrag hinaus und erreicht bei der

Abbildung 6.8: Maximale Clusterschichtdicke  $\delta_{max}$  (---) und Clusterschichtdicke  $d_{Au}$  (—) in Abhängigkeit der nominellen Schichtdicke  $d_{ns}$ . Die Werte wurden aus den Profilen in Abbildung 6.7 gewonnen.  $\delta_{max}$  wurde auf den Volumenwert des Polystyrols  $\delta_{PS}$  normiert. Durchgehende Goldschichten besitzen für  $\lambda = 1.18 \text{ \AA}$  einen Wert  $\delta_{max} = \delta_{Au} = 13,1 \delta_{PS}$ .



Probe PS2 im Maximum  $\delta_{max} = 8,4 \delta_{PS} = 0,64 \delta_{Au}$ .

Zur weiteren Diskussion der Elektronendichteprofile sind in Abbildung 6.8 die Breite der Goldclusterschicht  $d_{Au}$  und der maximale Dispersionswert  $\delta_{max}$  gegen die nominelle Schichtdicke  $d_{ns}$  aufgetragen.<sup>7</sup> Es ist auffallend, dass die Clusterschichten bereits bei sehr kleinen nominellen Schichtdicken (Proben PS77, PS78 und PS74) eine Dicke  $d_{Au}$  von etwa  $20 \text{ \AA}$  haben. Oberhalb von  $d_n = 1,6 \text{ \AA}$  (PS74) beginnen die Schichten langsam dicker zu werden, wobei  $d_{Au}$  fast linear mit  $d_{ns}$  ansteigt. Während der Anfangsstadien der Präparation bilden sich also bereits relativ große Cluster. Dies wird durch die Modellierungen in Kapitel 6.2 bestätigt werden.

Der maximale Dispersionswert  $\delta_{max}$  der Clusterschicht steigt streng monoton mit der nominellen Schichtdicke  $d_{ns}$  an. Beginnend beim Polystyrolwert  $\delta_{PS}$  für goldfreie Proben erreicht  $\delta_{max}$  den Wert des reinen Goldes  $\delta_{Au} = 13,1 \delta_{PS}$ , wenn eine geschlossene Schicht vorliegt. Dieses muss im Bereich zwischen den nominellen Goldschichtdicken der Proben PS2 und PS4 von  $32 \text{ \AA} < d_{ns} < 117 \text{ \AA}$  geschehen. Eine lineare Extrapolation der Kurve in Abbildung 6.8 lässt darauf schließen, dass die Grenze zur Ausbildung einer durchgehenden Schicht zwischen  $d_n = 80 \text{ \AA}$  und  $d_n = 90 \text{ \AA}$  liegen müsste.

Vergleicht man in Abbildung 6.7 die Dicken der obersten Schicht, des Top-Layers, miteinander, so erkennt man eine gewisse Variation dieser Dicken. Bei den Proben PS74 und PS23 ist der Top-Layer nur eine schmale Schulter, erscheint bei den anderen Proben jedoch aufgrund der um etwa  $10 \text{ \AA}$  größeren Dicke wie eine ausgeprägte Schicht. Die Ursachen für diese unterschiedlichen Werte von  $d_{top}$  sind schwer zu erklären. In einem separaten Abschnitt (S. 78 ff.) wird über die Bedeutung und die Herkunft des Top-Layers, der wahrscheinlich eine Adsorbatschicht auf der Oberfläche der Proben darstellt, ausführlich diskutiert werden.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Ursache für die großen Unterschiede in den Reflektivitäten der Proben PS23 und PS34 mit identischen nominellen Goldschichtdicken von  $d_n = 8 \text{ \AA}$  durch die Dicke des Top-Layers verursacht werden. Zum Vergleich sind die Profile

<sup>7</sup>Der zusätzliche Index  $s$  zeigt an, dass diese Werte aus Modellierungen der Dichteprofile gewonnen wurden, die in Kapitel 6.2 vorgestellt werden. Die Werte  $d_{ns}$  besitzen eine größere Genauigkeit, als die über den Schwingquarz bei der Probenpräparation ermittelten Werte  $d_n$ . Außerdem ist  $d_{ns}$  von der Präparationsanlage unabhängig.

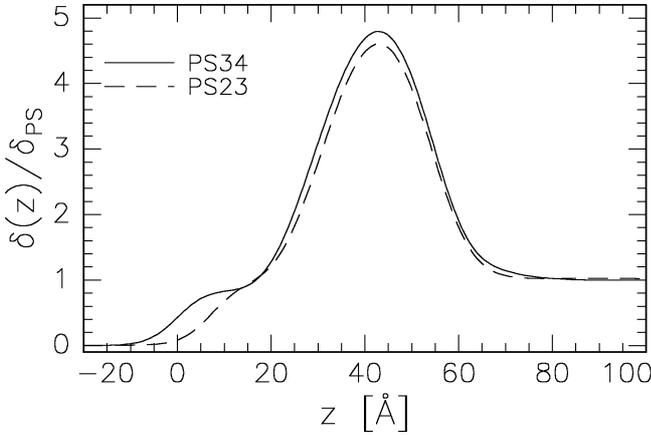


Abbildung 6.9: Elektronendichteprofile der Proben PS34 und PS23 in Oberflächennähe. Auf beide Proben wurden nominell  $8 \text{ \AA}$  Gold aufgebracht. Im Rahmen der Präparationsgenauigkeit sind Form, Höhe und Breite der Clusterschichten sehr ähnlich. Die Kurve für die Probe PS23 wurde entlang der  $z$ -Achse verschoben, um dies zu verdeutlichen. Einen großen Unterschied erkennt man hingegen bei der Top-Layer-Dicke  $d_{top}$ . Dieses macht sich in den Reflektivitäten (s. Abb. 6.6) stark bemerkbar.

der Clusterschichten in Abbildung 6.9 übereinandergelegt worden. Dort erkennt man, dass sich die Profilverläufe der Clusterschichten in Form, Höhe und Breite sehr ähnlich sind. Nur geringe Abweichungen in der nominell aufgedampften Goldmenge im Rahmen der Präparationsgenauigkeit sind erkennbar. Die Proben unterscheiden sich allerdings deutlich in der Top-Layer-Dicke. Dies macht sich offensichtlich in der Reflektivitätskurve (Abb. 6.6) stark bemerkbar. Daraus lässt sich folgern, dass das erste Minimum der langperiodischen Clusterszillationen sowie deren Periode hauptsächlich durch den Abstand der Oberfläche zur inneren Grenzfläche der Clusterschicht bestimmt wird. Bei der Probe PS23 liegt das erste Minimum bei deutlich größeren Streuvektorbeträgen als bei PS34. Somit besteht die Gefahr, falsche Schlüsse über die Goldclusterschichtdicke zu ziehen, wenn nur die Reflektivitätskurve betrachtet und keine detaillierte Modellanpassung durchgeführt wird.

Auch in den longitudinal diffusen Scans (s. z.B. Abb. 6.1) hängt die beobachtete Oszillationsperiode von der gemeinsamen Dicke von Top-Layer und Clusterschicht ab. Dies wird später gesondert diskutiert werden (S. 82 ff.).

Ein weiterer Aspekt, der in den Profilen in Abbildung 6.7 sichtbar ist, bezieht sich auf die Grenzflächen der Clusterschicht. Eine leichte Asymmetrie ist erkennbar, die bei niedrigen nominellen Goldschichtdicken dadurch gekennzeichnet ist, dass die innere Grenzfläche eine höhere Rauigkeit  $\sigma_{PS}$  als die äußere  $\sigma_{Au}$  aufweist. Mit zunehmender Clusterschichtdicke verlagert sich diese Asymmetrie, so dass bei großen  $d_N$  die äußere Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_{Au}$  größer als die innere wird. Bei Probe PS2 ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt.

Bei den niedrigen nominellen Goldschichtdicken ist dies dadurch erklärbar, dass es nach der Probenpräparation immer einen geringen Anteil sehr kleiner Cluster gibt, die unter der hauptsächlichen Clusterschicht liegen [66] (s. z.B. Abb. 3.8, S. 33). Diese erhöhen die effektive Rauigkeit der unteren Grenzfläche. Bei großen  $d_n$  spielt dieser geringe Anteil sehr kleiner Cluster keine spürbare Rolle mehr. Es macht sich bei zunehmender nomineller Goldschichtdicke nun bemerkbar, dass sich häufig keine sphärischen Cluster, sondern vermehrt wurmförmige Agglomerate ausbilden. Diese tragen an der oberen Grenzfläche, von wo während der Präparation neues Material angeboten wird, zu einer Zunahme der Rauigkeit bei, kaum jedoch an der unteren Clusterschichtgrenzfläche.

### Anmerkungen zum Top-Layer

Die oberste Schicht auf den Proben, der Top-Layer, ohne die eine passende Modellierung der Reflektivitäten nicht möglich ist, wurde bereits als eine Adsorbatschicht gedeutet, die sich durch die Auslagerung der Proben an Luft gebildet haben könnte. Diese Erklärung scheint nach Ausschluss anderer Szenarien als die wahrscheinlichste. Vier Hypothesen für das Auftreten des Top-Layers sollen diskutiert werden:

1. Die Reflektivitäten wurden zwar exakt angepasst, die erhaltenen Dichteprofile spiegeln aber nicht das richtige Profil der Proben wieder. Da bei einem Streuexperiment aufgrund des Verlustes der Phaseninformation grundsätzlich keine Eindeutigkeit für eine gefundene Lösung besteht, kann es auch andere Möglichkeiten geben, die Reflektivitäten quantitativ zu erklären.
2. Der Top-Layer ist Goldanteilen zuzuordnen, die über den Hauptteil der Clusterschicht in das Vakuum hinausragen.
3. Der Top-Layer ist der obere Teil der Polystyrolschicht. Die Cluster werden bereits bei der Präparation eingebettet, da die Mobilität der Polymerketten an der Oberfläche höher ist als im Volumen, so dass bereits bei Raumtemperatur eine Einbettung möglich wird. Das thermische Verhalten (s. Kap. 7) wird durch die van der Waals-Anziehung zwischen Metallclustern und Polymer erklärt.
4. Der Top-Layer ist eine Adsorbatschicht über den nach der Präparation etwa zur Hälfte eingebetteten Goldclustern. Das Adsorbat besteht u. a. aus Wasser. Die Aufladung der Probe während der Messung hat eventuell unterstützenden Charakter bezüglich der Stabilität der Schicht.

Die erste Hypothese ist von grundsätzlicher Natur und deshalb nur schwer zu widerlegen. Es gibt allerdings einige Tatsachen, die gegen sie sprechen. So gilt zum einen der Grundsatz, dass eine gelungene Modellierung einer strukturreichen Kurve, wie sie bei den gezeigten Messungen vorliegt, glaubwürdiger als die einer strukturarmen Reflektivität ist. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn viel Vorwissen über die Probenstruktur vorhanden ist und die Anzahl der freien Parameter klein gehalten wird. Beides ist hier der Fall. Bei den Proben mit den niedrigsten Metallbedeckungen spielt der Top-Layer eine besonders große Rolle, da er sogar die Dichteanteile des Goldes übertrifft. Dadurch ist es praktisch unmöglich, durch eine willkürliche Umverteilung des vorhandenen Goldes ein Profil zu erschaffen, das eine identische Reflektivität ergibt.

Der zweite Punkt wird wiederum durch die Proben mit dem niedrigsten Goldanteil widerlegt. Die Modellierungen der Profile, die in Kapitel 6.2 durchgeführt werden, bestätigen, dass nur das ausgeprägte Maximum im Profil vom Gold herrührt. Sonst würde der Goldanteil auf der Probe für diese Proben ein Vielfaches des nominell aufgebrauchten Goldes betragen.

Die dritte Hypothese scheint deshalb zunächst realistisch, weil der Dispersionswert  $\delta_{top}$  der obersten Schicht mit nur leichten Schwankungen dem des Polystyrols entspricht. Würde das Gold allerdings bereits bei der Präparation eingebettet werden, dann sollte der Top-Layer bei zunehmendem Goldanteil geringer werden, was aber nicht der Fall ist. Zudem liegt das

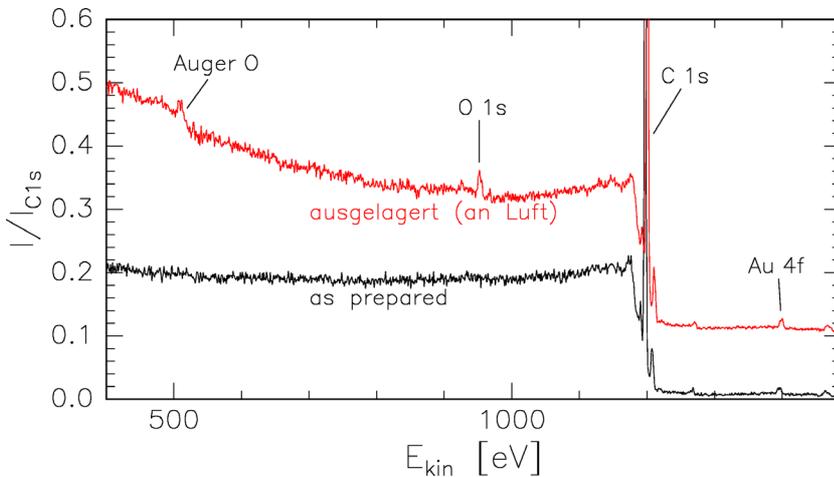


Abbildung 6.10: XPS-Spektren einer mit nominell  $0,5 \text{ \AA}$  Gold bedeckten Polystyrolprobe. Die Kurven sind um  $0,1 \cdot I/I_{C1s}$  gegeneinander verschoben. Die obere Kurve zeigt das Spektrum derselben Probe nach 3–4 Wochen Auslagerungszeit an Luft. Deutlich ist eine Anreicherung mit Sauerstoff zu erkennen.

Maximum der Clusterschicht für große nominelle Schichtdicken  $d_n$  bei größeren Probentiefen (s. Abb. 6.7). Außerdem spricht der Temperaturverlauf der Top-Layer-Dicke  $d_{top}$  dagegen (s. Kap. 7). Bei hohen Temperaturen geht  $d_{top}$  für hohe  $M_w$  gegen einen konstanten Wert. Dies ist ein klares Indiz für das Ende der Einbettung und kann nicht durch die kontinuierlich wirkenden Van-der-Waals-Kräfte erklärt werden.

Die Annahme einer Adsorbatschicht ist aus verschiedenen Gründen plausibel; zunächst schon dadurch, dass die Proben vor der Messung an Luft ausgelagert waren. Die Schicht besitzt trotz leichter Unterschiede für verschiedene nominelle Goldschichtdicken in engen Grenzen immer dieselbe Breite.<sup>8</sup> Dies gilt allerdings nicht für durchgehende Goldschichten (Probe PS4, s. auch Kap. 7.2.2) sowie für sehr dünne PS-Schichten (s. Kap. 7.3), beides Fälle, bei denen keine bzw. nur eine geringe Aufladung vorhanden ist. Somit liegt die Vermutung nahe, dass der Top-Layer während der Messung durch elektrostatische Kräfte stabilisiert wird. Polaren Stoffen wie Wasser kommt dies als ein mögliches Adsorbat zu Gute. Wasser besitzt außerdem eine dem Polymer identische Elektronendichte.

Um die Vermutung einer Adsorbatschicht weiter zu untersuchen, wurden XPS-Messungen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) von J. Erichsen in der Gruppe von Prof. Faupel an der Technischen Fakultät der Universität Kiel durchgeführt [116]. Eine Polystyrolprobe mit  $M_w = 226 \text{ k}$  und einer Schichtdicke von  $d_{PS} \approx 200 \text{ nm}$  wurde in einer UHV-Anlage mit nominell  $0,5 \text{ \AA}$  Gold bei einer Rate von  $0,26 \text{ \AA/min}$  bedampft. Nach einer XPS-Messung wurde die Probe für 3–4 Wochen an Luft ausgelagert und danach wieder in der UHV-Kammer vermessen. Die verwendete Energie der  $AlK_{\alpha}$ -Linie betrug dabei  $E = 1486,6 \text{ eV}$ . In Abbildung 6.10 sind diese Messungen gezeigt.

Die untere Kurve zeigt das Spektrum direkt nach der Präparation in einer UHV-Umgebung („as prepared“). Deutlich sichtbar ist der C 1s-Peak der Kohlenstoffatome des Polystyrols, der bei genauerer Analyse auch die verschiedenen chemischen Bindungen zeigen kann. Bei einer kinetischen Energie von etwa  $1400 \text{ eV}$  ist der Au 4f-Peak als eine kleine Spitze zu erkennen. Wegen der geringen Goldmenge und der geringen Ausdringtiefe der Elektronen

<sup>8</sup>Die leichten Unterschiede in der Top-Layer-Dicke scheinen von den folgenden Parametern weitgehend unabhängig zu sein: Auslagerungszeit an Luft, Probentemperatur während der Präparation, Molekulargewicht des Polymers, nominelle Goldschichtdicke bei Proben mit Goldbedeckungen unterhalb der Perkulationsgrenze.

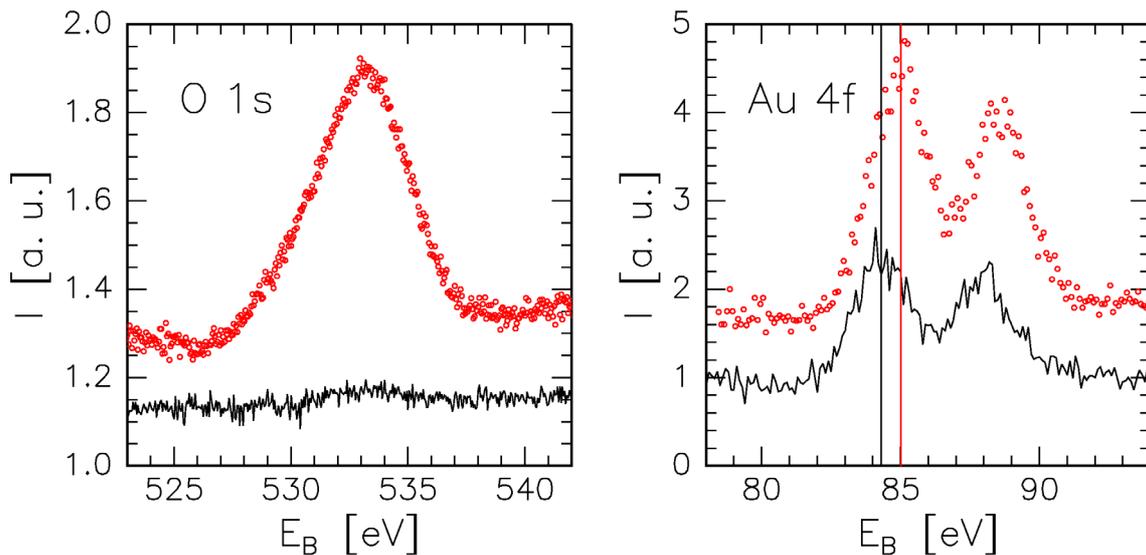


Abbildung 6.11: Detail-XPS-Spektren des O 1s (links) und der Au 4f-Peaks (rechts) nach Abzug eines Untergrundes nach Shirley [119] und Aufladungskorrektur. Die untere Kurve (schwarz) zeigt die Spektren vor und die obere (rot) die Spektren nach der Auslagerung an Luft.

ist dieser Peak gegenüber dem Kohlenstoff nur schwach ausgeprägt. Das obere Spektrum zeigt die Resultate, nachdem die Probe für 3–4 Wochen an Luft ausgelagert worden ist. In diesem Spektrum treten Anteile von Sauerstoff in Form des O 1s- und eines ausgeprägten Auger-Sauerstoffpeaks auf. Durch die Aufladung des nichtleitenden Polymers wird außerdem das gesamte Spektrum auf der Energieachse verschoben. Im Spektrum ist diese Verschiebung für die Probe nach der Auslagerung geringer, was mit einer herabgesetzten Aufladung zu erklären ist. Man erkennt es an den gegeneinander verschobenen C 1s-Peaks. Die Probenoberfläche muss nach der Auslagerung also eine etwas höhere Leitfähigkeit als vorher besitzen, ein weiteres Indiz für eine Adsorbatschicht aus z. B. Wasser, denn der spezifische Widerstand von reinem Wasser  $\varrho_{H_2O}^{pure} \approx 1,6 \cdot 10^5 \Omega \cdot m$  bzw. von destilliertem Wasser  $\varrho_{H_2O}^{dest} \approx 10^3 \Omega \cdot m$  [117] ist um Größenordnungen niedriger, als der des Polystyrols mit  $\varrho_{PS} \approx 10^{15} \Omega \cdot m$  [118].

In Abbildung 6.11 sind Detailspektren des O 1s- (links) und der Au 4f-Peaks (rechts) gezeigt. Das starke Hervortreten eines Sauerstoffsignals wird noch einmal deutlich. Die Au 4f-Linien sind vor und nach der Auslagerung um 0,7 eV leicht gegeneinander verschoben. Dieser Effekt kann durch eine elektrostatische Wechselwirkung eines polaren Adsorbates wie z. B. Wasser mit dem während der Messung positiv geladenen Gold erklärt werden.

Bei Oxidation des Goldes zu  $Au_2O_3$  würde man zwei zusätzliche um etwa 2 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Peaks erwarten [120].<sup>9</sup> Da dies nicht der Fall ist, muss man von einer eher physisorbierten Adsorbatschicht ausgehen, in der viel Sauerstoff enthalten ist, wie z. B. Wasser.

<sup>9</sup>Auch bei einer zusätzlichen Behandlung nanoskaliger Cluster mit reaktivem Sauerstoff ist neben dem oxidierten immer ein Anteil von reinem Gold im XPS-Spektrum sichtbar [121].

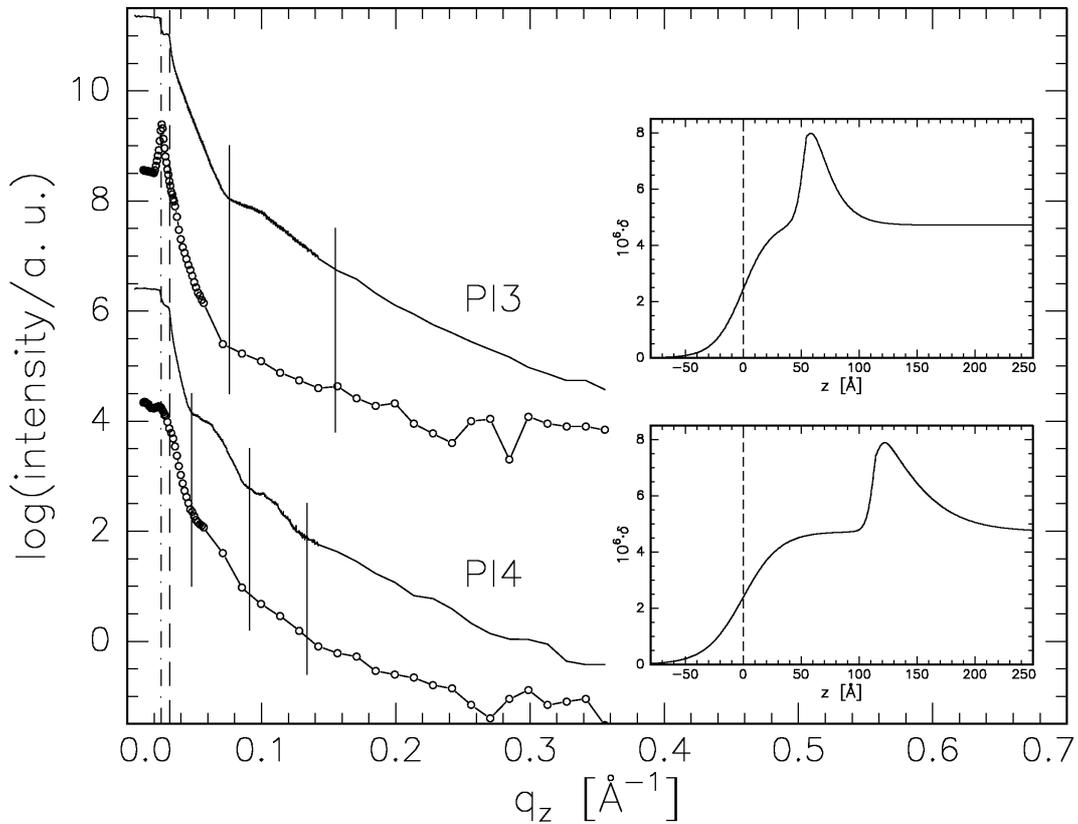
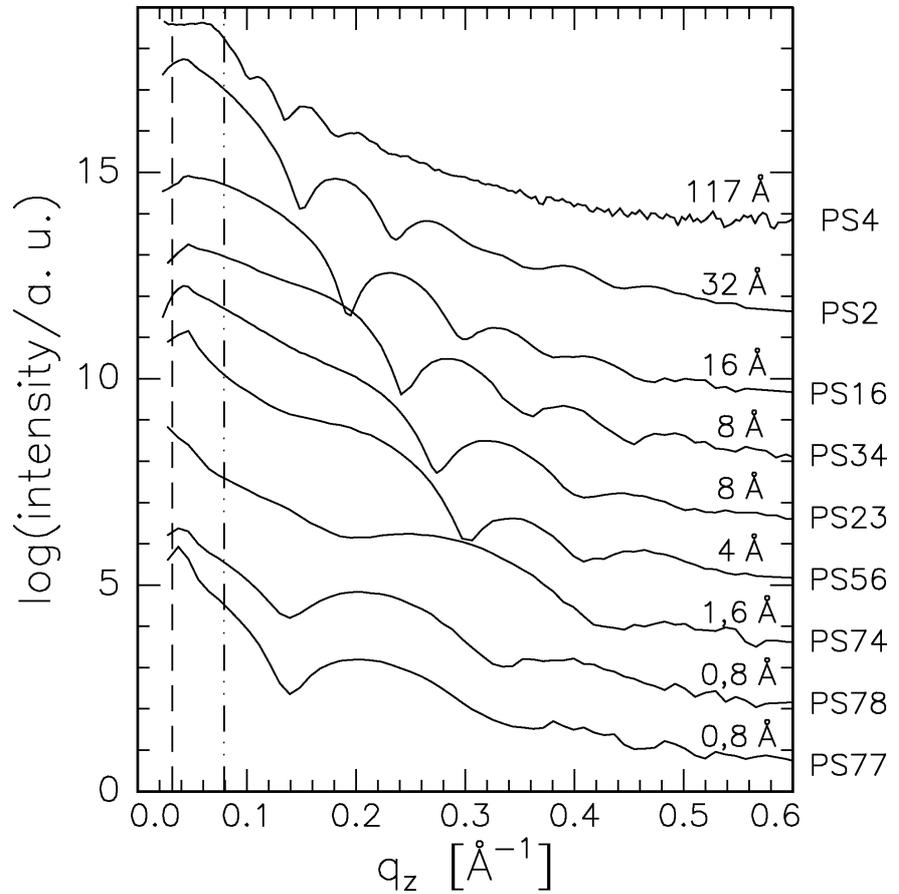


Abbildung 6.12: Reflektivitäten und longitudinal diffuse Scans für die Proben PI3 und PI4. In den Einschüben auf der rechten Seite sind die Dichteprofile im oberflächennahen Bereich dargestellt. Die kritischen Streuvektoren des Polyimids  $q_c^{PI} = 0,0251 \text{\AA}^{-1}$  (·-) und des Siliziums  $q_c^{Si} = 0,0317 \text{\AA}^{-1}$  (- -) sind markiert, ebenso wie die spezielle Punkte in den Streukurven (senkrechte Linien). Die Messungen wurden am Messplatz „GID“ im Kieler Labor bei  $E = 8,05 \text{ keV}$  durchgeführt.

Um den Einfluss der Dicke eines „Top-Layers“ oberhalb einer Clusterschicht auf die Reflektivität weiter zu untersuchen, wurden auf eine ca. 900 nm dicke Polyimid-Probe (PMDA-ODA), die per Spin-Coating auf einem Siliziumwafer hergestellt wurde, zunächst eine Kupferclusterschicht von etwa 3  $\text{\AA}$  nomineller Dicke aufgedampft. Mit Hilfe eines speziellen, für dieses Polymer entwickelten Gasphasenabscheidungsverfahrens, bei dem submonomere Bestandteile auf das Substrat im Vakuum aufgedampft werden und erst dort polymerisieren [122, 123], ist es möglich, weitere, verschieden dicke Polymerschichten auf die Clusterschicht aufzubringen. Abbildung 6.12 zeigt die Reflektivitäten zweier solcher Proben, PI3 mit nominell 50  $\text{\AA}$  Polyimid auf dem Kupfer und PI4 mit einer ca. 100  $\text{\AA}$  dicken Polyimid-Oberflächenschicht.

Trotz der sehr großen Rauigkeiten der Oberflächen von  $\sigma_{PI3} = 22 \text{\AA}$  und  $\sigma_{PI4} = 29 \text{\AA}$ , sind leichte Schichtdickenszillationen erkennbar (durch senkrechte Markierungen hervorgehoben). Vergleicht man die reziproke Breite dieser Oszillationen mit den in den Einschüben

Abbildung 6.13: Longitudinal diffuse Scans bei verschiedenen nominellen Goldschichtdicken, aufgenommen an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei  $E = 10,5 \text{ keV}$ . Der Offset zum Einfallswinkel beträgt  $\Delta\alpha_i = 0,1^\circ$  (Ausnahme: PS4 mit  $\Delta\alpha_i = 0,08^\circ$  bei  $E = 8,0 \text{ keV}$ ). Die Scans sind den Reflektivitäten in Abbildung 6.6 zuzuordnen. Markiert sind die kritischen Streuvektoren des Siliziums (---) und des Goldes (· · -). Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit gegeneinander verschoben.



dargestellten Dichteprofilen, so ist sofort zu erkennen, dass diese wieder von der Summe aus Clusterschichtdicke und Oberflächenschichtdicke hervorgerufen werden. Bei der Probe PI3 ist die Periode der Oszillationen in der Reflektivität entsprechend kürzer, obwohl die Kupferschichtdicke ungefähr gleich groß bleibt. Außerdem ist für beide Proben eine Korrelation zwischen den Oszillationen in der Reflektivität und im longitudinal diffusen Scan zu erkennen. Die Periode der Oszillation für Probe PI3 beträgt  $\frac{2\pi}{\Delta q_z} \approx 80 \text{ \AA}$ , für die Probe PI4 gilt  $\frac{2\pi}{\Delta q_z} \approx 150 \text{ \AA}$ . Wie man anhand der Profile sieht, entsprechen diese Werte der Summe der Dicken von oberster Polymerschicht und Kupferclusterschicht.

### Longitudinal diffuse Scans

Im diesem Abschnitt wird auf den Ursprung der Oszillationen in den longitudinal diffusen Scans eingegangen werden. In Abbildung 6.12 deutete sich bereits an, dass deren Oszillationsperiode mit der Summe der Dicken von Clusterschicht und Top-Layer in Zusammenhang steht.

Abbildung 6.13 zeigt die longitudinal diffusen Scans mit einem Offsetwinkel  $\Delta\alpha_i = 0,1^\circ$  (Ausnahme: PS4 mit  $\Delta\alpha_i = 0,08^\circ$ ), die zu den Reflektivitäten in Abbildung 6.6 zugehörig sind. Der Verlauf dieser Kurven im reziproken Raum für die verwendete Energie von  $E = 10,5 \text{ keV}$  ist in Abbildung 5.2, Seite 50, dargestellt. Der größte in der Abbildung gezeigte

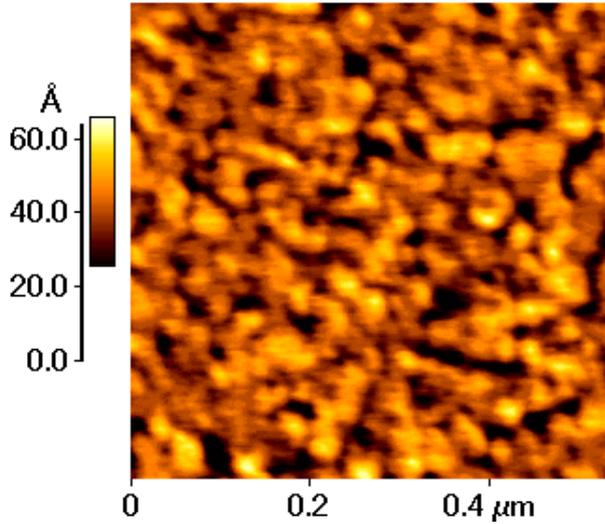


Abbildung 6.14: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der vollständig mit Gold bedeckten Probe PS4 [124]. Dieser quadratische Ausschnitt mit  $0,5 \mu\text{m}$  Seitenlänge zeigt deutlich, dass die Oberfläche keine statistische Rauigkeit aufweist, sondern dass ihre Struktur auch bei diesen Goldmengen durch wurmförmige Agglomerate bestimmt wird.

laterale Wellenvektorübertrag bei  $q_z = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  beträgt nur  $q_x \approx 0,001 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei Vergleich der longitudinal diffusen Scans mit den Reflektivitäten in Abbildung 6.6 wird klar, dass die langperiodischen Oszillationen beider Kurvenarten dieselben Perioden haben.

Auch die geschlossene Schicht der Probe PS4 zeigt Oszillationen im longitudinal diffusen Scan. Ein Blick auf die Morphologie der Probenoberfläche, die in Abbildung 6.14 als Rasterkraftmikroskopbild (AFM) gezeigt ist, macht die Ursache dafür sichtbar. Die Oberflächenstruktur wird stark durch wurmförmige Agglomerate bestimmt, wie sie auch bei nicht geschlossenen Schichten beobachtet wurden, anstatt durch eine typische statistische Rauigkeit.

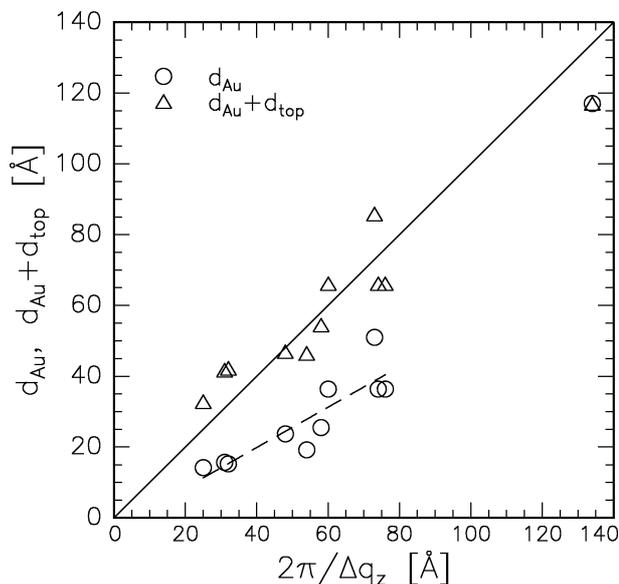
Man erkennt in Abbildung 6.13, dass sich die Minima der Kurven generell mit zunehmender Dicke  $d_{top} + d_{Au}$  zu kleineren Streuvektorbeträgen hin verlagern (vgl. Abb. 6.7), wie es schon bei den Reflektivitäten zu beobachten war. Außerdem wird die Periode der Oszillation kleiner. Probe PS2 zeigt eine Besonderheit: Im Bereich von  $q_z \approx 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  ist eine Modulation zu erkennen, die auf zwei Längenskalen schließen lässt.

Die Oszillationsperiode der longitudinal diffusen Scans lässt sich gut bestimmen, wenn der Abfall der Kurven durch Multiplikation mit  $q_z^4$  in Anlehnung an die kinematische Näherung berücksichtigt wird. Die erhaltenen reziproken Überträge  $\frac{2\pi}{\Delta q_z}$  ergeben die Längenskalen, auf denen sich die Korrelationen auswirken.

In Abbildung 6.15 sind zwei verschiedene Dickenparameter gegen diese Überträge dargestellt,  $d_{Au}$  und  $d_{Au} + d_{top}$ . Man erkennt, dass die Dicke  $d_{Au} + d_{top}$  gut mit den aus den diffusen Scans gewonnenen Längen übereinstimmt, während die Goldschichtdicke  $d_{Au}$  generell mit einer kürzeren Länge verbunden, und somit nicht allein für die Oszillationen in den diffusen Scans verantwortlich ist.

Eine weitere Diskussion der longitudinal diffusen Scans sowie Ansätze zu deren Auswertung finden sich in der Diplomarbeit von I. Grotkopp [103]. Dort werden aus verschiedenen Modellen für Dichteinhomogenitäten Streukurven berechnet und mit den Messdaten verglichen. Die besten Ergebnisse erhält man dabei unter Annahme einer zusätzlichen Schicht über den Clustern.

Abbildung 6.15: Diagramm zur Verdeutlichung der Zuordnung der Oszillationsperiode(n) der longitudinal diffusen Scans zu den Abständen an der Probenoberfläche. Die Dicken  $d_{Au} + d_{top}$  (Dreiecke) liegen auf der Geraden im Diagramm, stimmen also in guter Näherung mit den reziproken Wellenvektorübertragsdifferenzen  $\frac{2\pi}{\Delta q_z}$  der longitudinal diffusen Scans überein. Die Goldschichtdicke  $d_{Au}$  (Kreise) dagegen ist generell geringer, wie durch die gestrichelte Linie angedeutet wird.



## 6.2 Modellierungen der Dichteprofile

Aus TEM-Aufnahmen ähnlicher Polymer-Metall-Systeme (s. Kap. 3.3) ist bekannt, dass sich beim Aufdampfen des Goldes auf die Probenoberfläche Cluster bilden, die nahezu sphärisch sind, wenn die nominell aufgedampfte Goldschichtdicke nicht zu groß gewählt wurde. Mit dieser Information ist es unter gewissen Modellannahmen möglich, die Elektronendichteprofile aus Kapitel 6.1 über eine Tiefenverteilung von Clustern zu modellieren. Daraus ergeben sich dann Parameter wie die exakte nominelle Goldschichtdicke, die Bedeckung der Oberfläche durch Cluster und deren mittlerer Radius.

Die Modellierung soll im Rahmen zweier Modelle geschehen, die Extremfälle bezüglich Clustergröße, Tiefenverteilung und Flächenbedeckung darstellen. Es soll immer von sphärischen Clustern ausgegangen werden. Solange die Bedeckung nicht zu groß wird und sich zusammenwachsende Agglomerate bilden, ist diese Annahme in guter Näherung gerechtfertigt (s. Kap. 3.3). Die laterale Anordnung der Cluster ist für die Modellierungen nicht von Bedeutung und kann als statistische Verteilung angenommen werden. In Kapitel 6.3 wird gezeigt werden, dass diese Vorstellung durchaus zu einem konsistenten Bild der Clusterschichtmorphologie führt.

Die Dichteprofil-Modelle sehen wie folgt aus: Im ersten Modell (Kapitel 6.2.1) wird die Clustergröße konstant gehalten und nur die Tiefe, in der sich die Cluster befinden können, variiert (monodisperse Cluster, unterschiedliche Tiefe). Dabei wird ausgeschlossen, dass die Cluster in verschiedenen Tiefen teilweise übereinander liegen können — eine Bedingung, die durch die im Vergleich zur Clustergröße schmale Tiefenverteilung der in dieser Arbeit untersuchten Proben immer gegeben ist. Der andere Extremfall, bei dem die Cluster alle einen festen Abstand von der Oberfläche haben, aber verschiedene Größen besitzen, wird in Kapitel 6.2.2 angewendet (Modell 2, polydisperse Cluster, feste Tiefe). In Kapitel 6.2.3 werden anschließend die Ergebnisse der Anwendung der beiden Modelle auf die in Tabelle 6.2 (Seite 70) vorgestellten Proben gezeigt und die Gültigkeit der Modelle diskutiert.

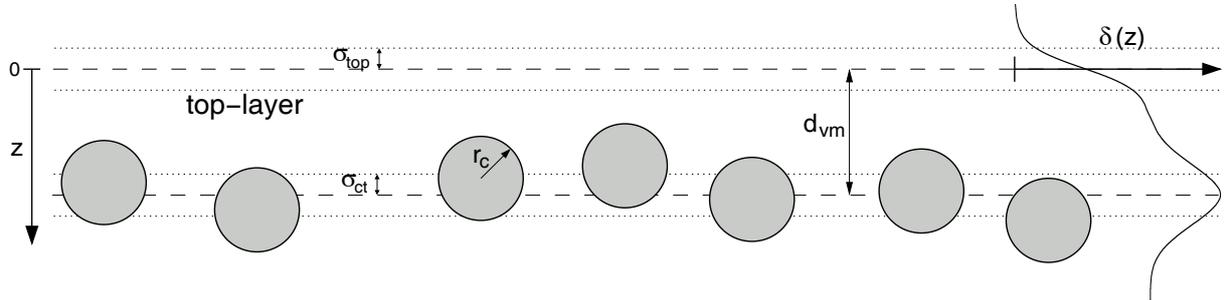


Abbildung 6.16: *Modell 1: Gaußförmige Clusterverteilung in einer Tiefe  $d_{vm}$  bei konstantem Radius  $r_c$ . Die Breite der Verteilung  $\sigma_{ct}$  wurde gleich der Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{top}$  gewählt. Diese Breiten sind durch die gepunkteten Linien um die mittlere Clustertiefe  $d_{vm}$  bzw. um die Oberfläche ( $z = 0$ ) dargestellt. Es gilt weiterhin  $r_c = 2\sigma_{ct}$ . Am rechten Bildrand ist ein berechnetes Dichteprofil mit  $\delta_{top} = \delta_{PS}$  aufgetragen. Dieses Profil repräsentiert in guter Näherung den Verlauf für die Proben PS77, PS78 und PS74 mit den sehr niedrigen nominellen Goldschichtdicken von  $0,8 \text{ \AA}$  bis  $1,6 \text{ \AA}$ .*

### 6.2.1 Monodisperse Cluster mit Tiefenverteilung

In Kapitel 6.1.3 wurden in Abbildung 6.7 die Dichteprofile der Proben bei verschiedenen nominellen Goldschichtdicken gezeigt. Dabei war eine leichte Asymmetrie bezüglich der Dichteverteilung in der Clusterschicht erkennbar. Diese soll hier vernachlässigt und die Profile über eine symmetrische Clusterverteilung angepasst werden. In der hier durchgeführten Modellierung soll die Clustergröße als konstant angenommen werden. Die Tiefenverteilung der Clusterzentren soll einer Gaußfunktion der Form

$$g(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{ct}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(z - d_{vm})^2}{\sigma_{ct}^2}\right) \quad (6.7)$$

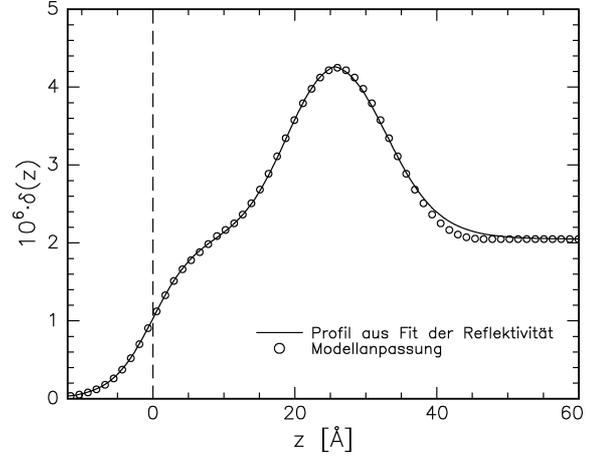
gehörchen. Dabei soll die Breite  $\sigma_{ct}$  der Verteilung um den Mittelwert  $d_{vm}$  eine vergleichbare Größe wie die Rauigkeit der Oberfläche  $\sigma_{top}$  haben, denn die Rauigkeit des Top-Layers sollte näherungsweise der Tiefenverteilung der Cluster folgen.

In Abbildung 6.16 ist für Cluster mit einem Radius  $r_c = 10 \text{ \AA}$  solch eine Verteilung skizziert. Dabei wurden  $\sigma_{ct} = \sigma_{top} = 5 \text{ \AA}$  gewählt. Die mittlere Clustertiefe beträgt  $d_{vm} = 30 \text{ \AA}$ . Das gezeigte Bild ist mit einer gewissen Variation von  $d_{vm}$  in  $z$ -Richtung damit repräsentativ für die Proben PS77, PS78 und PS74 mit den sehr geringen nominellen Goldschichtdicken von  $0,8 \text{ \AA}$  bzw.  $1,6 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 6.2).

Am rechten Bildrand ist ein berechnetes Dichteprofil gezeigt, das zu solch einer Anordnung gehört. Um dieses zu erzeugen, muss zunächst das Profil eines einzelnen Clusters in einer Matrix bekannt sein. Bei der lateralen Mittelung ist dies natürlich davon abhängig, wieviel Volumen die Matrix aus Polymer und Top-Layer-Material, hier nur als Polymer bezeichnet<sup>10</sup>, über den Tiefenbereich  $2r_c$  beiträgt. Dieses Verhältnis von Clustervolumen zum

<sup>10</sup>Wegen der praktisch identischen  $\delta$ -Werte von Polystyrol und Top-Layer-Material muss hier nicht unterschieden werden. Dies kommt der Tatsache zugute, dass bisher nicht bekannt ist, wo die Grenze zwischen Polymer und Top-Layer innerhalb der Clusterschicht verläuft.

Abbildung 6.17: Dichteprofil der Probe PS74 bei 30°C (—) und Anpassung des Modells 1 nach Abbildung 6.16 (oo) mit  $\sigma_{ct} = \sigma_{top}$ . Als Anpassungsparameter ergeben sich der Clusterradius  $r_c = 10 \text{ \AA}$  und die Bedeckung  $f_1 = 0,114$ .



Gesamtvolumen, das durch die nominelle Schichtdicke  $d_n$  und den Clusterradius  $r_c$  gegeben ist, soll über eine weitere, sehr anschauliche Größe beschrieben werden: die Bedeckung der Oberfläche  $f$ , welche die projizierte Fläche der Cluster auf die Probenoberfläche darstellt.

Für beliebige Ellipsoide und somit auch für Kugeln kann man die Flächenbedeckung  $f$  über die einfache Beziehung

$$f = \frac{3}{2} \frac{d_n}{d_c} = \frac{3}{4} \frac{d_n}{r_c} \quad (6.8)$$

mit der Höhe des Ellipsoids  $d_c = 2r_c$  und der nominellen Bedeckung  $d_n$  berechnen<sup>11</sup> (s. Anhang B.3.1).

Weiterhin ist das Profil eines einzelnen Clusters (Index  $m$ ) in Vakuum gegeben durch einen parabelförmigen Verlauf

$$\delta(a) = (2a - a^2) \cdot \delta_m \quad (6.9)$$

mit  $a = a(z) = \frac{z}{r_c}$  (s. Anhang B.3.2). Wird dieser Cluster nun in eine Polymerschicht beliebiger Querschnittsfläche  $A$  und einer Dicke  $2r_c$  eingebettet<sup>12</sup>, so dass der Cluster in der Projektion einen Bruchteil  $f = \frac{\pi r_c^2}{A}$  der Oberfläche bedeckt, dann erhält man für das Dichteprofil

$$\delta(a) = \delta_p + f \cdot (2a - a^2) \cdot (\delta_m - \delta_p). \quad (6.10)$$

Es wird also zum Beitrag des reinen Polymers  $\delta_p$  der Anteil des Clusters  $f \cdot (2a - a^2) \cdot \delta_m$  hinzuaddiert. Schließlich muss der zuviel berechnete Polymerbeitrag  $f \cdot (2a - a^2) \cdot \delta_p$  für ein Clustervolumen wieder abgezogen werden, um zu dem korrekten Ergebnis zu gelangen.

Um nun das Dichteprofil einer Anordnung von Clustern identischer Größe, wie es in Abbildung 6.16 skizziert ist, zu berechnen, müssen alle gaußgewichteten Anteile über die Tiefe  $z$  integriert und entsprechend dem Gesamtbeitrag (Integral über  $\delta(z)$ ) normiert werden. Die berechneten Profile können dann an die aus den Modellierungen der Reflektivitäten erhaltenen Profile angepasst werden. Man erhält Werte für die Parameter  $f$  und  $r_c$  und — über Gleichung 6.8 — auch für  $d_n$ .

<sup>11</sup>Für den Fall von Quadern oder stehenden Zylindern der Höhe  $d_c$  gilt der Zusammenhang  $f = \frac{d_n}{d_c}$ .

<sup>12</sup>Anstelle einer reinen Polymerschicht kann auch ein anderes Material gleicher Dichte (Top-Layer) einen Teil dieser Schicht darstellen.

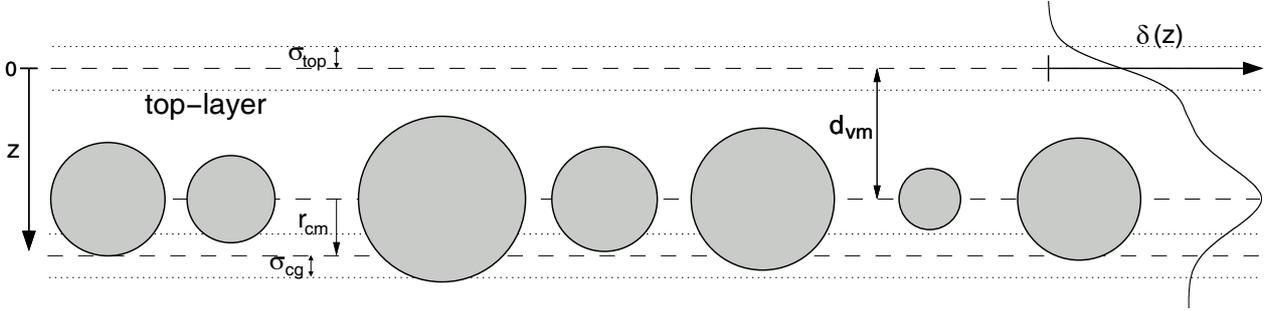


Abbildung 6.18: Modell 2: Cluster mit einer gaußförmigen Größenverteilung  $g(r)$  der Breite  $\sigma_{cg}$  im Bereich der Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{top}$ . Die Clusterzentren befinden sich entsprechend Abbildung 6.16 in einer Tiefe  $d_{vm}$  von der Oberfläche. Um ein Profil (rechts) wie in Abbildung 6.16 zu erhalten, muss der mittlere Clusterradius  $r_{cm} = 13 \text{ \AA}$  gewählt werden. Die gepunkteten Linien geben die Rauigkeit der Oberfläche bzw. die Breite der Größenverteilung an.

Diese Anpassungen wurden für alle in Tabelle 6.2 aufgelisteten Clusterproben durchgeführt. Beispielhaft ist dies in Abbildung 6.17 für das Profil der Probe PS74 dargestellt. Die Kreise geben dort die Modellanpassung für  $\sigma_{ct} = \sigma_{top}$  wieder. Bis auf die durch die leichte Asymmetrie hervorgerufenen Abweichungen erhält man eine gute Übereinstimmung. Hier wurden die Parameter  $r_c = 10 \text{ \AA}$  und  $f_1 = 0,114$  angepasst.<sup>13</sup> Variiert man zusätzlich die Breite der Tiefenverteilung  $\sigma_{ct}$ , so ergeben sich die Fehler  $\Delta r_c < 1 \text{ \AA}$  und  $\Delta f_1 < 0,01$ .

Die aus den Anpassungen gewonnenen Parameter sind für alle Proben in Tabelle 6.3 in Kapitel 6.2.3 zusammengestellt.

### 6.2.2 Polydisperse Cluster mit fester Tiefe

In Abbildung 6.18 ist entsprechend Abbildung 6.16 ein Modell mit einer festen Clustertiefe skizziert, so dass der Verlauf des Dichteprofiles in beiden Abbildungen identisch ist. Als Parameter wurden wieder  $d_{vm} = 30 \text{ \AA}$  und  $\sigma_{top} = \sigma_{cg} = 5 \text{ \AA}$  gewählt.  $\sigma_{cg}$  ist hier die Breite der gaußförmigen Größenverteilung der Clusterradien  $r$  um einen mittleren Radius  $r_{cm}$

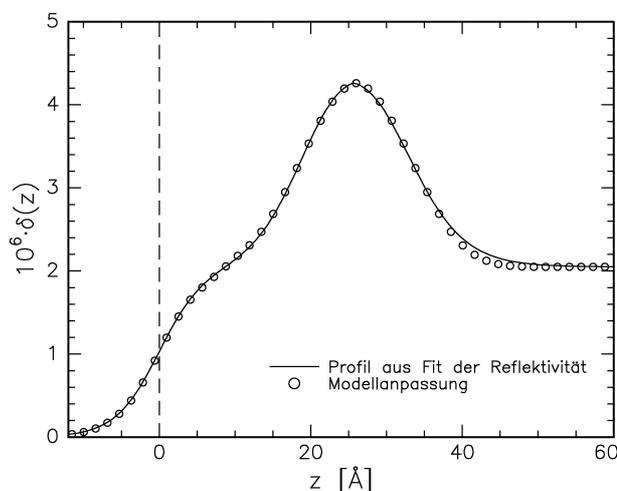
$$g(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{cg}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(r - r_{cm})^2}{\sigma_{cg}^2}\right). \quad (6.11)$$

Da alle Clusterzentren in derselben Tiefe sitzen, kann aus dem Maximum  $\delta_{max}$  der Clusterschicht sofort die daraus resultierende Flächenbedeckung  $f_2$  berechnet werden:

$$f_2 = f_{min} = \frac{\delta_{max} - \delta_p}{\delta_m - \delta_p} \quad (6.12)$$

<sup>13</sup>Der Index 1 soll verdeutlichen, dass diese Größen aus einer Anpassung im Rahmen des Modells 1 gewonnen wurden.

Abbildung 6.19: Dichteprofil der Probe PS74 bei  $30^\circ\text{C}$  (—) und Anpassung des Modells 2 nach Abbildung 6.18 (oo) mit  $\sigma_{cg} \approx \sigma_{top}$ . Die Bedeckung  $f_2 = 0,088$  ist durch das Maximum des Clusterpeaks vorgegeben. Der mittlere Clusterradius beträgt  $r_{cm} = 13 \text{ \AA}$ .



Es sind wieder  $\delta_p$  und  $\delta_m$  die Dispersionswerte vom Polymer bzw. Metall. Da dieses Modell einen größtmöglichen Wert für  $\delta_{max}$  liefert, stellt  $f_2$  für reale Proben eine untere Grenze für die Bedeckung der Oberfläche,  $f_{min}$ , dar.

Die Anpassung dieses Modells an das Profil der Probe PS74 ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Im Vergleich mit der Anpassung in Abbildung 6.17 ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

Berechnet man mit dem zweiten Modell außerdem die nominelle Schichtdicke  $d_n$  der Proben, so erhält man ähnliche Werte wie für Modell 1 und Gleichung 6.8. Berücksichtigt man bei den größenverteilten Clustern einen Radius, der dem eines Clusters mit *mittlerem Volumen* entspricht, so kann man diese Gleichung auch für das Modell 2 verwenden. Die Ergebnisse dieses Modells sind wiederum in Tabelle 6.3 im folgenden Kapitel für alle Proben mit Goldbedeckung zusammengefasst.

### 6.2.3 Ergebnisse

In den vorangegangenen beiden Abschnitten wurden zwei einfache Modelle vorgestellt, wie eine vorgegebene Clusterverteilung in einer oberflächennahen Schicht die in Kapitel 6.1.3 gezeigten Elektronendichteprofile (Abb. 6.7) quantitativ erklären kann. Dabei konnten beide Modelle die Profilverläufe in gleichem Maße gut wiedergeben.

Diese Modelle stellen unter der Annahme gaußförmiger Verteilungen zwei Extrema in Bezug auf Clustergrößen und Flächenbedeckung dar. Die wahren mittleren Größen und Bedeckungen für reale Proben werden zwischen diesen Modellen liegen, d. h. es müssten sowohl eine Tiefen- wie auch eine Größenverteilung angenommen werden. Damit wird man jedoch keinen weiteren Erkenntnisgewinn in Bezug auf  $r_c$  bzw.  $r_{cm}$  und  $f$  erreichen, sondern lediglich Parameter erhalten, die zwischen den bereits ermittelten Grenzen liegen.

Insgesamt liegt der Gedanke nahe, dass das erste Modell eine größere Bedeutung für die wahren Verteilungen als Modell 2 haben könnte. Durch die Rauigkeit der Polymerprobenoberfläche wird sich während der Präparation mit Sicherheit eine Tiefenverteilung einstellen. Die Diskussion des thermischen Verhaltens der Proben in Kapitel 7 bezieht sich deshalb in der Regel auf die aus Modell 1 erhaltenen Clustergrößen und Bedeckungen, sofern nicht

Probe	$M_w \left[ \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right]$	$d_n \text{ [Å]}$	Modell 1			Modell 2	
			$d_{ns} \text{ [Å]}$	$r_c \text{ [Å]}$	$f_1$	$r_{cm} \text{ [Å]}$	$f_2 = f_{min}$
PS77	3,7	0,8	0,74	11,5	0,048	14,8	0,038
PS75		1,6	1,23	11,7	0,079	14,1	0,063
PS56		4,0	3,95	13,6	0,218	16,4	0,181
PS23		8,0	7,61	16,5	0,346	19,3	0,295
PS2		ca. 20	31,6	37	0,64	38	0,613
PS70	12,6	8,0	8,71	17,8	0,367	20,0	0,322
PS18	44	16	14,4	23,8	0,453	25,4	0,423
PS38		16	15,3	25,7	0,447	27,5	0,417
PS44		24	22	33	0,50	34	0,464
PS78	212	0,8	0,78	11,3	0,052	13,8	0,043
PS74	226	1,6	1,52	10,0	0,114	12,9	0,088
PS34	212	8,0	9,08	18,2	0,374	21,1	0,324
PS16		16	16,6	24,9	0,500	26,8	0,467
PS1	220	ca. 20	24,7	35	0,53	37	0,492

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Anpassungen zur quantitativen Beschreibung der Elektronendichtepprofile für die in Tabelle 6.2, Seite 70, aufgeführten PS–Au-Proben. Es sind  $d_{ns}$ ,  $r_c$  und  $f_1$  die aus Modell 1 gewonnenen nominellen Schichtdicken, Clusterradien und Bedeckungen.  $r_{cm}$  und  $f_2$  stellen die mittleren Clusterradien und Bedeckungen gemäß Modell 2 dar.

ausdrücklich Anderes gesagt wird.

Tabelle 6.3 listet für alle Clusterproben aus Tabelle 6.2, Seite 70, die ermittelten Werte nach Modell 1 für den Clusterradius  $r_c$ , die Bedeckung  $f_1$  und die nach Gleichung 6.8 berechnete nominelle Schichtdicke  $d_{ns}$  auf; für Modell 2 den mittleren Clusterradius  $r_{cm}$  und die Flächenbedeckung  $f_2$ .

Eine grafische Auftragung der aus den beiden Modellen erhaltenen Clusterradien gegen die nominelle Goldclusterschichtdicke und die Bedeckung findet sich in Abbildung 6.20. Sie ist in vier Bilder unterteilt. In der linken Hälfte (a und b) sind die Zahlendichten  $n_c$  der Cluster auf den Proben sowie die Radien  $r_c$  bzw.  $r_{cm}$  über den aus den Modellierungen gewonnenen nominellen Schichtdicken  $d_{ns}$  aufgetragen, in (a) für Modell 1 und in (b) für Modell 2. Die beiden Grafiken auf der rechten Seite zeigen dieselben Größen, allerdings diesmal als Funktion der Flächenbedeckung  $f_1$  (c) bzw.  $f_2$  (d). Die Anzahl der Cluster pro Fläche ergibt sich aus dem einfachen Zusammenhang<sup>14</sup>

$$n_c = \frac{f_{1,2}}{\pi r_{c(m)}^2}. \quad (6.13)$$

Die in Abbildung 6.20 gezeigten Fehler resultieren aus den Anpassungen der beiden Modelle an jeweils ein Dichteprofil. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, dass das Dichteprofil selbst mit Fehlern behaftet ist, da es ebenfalls aus einer Modellierung gewonnen wurde.

<sup>14</sup>Für Modell 2 ist diese Formel nur in guter Näherung erfüllt, da der mittlere Radius nicht proportional zur mittleren Querschnittsfläche ist. Die größten dabei auftretenden Fehler liegen allerdings unter 2%.

Dies ist u. a. die Ursache für das Verschwinden der Fehlerbalken für  $f_2$  in Teilbild (d), da die Flächenbedeckung für das zweite Modell direkt durch das Maximum der Clusterschicht gemäß Gleichung 6.12 gegeben ist.

Es ist auch zu bedenken, dass die Annahme sphärischer Cluster für *hohe* Bedeckungen der Oberfläche nicht mehr realistisch ist. In Kapitel 3.3 wurde gezeigt, dass sich spätestens ab einer Bedeckung von 50 % Agglomerate aus zusammengewachsenen Clustern bilden. Die einzelnen Agglomerate erzeugen dann ein komplizierteres als ein parabelförmiges Tiefenprofil.

Im Folgenden sollen die wichtigsten aus Abbildung 6.20 hervorgehenden Erkenntnisse diskutiert werden, die u. a. Aufschlüsse über die Mechanismen während der Präparation geben.

- Die Clusterradien als Funktion der nominellen Schichtdicke  $d_{ns}$  (a und b) zeigen ein ähnliches Verhalten wie die in Abbildung 6.8 aufgetragene Goldschichtdicke  $d_{Au}$ . Dabei unterscheiden sich die (mittleren) Clusterradien für die beiden Modelle nur um 1 . . . 3 Å. Folglich sind die gewonnenen Werte recht zuverlässig. Man erkennt, dass sich bereits bei sehr kleinen aufgedampften Metallmengen relativ große Cluster mit 20 Å Durchmesser bilden. Die Radien steigen fast linear mit  $d_{ns}$  an, und bei nominellen Dicken über 25 Å ist eine leichte Abflachung erkennbar. Hier macht sich möglicherweise die Agglomeration der Teilchen bemerkbar.
- In der berechneten Zahlendichte  $n_c$  der Cluster auf der Oberfläche lassen sich die einzelnen Stadien des Wachstums nachvollziehen. In Abbildung 6.20 a nimmt in den Anfangsstadien der Präparation die Anzahl pro Fläche bis  $d_{ns} \approx 2$  Å stark zu. Wir befinden uns hier in der Keimbildungsphase, in der rasch neue Cluster entstehen, ohne dass sich deren Größe stark ändert. Es folgt mit zunehmendem Angebot an Gold eine Phase, in der die Anzahl der Cluster nahezu konstant bleibt, während deren Größe kontinuierlich zunimmt (Wachstumsphase:  $0, 2 \text{ Å} < d_{ns} < 10 \text{ Å}$ ). Daraufhin wird bei einer Bedeckung von 35 . . . 40 % (s. Abb. 6.20 c) eine Grenze überschritten, bei der Koaleszenz an Bedeutung gewinnt. Die Cluster beginnen sich zu berühren und vereinigen sich zu neuen größeren. Hierbei nimmt  $n_c$  stark ab. Bei 40 . . . 50 % Bedeckung steigen die Clusterradien am stärksten an (c und d). Bei weiterem Angebot an Gold werden die Metallmengen zu groß, als dass sich aus zusammenwachsenden Clustern wieder kugelförmige bilden können. Die Modellannahmen beginnen hier zu versagen ( $d_{ns} > 20 \text{ . . . } 25 \text{ Å}$ ).
- Im Vergleich der beiden Modelle untereinander zeigt sich, dass die Dichte der Cluster  $n_c$  zwar für beide Modelle einen sehr ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit von  $d_{ns}$  bzw.  $f_{1,2}$  besitzt, sich allerdings recht deutlich in den absoluten Werten unterscheiden. Für Modell 1 ergibt sich im Maximum ein um ca. 60% höherer Wert als bei Modell 2. Dies liegt an den bei niedrigen Bedeckungen um 20 . . . 30 % größeren Radien. Bei hohen Bedeckungen um 50 % verschwinden die modellabhängigen Abweichungen.

Mit den in Abbildung 6.20 dargestellten Ergebnissen stehen nun wichtige Parameter zur Verfügung, mit denen sich die Clusteranordnungen an der Oberfläche beschreiben lassen. Diese Größen bilden die Grundlage für das Verständnis der Prozesse, die sich bei Erhöhung der Probertemperatur ergeben. Es wurde bereits erwähnt, dass die Clusterradien  $r_c$  nach

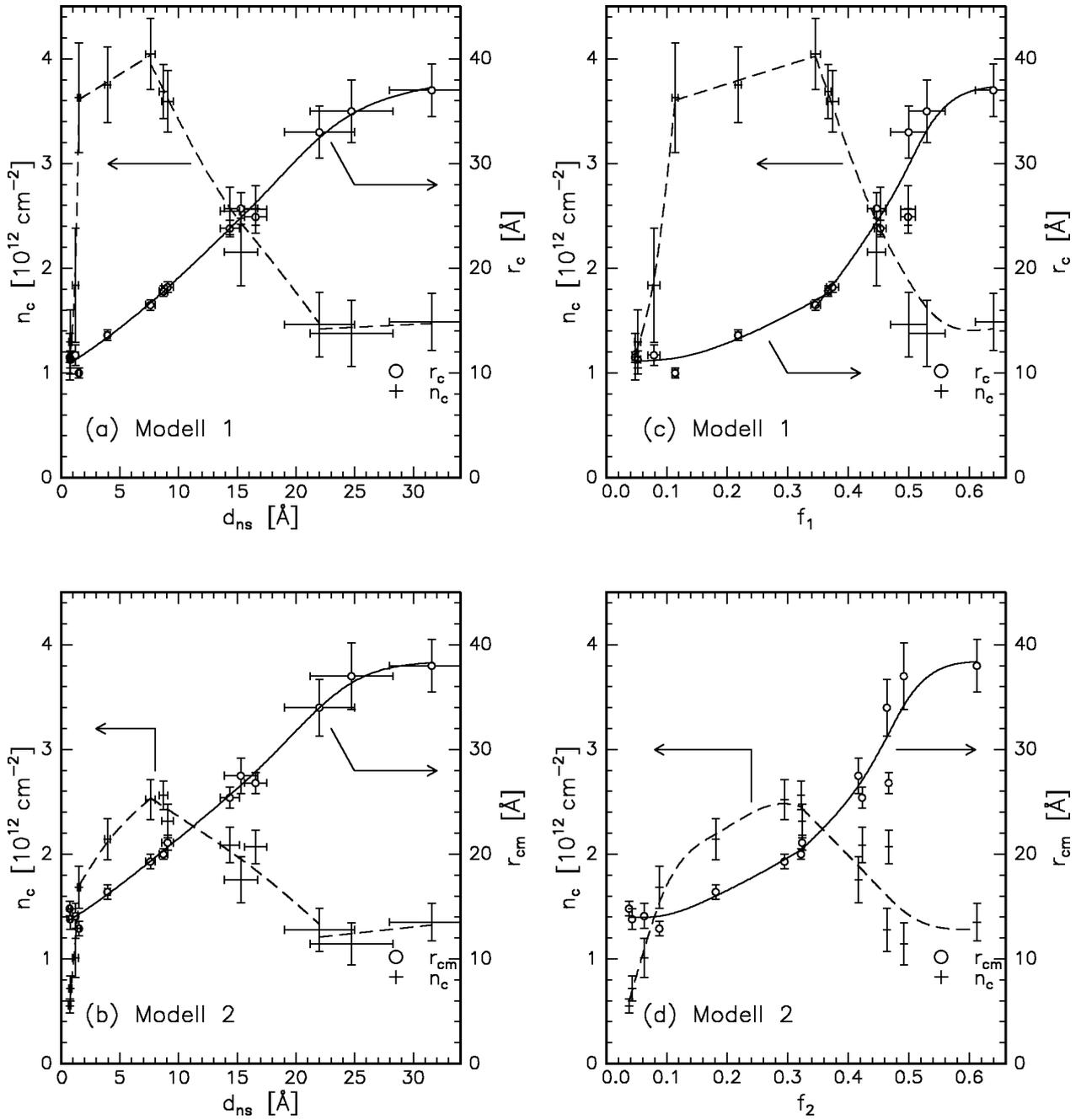


Abbildung 6.20: Clusterdichte  $n_c$  und Radius  $r_c$  bzw.  $r_{cm}$  als Funktion der nominellen Goldschichtdicke  $d_{ns}$  (a und b) und der Bedeckung der Oberfläche  $f_1$  bzw.  $f_2$  (c und d). Alle Größen wurden aus Modellierungen der Elektronendichteprofile gewonnen. Die Ergebnisse im Rahmen des Modells monodisperser, tiefenverteilter Cluster (Modell 1) zeigen die Teilbilder (a) und (c), während diejenigen des Modells größenverteilter Cluster in fester Tiefe (Modell 2) in den Teilbildern (b) und (d) dargestellt sind.

Modell 1 im Folgenden die Grundlage für weitere Diskussionen sein sollen, da sie die realen Größen besser wiedergeben, auch wenn die Unterschiede zu Modell 2 — abgesehen von den Zahlendichten — gering sind.

### 6.3 GISAXS-Messungen: laterale Struktur

Aus den bisher gezeigten Messungen der spekulär reflektierten Strahlung wurden Informationen über lateral gemittelte Eigenschaften des Probensystems in vertikaler Richtung gewonnen. Dabei wurde gezeigt, dass die Cluster in einer eng begrenzten Schicht an der Probenoberfläche liegen. Wie die laterale Anordnung der Cluster in dieser Schicht aussieht, kann durch Reflektivitätsmessungen jedoch grundsätzlich nicht bestimmt werden.

Da die Oberfläche eines amorphen Polymers keine regelmäßige Struktur besitzt, ist davon auszugehen, dass die Cluster dort statistisch angeordnet sind. Die wahrscheinlichsten Abstände zwischen zwei Clustern erwartet man nahe der typischen Clusterdurchmesser (s. Kap. 4.2.3), die zwischen  $20 \text{ \AA}$  und  $60 \text{ \AA}$  liegen (s. Abb. 6.20). Dies entspricht im reziproken Raum Größen zwischen etwa  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ . Solche reziproken lateralen Längen sind in der Standardgeometrie nicht erreichbar (vgl. Abb. 5.2). In der Kleinwinkelstreugeometrie unter streifendem Einfall (GISAXS) (s. Abb. 5.3, S. 51) ist dies jedoch möglich. Es wurden daher GISAXS-Experimente an der Beamline ID01 an der ESRF bei einer Energie  $E = 18,27 \text{ keV}$  durchgeführt. Dort standen die für das Experiment notwendigen hohen Intensitäten zur Verfügung.

Vier Polystyrol-Gold-Proben mit drei verschiedenen nominellen Goldschichtdicken  $d_n$  und unterschiedlichen Molekulargewichten wurden untersucht. Tabelle 6.4 gibt eine Übersicht über diese Proben. Für die Proben mit verschiedenen nominellen Goldschichtdicken  $d_n$  und damit auch verschiedenen Clustergrößen erwartet man unterschiedliche Streubilder. Molekulargewichtsabhängige Effekte sind erst in Abhängigkeit von der Temperatur zu vermuten. Solche Untersuchungen werden in Kapitel 7.2.3 beschrieben.

Probe	$M_w$ $\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right]$	$d_n$ [ $\text{\AA}$ ]	$r_p$ $\left[\frac{\text{\AA}}{\text{min}}\right]$	$T_{PS}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$d_{ges}$ [ $\text{\AA}$ ]
PS55	3,7	8,0	0,8	28	ca. 800
PS53	44		0,8	50	ca. 800
PS38			16	0,7	51
PS50	226	24	1,1	50	ca. 1000

Tabelle 6.4: Übersicht über die Proben, die im Kleinwinkelstreuexperiment unter streifendem Einfall (GISAXS) an der Beamline ID01 der ESRF bei  $E = 18,27 \text{ keV}$  untersucht wurden.  $d_n$ ,  $r_p$  und  $T_{PS}$  sind die Präparationsparameter nominelle Dicke, Aufdampfrate und Polymer-temperatur.

### 6.3.1 Experiment und Aufbereitung der Messdaten

Zur Durchführung der Kleinwinkelstreuungsmessung musste nach der Justierung aller relevanten Verkippungen und Translationen lediglich die Probe um den Einfallswinkel  $\alpha_i$  gekippt werden (vgl. Abb. 5.3). Nach der Wahl eines geeigneten Absorbers konnte mit Hilfe der CCD-Kamera die unter kleinen Winkeln getreute Strahlung detektiert werden. Typische Belichtungszeiten lagen dabei zwischen 100 s und 1000 s. Zwischen den Messungen wurde die Probe durch einen speziellen Shutter vor nicht notwendiger Strahlenexposition geschützt.

Um die Probe von Zeit zu Zeit auf Strahlenschädigung des Polymers zu überprüfen, wurden außerdem zwischen den GISAXS-Aufnahmen mit Hilfe des positionssensitiven Detektors (PSD) Reflektivitäten aufgenommen. Es zeigten sich immer wieder die typischen Oszillationen durch die Polymerschicht, so dass sichergestellt war, dass die Grenzflächen durch die intensive Bestrahlung nicht zerstört worden waren.

Da die CCD-Kamera für die GISAXS-Aufnahmen nicht im Vakuum betrieben werden konnte und zudem kein geeignetes Strahlrohr zur Verfügung stand, musste der Strahl zwischen Probe und Detektor eine Strecke in Luft durchlaufen. Trotz des relativ kurzen Weges von 1825 mm und der hohen Photonenenergie von  $E = 18269,5 \text{ eV}$ <sup>15</sup> resultierte eine nicht zu vernachlässigende Streuung an den Luftmolekülen. Diese Luftstreuung wurde durch den Umstand noch verstärkt, dass sich der Beamstop zum Schutz des Detektors vor zu hohen Intensitäten im Bereich des spekulär reflektierten Strahls kurz vor dem Detektor befand und nicht direkt hinter der Probe.

Damit ergab sich das grundsätzliche Problem, dass sich der Beitrag der von der Probe gestreuten Strahlung von dem restlichen Streuuntergrund nicht vollständig trennen lässt. Misst man den Untergrund ohne Probe, so trifft mehr Primärstrahlintensität auf den Luftraum, der zu stärkerer Streuung führt, als wenn sich die Probe unter einem streifenden Winkel im Strahl befände. Außerdem ist der Untergrund mit Probe durch die teilweise Abschattung des Detektors von dem größtenteils rotationssymmetrischen Untergrund ohne Probe verschieden. Zusätzliche störende Effekte bezüglich der Luftstreuung ergeben sich außerdem aus der Abschattung des Detektors durch den Beamstop.

Um ein möglichst gut vom Untergrund bereinigtes Streubild zu erhalten, wurden zur Aufbereitung der GISAXS-Daten folgende Schritte durchgeführt: Zunächst wurde von allen 2D-Datensätzen inklusive der Luftstreuungsmessungen ohne Probe ein gemittelter elektronischer Untergrund abgezogen. Dieser ist unabhängig von der Messdauer und beträgt für die verwendete Elektronik zwischen 200 und 300 Ereignisse pro Pixel. Daraufhin wurde für jedes Streubild wie auch für den reinen Untergrund ohne Probe über einen vorgegebenen, möglichst großen Bereich am Rand des Detektors integriert. In diesem Bereich sollte fast ausschließlich Intensität durch Luftstreuung vorliegen. Das Verhältnis der integrierten Zählereignisse des Probenstreubildes zu denen durch reine Luftstreuung ergibt dann den Skalierungsfaktor, der bei der Subtraktion des Untergrundes berücksichtigt werden muss. Zum Schluss wurde das Bild auf das Maximum des linken Korrelationspeaks (s. Abb. 6.21) normiert.

---

<sup>15</sup>Um eine möglichst geringe Absorption der Strahlung durch das Polymer und damit eine möglichst geringe Schädigung durch den hohen Photonenfluss zu erreichen, wurde eine sehr hohe Energie gewählt. Diese musste aufgrund einer Absorptionskante des Molybdäns (Probenhalter) allerdings unterhalb von 20,0 keV liegen.

### 6.3.2 Messungen und Interpretation der Daten

Die in Abbildung 6.21 gezeigten Streubilder an drei verschiedenen Proben wurden bei festem Einfallswinkel  $\alpha_i = 0,2^\circ$  bei Raumtemperatur (ca.  $24^\circ\text{C}$ ) aufgenommen. Die Proben wurden mit verschiedenen nominellen Goldschichtdicken  $d_n$  präpariert. Die Probe PS55 (oben) mit  $d_n^{PS55} = 8,0 \text{ \AA}$  zeigt bei  $|q_y| \approx 0,1 \text{ \AA}^{-1}$  ein breites, strukturloses Maximum, auch Korrelationspeak genannt, das für  $q_z > 0,045 \text{ \AA}^{-1}$  langsam abfällt. Im Bereich dieses Maximums zeigen sich in  $q_z$ -Richtung außerdem charakteristische Oszillationen.

Ähnliche Eigenschaften finden sich in den beiden weiteren Streubildern der Proben PS38 (Mitte,  $d_n^{PS38} = 16 \text{ \AA}$ ) und PS50 (unten,  $d_n^{PS50} = 24 \text{ \AA}$ ). Dort liegt das Maximum wegen der größeren nominellen Schichtdicken  $d_n$  bei kleineren  $q_y$ -Beträgen, also bei größeren Längen im Realraum. Der Punkt der höchsten Intensität wandert mit zunehmendem  $d_n$  außerdem zu größeren vertikalen Wellenvektorüberträgen  $q_z$ .

Die Ursache für das Auftreten eines Maximums in den Streubildern liegt bezüglich der lateralen Koordinate  $q_y$  an der Überlagerung von dem Clusterformfaktor  $F(q_y)$  und der Interferenzfunktion  $S_c(q_y)$  (Glg. 4.33, S. 44). Existiert zwischen den Clustern ein bevorzugter lateraler Abstand  $D$ , dann besitzt  $S_c(q_y)$  nahe  $2\pi/D$  ein Maximum, das sich im Streubild bemerkbar macht. Da der Formfaktor von sphärischen Clustern aber bis zu  $q_y \approx 4,4/r_c$  eine fallende Funktion ist (s. Abb. 4.3, S. 45), liegt das Maximum im Streubild bei niedrigeren Werten als das von  $S_c(q_y)$ . Daher ist es nicht möglich, den Abstand  $D$  direkt aus den Streubildern zu bestimmen, ohne die Größe der Cluster zu berücksichtigen.

Betrachtet man den in die Messungen eingehenden Bereich mit  $q_y < 0,16 \text{ \AA}^{-1}$  und berechnet  $\log(q_y r_c)$  mit den typischen Radien nach Abbildung 6.20, so erhält man für Probe PS55 Werte von  $\log(q_y r_c) < 0,4$ , für PS38  $\log(q_y r_c) < 0,6$  und für PS50  $\log(q_y r_c) < 0,7$ . Damit ist der gemessene Bereich auf den „Guinier-Bereich“ beschränkt (s. Abb. 4.3, S. 45). Der Korrelationspeak wird damit eindeutig durch den Strukturformfaktor  $S_c(q_y)$  hervorgerufen.

Würde man allerdings die Größe der Cluster als unbekannt voraussetzen, so hätte man mit diesem Fall dicht beieinander liegender Streukörper ein für die Kleinwinkelstreuung äußerst komplizierten Fall, besonders dann, wenn zusätzlich eine Größenverteilung der Streukörper zu berücksichtigen ist. Dann lassen sich in der Regel die Größe und Größenverteilung der Cluster nicht mehr eindeutig aus den Streudaten ermitteln. Dagegen gibt es Auswertemethoden für Systeme, in denen die Streukörper sehr „verdünnt“ vorliegen und über die klassische Guinier-Auswertung zur Gyrationradiusbestimmung hinausgehen [125] und auch die Bestimmung einer Größenverteilung ermöglichen [126]. Steckt man allerdings fehlerhafte Voraussetzungen in die Datenauswertung, wie z. B. eine unrichtige Streukörperform und -größe oder auch eine falsche Annahme des Streuuntergrundes, so kann man trotz perfekter Kurvenanpassungen zu falschen Ergebnissen kommen [127]. Daher sind neben der Kleinwinkelstreuung unbedingt auch ergänzende Untersuchungsmethoden wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) hinzuzuziehen. Analysiert man beispielsweise ein System von Streukörpern mit einer Größenverteilung im Rahmen eines Hard-Sphere-Modells, so kann dies zu einer Überschätzung des Streudichtekontrastes und damit zu einer falschen Kompositionsbestimmung führen [128]. Der Einfluss des Strukturformfaktors  $S_c(q)$  bei dichten Systemen mit bekanntem Formfaktor  $F(q)$  wird in [129] ausführlich diskutiert und Lösungswege zur Erklärung der Streudaten aufgezeigt.

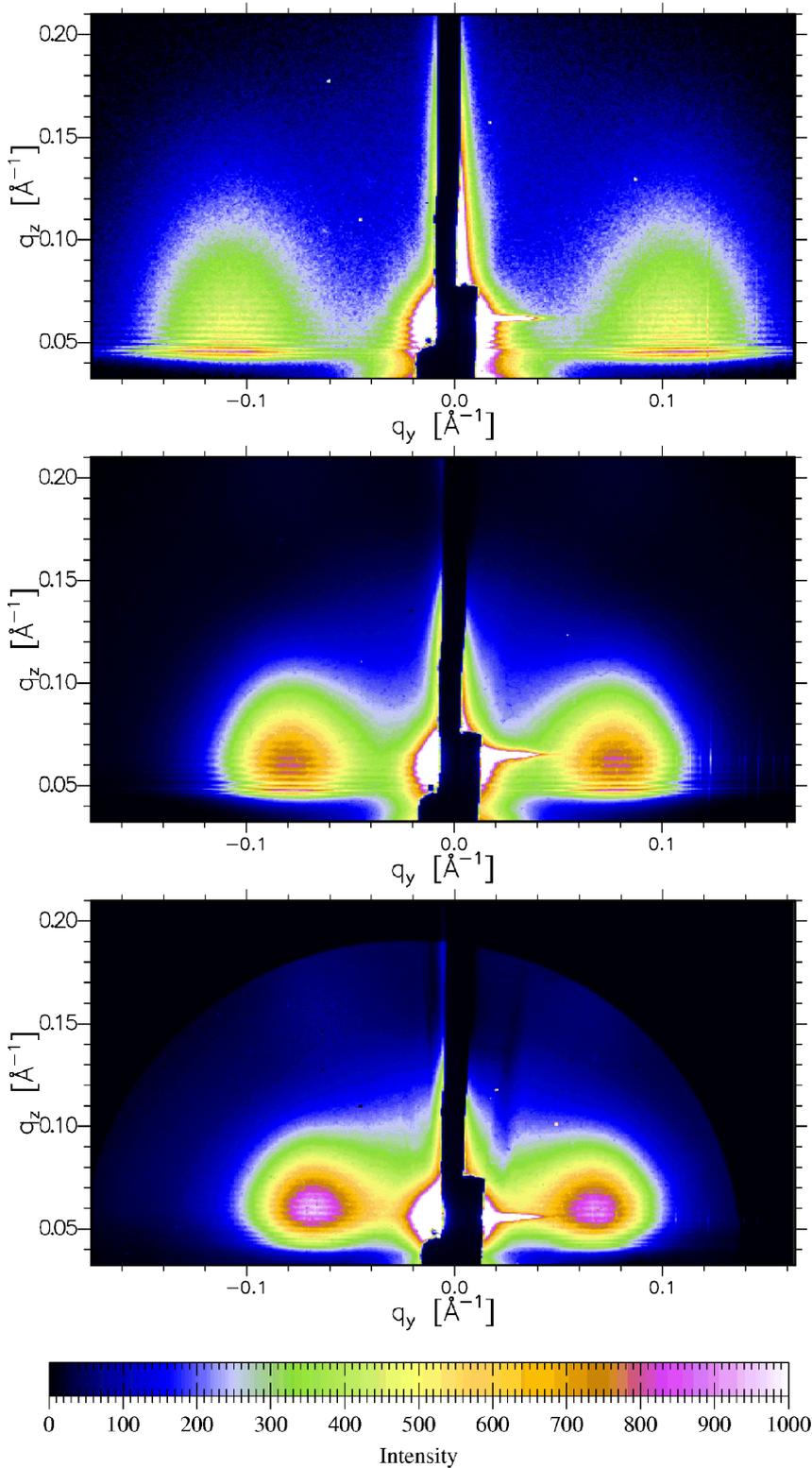


Abbildung 6.21: GISAXS-Streubilder bei Raumtemperatur für die Proben PS55 (oben,  $d_n = 8,0 \text{ \AA}$ ), PS38 (Mitte,  $d_n = 16 \text{ \AA}$ ) und PS50 (unten,  $d_n = 24 \text{ \AA}$ ). Der Einfallswinkel beträgt  $\alpha_i = 0,2^\circ$ . Alle Bilder sind bei einer Energie von  $18,27 \text{ keV}$  ( $\lambda = 0,6786 \text{ \AA}$ ) aufgenommen worden. Die  $q_z$ -Skala (links) beginnt am Probenhorizont bei  $q_z = 0,0323 \text{ \AA}^{-1}$  (Abschattungsgrenze). Die Intensitäten sind untergrundbereinigt und auf das Intensitätsmaximum des linken Korrelationspeaks normiert. Der schwarze Balken bei  $q_y = 0$  wird durch den Beamstop verursacht, der den Detektor vor dem primären und spekulär reflektierten Strahl schützen soll. Die hohen Intensitäten im Bereich des spekulär reflektierten Strahls ( $q_z = 0,065 \text{ \AA}^{-1}$ ) sind vermutlich Artefakte, verursacht durch „Überlastung“ des Detektors. Der Ring im äußeren Bereich des unteren Streubilds wurde durch ein heliumgefülltes Strahlrohr hervorgerufen, das für die anderen Messungen aufgrund des zu geringen Durchmessers wieder entfernt werden musste.

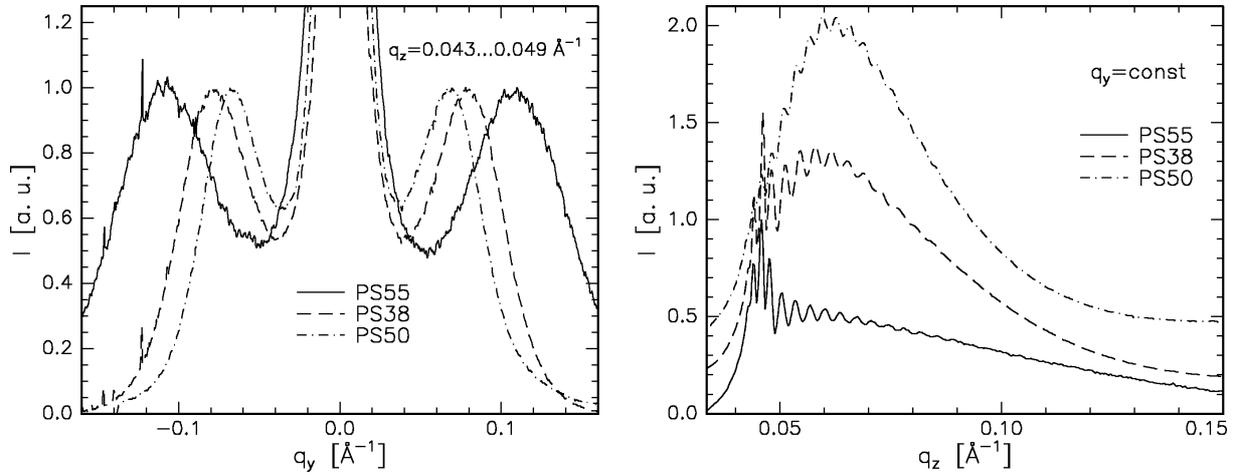


Abbildung 6.22: Schnitte entlang der  $q_y$ - (links) und der  $q_z$ -Richtung (rechts) für die Proben PS55 (—) mit  $d_n = 8 \text{ \AA}$ , PS38 (---) mit  $d_n = 16 \text{ \AA}$  und PS50 (·-) mit  $d_n = 24 \text{ \AA}$ . Der Schnitt längs  $q_z$  erfolgte durch das Maximum des Korrelationspeaks, während der  $q_y$ -Schnitt für alle drei Proben bei demselben  $q_z$  durchgeführt wurde. Die Kurven längs  $q_z$  sind jeweils um 0,2 Einheiten gegeneinander verschoben.

Die Ursache für den Intensitätsverlauf in  $q_z$ -Richtung ist durch Gleichung 4.31 auf Seite 44 gegeben, die die diffuse Streuintensität im Rahmen der DWBA beschreibt. Die beiden Transmissionsfunktionen sind im Bereich der kritischen Winkel  $\alpha_c$  am höchsten. Deshalb erwartet man bei  $\alpha_f = \alpha_c$  auch erhöhte Intensitäten. Dem Polymer-Gold-Gemisch kann man einen kritischen Winkel über den maximalen Dispersionswert  $\delta_{max}$  zuordnen. Die zugehörigen Streuvektoren liegen dann für PS55 bei  $q_c^{PS55} = 0,048 \text{ \AA}^{-1}$ , für PS38 bei  $q_c^{PS38} = 0,055 \text{ \AA}^{-1}$  und für PS50 bei  $q_c^{PS50} = 0,060 \text{ \AA}^{-1}$ . In der Tat ist die Intensität in den entsprechenden Streubildern im Bereich dieser  $q_z$ -Werte am größten. Neben den Maxima durch die Transmissionsfunktionen ist nach Gleichung 4.31 außerdem der Strukturfaktor  $S(q)$  zu berücksichtigen, der die charakteristischen Oszillationen aufweist, die durch die Polymerschicht hervorgerufen werden. Dies gilt, solange  $\alpha_i > \alpha_c^{PS}$  ist, was bei  $\alpha_i = 0,2^\circ$  zutrifft (s. Tab. A.1). Diese periodische Struktur ist im Bereich  $0,04 \text{ \AA}^{-1} < q_z < 0,09 \text{ \AA}^{-1}$  für praktisch alle  $q_y$  bei ausreichender Intensität sichtbar. Bei *Rauscher et al.* sind diese Effekte für die GISAXS-Geometrie ausführlich dargestellt [95, 96].

Für alle drei Proben sind in Abbildung 6.22 Schnittbilder längs  $q_y$  und  $q_z$  gezeigt, welche die geschilderten Effekte noch einmal verdeutlichen. Die  $q_y$ -Schnitte (links) laufen bei konstantem  $q_z = (0,046 \pm 0,003) \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>16</sup> Die Schnitte längs  $q_z$  (rechts) wurden durch das Maximum des Korrelationspeaks gelegt. Dort wurde ebenfalls über einen begrenzten  $q_y$ -Bereich mit  $\Delta q_y \approx 0,02 \text{ \AA}^{-1}$  integriert. Führt man die Schnitte längs  $q_z$  für die Probe PS38 mit  $d_n = 16 \text{ \AA}$  bis zu höheren  $q_z$ -Werten durch, so kann man nicht nur die kurzperiodischen Oszillationen durch die  $800 \text{ \AA}$  dicke Polymerschicht, sondern auch eine durch den Formfaktor

<sup>16</sup>Die Integration über einen schmalen  $q_z$ -Bereich ist notwendig, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

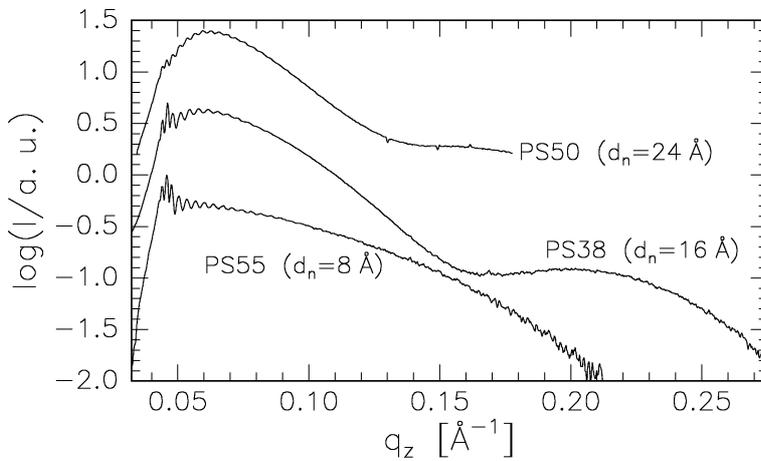


Abbildung 6.23: Schnitte durch den Korrelationspeak längs  $q_z$  auf logarithmischer Intensitätskala. Wegen des während der Messungen an Probe PS50 eingebauten Strahlrohrs enden die Daten dort bei  $q_z = 0,18 \text{ \AA}^{-1}$ .

der Cluster hervorgerufene langperiodische Oszillation erkennen.

In Abbildung 6.23 ist dies auf einer logarithmischen Intensitätsskala demonstriert. Da das zweite Maximum von Probe PS38 bei etwa  $q_z = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  nur schwach ausgeprägt ist, kann man es auf der linearen Farbskala in Abbildung 6.21 fast nicht wahrnehmen. Auch bei Probe PS50 mit  $d_n = 24 \text{ \AA}$  ist bei  $q_z = 0,14 \text{ \AA}^{-1}$  ein Intensitätsminimum zu erkennen, so dass man hier ebenfalls eine Oszillation vermuten kann. Der interessante Bereich  $q_z > 0,18 \text{ \AA}^{-1}$  liegt allerdings in dem Schatten des Strahlrohrs. Für Probe PS55 mit  $d_n = 8 \text{ \AA}$  wird im Messbereich kein Minimum erreicht, da der Untergrund bereits bei  $q_z \approx 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  die gestreute Intensität übertrifft.

Variiert man im Experiment den Einfallswinkel  $\alpha_i$ , so nimmt die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung oberhalb des kritischen Winkels des Polymers bzw. der Clusterschicht (bei ausreichender Dicke) stark zu. Außerdem wird durch die Variation von  $\alpha_i$  die Position des Maximums der Transmissionsfunktion und damit der Bereich höchster Intensität in den Streubildern verändert.

Abbildung 6.24 zeigt zwei Serien, bei denen von oben nach unten die Einfallswinkel zunehmen; links für die Probe PS53 mit  $d_n = 8 \text{ \AA}$  und rechts für PS38 mit  $d_n = 16 \text{ \AA}$  (vgl. Tab. 6.4). Wegen der Normierung der Intensitäten auf einen Korrelationspeak, die durch die verschieden starken Untergrund- und Streubildbeiträge notwendig ist, ist ein direkter Vergleich der Intensitäten nicht möglich. Trotzdem lassen sich einige interessante Aussagen machen. Bei allen gewählten Einfallswinkeln sind die Oszillationen durch die Polymerschicht zu erkennen, auch bei  $\alpha_i = 0,07^\circ$ , was sehr dicht am kritischen Winkel des Polymers von  $\alpha_c^{PS} = 0,067^\circ$  liegt. Bei noch kleineren Winkeln konnte aufgrund der gegebenen Geometrie nicht mehr gemessen werden, da sich dann störende Streueffekte durch den Probenhalter ergaben.

Die Korrelationspeaks wandern wie erwartet mit zunehmendem Einfallswinkel zu größeren  $q_z$  hin. Gleichzeitig nehmen die relativen Intensitäten zur Umgebung immer stärker ab, so dass bei  $\alpha_i = 0,7^\circ \dots 0,8^\circ$  kein separates Maximum mehr längs  $q_y$  am Maximum der Transmissionsfunktion erscheint. Die Eindringtiefe ist in diesem Fall so groß, dass die (auf diesen Längenskalen) isotrope Streustrahlung des Polymers und des Siliziums die schwachen Beiträge von der Oberfläche deutlich übertreffen.

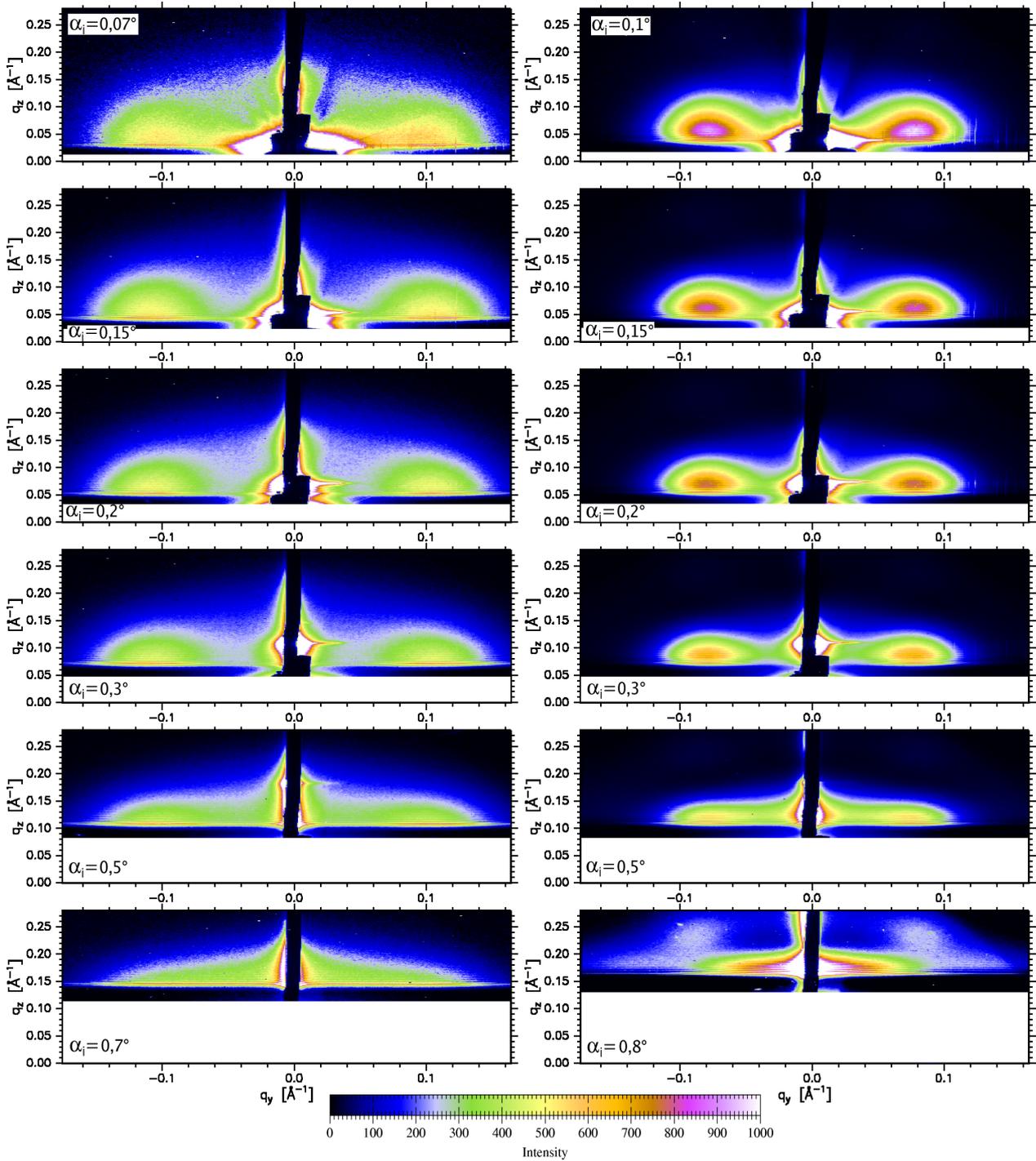


Abbildung 6.24: GISAXS-Streubilder der Proben PS53 (links,  $d_n = 8 \text{ \AA}$ ) und PS38 (rechts,  $d_n = 16 \text{ \AA}$ ) in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\alpha_i$ , aufgenommen bei  $E = 18,27 \text{ keV}$  am ID01 an der ESRF. Die Intensitäten sind auf den linken Korrelationspeak normiert. Der weiß dargestellte Bereich bei geringen  $q_z$  wird durch die Verkipfung der Probe abgeschattet.

Die quantitative Analyse der Oszillationen in  $q_z$ -Richtung gibt zwar Informationen über Schichtdicken und Aufschlüsse über Korrelationen in dieser Richtung, allerdings sind z. B. die Polymerschichtdickenoszillationen auf einen sehr schmalen Bereich beschränkt. Die Auswertung der Reflektivitäten, wie sie bereits in Kapitel 6.1 durchgeführt wurde, ist bezüglich vertikaler Strukturen um ein Vielfaches genauer. Daher soll sich die Analyse der Streubilder im Weiteren auf die laterale Struktur beschränken, über welche die Schnitte längs  $q_y$  Informationen liefern.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Wahl der Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  wichtig für die Erklärung der in Abbildung 6.22 gezeigten Kurvenverläufe ist. Da es auf einer Polymeroberfläche keine bevorzugten (z. B. periodisch angeordneten) Orte für die Cluster gibt, kann man von einer statistischen Verteilung ausgehen. Da sich eng benachbarte Cluster während der Präparation zu einem einzigen vereinigen sollten, solange die aufgebrachte Metallmenge nicht zu hoch und die Aufdampfrate ausreichend klein ist, würde man ein sogenanntes Hard-Core-Potenzial erwarten, welches ausschließt, dass sich zwei Cluster überschneiden. Die Paarkorrelationsfunktion  $g(R_{||})$ <sup>17</sup> solcher Anordnungen von monodispersen kugelförmigen Teilchen auf einer Oberfläche sieht dann aus wie in Abbildung 4.4, Seite 47. Bei der Präparation der Proben bilden sich allerdings aufgrund der Oberflächendiffusion keine Cluster, die direkt nebeneinander liegen. Es gibt eine „Verarmungszone“ um jeden einzelnen Cluster herum, in der die Wahrscheinlichkeit, einen weiteren anzutreffen, sehr gering ist. Der wahrscheinlichste Abstand liegt dann nicht mehr bei dem Teilchendurchmesser sondern bei einem größeren Abstand  $D > 2r_c$ . In guter Näherung lässt sich die Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  dann durch ein Hard-Core-Potenzial mit dem Hard-Core-Durchmesser  $D$  beschreiben. In Abbildung 6.25 ist diese Modellvorstellung skizziert.

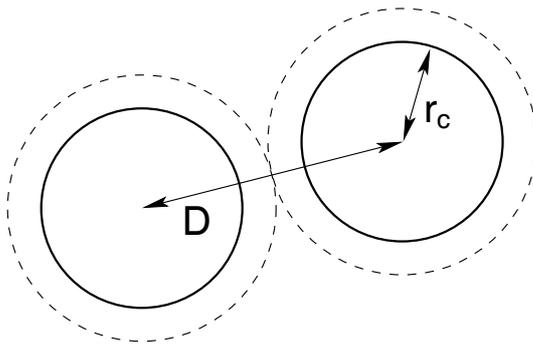


Abbildung 6.25: Skizze zur Verdeutlichung des Modells der lateralen Clusteranordnung. Die Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  ist durch ein Hard-Core-Potenzial gegeben, welches ausschließt, dass die Cluster mit dem Radius  $r_c$  dichter nebeneinander liegen, als der Hard-Core-Abstand  $D$  (hier:  $D \approx 2,7 r_c$ ). Der Hard-Core-Radius ist durch gestrichelte Linien angedeutet.

Dass dieses Modell die Realität gut beschreiben kann, soll anhand einiger TEM-Bilder von Gold auf Polystyrol demonstriert werden. In der oberen Hälfte von Abbildung 6.26 sind TEM-Aufsichtsbilder dreier Polystyrolproben mit  $M_w = 1000$  kg/mol dargestellt, deren nominelle Goldbedeckung von  $1 \text{ \AA}$  (links) über  $6,5 \text{ \AA}$  (Mitte) bis zu  $12,6 \text{ \AA}$  (rechts)<sup>18</sup> variiert [130]. Die Aufdampfrate während der Präparation, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurde,

<sup>17</sup>Desweiteren wird der laterale Abstand  $R_{||}$  ohne den Index  $||$  angegeben werden.

<sup>18</sup>Die Proben wurden von J. Erichsen in dessen eigener Präparationsanlage hergestellt. Die vergleichbaren nominellen Dicken  $d_n$ , der in der Anlage des Autors dieser Arbeit präparierten Proben, sind um etwa 30% größer.

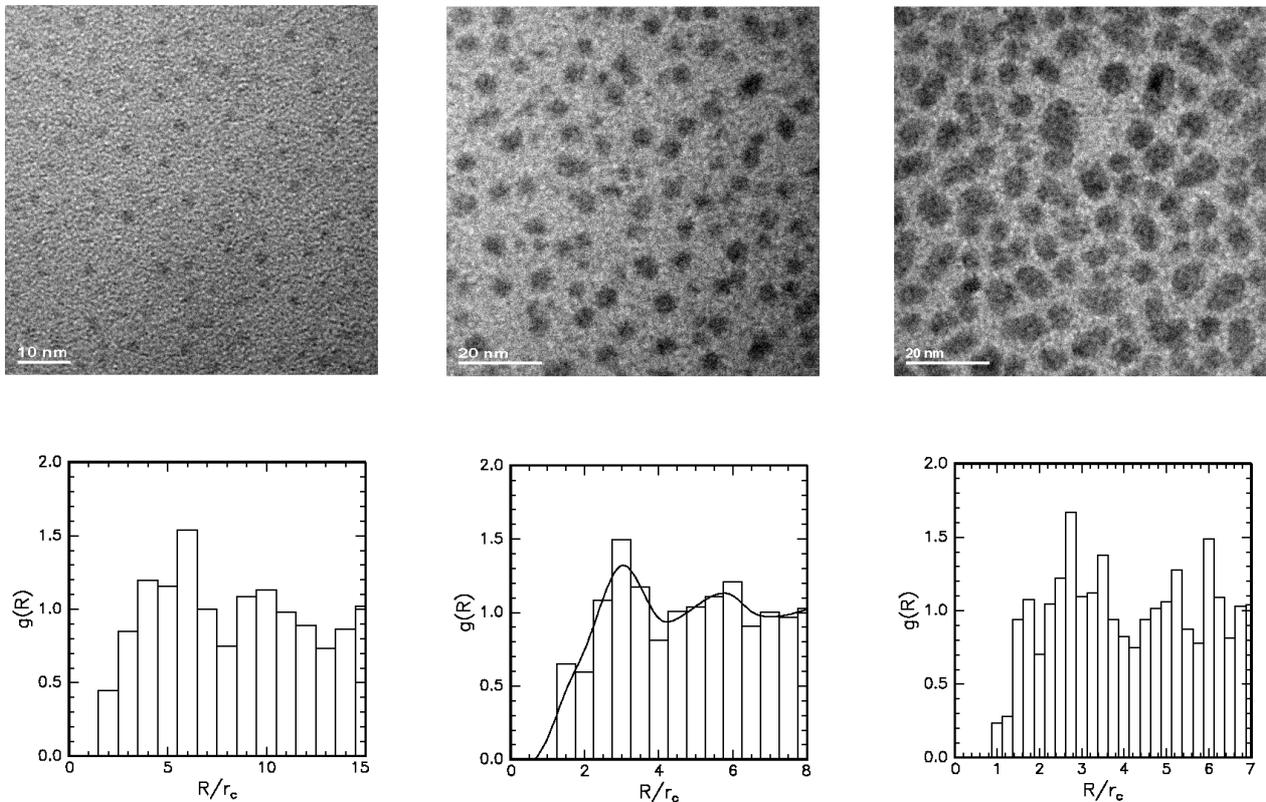


Abbildung 6.26: TEM-Aufsichtsbilder dreier mit Goldnanoclustern bedeckter Polystyroloberflächen (oben) [130]. Die nominellen Schichtdicken betragen  $1 \text{ \AA}$  (links),  $6,5 \text{ \AA}$  (Mitte) und  $12,6 \text{ \AA}$  (s. Fußnote auf S. 99). In der unteren Hälfte sind die aus den TEM-Bildern ermittelten Paarkorrelationsfunktionen  $g(R)$  gezeigt.

betrug  $0,2 \text{ \AA}/\text{min}$ . Die mittlere und die rechte Probe sind damit den Proben aus den GISAXS-Messungen mit  $d_n = 8 \text{ \AA}$  und  $d_n = 16 \text{ \AA}$  sehr ähnlich. Es ist allerdings anzumerken, dass die Aufdampfzeiten bei den TEM-Proben geringer waren und die Clusterradien somit etwas größer sind, als die der in dieser Arbeit verwendeten Proben (vgl. Abb. 6.20).

Bei sehr kleinen Bedeckungen ist die Form der Cluster in guter Näherung die einer Kugel. Die Größenverteilung ist außerdem recht schmal. Eine Bestimmung der Durchmesser  $d_c$  ergibt für die linke Probe  $d_c = (24 \pm 3) \text{ \AA}$ , für die mittlere Probe  $d_c = (45 \pm 12) \text{ \AA}$  und für die rechte Probe  $d_c = (59 \pm 11) \text{ \AA}$  [116]. Nimmt die nominelle Dicke zu, so beginnen die Cluster zunehmend, Agglomerate zu bilden, die nicht mehr kugelsymmetrisch sind. Bei der rechten Probe ist dies bereits sehr stark ausgeprägt. Gleichzeitig nimmt die Clustergrößenverteilung zu.

Um die Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  zu berechnen, wurden alle auf die TEM-Bild-Ebene projizierten Clustermittelpunkte für die einzelnen Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in der unteren Hälfte von Abbildung 6.26 in Form von Balkengrafiken dargestellt. Trotz der begrenzten Anzahl an Clustern lassen sich eindeutig Maxima in  $g(R)$  erkennen. Das erste Maximum liegt dabei immer oberhalb des doppelten Clusterdurchmessers  $2r_c$ . Für

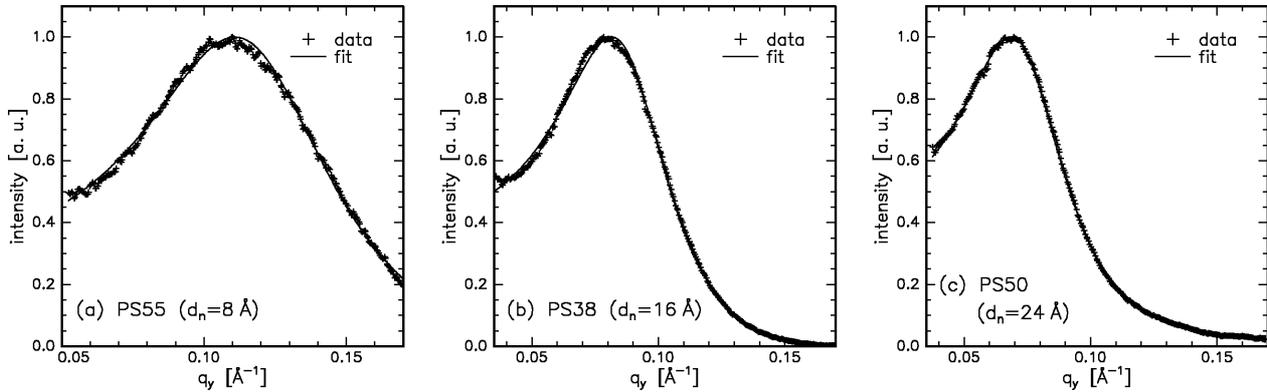


Abbildung 6.27: . Schnitte durch die Streubilder der Proben PS55 (a), PS38 (b) und PS50 (c) längs  $q_y$  bei  $q_z = (0,046 \pm 0,003) \text{ \AA}^{-1}$  (+++) (vgl. Abb. 6.22) mit Anpassungen (—) im Rahmen des vorgestellten Modells monodisperser Cluster und der Annahme eines Hard-Core-Potenzials für  $g(R)$  mit einem Hard-Core-Abstand  $D > 2r_c$ .

die rechte Probe ist der wahrscheinlichste Abstand  $D \approx 5r_c$ , für die mittlere ist  $D \approx 3r_c$  und für die rechte gilt  $D \approx 2,7r_c$ . Es ist außerdem gut erkennbar, dass  $g(R)$  wie eine „verschmierte“ Hard-Core-Korrelationsfunktion aussieht. Dieses Verschmieren wird durch die Größenverteilung der Cluster verstärkt; sie ist auch der Grund dafür, dass in der Regel  $g(R) > 0$  für  $R < 2r_c$  gilt.

Die aus den TEM-Bildern erhaltenen Resultate sollen nun mit Anpassungen im Rahmen des vorgestellten Modells (s. Abb. 6.25) an die in Abbildung 6.22 gezeigten Schnitte durch den reziproken Raum längs  $q_y$  verglichen werden. Diese Anpassungen sind in Abbildung 6.27 dargestellt. Es wurde dabei angenommen, dass die Cluster einen festen Radius haben. Die Parameter der Modellanpassungen sind in Tabelle 6.5 für die Proben PS55, PS38 und PS50 aufgeführt. Damit mussten nur drei freie Parameter angepasst werden: der Clusterradius  $r_{cc}$ , die Zahlendichte der Cluster  $n_{cc}$  und der wahrscheinlichste Abstand, der Hard-Core-Abstand  $D$ .<sup>19</sup> Eine besonders „stabile“ Größe ist der wahrscheinlichste Abstand  $D$  zwischen zwei beliebigen Clustern auf der Oberfläche. Er bleibt unabhängig von der Annahme mono- oder polydisperser Cluster konstant und kann auch für andere Paarkorrelationsfunktionen mit einem Maximum bei einem Abstand  $D$  gut reproduziert werden.

Die Tabelle zeigt, dass die aus den TEM-Bildern und den Kleinwinkelstreudaten erhaltenen lateralen Abstände  $D$  der Cluster gut übereinstimmen. Auch die erhaltenen Radien  $r_{cc}$  liegen sehr dicht bei denen, die aus den Dichteprofilmodellierungen für monodisperse Cluster gewonnen wurden (s. Abb. 6.20). Es zeigen sich aber auch die Grenzen des Modells. Die berechneten nominellen Schichtdicken  $d_{nc}$  sind aufgrund der unberücksichtigten Tiefenverteilung der Cluster um einen Faktor 2–2,5 gegenüber den bei der Präparation vorgegebenen ( $d_n$ ) zu klein. Dies rührt von den im Vergleich zu Abbildung 6.20 zu geringen Zahlendichten  $n_{cc}$  her. Bei Probe PS50 mit  $d_n = 24 \text{ \AA}$  versagt das Model sogar ganz. In diesem Fall müsste man

<sup>19</sup>Der zusätzliche Index  $c$  des Clusterradius und der Zahlendichte dient dazu, zwischen den aus Kapitel 6.2 erhaltenen Größen und den in diesem Kapitel errechneten zu unterscheiden.

Probe	$M_w$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$d_n$ [Å]	$r_{cc}$ [Å]	$n_{cc}$ [ $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ]	$D$ [Å]	$d_{nc}$ [Å]	$\frac{D}{r_{cc}}$	$\frac{D}{r_c}$ (TEM)
PS55	3,7	8,0	15,6	1,9	44,7	3,1	2,9	3
PS38	44	16	25,6	1,3	60,0	8,9	2,3	2,7
PS50	226	24	(27,3)	(0,8)	(70,8)	(6,8)	(2,6)	—

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Anpassungen an die Schnitte längs  $q_y$  nach Abbildung 6.27 unter Annahme monodisperser Cluster und eines Hard-Core-Potenzials bei der Berechnung der Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$ . Der zusätzliche Index  $c$  bezeichnet die aus den Anpassungsrechnungen gewonnenen ( $r_{cc}, n_{cc}$ ) und daraus berechneten Parameter ( $d_{nc}$ ), um Verwechslungen mit den in Kapitel 6.2 gewonnenen Größen zu vermeiden.

ausgedehnte, wurmförmige Agglomerate berücksichtigen, ein beliebig schwieriger Fall.

Ein leicht unterschiedliches Modell, das auf einer Arbeit von Kegel *et al.* basiert [131] und eine mögliche Regelmäßigkeit der lateralen Clusteranordnung berücksichtigen kann, wurde von V. Chamard auf dieselben Kleinwinkelstreudaten angewendet [132]. Es wurden hierbei übereinstimmende Werte für die Clustergröße und den Cluster-Cluster-Abstand  $D$  gefunden. Zusätzlich wurde der vertikale Clusterdurchmesser aus den Streudaten bestimmt, der bei den nominellen Bedeckungen von  $d_n = 8 \text{ Å}$  und  $d_n = 16 \text{ Å}$  etwa 90 % des lateralen beträgt, so dass sich vermutlich bereits leicht elliptische Cluster gebildet haben.

Mit den gewonnenen Parametern aus den Anpassungen der Schnitte längs  $q_y$  (s. Tab. 6.5) und den bekannten Schichtdicken für das Polymer lässt sich das Kleinwinkelstreubild simulieren. Dazu wurde das Programm *IsGISAXS* verwendet, das von R. Lazzari an der ESRF entwickelt wurde und über das *World Wide Web* frei zur Verfügung steht [133].

Anhand der Probe PS55 ist in Abbildung 6.28 ein Vergleich von Streudaten und Simulation dargestellt. Qualitativ stimmen beide Bilder gut überein. Die Lage der Korrelationspeaks und deren Breite werden auch quantitativ sehr gut beschrieben. Die bereits erwähnten Unsicherheiten bei der Berücksichtigung des Untergrundes und der Streustrahlung sowie die vereinfachten Modellannahmen (Cluster in fester Tiefe) sind Ursachen für die verschiedenen starken Abfälle der Intensitäten mit zunehmendem  $q_z$ . Gleiches gilt für die Intensitäten nahe  $q_y = 0$ . Das Programm *IsGISAXS* berücksichtigt keine Korrelationen auf großen Längenskalen, wie sie z. B. durch das Polymer zustande kommen können. Die zu klein berechneten Zahlendichten  $n_{cc}$  sind außerdem die Ursache für die quantitativen Unterschiede in der  $q_z$ -Richtung.

## 6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im vorliegenden Kapitel wurde gezeigt, welche Möglichkeiten verschiedene Methoden der Röntgenstreuung bieten, um die Morphologie von Polystyrol-Gold-Grenzflächen mit quasi-zweidimensionaler Metallclusteranordnung zu erklären. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Abhängigkeit von der aufgetragenen Metallmenge. Es wurde sich auf die Behandlung von Messungen bei Raumtemperatur beschränkt.

Es wurden Reflektivitätsmessungen vorgestellt, die aufgrund ihres Strukturreichtums ei-

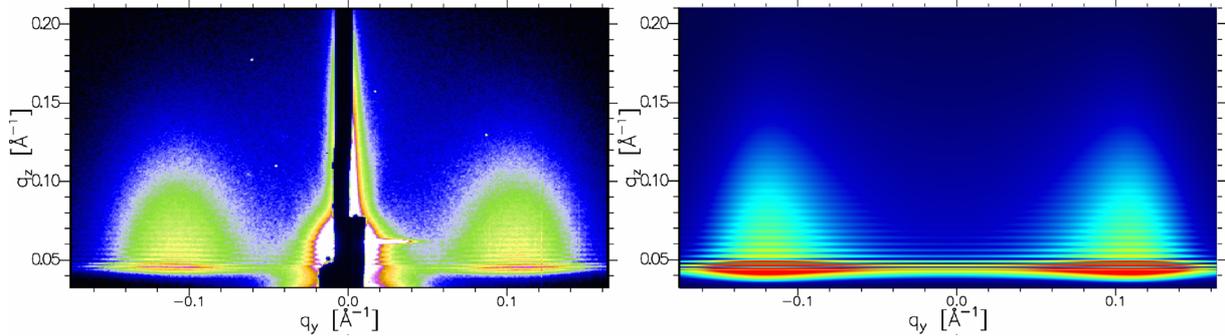


Abbildung 6.28: Probe PS55: Streudaten nach Abbildung 6.21 (links) und deren Simulation mit dem Programm IsGISAXS (rechts). Die Simulation wurde mit den aus der Anpassung längs  $q_y$  gewonnenen Parametern aus Tabelle 6.5 durchgeführt (s. Abb. 6.27).

ne hochpräzise Bestimmung der lateral gemittelten Tiefenprofile der Proben erlauben. Nach einer Erläuterung der Rohdatenaufbereitung und vorteilhaftesten Darstellungsweise wurden die Durchführung der Modellierungen und die Analyseparameter der resultierenden Elektrendichteprofile beschrieben.

Daraufhin wurde dargelegt, dass bereits reine Polystyolschichten an der Probenoberfläche Dichteerhöhungen zeigen können, die sich mit einer Anreicherung von Endgruppen erklären lassen. Werden auf dem Polymer zusätzlich Goldcluster präpariert, so entsteht im Tiefenprofil an der Oberfläche ein eng begrenzter Bereich stark erhöhter Dichte. Aufgrund der hohen Dichte des Goldes ist die Höhe und Breite dieser Clusterschicht eine empfindliche Funktion der aufgetragenen Metallmenge.

Es stellte sich weiter heraus, dass auf den Clustern eine weitere dünne Schicht von typischerweise 2 Å bis 3 Å angenommen werden muss, um die Reflektivitätsdaten exakt zu erklären. Diese Schicht mit einer dem Polymer ähnlichen Dichte konnte mit hoher Wahrscheinlichkeit einer Adsorbatschicht zugeordnet werden, die durch die Auslagerung der Proben an Luft zustande kam. Diese Deckschicht, der sogenannte Top-Layer, war nicht nur bei der Erklärung der Modulation der Oszillationen in den Reflektivitäten wichtig, sondern spielte auch bei den Oszillationsperioden der longitudinal diffusen Streukurven eine Rolle. Zahlreiche Indizien sprechen dafür, dass der Top-Layer bei Raumtemperatur vorwiegend aus adsorbiertem Wasser besteht und durch die Aufladung der Probe während der Messung stabilisiert wird.

Anhand der ermittelten Tiefenprofile wurden mit einer möglichst geringen Zahl freier Parameter zwei Modelle von Clusteranordnungen in vertikaler Richtung erstellt. Beide Modelle stellen Grenzfälle für eine mögliche Größen- und Tiefenverteilung der Cluster dar. Durch Anpassen der freien Parameter konnten daraus Clustergrößen, exakte nominelle Goldschichtdicken, die Bedeckung der Oberfläche mit Clustern und deren Zahlendichte in engen Grenzen ermittelt werden. TEM-Bilder haben gezeigt, dass das Modell monodisperser Cluster für kleine nominelle Goldschichtdicken aufgrund der geringen Größenverteilung von  $\Delta r_c/r_c \approx 0,1$  der Realität näher kommt als das Modell mit Clustern in fester Tiefe. Für größere nominelle Goldschichtdicken werden die Ergebnisse beider Modelle nahezu identisch.

Aus Kleinwinkelstreuungsmessungen unter streifendem Einfall (GISAXS) konnten auch late-

rale Größen bestimmt werden. Der wahrscheinlichste laterale Abstand zwischen den Clustern wurde ermittelt und mit Auswertungen von TEM-Aufsichtsbildern mit übereinstimmenden Ergebnissen verglichen.

Insgesamt hat sich damit ein detailliertes, mit anderen Methoden konsistentes Bild der Morphologie des Polystyrol-Gold-Systems im Oberflächenbereich ergeben. Welche Veränderungen sich mit zunehmender Temperatur sowohl unterhalb wie auch oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ergeben, wird Thema des folgenden Kapitels sein.

# Kapitel 7

## Temperaturabhängiges Verhalten

In diesem Kapitel wird das Verhalten der Polymer-Metall-Probensysteme in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Insbesondere interessieren die strukturellen Veränderungen der Clusterschicht und des Top-Layers, die bei Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs des Polymers stattfinden. Auch der Glasübergang selbst ist von Interesse, insbesondere die Frage, ob sich an der Oberfläche des Polymers vom Volumen abweichende Eigenschaften bezüglich der Kettenmobilität ergeben.

Es wurden für die temperaturabhängigen Untersuchungen Proben verwendet, bei denen drei grundlegende Parameter variiert wurden,

1. die nominelle Dicke der Goldclusterschicht  $d_n$ , von der auch die Bedeckung der Oberfläche  $f_1$  und der Radius der Cluster  $r_c$  abhängt,
2. das Gewichtsmittel des Polystyrols  $M_w$  und
3. die Dicke der Polystyrolschicht  $d_{PS}$ .

Raumtemperaturmessungen in Abhängigkeit von den ersten beiden Parametern wurden bereits in Kapitel 6 vorgestellt. Das thermische Verhalten derselben Proben wird für niedrige Bedeckungen ( $f_1 < 0,12$ ) in Kapitel 7.1 und für hohe Bedeckungen ( $0,22 < f_1 < 0,50$ ) sowie für durchgehende, geschlossene Schichten in Kapitel 7.2 anhand von Reflektivitäts- und GISAXS-Messungen dargestellt. Die Polymerschichtdicken liegen dabei wieder bei 80 nm bis 100 nm, also deutlich über dem mittleren End-zu-End-Abstand  $R_0$ , so dass eine Wechselwirkung der Polymeroberfläche mit dem Si/SiO<sub>x</sub>-Substrat ausgeschlossen ist.

Kapitel 7.1 behandelt zunächst detailliert das thermische Verhalten des Probensystems für ein Polystyrol mit  $M_w = 3,7$  k und einer nominellen Goldschichtdicke von  $d_n = 0,8$  Å (Probe PS77). Über Reflektivitätsmessungen werden die lateral gemittelten Tiefenprofile bestimmt und durch eine sorgfältige Fehleranalyse die daraus abgeleiteten Profilparameter quantifiziert. Die folgenden physikalischen Effekte werden untersucht:

1. die thermische Ausdehnung der Gesamtschicht, d.h. des gesamten Polymer-Metall-Verbundes, über die die Glasübergangstemperatur  $T_g$  und die linearen Ausdehnungskoeffizienten des Polymers  $\alpha_{gl}$  und  $\alpha_{ru}$  unterhalb und oberhalb von  $T_g$  bestimmt werden können,

2. das Einbettungsverhalten der Cluster in das Polymer, das durch die Vergrößerung der Dicken  $d_{top}$  und  $d_{vm}$  charakterisiert wird, und
3. die Verbreiterung der Clusterschicht, die durch die zufällige thermische Bewegung der Cluster verursacht wird, und von einer Reduzierung der maximalen Dichte der Schicht begleitet wird. Sie kann aber auch durch die Koaleszenz der Cluster verursacht werden.

Desweiteren wird eine identische Analyse anhand einer Probe mit derselben nominellen Schichtdicke von  $d_n = 0,8 \text{ \AA}$  (PS78) aber mit einem hohen Molekulargewicht des Polymers ( $M_w = 212 \text{ k}$ ) durchgeführt und mit der vorher untersuchten Probe verglichen. Dasselbe geschieht mit einer Probe, die ein praktisch identisches Gewichtsmittel  $M_w$  hat, auf die allerdings die doppelte Menge Metall, also  $d_n = 1,6 \text{ \AA}$ , aufgedampft wurden (Probe PS74). Sie wird vor allem mit der Probe PS78 verglichen werden, um den Einfluss der nominellen Goldschichtdicke zu demonstrieren.

Bei größeren Bedeckungen der Oberfläche mit Clustern (Kapitel 7.2) sind die Veränderungen der Grenzflächen mit der Temperatur im Allgemeinen nicht mehr so stark ausgeprägt. Sie reduzieren sich auf ein Minimum, wenn sich eine geschlossene Schicht gebildet hat. Für Proben dieser Art sind nicht nur Reflektivitätsmessungen (Kap. 7.2.1, 7.2.2), sondern auch Kleinwinkelstreuexperimente unter streifendem Einfall durchgeführt worden, so dass Einblicke in die Temperaturabhängigkeit der lateralen Clusteranordnung und -größe gewonnen werden können (Kap. 7.2.3). Hier spielen vor allem Koaleszenzprozesse eine Rolle, die schon bei niedrigen Temperaturen sichtbar werden. Außerdem ist das zeitliche Verhalten der Grenzflächen bei konstant gehaltener Temperatur für hohe nominelle Goldschichtdicken über Zeiträume von 10–20 Stunden mittels Reflektivitäten untersucht worden (Kap. 7.2.4). Auch hier zeigt sich bereits bei Temperaturen deutlich unterhalb von  $T_g$  eine Zunahme der Clusterschicht- und Top-Layer-Dicken an der Oberfläche.

Kapitel 7.3 beschäftigt sich mit dem Einfluss der Polymerschichtdicke  $d_{PS}$  auf das thermische Verhalten der Proben. Bei dünnen bis sehr dünnen Schichten mit Dicken bis deutlich unterhalb des doppelten Gyrationradius der Polymermoleküle zeigen sich neue Volumeneigenschaften des Polymers, die zu einer teilweisen Verringerung der Schichtdicke mit zunehmender Temperatur führen, während sich die Goldclusterschicht an der Oberfläche ähnlich wie bei dicken Polymerschichten verhält. Diese Prozesse werden anhand von Reflektivitätsmessungen an drei Proben mit hohen PS-Gewichtsmitteln von  $M_w \approx 220 \text{ k}$  und nominellen Goldschichtdicken von  $d_n = 8 \text{ \AA}$  dargelegt.

Obwohl die Materialuntersuchung mit Röntgenstrahlung generell zerstörungsfreie Methode ist, kann es vor allem bei der Anwendung auf *weiche* Materie zu Einflüssen durch die Bestrahlung mit zum Teil sehr hohen Intensitäten kommen. Dieser Aspekt wird in Kapitel 7.4 diskutiert.

Eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse schließt sich in Kapitel 7.5 an.

## 7.1 Geringe Metallbedeckungen

Bei niedrigen Bedeckungen der Polymere mit Gold (hier  $f_1 < 12\%$ ) wird die Oberfläche nur schwach durch das Metall modifiziert. Es ist dann viel ungestörte Oberfläche vorhanden.

Probe	$M_w$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$d_n$ [Å]	$r_p$ $\frac{\text{Å}}{\text{min}}$	$T_{PS}$ [°C]	$d_{PS}$ [Å]	$d_{ges}$ [Å]	$f_1$	$r_c$ [Å]
PS77	3,7	0,8	0,5	28	792	833	0,05	12
PS78	212	0,8	0,5	30	988	1031	0,05	11
PS74	226	1,6	0,5	26	928	961	0,11	10

Tabelle 7.1: Übersicht über die in diesem Kapitel untersuchten Proben mit nominellen Schichtdicken von  $d_n = 0,8 \text{ Å}$  und  $d_n = 1,6 \text{ Å}$ . Es bedeuten  $r_p$ : Aufdampftrate des Goldes,  $T_{PS}$ : Polymertemperatur während der Präparation;  $d_{PS}$ : Polymerschichtdicke bei Raumtemperatur (ohne Clusterschicht),  $d_{ges}$ : Gesamtschichtdicke;  $f_1$ : Bedeckung der Oberfläche durch Cluster und  $r_c$ : Radius der Cluster (vgl. Tab. 6.3, S. 89).

Durch die geringe Größe der Cluster mit Radien von ca. 1 nm, die in der Größenordnung der Persistenzlänge  $l_p \approx 15 \text{ Å}$  des Polystyrols liegen (s. Kap. 2.1.2), können außerdem die entropischen Auswirkungen auf die Makromoleküle klein gehalten werden (vgl. Kap. 2.3.2).

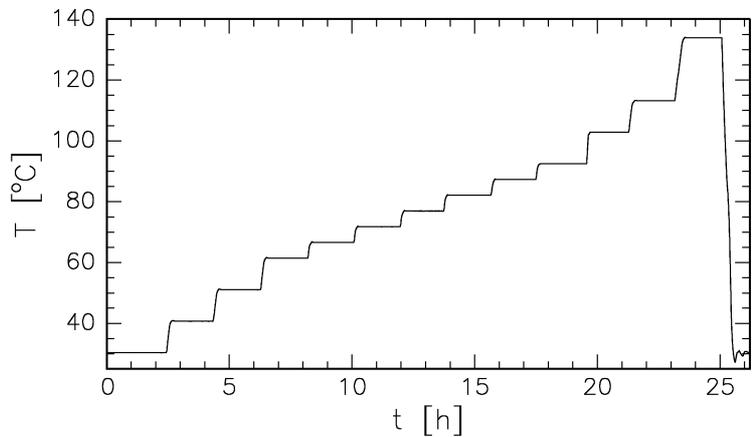
Kapitel 7.1.1 stellt zunächst die Reflektivitätsmessungen an der Probe PS77 mit  $M_w = 3,7 \text{ k}$  und  $d_n = 0,8 \text{ Å}$  vor. Dort wird ausführlich dargelegt, wie die Fehleranalyse der Profilparameter durchgeführt worden ist, die zu einer sehr genauen Quantifizierung wichtiger Größen führt. Es folgen in Kapitel 7.1.2 zwei Beispiele für hohe Gewichtsmittel des Polymers mit  $M_w \approx 220 \text{ k}$ , bei denen die nominelle Goldschichtdicke mit  $d_n = 0,8 \text{ Å}$  und  $d_n = 1,6 \text{ Å}$  um einen Faktor zwei verschieden ist (PS78 und PS74). An diesen drei Proben werden die Molekulargewichtsabhängigkeit sowie die Abhängigkeit von der nominellen Goldschichtdicke diskutiert. Kapitel 7.1.3 fasst die Ergebnisse in vergleichender Darstellung zusammen. Dabei werden neben der Glasübergangstemperatur  $T_g$  zwei weitere wichtige Temperaturen ermittelt, (1) die Temperatur des Einsetzens des Einbettungsprozesses  $T_e$  und (2) die Temperatur  $T_d$ , die den Beginn der Clusterschichtverbreiterung markiert.

Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht über die in diesem Kapitel vorgestellten Proben. Sie wurden an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei einer Energie von 10,5 keV untersucht. Die Tabelle gibt Auskunft über die Präparationsparameter der Proben, die in Kapitel 6.1 erhaltenen Dicken bei Raumtemperatur und die in Kapitel 6.2 aus den Modellierungen der Dichteprofile gewonnenen Größen Bedeckung  $f_1$  und Clusterradius  $r_c$ .

### 7.1.1 Niedrige Molekulargewichte: die Probe PS77

Anhand der Probe PS77 mit  $M_w = 3,7 \text{ kg/mol}$  sollen repräsentativ die Effekte erläutert werden, die bei der Temperung der Proben auftreten. Der zeitliche Verlauf der Temperatur an der Probenoberfläche während des gesamten Messzyklus ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Gesamtdauer der Temperaturserie betrug ungefähr 25 Stunden. Da eine Einzelmessung mit ca. 1,5 Stunden relativ viel Zeit in Anspruch nahm, wurde die gesamte Messreihe nicht mit einer konstanten Heizrate gefahren, sondern es wurde die Temperatur nach Erreichen eines bestimmten Wertes mit einer Genauigkeit von  $0,02 \text{ °C}$  konstant gehalten. Die Heizrate zwischen den einzelnen Temperaturschritten betrug  $1 \text{ °C/min}$ . Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde 20 Minuten abgewartet, um dem System Zeit zum Relaxieren zu geben. Nach erneuter

Abbildung 7.1: Zeitlicher Verlauf der Temperatur auf der Probenoberfläche für die Messserie an der Probe PS77. Die gesamte Messdauer für diese Probe erstreckt sich über etwa 25 Stunden, während ein „Temperaturschritt“ jeweils ca. zwei Stunden in Anspruch nimmt.



Justierung konnten dann die Messungen beginnen, so dass sich letztendlich eine Dauer von ungefähr zwei Stunden für jeden Temperaturschritt ergab. Durch die kleine Schrittweite von ca.  $5^\circ\text{C}$  im Temperaturbereich um die Glasübergangstemperatur  $T_g \approx 78^\circ\text{C}$  betrug dort die *gemittelte* Heizrate weniger als  $0,05^\circ\text{C}/\text{min}$ . Bei den niedrigsten und höchsten Temperaturen wurden die Schritte wegen der begrenzten Messzeit am Synchrotron jedoch größer gewählt, so dass die mittlere Heizrate dort bis zu  $0,17^\circ\text{C}/\text{min}$  betragen konnte.

Abbildung 7.2 zeigt die gemessenen Reflektivitäten, die auf die Fresnelreflektivität des Siliziums normiert wurden, in Abhängigkeit vom vertikalen Wellenvektorübertrag  $q_z$ . Den Messwerten sind die im Rahmen des effektiven Dichtemodells durchgeführten Anpassungsergebnisse in Rot überlagert, die sehr gut mit den Messungen übereinstimmen.

Die Messung bei  $T = 30^\circ\text{C}$  wurde bereits in Abbildung 6.6 (S. 74) gezeigt und diskutiert. Bei  $q_z \approx 0,14 \text{ \AA}^{-1}$  ist ein „Modulationsknoten“ in den von der Polymerschicht hervorgerufenen Oszillationen sichtbar. Wird die Temperatur erhöht, so verändert dieser Knoten seine Lage in  $q_z$ . Es ändern sich also die Verhältnisse der Abstände vom Si/SiO<sub>x</sub>-Substrat zu den drei Grenzflächen an der Oberfläche mit der Temperatur. Dieses geschieht zwischen  $T = 67^\circ\text{C}$  und  $T = 103^\circ\text{C}$  besonders stark, wogegen die Lage des Knotens bei den kleinsten wie bei den höchsten Messtemperaturen fast unverändert bleibt.

Über den gesamten Temperaturbereich ist außerdem eine leichte Abschwächung der Amplitude der kurzperiodischen Oszillationen bei Wellenvektorüberträgen ab  $q_z \approx 0,4 \text{ \AA}^{-1}$  sichtbar. Es folgt hieraus, dass sich die Differenzen in den Grenzflächenrauigkeiten mit der Temperatur etwas vergrößern müssen.

In Abbildung 7.3 ist der oberflächennahe Bereich der Dichteprofile, mit denen die Anpassungen in Abbildung 7.2 berechnet wurden, bis zu einer Tiefe von  $z = 85 \text{ \AA}$  dargestellt. Die Null auf der  $z$ -Achse markiert die Oberfläche der Probe (gestrichelte Linie), also die Grenzfläche zum Vakuum. In den Elektronendichteprofilen wird ersichtlich, wodurch die Änderungen in den Reflektivitäten (s. Abb. 7.2) bei zunehmender Temperatur verursacht werden.

Deutlich ist zu sehen, wie sich das von der Clusterschicht herrührende, ausgeprägte Maximum mit zunehmender Temperatur zu größeren Tiefen hin verschiebt (durchgezogene Linien) und gleichzeitig die Dicke des Top-Layers  $d_{top}$  zunimmt. Dies ist u. a. die Ursache für die oben erwähnte Verschiebung des Modulationsknotens in den Reflektivitäten. Die Bewegung der Clusterschicht relativ zur Probenoberfläche und die Zunahme von  $d_{top}$  kennzeichnen den

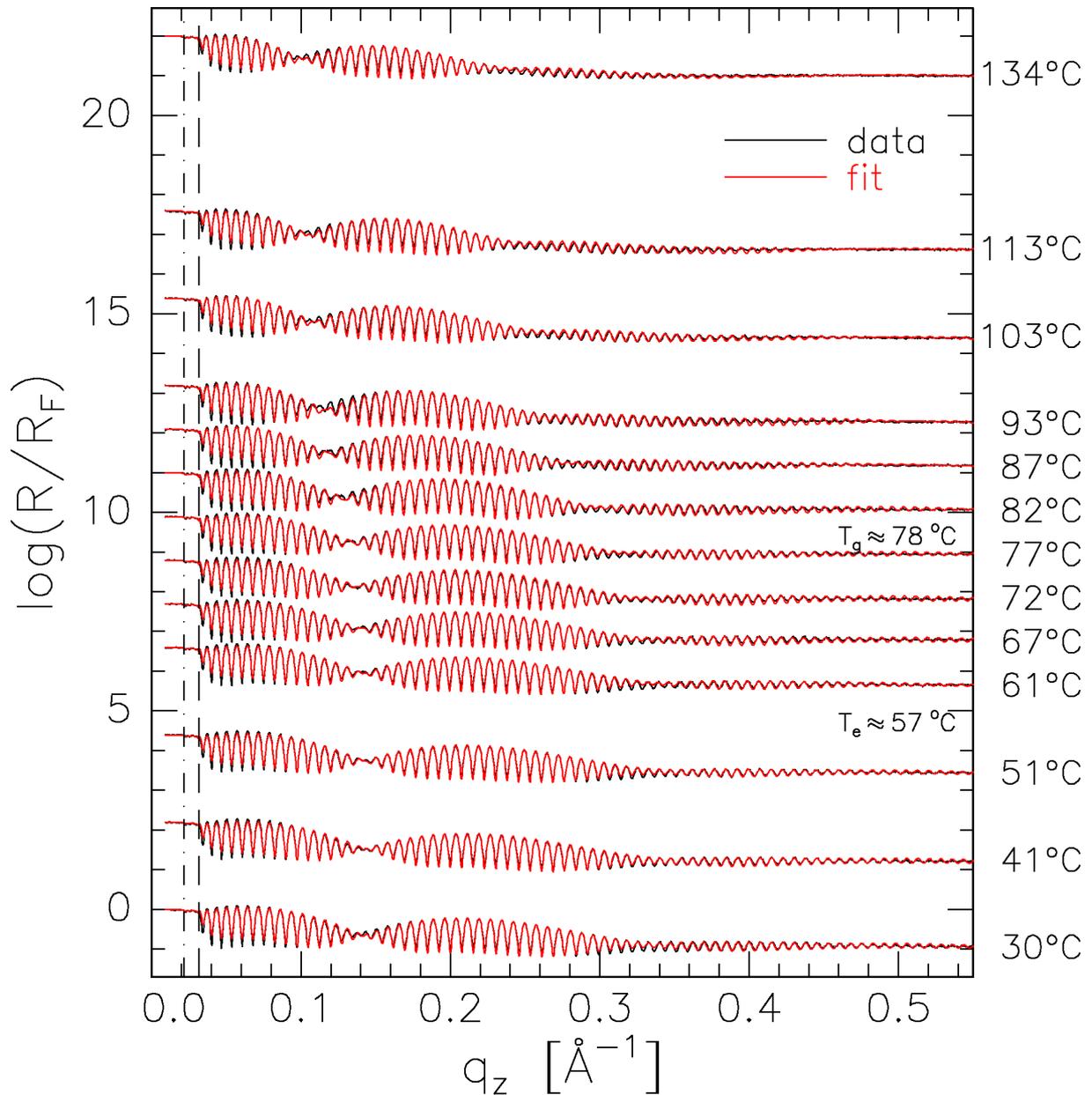


Abbildung 7.2: Probe PS77 ( $M_w = 3,7 \text{ k}$ ,  $d_n = 0,8 \text{ \AA}$ ): Gezeigt sind die gemessenen (schwarz) und modellierten (rot) Reflektivitäten, die jeweils auf die Fresnelreflektivität des Siliziums normiert wurden (logarithmische Skala). Die Messdaten liegen so dicht, dass sie der besseren Darstellung wegen als durchgezogene Linie gezeichnet wurden. Die Kurven sind um einen Betrag proportional zur Temperatur gegeneinander verschoben. Die den kritischen Winkeln zugehörigen Wellenvektorüberträge des Polystyrols  $q_{c,PS}$  ( $\cdot-$ ) und des Siliziums  $q_{c,Si}$  ( $--$ ) sind durch unterbrochene Linien markiert. Die Messungen wurden an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei  $E = 10,5 \text{ keV}$  durchgeführt.

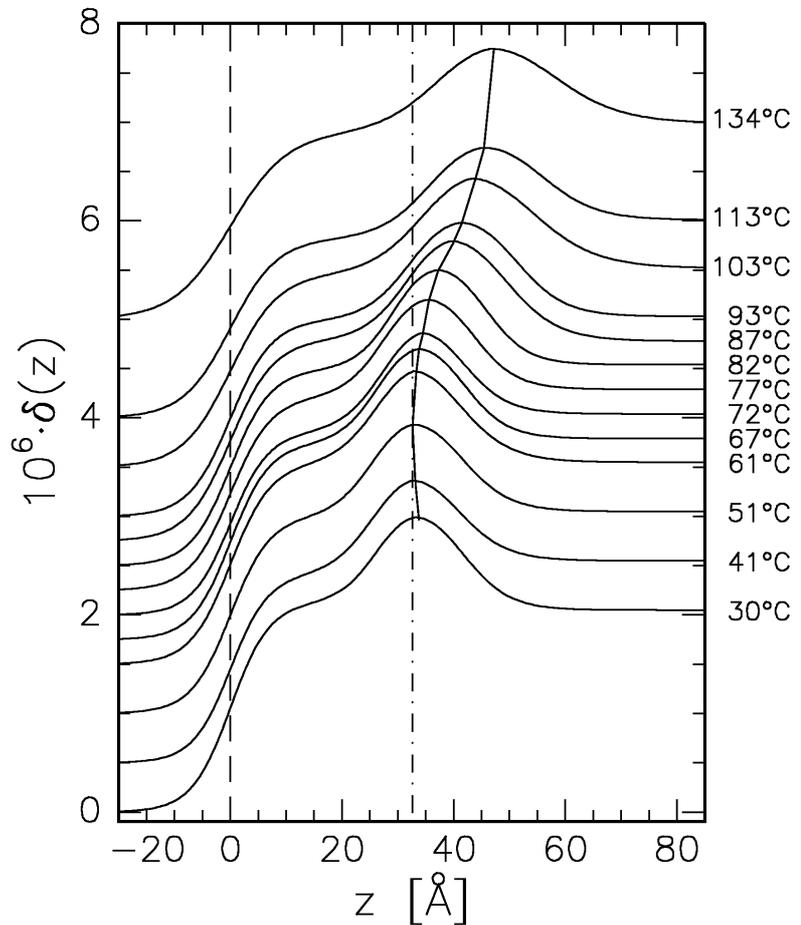


Abbildung 7.3: Probe PS77. Elektronendichteprofile, die den besten Anpassungen der Reflektivitäten in Abbildung 7.2 zugehörig sind. Die Kurven sind der Anschaulichkeit wegen proportional zur Probentemperatur gegeneinander verschoben. Es sind der Nullpunkt (---), die kleinste Tiefe  $z$  des Maximums der Clusterschicht (·-) und dessen Verlauf bei zunehmender Temperatur (—) gekennzeichnet.

Einbettungsvorgang, der durch die Reduzierung der Oberflächenenergie des Systems getrieben wird (vgl. Abb. 2.7, S. 17). Die strichpunktierte Linie markiert den kleinsten Abstand zur Oberfläche, den das Clusterschichtmaximum je erreicht. Dieser liegt nicht bei der niedrigsten Temperatur, sondern bei ca.  $50^\circ\text{C}$ , und kann durch die Desorption eines geringen Teils des Top-Layers erklärt werden. Später wird hierüber noch ausführlicher diskutiert werden.

Während Breite und Höhe der Clusterschicht zunächst nahezu konstant bleiben, so zeigen sie bei höheren Temperaturen oberhalb von etwa  $80^\circ\text{C}$  eine Veränderung. Dies macht sich durch eine Verbreiterung der Schicht, durch eine gleichzeitig auftretende Erniedrigung der maximalen Dispersion  $\delta_{max}$  und durch eine Erhöhung der Grenzflächenrauigkeiten  $\sigma_{PS}$  und  $\sigma_{Au}$  bemerkbar. Die Ursache für diese Veränderungen liegt darin, dass die Viskosität des Polymers bei diesen Temperaturen so niedrig ist, dass die zufällige thermische Bewegung der Cluster eine Rolle spielt. Dadurch bleiben die Cluster nicht mehr in nahezu derselben Tiefe, sondern „driften“ auseinander und führen zu einer Verbreiterung der Schicht (vgl. Abb. 2.10, S. 21).

Auch die Rauigkeit der Oberfläche  $\sigma_{top}$  erhöht sich mit der Temperatur. Sie scheint durch die Rauigkeit der Clusterschicht beeinflusst zu werden, da besonders deutliche Veränderungen wieder ab etwa  $80^\circ\text{C}$  sichtbar werden. Auch hierauf wird später noch eingegangen.

Der Verlauf aller genannten Dicken, Rauigkeiten und Dispersionswerte sowie weiterer

wichtiger Parameter ist in den Abbildungen 7.4 und 7.5 in Abhängigkeit von der Proben­temperatur dargestellt. Abbildung 7.4 gibt eine Übersicht über wichtige Dicken und Abstände, während Abbildung 7.5 Rauigkeiten und spezielle Werte für die Dispersion  $\delta$  im oberflächennahen Bereich zeigt. Alle Parameter wurden in Kapitel 6.1.2 gemäß Abbildung 6.3 (S. 68) definiert.

Die in den beiden Grafiken angegebenen Mittelwerte und Fehler wurden dadurch gewonnen, dass für jede gemessene Reflektivität eine ganze Schar von Dichteprofilen berechnet wurde, von der jedes einzelne zu einer guten Anpassung der Reflektivität führte. Hierbei wurden alle relevanten Parameter (Dicken, Rauigkeiten, Dispersionswerte) gezielt variiert, so dass sich letztendlich sehr zuverlässige Werte für die angegebenen Parameter und Fehler ergaben. Eine nähere Beschreibung wird im Abschnitt „Fehlerbetrachtung“ (S. 115 ff.) gegeben.

Abbildung 7.4 zeigt drei Teilbilder, die verschiedene Proben­tiefen betreffen. In Abbildung 7.4 a sind die Dicken  $d_{Au}$ ,  $d_{top}$  und  $d_{vm}$  dargestellt, in (b) die Gesamtschichtdicke  $d_{ges}$  und in (c) die Abstände  $d_{PS}$  und  $d_{ms}$  zwischen Substrat und Clusterschicht. Abbildung 7.5 zeigt die Rauigkeiten  $\sigma_{PS}$ ,  $\sigma_{Au}$  (a) und  $\sigma_{top}$  (b) der drei Grenzflächen im oberflächennahen Bereich sowie die Dispersionswerte der dazugehörigen Schichten  $\delta_{max}$  (c) und  $\delta_{top}$  (d).

Der Einbettungsprozess kann durch die Parameter  $d_{top}$  und  $d_{vm}$  beschrieben werden (s. Abb. 7.4 a). Letztere Dicke ist dabei etwas weniger fehlerbehaftet als die erste. Über beide Größen lässt sich die Temperatur  $T_e$  bestimmen, die das Einsetzen des Einbettungsvorgangs markiert. Deren genaue Bestimmung erfolgt in Kapitel 7.1.3, jedoch ist bereits zu erkennen, dass  $T_e$  mehr als 20 °C (!) unterhalb von  $T_g$  liegt, so dass die Mobilität der Polymerketten an der Oberfläche (bei Anwesenheit des Top-Layers) gegenüber dem Volumen stark erhöht sein muss.

Über die Dicke des Top-Layers  $d_{top}$  lässt sich außerdem bestimmen, wie weit die Cluster maximal in das Polymer eingebettet werden. In  $d_{vm}$  dagegen ist etwa die Hälfte der Clusterschichtdicke berücksichtigt, so dass deren Verbreiterung durch die thermische Bewegung der Cluster für  $T > T_g$  hier ebenfalls eine Rolle spielt. Verfolgt man den Verlauf der beiden Kurven mit der Temperatur, so ist zunächst eine Verringerung der Dicken festzustellen. Da dieser Effekt auch in der Gesamtschichtdicke (s. Abb. 7.4 b) vorhanden ist, kann er mit einer Desorption eines geringen Anteils des Top-Layer-Materials, also möglicherweise von Wasser, begründet werden. Bei Temperaturzunahme ist ein Anstieg von  $d_{top}$  und  $d_{vm}$  zu erkennen, der bei  $T_e \approx 57^\circ\text{C}$  beginnt. Bei höheren Temperaturen  $T > 90^\circ\text{C}$  oberhalb von  $T_g \approx 78^\circ\text{C}$  nehmen  $d_{top}$  und  $d_{vm}$  schwächer als zuvor mit der Temperatur zu. Es lässt sich vermuten, dass die Cluster bei diesen Temperaturen vollständig vom Polymer umschlossen sind. Der weitere Anstieg von  $d_{top}$  ist vermutlich den schwachen Van-der-Waals-Kräften zuzuschreiben, wie sie in Kapitel 2.3.2 diskutiert wurden. Ein Teil des Top-Layers wird jetzt vom Polymer dargestellt. Die Cluster haben sich damit etwa 10 Å relativ zur Oberfläche in das Polymer hinein bewegt. Dies lässt darauf schließen, dass die ursprüngliche PS-Top-Layer-Grenze auf halber Höhe der Clusterschicht gewesen ist.

Auch in Abbildung 7.4 c ist der Einsatz der Einbettung sichtbar. Die Dicken  $d_{PS}$  und  $d_{ms}$  (vgl. Abb. 6.3) steigen bei niedrigen Temperaturen zunächst gemäß der thermischen Ausdehnung des Polymers an. Oberhalb der Temperatur  $T_e$  fallen sie durch den gegenläufigen Einbettungsprozess wieder ab. Erst nach vollständiger Einbettung für  $T > 90^\circ\text{C}$  steigen sie

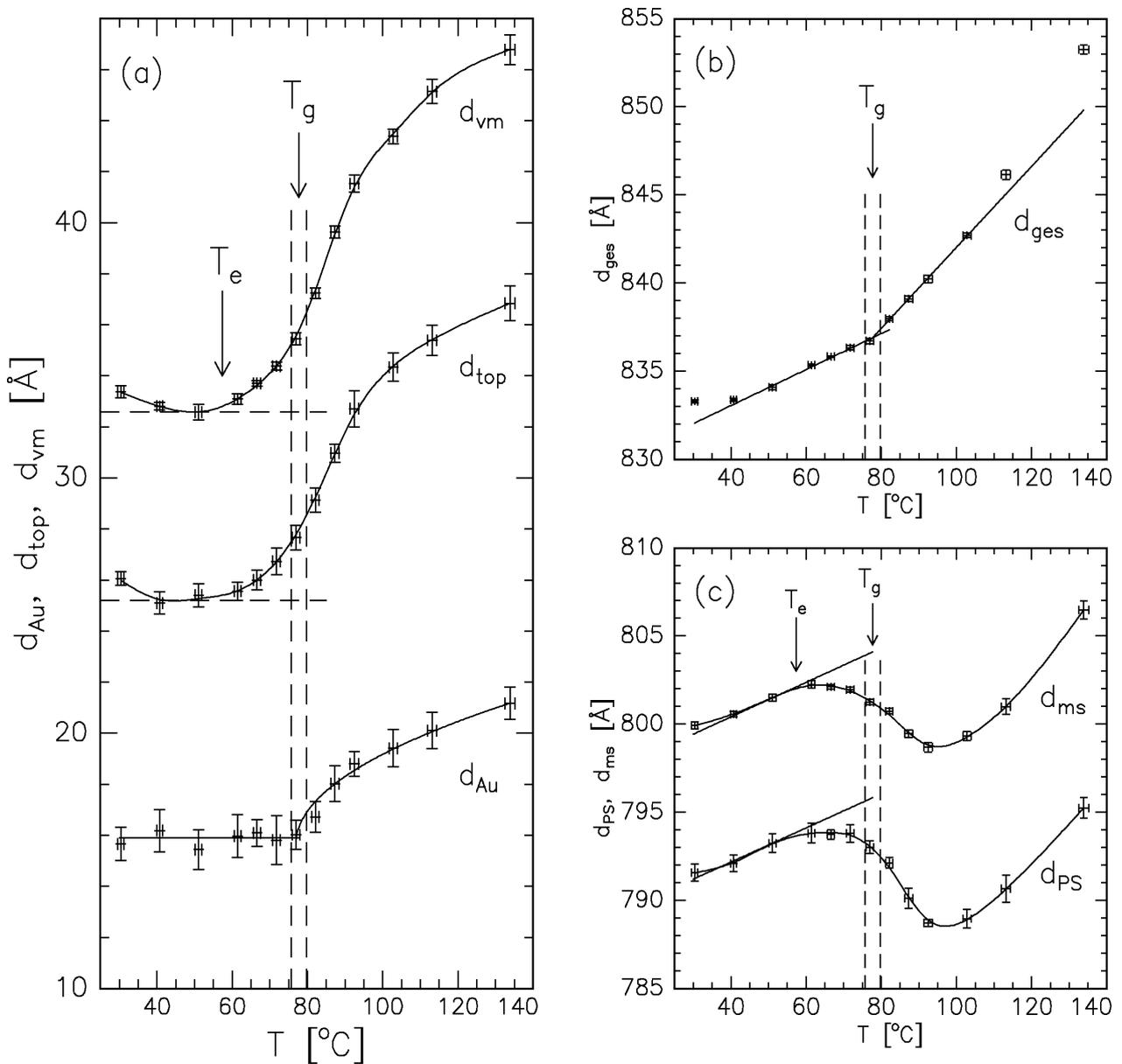


Abbildung 7.4: Probe PS77: (a) Dicken in Oberflächennähe;  $d_{vm}$ : Abstand der Vakuumgrenzfläche zum Maximum der Clusterschicht,  $d_{top}$ : Dicke des Top-Layers,  $d_{Au}$ : Dicke der Goldclusterschicht. (b) Gesamtdicke der Probe. (c)  $d_{ms}$ : Abstand des Clusterschichtmaximums vom Substrat ( $\text{SiO}_x$ -PS-Grenzfläche),  $d_{PS}$ : Dicke der Polymerschicht unterhalb der Goldcluster. Die gestrichelten Linien geben die Fehlergrenzen der über die thermische Ausdehnung (b) bestimmten Glasübergangstemperatur  $T_g$  an. Die durchgezogenen Linien durch die Datenpunkte in (a) und (c) dienen nur als Leitlinien. In (b) wurden Geraden an die Punkte oberhalb und unterhalb von  $T_g$  angepasst. Die Temperatur  $T_e$  markiert den Beginn des Einbettungsprozesses der Cluster in das Polymer.

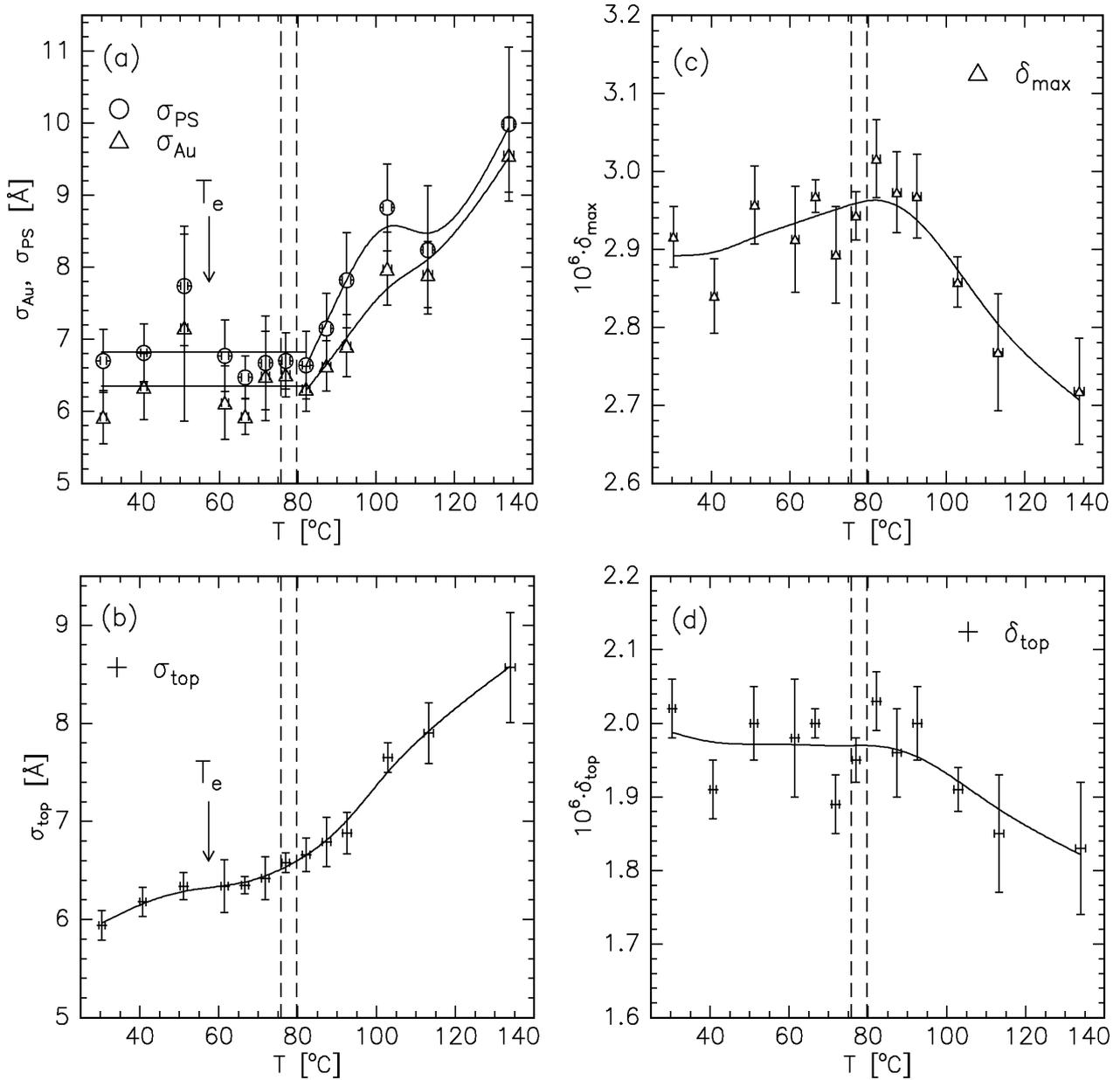


Abbildung 7.5: Probe PS77: Rauigkeiten und Dispersionswerte  $\delta$  im oberflächennahen Bereich. (a) effektive Rauigkeiten der Goldclusterschicht;  $\sigma_{\text{PS}}$ : Rauigkeit der inneren Grenzfläche zum Polystyrol,  $\sigma_{\text{Au}}$ : Rauigkeit der äußeren Grenzfläche zum Top-Layer. (b) Rauigkeit  $\sigma_{\text{top}}$  der Oberfläche. (c)  $\delta_{\text{max}}$ : größter Wert der Dispersion der Clusterschicht. (d) Dispersionswert des Top-Layers  $\delta_{\text{top}}$ . Die gestrichelten Linien geben die Fehlergrenzen der ermittelten Glasübergangstemperatur  $T_g$  wieder.  $T_e$  bezeichnet die Einsatztemperatur des Einbettungsprozesses der Cluster in das Polymer. Die durchgezogenen Linien spiegeln die Trends der Temperaturverläufe der Größen wieder.

durch das Wirken der thermischen Ausdehnung erneut an. Dies geschieht dann jedoch nicht mehr so stark wie für die Gesamtdicke  $g_{ges}$ , da die thermische Bewegung der Cluster noch einen weiteren gegenläufigen Effekt darstellt.

Auf die Grenzflächenrauigkeiten der Clusterschicht,  $\sigma_{PS}$  und  $\sigma_{Au}$  (Abb. 7.5 a), wirkt sich der Einbettungsprozess bis auf eine kaum signifikante Abnahme der Rauigkeit oberhalb von  $T_e$  solange nicht aus, wie die zufällige thermische Bewegung der Cluster keine Rolle spielt. Allerdings stagniert der Anstieg der Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{top}$  zwischen  $T_e$  und  $T_g$  (Abb. 7.5 b). Gleichzeitig ist auch ein schwacher Anstieg in  $\delta_{max}$  zu erkennen (Abb. 7.5 c). Dieses sind Indizien für den Ansatz einer stärkeren Ordnung der Cluster in einer festen Tiefe während der Anfangsphase der Einbettung.

Ein weiterer temperaturabhängiger Prozess neben der Einbettung ist die thermische Bewegung der Cluster, die sich bei Temperaturen oberhalb von  $T_g$  bemerkbar macht. Die Goldschichtdicke  $d_{Au}$  ist bis zur Glasübergangstemperatur  $T_g$  eine Konstante (Abb. 7.4 a). Bei Temperaturen darüber nimmt sie zu und lässt sich dabei ähnlich beschreiben wie die Bewegung eines einzelnen Teilchens in einer viskosen Matrix (s. Glg. 2.35, S. 20). Einen untergeordneten Beitrag zur Verbreiterung verursacht die thermische Ausdehnung. Die des Goldes ist mit einem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{Au} = 14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [54] komplett vernachlässigbar. Ein Cluster von 2 nm Durchmesser würde sich über den gesamten Temperaturmessbereich nur um ca. 0,03 Å ausdehnen. Der Effekt der Polymerausdehnung in der Clusterschicht auf dessen Verbreiterung liegt mit 0,2 Å auf 10 Å Clusterabstand ebenfalls unterhalb der Fehlergrenzen.

Koaleszenz, also ein Wachstum der Cluster, kann als weiterer Grund für die Schichtverbreiterung nicht vollkommen ausgeschlossen werden (s. auch Kap. 7.2.3). Die gute Konstanz von  $d_{Au}$  unterhalb von  $T_g$  lässt aber vermuten, dass sie auch bei höheren Temperaturen für diese Probe keine Rolle spielt.

Die Abnahme des maximalen Dispersionswerts der Clusterschicht  $\delta_{max}$  oberhalb von  $T_g$  (Abb. 7.5 c) steht ebenfalls eng mit der Verbreiterung der Goldschicht in Zusammenhang, wie auch die Zunahme der Grenzflächenrauigkeiten  $\sigma_{PS}$  und  $\sigma_{Au}$  oberhalb von  $T \approx 80^\circ \text{C}$  (Abb. 7.5 a). Die Verlauf der Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{top}$  mit der Temperatur folgt außerdem der der oberen Clusterschichtgrenzfläche  $\sigma_{Au}$  auf ähnliche Weise. Dies ist ein Anzeichen für eine sogenannte konforme Rauigkeit, d. h. dass die Konturen der Oberfläche in guter Näherung die der oberen Clusterschichtgrenzfläche wiedergeben. Ein Zusammenhang mit der Kapillarwellenrauigkeit einer Flüssigkeitsoberfläche (Glg. 2.22, S. 14) ist dagegen nicht vorhanden.

Der dritte wichtige physikalische Effekt betrifft die Gesamtschichtdicke des Polymer-Metall-Verbundes (Abb. 7.4 b). Sie folgt unterhalb wie auch oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , bei der sich das thermische Ausdehnungsverhalten ändert (s. Kap. 2.1.3), in weiten Teilen einer linearen Abhängigkeit. Bei  $T_g$  muss sich der lineare Ausdehnungskoeffizient unsteigend ändern, was sich durch den „Knick“ in der Abbildung bemerkbar macht. Auf diese Weise kann unabhängig von einer DSC-Messung (DSC: differential scanning calorimetry), die nur Werte für Volumenmaterial liefert, die Glasübergangstemperatur für genau diese Probe mit einer Schichtdicke von etwa 800 Å bestimmt werden, um sicherzustellen, dass sich bei diesen Dicken keine Abweichung vom Volumenwert ergeben hat. Mit einem Fehler von  $\Delta T_g = 2^\circ \text{C}$  (gestrichelte Linien) ist  $T_g^{PS77} = (77,7 \pm 2,0)^\circ \text{C}$ . Die Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{gl}$  unterhalb und  $\alpha_{ru}$  oberhalb von  $T_g$  betragen  $\alpha_{gl}^{PS77} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_{ru}^{PS77} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  und

stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten gut überein [134, 33].

Man erkennt bei den niedrigsten wie bei den höchsten Temperaturen allerdings Abweichungen vom linearen Verhalten. Unterhalb von ca. 45 °C scheint sich die Probe kaum auszu dehnen. Dies kann durch die bereits erwähnte Desorption eines Teiles des Top-Layer-Materials erklärt werden, die diesen gegenläufigen Effekt verursacht, da er auch in den Dicken  $d_{top}$  und  $d_{vm}$  auftritt (s. Abb. 7.4 a). Die stärkere Ausdehnung ab etwa 110 °C dagegen ist womöglich ein Effekt, der auf die chemische Veränderung des Polymers durch die Bestrahlung mit Röntgenlicht zurückzuführen ist. In Kapitel 7.4 wird darauf näher eingegangen werden, dass es bei höheren Temperaturen zur Vernetzung des Polymers kommen kann. Ein solches Netzwerk hat im Mittel ein höheres Molekulargewicht, und Proben mit höherem Molekulargewicht zeigen eine größere thermische Ausdehnung, wie in Kapitel 7.1.2 gezeigt werden wird. Der Effekt ist bei den Proben PS78 und PS74, die bereits ein hohes Molekulargewicht besitzen, dagegen nur sehr schwach ausgeprägt (vgl. Abb. 7.9 und 7.13), wodurch diese Erklärung unterstützt wird.

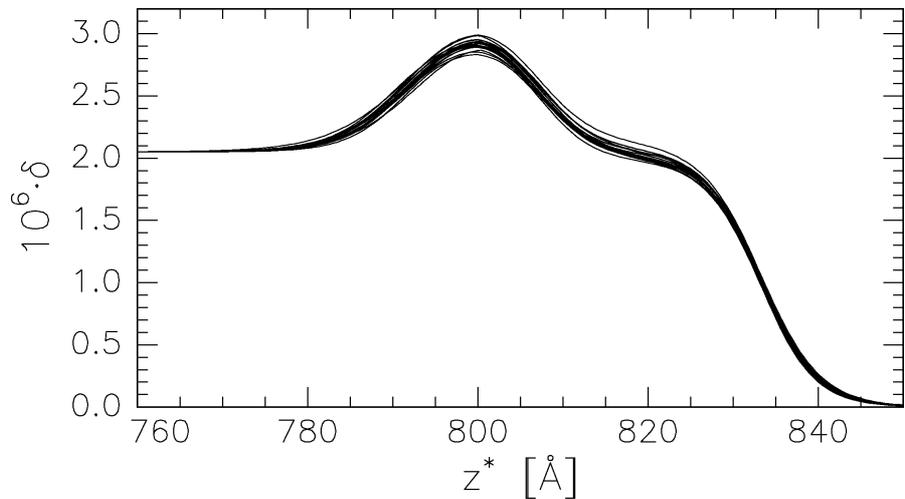
### Fehlerbetrachtung

In diesem Abschnitt wird erläutert, auf welche Weise die in den Abbildungen 7.4 und 7.5 für jede einzelne Messung eingetragenen Fehlerbalken gewonnen wurden. Die Exaktheit, mit der eine Reflektivität modelliert wurde, sagt *allein* noch nichts über die Genauigkeit der Parameter aus, die aus dem für diese Modellierung zu Grunde gelegten Elektronendichteprofil erhalten wurden. Die leichte Variation eines einzelnen Parameters verändert zwar die Anpassung, jedoch ist es häufig möglich, dies teilweise durch eine Korrektur anderer Modellparameter wieder zu kompensieren. Daher ist es notwendig, alle anderen Parameter ebenfalls zu variieren. Außerdem haben die Modellparameter im Rahmen des effektiven Dichtemodells nur eine eingeschränkte Aussagekraft über die Parameter des daraus erzeugten Dichteprofiles, wenn Rauigkeiten von ähnlicher Größe wie Schichtdicken vorliegen. Deshalb müssen immer die Profile selbst analysiert werden. Für die in Abbildung 6.3 (S. 68) definierten Parameter gibt es somit kein Standardverfahren zur Bestimmung deren Fehler. Das hier verwendete Verfahren soll im Folgenden beschrieben werden.

Die Bestimmung der Fehler der Temperaturmessung wurde bereits in Kapitel 5.2.2 vorgestellt und wird hier nicht weiter erläutert. Die Fehler für die Dicken, Rauigkeiten und Dispersionswerte wurden für jede Messung aus einer Vielzahl von Modellierungen gewonnen. Es wurde vorausgesetzt, dass die Messgenauigkeit jedes einzelnen Punktes einer Reflektivität sehr viel größer ist als die Genauigkeit, die sich durch die aus dem Modell berechneten Kurve ergibt. Dies ist dadurch gerechtfertigt, dass zum einen die Zählraten im Rahmen der Poissonstatistik ausreichend hoch gewählt wurden, da bis zu großen Wellenvektorüberträgen  $q_z \approx 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  mit einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von ca. 1000 bei mehr als 1000 Ereignissen pro Messpunkt gezählt werden konnte. Zum anderen sind Einflüsse durch eine ungenaue Bestimmung der Abschwächungsfaktoren durch die verwendeten Absorber klein ( $< 3\%$ ). Beide Effekte verlieren an Bedeutung, sobald die Daten logarithmisch dargestellt werden, wie es hier der Fall ist.

Zur Bestimmung der Fehler muss zunächst eine Schar verschiedener Anpassungen und somit Dichteprofile gewonnen werden, welche die Reflektivitäten innerhalb vorgege-

Abbildung 7.6: Probe PS77 bei  $T = 30^\circ\text{C}$ . Gezeigt ist eine Schar von Dichteprofilen im oberflächennahen Bereich der Probe, die innerhalb der vorgegebenen Fehlertoleranz liegen und zu einer gerade noch akzeptablen Anpassung der Reflektivität führen.



bener Fehlergrenzen erklären können. Ausgehend von einem Startprofil, das eine sehr gute Anpassung der Reflektivität darstellt, wird einer der acht relevanten Parameter ( $d_{PS}$ ,  $d_{Au}$ ,  $d_{top}$ ,  $\sigma_{PS}$ ,  $\sigma_{Au}$ ,  $\sigma_{top}$ ,  $\delta_{max}$  und  $\delta_{top}$ ) soweit verändert, wie es möglich ist, um im Rahmen der weiteren Prozedur wieder eine passende Reflektivität zu erhalten. In der Regel ist dies für Variationen der Parameter um einige Ångström möglich. Daraufhin werden nacheinander alle nicht veränderten relevanten Parameter einzeln, in Gruppen und zusammen neu angepasst. Anschliessend wird auch der ursprünglich veränderte Parameter zunächst alleine und dann zusammen mit den anderen angepasst. Diese Prozedur wird bei zu großen Abweichungen wiederholt. Abhängig von der Stärke der anfänglichen Veränderung erhält man nun einen Fit, der den Messdaten bis zu einem bestimmten Grad nahekommt. Es wurde eine obere zulässige Grenze für die mittlere quadratische Abweichung  $\chi^2$  so gewählt, dass ein maximal 25–50 % größerer Wert gegenüber der besten Modellierung noch zulässig ist. Bei schlechteren Anpassungen (großes bestes  $\chi^2$ ) kann dieses allerdings gelegentlich zu so starken Abweichungen führen, dass die Übereinstimmung mit den Daten nicht mehr akzeptabel ist. Deshalb sind alle Ergebnisse einzeln „mit dem Auge“ überprüft worden. Liegt das Ergebnis nicht im vorgegebenen Toleranzbereich, so muss die im ersten Punkt gewählte Abweichung etwas kleiner gewählt und die bereits beschriebene Prozedur wiederholt werden. Im letzten Schritt werden alle modellierten Dichteprofile für eine Messung ausgewertet, d. h. es werden aus ihnen für jeden Parameter, der in den Abbildungen 7.4 und 7.5 dargestellt ist, der Mittelwert und die Standardabweichung des Mittelwertes, der absolute Fehler, berechnet.

Abbildung 7.6 zeigt ein Beispiel für eine Schar von Dichteprofilen (hier 21 Stück) für die Messung bei  $30^\circ\text{C}$ . Während die Rauigkeiten sowie Parameter wie  $\delta_{max}$  und  $\delta_{top}$  gewissen Schwankungen unterworfen sind (s. Abb. 7.5), können die Gesamtschichtdicke  $d_{ges}$  und auch die Lage des Peakmaximums sehr genau bestimmt werden. Damit sind auch die Fehler für die Größen  $d_{vm}$  und  $d_{ms}$  außerordentlich klein (vgl. Abb. 7.4, Glg. 6.5). Die Dicken  $d_{PS}$ ,  $d_{Au}$  und  $d_{top}$  (s. Glg. 6.6) zeigen dagegen eine leichte Abhängigkeit voneinander, was zu etwas größeren Fehlern führt als bei  $d_{vm}$ ,  $d_{ms}$  und  $d_{ges}$ . Damit gehört die Lage des Clusterpeakmaximums gegenüber dem Substrat und der Oberfläche zu den „robustesten“ Parametern und ermöglicht deshalb die genaueste quantitative Aussage bezüglich der Einbettung der Cluster in das Polymer.

Insgesamt zeigt sich, dass nicht alle acht aufgelisteten Parameter verändert werden müssen, da es gegenseitige Abhängigkeiten gibt. Die Anzahl der Anpassungen für die weitere Fehlerauswertung liegt zwischen sieben und 21 Profilen pro Reflektivität.

### 7.1.2 Hohe Molekulargewichte: die Proben PS78 und PS74

In diesem Kapitel soll geklärt werden, welche Auswirkungen sich auf die im vorherigen Kapitel ausführlich beschriebenen, temperaturabhängigen physikalischen Effekte ergeben, wenn das Molekulargewicht des Polystyrols  $M_w$  und die nominell aufgebrauchte Goldmenge  $d_n$  verändert werden.

Die Probe PS78 mit  $M_w = 212\text{ k}$  wurde mit der identischen Goldmenge ( $d_n = 0,8\text{ \AA}$ ) wie die Probe PS77 ( $M_w = 3,7\text{ k}$ ) des vorherigen Kapitels bedampft (s. Tab. 7.1, S. 107). Abbildung 7.7 zeigt die gemessenen sowie die aus den Modellprofilen (Abb. 7.8) berechneten Reflektivitäten. Ähnlich wie die Probe PS77 ist hier für  $30\text{ °C}$  ein „Knoten“ bei  $q_z = 0,14\text{ \AA}^{-1}$  vorhanden, der sich mit steigender Temperatur nach  $q_z = 0,10\text{ \AA}^{-1}$  hin verlagert. Da mit dem höheren Molekulargewicht eine größere Glasübergangstemperatur verbunden ist, wurde die Messreihe bis zu höheren Temperaturen von  $155\text{ °C}$  durchgeführt.<sup>1</sup>

Das Temperatur-Zeit-Diagramm ist im Einschub von Abbildung 7.7 dargestellt. Ein Temperaturschritt nahm wieder etwa zwei Stunden in Anspruch, so dass die gemittelte Heizrate vergleichbar mit jener der Messung an Probe PS77 des vorherigen Kapitels 7.1.1 war. Die gesamte Serie nahm insgesamt über 30 Stunden in Anspruch.

Die Dichteprofile in Abbildung 7.8 zeigen qualitativ wieder alle Eigenschaften wie sie anhand von Probe PS77 demonstriert wurden. Dazu gehören sowohl die Lage und Form der Clusterschicht wie auch dessen Verschiebung zu größeren Tiefen mit steigender Temperatur. Auch eine Verbreiterung der Clusterschicht mit gleichzeitiger Erhöhung der Rauigkeiten und Erniedrigung der maximalen Elektronendichte ist zu erkennen. Allerdings geschehen diese Effekte wie auch der Einbettungsbeginn jetzt bei anderen Temperaturen als bei Probe PS77 mit dem niedrigen Molekulargewicht des Polystyrols.

In den Abbildungen 7.9 und 7.10 sind wieder die Dicken, Rauigkeiten und Dispersionswerte dargestellt. Aus der sehr genau bestimmbar Gesamtschichtdicke  $d_{ges}$  (Abb. 7.9 b) lassen sich die Glasübergangstemperatur  $T_g$  und die linearen Ausdehnungskoeffizienten bestimmen. Man erhält  $T_g^{PS78} = (98,0 \pm 2,0)\text{ °C}$ ,  $\alpha_{gl}^{PS78} = 1,7 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_{ru}^{PS78} = 4,4 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ . Bei der niedrigsten und höchsten gemessenen Temperatur erkennt man wieder Abweichungen vom idealen linearen Verlauf. Auch hier kann man diese Effekte mit einem Materialverlust an der Oberfläche bzw. mit den Auswirkungen zunehmender Vernetzung bei sehr hohen Temperaturen erklären. Dabei sind die letztgenannten Effekte wegen des bereits hohen Molekulargewichts weit weniger ausgeprägt als bei Probe PS77 (vgl. Abb. 7.4).

Abbildung 7.9 a zeigt den Einbettungsvorgang und die Verbreiterung der Clusterschicht. Dabei fällt auf, dass der Beginn der Einbettung bei diesem Molekulargewicht wesentlich früher gegenüber  $T_g$  stattfindet als bei der Probe PS77. Er beginnt schon  $37\text{ °C}$  unterhalb von  $T_g$ ! Die Dicke  $d_{top}$ , auf welche die Clusterschichtverbreiterung kaum Einfluss hat, wird ab

<sup>1</sup>Solche Temperaturen würden bei Polystyrolen mit  $M_w = 3,7\text{ k}$  bereits zu Entnetzungserscheinungen führen, weshalb deren Messung bereits bei ca.  $135\text{ °C}$  gestoppt wurde.

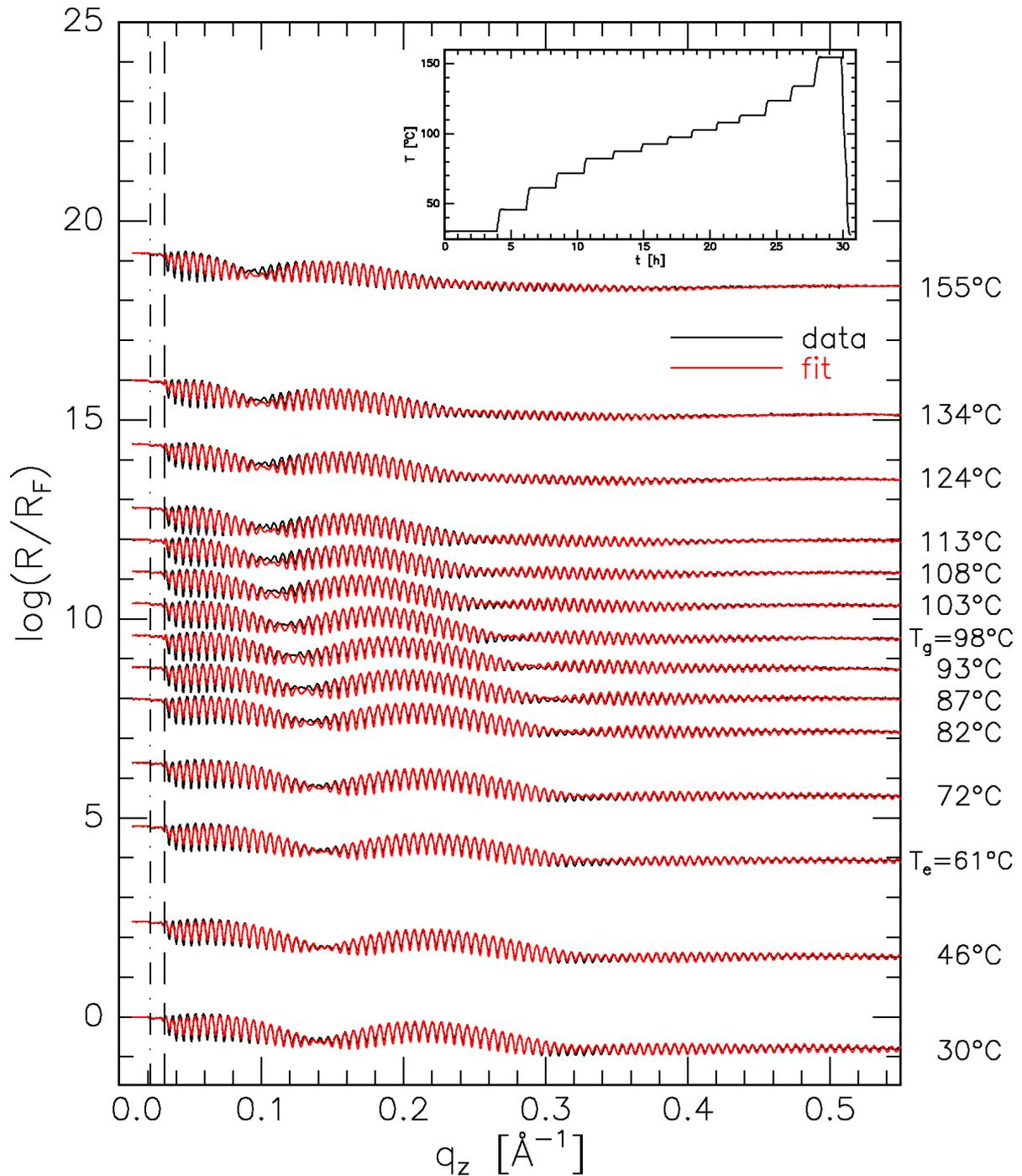


Abbildung 7.7: Probe PS78 ( $M_w = 212 \text{ k}$ ,  $d_n = 0,8 \text{ \AA}$ ): Gemessene (schwarz) und berechnete (rot) Reflektivitäten. Die Kurven sind proportional zur Temperatur gegeneinander verschoben. Im Einschub ist der Temperatur-Zeit-Verlauf zu sehen. Die Messungen wurden an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei  $E = 10,5 \text{ keV}$  durchgeführt.

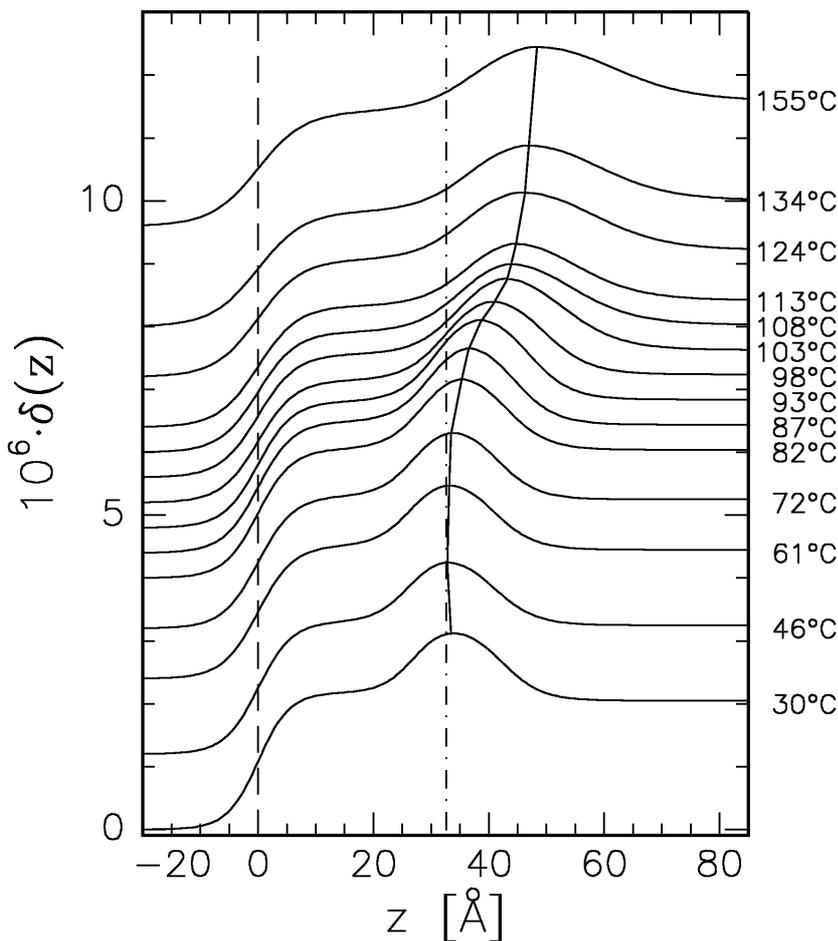


Abbildung 7.8: Probe PS78: Elektronendichteprofile, die sich aus der Berechnung der besten Anpassungen an die Reflektivitäten in Abbildung 7.7 ergeben haben. Die Kurven sind der Anschaulichkeit wegen um einen Betrag proportional zur Temperatur gegeneinander verschoben.

etwa  $100^\circ\text{C}$  außerdem annähernd konstant. Dies war bei dem niedrigen Gewichtsmittel der Probe PS77 nicht der Fall (s. Abb. 7.4 a). Der Einbettungsvorgang scheint hier also innerhalb gewisser Grenzen zum Stillstand zu kommen.

Eine weitere Auffälligkeit im Vergleich mit der Probe PS77 ist, dass die Einsatztemperatur der Verbreiterung der Clusterschichtdicke  $d_{Au}$ , die mit  $T_d$  bezeichnet werden soll, unterhalb von  $T_g$ , bei  $T_d \approx 90^\circ\text{C}$ , liegt.

Die Dicken  $d_{PS}$  und  $d_{ms}$  (Abb. 7.9 c) zeigen wieder das bereits für Probe PS77 diskutierte Verhalten (vgl. Abb. 7.4 c).

Schaut man sich die Rauigkeiten und Dispersionswerte in Abbildung 7.10 an, so sind bei allen Parametern signifikante Änderungen im Verhalten bei etwa  $90^\circ\text{C}$  zu erkennen. Bei dieser Temperatur nimmt auch die Goldschichtdicke zu, so dass es nicht verwunderlich ist, dass die effektiven Rauigkeiten der Clusterschicht  $d_{PS}$  und  $d_{Au}$  stark ansteigen (Abb. 7.10 a) und gleichzeitig  $\delta_{max}$  abfällt (Abb. 7.10 c). Wie bei der Probe PS77 ist die innere Grenzfläche der Clusterschicht  $\sigma_{PS}$  rauer als die äußere  $\sigma_{Au}$ . Es ist auch wieder die Konformität zwischen  $\sigma_{Au}$  und der Rauigkeit der Oberfläche  $\sigma_{top}$  zu erkennen, die sich durch einen ähnlichen Verlauf mit einem starken Anstieg oberhalb von  $T_d$  andeutet (Abb. 7.10 b).  $\delta_{top}$  weist bei dieser Temperatur nur eine geringfügige Vergrößerung des allgemeinen Abwärtstrends auf (Abb. 7.10 d).

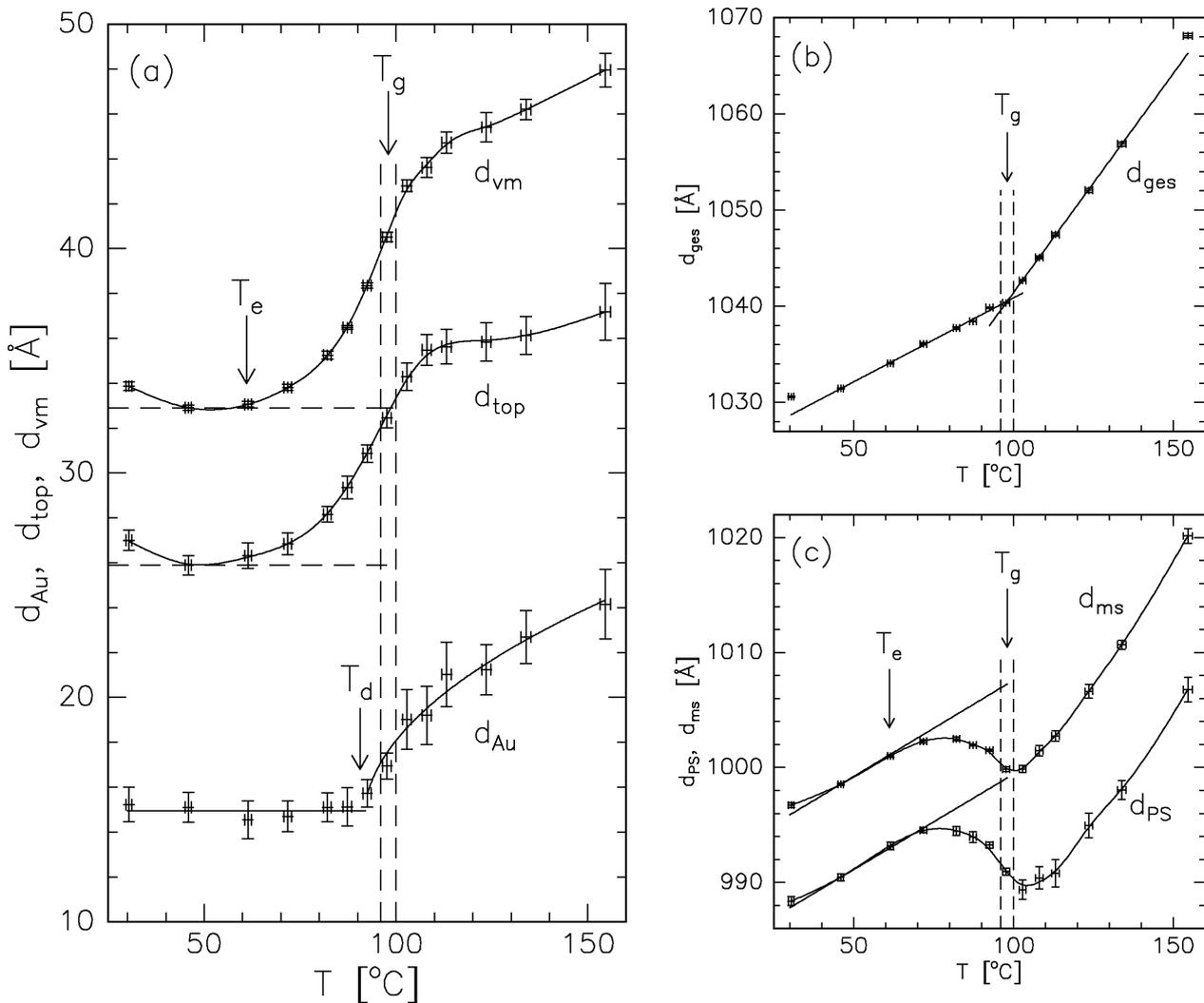


Abbildung 7.9: Probe PS78: (a) Dicken an der Oberfläche;  $d_{vm}$ : Abstand der Oberfläche zum Maximum der Clusterschicht,  $d_{top}$ : Dicke des Top-Layers,  $d_{Au}$ : Dicke der Goldclusterschicht. (b) Gesamtdicke. (c)  $d_{ms}$ : Abstand des Clusterschichtmaximums zum Substrat ( $\text{SiO}_x$ -PS-Grenzfläche),  $d_{PS}$ : Dicke der Polymerschicht unterhalb der Goldcluster. Die gestrichelten Linien geben die Fehlergrenzen der gemessenen Glasübergangstemperatur  $T_g$  an.

Auffällig ist der Verlauf der maximalen Dispersion  $\delta_{max}$ . Es gibt einen signifikanten Anstieg zwischen  $T_e$  und  $T_d$ . Die Goldschichtdicke (Abb. 7.9 a) bleibt dabei nahezu konstant. Als Erklärung für diesen Effekt kommt, wie schon anhand von Probe PS77 diskutiert, ein Bestreben der Cluster in Frage, eine feste Tiefe anzunehmen. Gestützt wird diese Idee durch die geringfügige Abnahme von  $\sigma_{top}$  in demselben Temperaturintervall, denn die Oberflächenrauigkeit scheint sich der Tiefenverteilung der Cluster anzupassen. Die Dicke der Goldclusterschicht muss sich aufgrund ihrer Definition über die *Wendepunkte* der Grenzflächen (vgl. Abb. 6.3) dabei nicht notwendigerweise ändern (s. auch Glg. 6.10, S. 86). Eine physikalische Erklärung

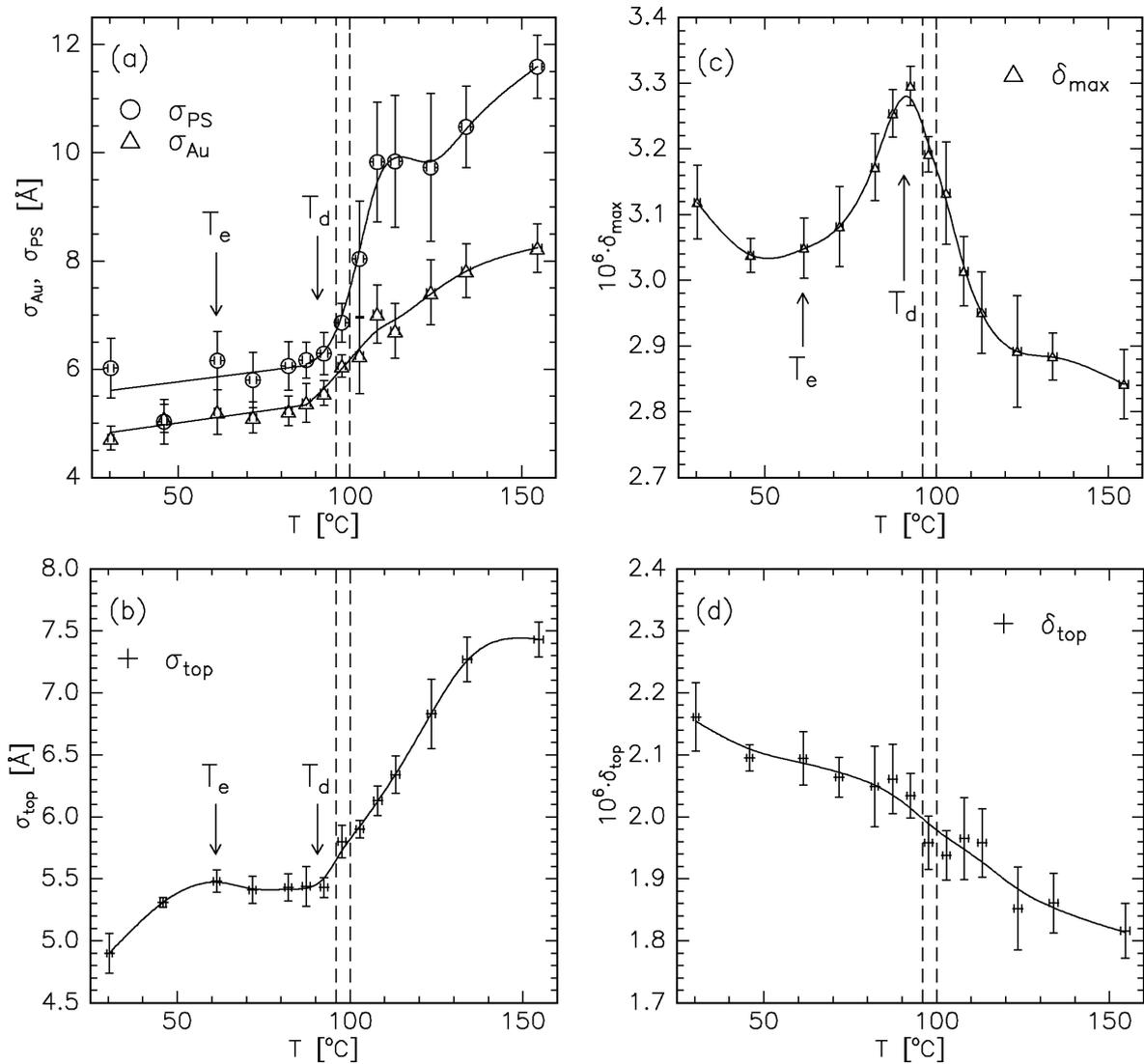


Abbildung 7.10: Probe PS78: Rauigkeiten und Dispersionswerte im oberflächennahen Bereich. (a) effektive Rauigkeiten der Goldclusterschicht;  $\sigma_{PS}$ : Rauigkeit der inneren Grenzfläche zum Polystyrol,  $\sigma_{Au}$ : Rauigkeit der äußeren Grenzfläche. (b) Rauigkeit  $\sigma_{top}$  der Oberfläche. (c)  $\delta_{max}$ : maximaler Dispersionswert der Clusterschicht. (d)  $\delta_{top}$ . Die gestrichelten Linien geben erneut die Fehlergrenzen der gemessenen Glasübergangstemperatur  $T_g$  an.

kann z. B. durch eine Tiefenabhängigkeit der Kettenmobilität des Polymers gegeben werden. Wird diese ab einer gegebenen Tiefe, z. B. ab  $d_{top} + d_{Au}$ , zu klein, so werden zunächst die weiter oben liegenden Cluster eingebettet, und die Schicht wird „schräfer“.

Eine gegenüber den vorigen Proben (s. Tabelle 7.1) doppelt so große Goldmenge ( $d_n = 1,6 \text{ \AA}$ ) wurde auf der Probe PS74 deponiert. Die Cluster auf dieser Probe haben eine fast identische Größe wie die auf beiden vorher untersuchten Proben, PS77 und PS78 mit  $d_n = 0,8 \text{ \AA}$ . Wegen der doppelten Goldmenge ist die Zahlendichte der Cluster für Probe PS74 also

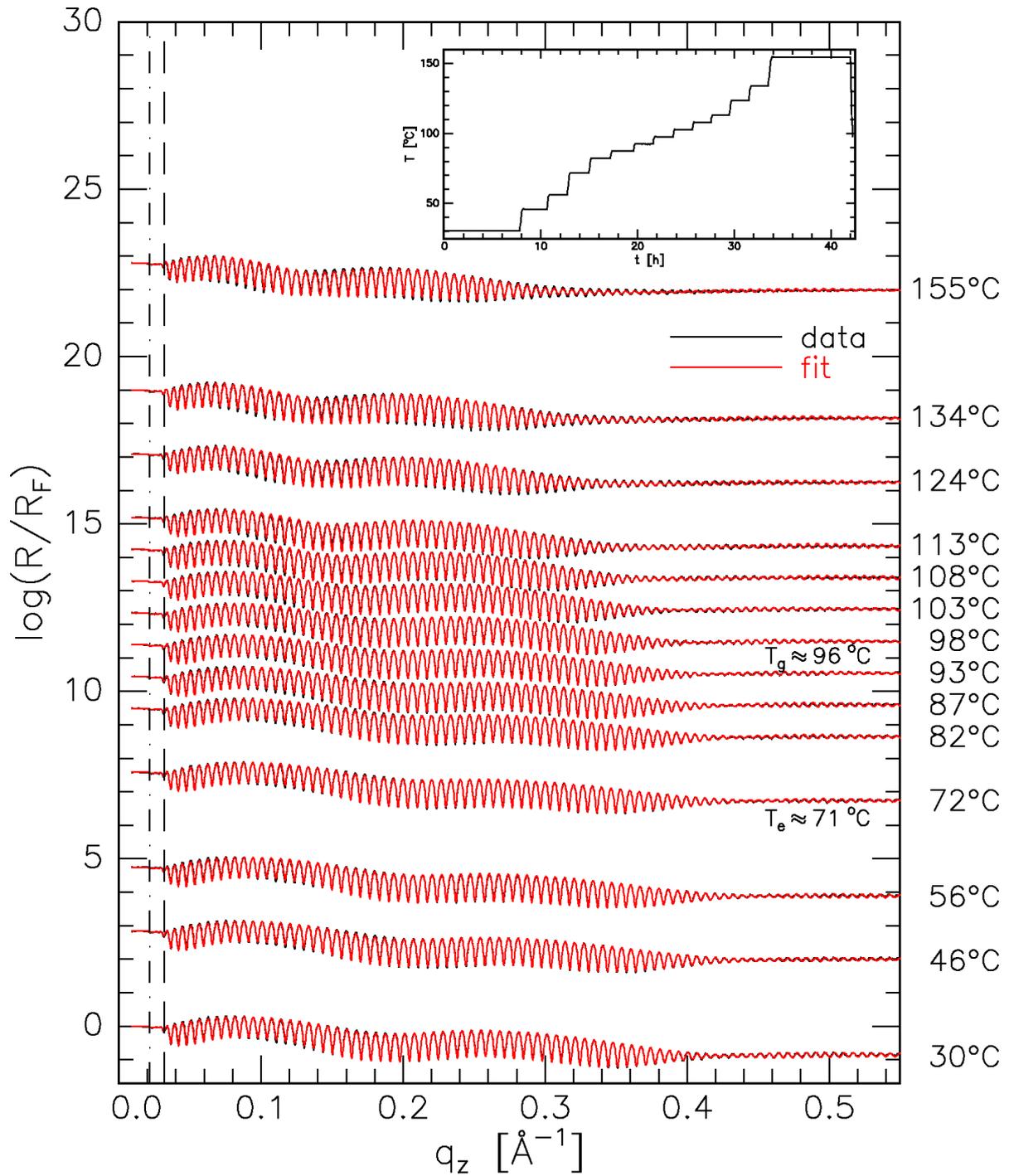


Abbildung 7.11: Probe PS74 ( $M_w = 226$  k,  $d_n = 1,6$  Å): Gemessene (schwarz) und berechnete (rot) Reflektivitäten. Die Kurven sind um einen Betrag proportional zur Temperatur gegeneinander verschoben. Im Einschub ist der Temperatur-Zeit-Verlauf für die gesamte Messreihe gezeigt, die bei  $E = 10,5$  keV an der Beamline W1.1 am HASYLAB durchgeführt wurde.

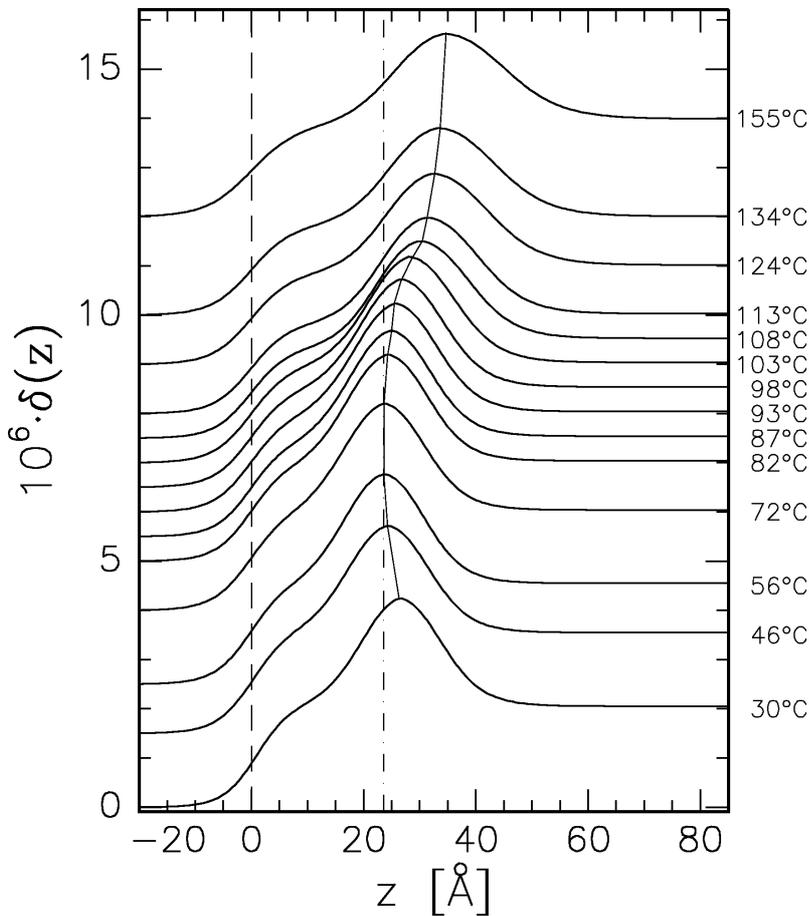


Abbildung 7.12: Probe PS74: Dichteprofile, die den besten Anpassungen an die Reflektivitäten in Abbildung 7.11 zugehörig sind. Die Profile sind um einen Betrag proportional zur Temperatur gegeneinander verschoben.

auch doppelt so groß. Die Bedeckung mit Gold liegt bei 11%.

Die gemessenen und die modellierten Reflektivitätskurven sind in Abbildung 7.11 zusammen mit dem Temperaturverlauf an der Probenoberfläche gezeigt. Die zu den Anpassungen gehörenden Dichteprofile finden sich in Abbildung 7.12, und alle relevanten Dicken, Rauigkeiten und Dispersionswerte sind in den Abbildungen 7.13 und 7.14 gegen die Temperatur aufgetragen.

Auffällig in den Messungen (Abb. 7.11) ist zunächst die gegenüber den vorigen beiden Proben andersartige Modulation der durch die Polymerschicht hervorgerufenen Oszillationen, bei denen sich bisher ein ausgeprägter Knoten bei kleinen  $q_z$  zeigte. In dem speziellen Fall der Probe PS74 führt das Verhältnis der Dicken im Oberflächenbereich zusammen mit den vorhandenen Rauigkeiten für alle Temperaturen nur zu einer schwachen Modulation der Amplitude bis zu hohen  $q_z$ .

In den Dichteprofilen (Abb. 7.12) ist vor allem die noch höhere Dichte im Bereich der Clusterschicht aufgrund der gegenüber PS77 und PS78 doppelten Goldmenge zu bemerken. Außerdem ist die Dicke des Top-Layers geringer. Sonst zeigt aber auch diese Probe die typischen Merkmale der Einbettung, die Verschiebung des Maximums und Vergrößerung der Top-Layer-Dicke sowie die Clusterschichtverbreiterung.

Die Details sind in den Abbildungen 7.13 und 7.14 graphisch dargestellt. Trotz des fast identischen Molekulargewichts von PS74 und PS78 gibt es einige Unterschiede im thermischen

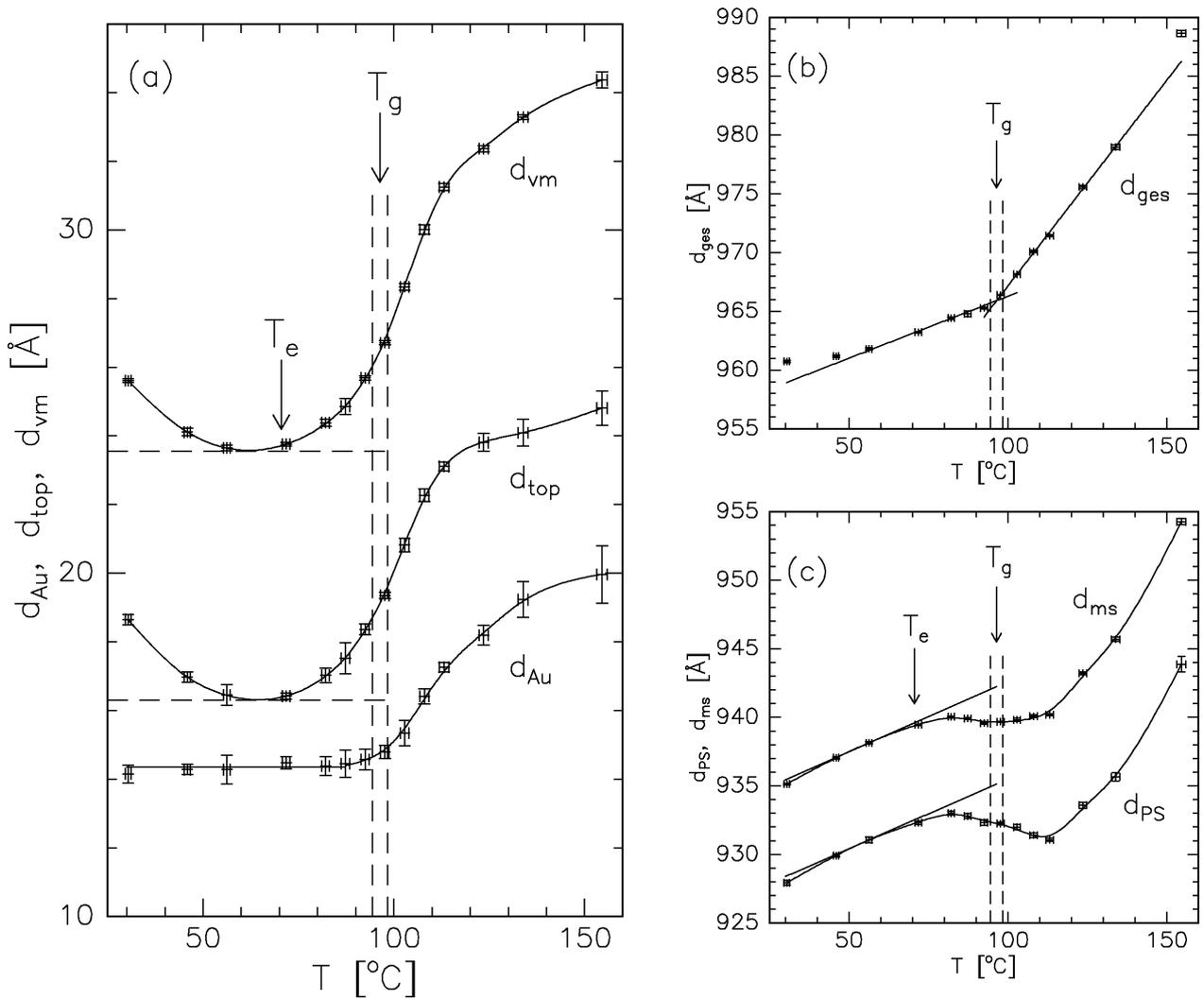


Abbildung 7.13: Probe PS74: (a) Dicken an der Oberfläche  $d_{vm}$ ,  $d_{top}$  und  $d_{Au}$ . (b) Gesamtdicke  $d_{ges}$ . (c)  $d_{ms}$ : Abstand Clusterschichtmaximum–Substrat,  $d_{PS}$ : Dicke der Polymerschicht unterhalb der Goldcluster. Die gestrichelten Linien geben die Fehlergrenzen der gemessenen Glasübergangstemperatur  $T_g$  an.

Verhalten. Doch zunächst die Gemeinsamkeiten: Die thermische Ausdehnung (Abb. 7.13 b) verläuft praktisch identisch zur Probe PS78. Für die Glasübergangstemperatur ergibt sich  $T_g^{PS74} = (96,4 \pm 2,0)^\circ\text{C}$  und für die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{gl}^{PS74} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$  und  $\alpha_{ru}^{PS74} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ . In Oberflächennähe charakterisieren  $d_{vm}$  und  $d_{top}$  wieder das Einbettungsverhalten (Abb. 7.13 a), wobei sich bei  $d_{top}$  für Temperaturen oberhalb von  $120^\circ\text{C}$  ebenfalls das für Probe PS78 gefundene Plateau zeigt. Deutlich unterschiedlich ist allerdings die Einbettungstemperatur  $T_e \approx 71^\circ\text{C}$ , die höher als bei PS78 und „nur“ noch  $26^\circ\text{C}$  unterhalb von  $T_g$  liegt.

Die in Abbildung 7.14 dargestellten Clusterschichttraugigkeiten (a) und die maximale

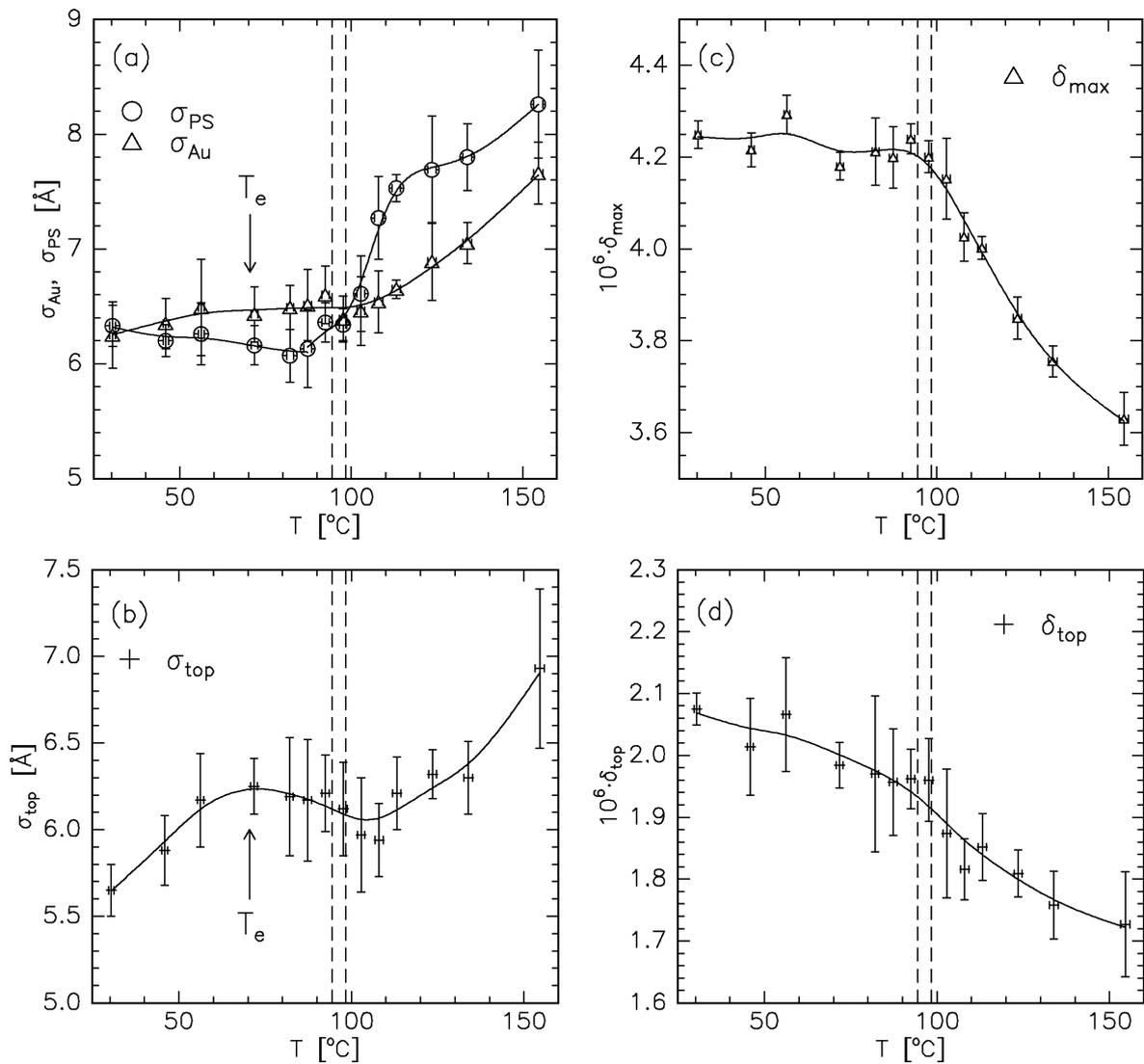


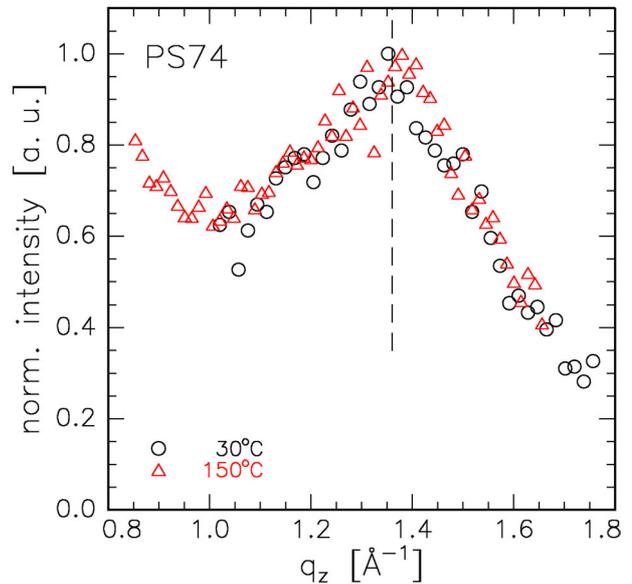
Abbildung 7.14: Probe PS74, Rauigkeiten und Dispersionswerte im oberflächennahen Bereich. (a) effektive Rauigkeiten der Goldclusterschicht  $\sigma_{PS}$  und  $\sigma_{Au}$ . (b) Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{top}$ . (c)  $\delta_{max}$ : maximaler Dispersionswert der Clusterschicht. (d)  $\delta_{top}$ . Die gestrichelten Linien geben die Fehlergrenzen der gemessenen Glasübergangstemperatur  $T_g$  an.

Elektronendichte  $\delta_{max}$  (c) zeigen die bekannte Korrelation mit dem Einsetzen der Schichtverbreiterung bei  $T_d$ , den Anstieg der Rauigkeiten bzw. die Reduzierung von  $\delta_{max}$ . Auch die Zunahme von  $\sigma_{top}$  (b) verläuft wieder ähnlich wie die von  $\sigma_{Au}$ . Unterschiede zeigen sich jedoch in den absoluten Rauigkeiten und deren Änderungen. Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist  $\sigma_{PS}$  erstmals kleiner als  $\sigma_{Au}$  — genau entgegengesetzt zu den vorherigen Proben mit weniger Gold. Dieser Effekt wurde schon in Kapitel 6.1.3 gefunden und dort durch die morphologischen Änderungen der Clusterschicht mit  $d_n$  erklärt. Für  $T > T_g$  nimmt die Rauigkeit der inneren Grenzfläche wieder stärker zu als die der äußeren und nimmt auch

absolut gesehen größere Werte an. Bei Temperaturen zwischen  $T = 110^\circ\text{C}$  und  $T = 120^\circ\text{C}$  fällt ein besonders starker Anstieg der Rauigkeit der unteren Clusterschichtgrenzfläche  $\sigma_{PS}$  auf. Dieser wird auch bei Probe PS78 (Abb. 7.10 a) und bei Probe PS77 (Abb. 7.5 a) beobachtet, liegt bei der letztgenannten jedoch bei Temperaturen um  $T = 100^\circ\text{C}$ . Die Ursache für diese vorübergehende Rauigkeitszunahme wird ersichtlich, wenn man die Anwesenheit sehr kleiner Cluster berücksichtigt, die bei der Präparation unterhalb der hauptsächlichen Clusterschicht (mit  $r_c = 10 \text{ \AA}$ ) ebenfalls entstehen, in den Dichteprofile aber häufig nicht auffallen (vgl. linkes TEM-Bild in Abb. 3.8). Bei der an den oben genannten Temperaturen bereits niedrigen Viskosität können sich diese „Minicluster“ als erste durch ihre thermische Bewegung weiter im Polymer verteilen (s. Glg. 2.35). Dies führt zu der beobachteten vorübergehenden Rauigkeitszunahme an der unteren Clusterschichtgrenzfläche.

Anhand der Probe PS74 wurde auch das Maximum des Strukturfaktors des Volumenmaterials des Polystyrols gemessen. Bei festem Einfallswinkel  $\alpha_i = 0,15^\circ$  leicht oberhalb des kritischen Winkels des Polymers  $\alpha_c = 0,116^\circ$  (s. Tab. A.1) wurde  $\alpha_f$  bis zu großen Winkeln verändert. Dies entspricht einem Detektorscan, der in Abbildung 7.15 für zwei Temperaturen,  $T = 30^\circ\text{C}$  und  $T = 150^\circ\text{C}$ , dargestellt ist.

Abbildung 7.15: Detektorscan an der Probe PS74 bei  $T = 30^\circ\text{C}$  und  $T = 150^\circ\text{C}$ . Der Einfallswinkel  $\alpha_i = 0,15^\circ$  liegt leicht oberhalb des kritischen Winkels des Polymers  $\alpha_c = 0,116^\circ$ . Die getrichelte Linie gibt die Lage des Maximums der Peaks an. Für beide Temperaturen sind diese im Rahmen der Genauigkeit ununterscheidbar. Die Messung wurde an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei  $E = 10,5 \text{ keV}$  durchgeführt.



Die Position des Maximums bei  $q_z^{Peak} = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$  ist ein Maß für den mittleren Abstand  $d = 2\pi/q_z^{Peak} = 4,6 \text{ \AA}$  der Polymerketten im Volumen. Dieser liegt bei ähnlichen Werten wie bei einfachen Glasbildnern wie z. B. Glycerin [104].

Eine Temperaturabhängigkeit des Maximums aufgrund der thermischen Ausdehnung der Polymerschicht, nach der eine Verschiebung zu niedrigeren  $q_z$  hin erwartet wird, ist nicht zu erkennen. Nach Abbildung 7.13 b hat sich die Probe um etwa 3% ausgedehnt. Wegen der geringen Polymerschichtdicke von ca. 100 nm, die für das ungünstige Signal-zu-Rausch-Verhältnis verantwortlich ist, und der Breite des Maximums kann die Ausdehnung durch die diffusen Streudaten nicht überprüft werden.

Probe	$M_w$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$d_n$ [Å]	$T_g$ [°C]	$\alpha_{gl}$ [ $10^{-4}\text{K}^{-1}$ ]	$\alpha_{ru}$ [ $10^{-4}\text{K}^{-1}$ ]	$\Delta\alpha$ [ $10^{-4}\text{K}^{-1}$ ]
PS77	3,7	0,8	$77,7 \pm 2,0$	$1,2 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$
PS78	212	0,8	$98,0 \pm 2,0$	$1,7 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$
PS74	226	1,6	$96,4 \pm 2,0$	$1,1 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$

Tabelle 7.2: Ergebnisse zur thermischen Ausdehnung der Gesamtschicht der Proben PS77, PS78 und PS74. Es bedeuten  $\alpha_{gl}$ ,  $\alpha_{ru}$ : lineare Ausdehnungskoeffizienten des Glases bzw. der Schmelze („rubbery“),  $\Delta\alpha = \alpha_{ru} - \alpha_{gl}$ : Differenz der beiden Ausdehnungskoeffizienten.

### 7.1.3 Glasübergang, Einbettung und Clusterschichtverbreiterung

In den Kapiteln 7.1.1 und 7.1.2 wurden die Daten der Reflektivitätsmessungen und deren Auswertungen gezeigt, die Informationen über die lateral gemittelte Struktur des beleuchteten Probenbereichs enthalten. Alle relevanten Parameter, Dicken, Rauigkeiten und Dispersionswerte, wurden für einen zeitlich vorgegebenen Temperaturverlauf über die erhaltenen Elektronendichteprofile ausgewertet. In vergleichenden Darstellungen sollen die physikalischen Hintergründe hier zusammengefasst werden.

In Tabelle 7.2 ist eine Übersicht der Ergebnisse zur thermischen Ausdehnung der Proben gezeigt. Dabei zeigt die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , gemittelt über die Gesamtschicht, die erwartete Molekulargewichtsabhängigkeit, nämlich niedrige Werte von  $T_g \approx 78$  °C für geringe Gewichtsmittel ( $M_w = 3,7$  k) und Werte nahe bei 100 °C für große  $M_w$ . Die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  sind im Glaszustand nahezu unabhängig von  $M_w$ , nehmen oberhalb von  $T_g$  jedoch bei höheren Gewichtsmitteln größere Werte an als für  $M_w = 3,7$  k. Die Differenz  $\Delta\alpha = \alpha_{ru} - \alpha_{gl}$  zwischen den Koeffizienten ist in der letzten Spalte eingetragen und zeigt ebenfalls die Unterschiede zwischen niedrigen und hohen Molekulargewichten.

Tabelle 7.3 gibt eine Übersicht über die aus den drei Temperaturserien gewonnenen Einsatztemperaturen für die Einbettung  $T_e$  und für die Clusterschichtverbreiterung  $T_d$ . Die Bestimmung dieser Temperaturen erfolgte durch eine lineare Anpassung an die ersten drei über die Fehlergrenzen der kleinsten Werte von  $d_{vm}$ ,  $d_{top}$  und  $d_{Au}$  hinausragenden Punkte. Zur  $T_e$ - und  $T_d$ -Bestimmung wurden die Graphen in den Abbildungen 7.4 a, 7.9 a und 7.13 a genutzt.  $T_e$  wurde dabei über den Verlauf von  $d_{vm}$  wegen der kleineren Fehler gegenüber  $d_{top}$  bestimmt. Allerdings wurde auf eine gute Übereinstimmung mit den aus dem Verlauf von  $d_{top}$  resultierenden Werten für  $T_e$  geachtet. Zur Bestimmung von  $T_d$  wurde der Schnittpunkt

Probe	$M_w$	$d_n$ [Å]	$T_e$ [°C]	$\Delta T_{eg}$ [°C]	$T_d$ [°C]	$\Delta T_{dg}$ [°C]	$\Delta T_{de}$ [°C]
PS77	3,7 k	0,8	$57,4 \pm 4,0$	$-20,3 \pm 6,0$	$78,8 \pm 4,5$	$+1,1 \pm 6,5$	$21,4 \pm 8,5$
PS78	212 k	0,8	$61,1 \pm 3,0$	$-36,9 \pm 5,0$	$90,6 \pm 4,0$	$-7,4 \pm 6,0$	$29,5 \pm 7,0$
PS74	226 k	1,6	$70,5 \pm 3,5$	$-25,9 \pm 5,5$	$95,3 \pm 3,5$	$-1,1 \pm 5,5$	$24,8 \pm 7,0$

Tabelle 7.3: Einsatztemperaturen der Einbettung  $T_e$  und der Clusterschichtverbreiterung  $T_d$ , deren Differenzen zur Glasübergangstemperatur  $\Delta T_{eg} = T_e - T_g$  und  $\Delta T_{dg} = T_d - T_g$  sowie  $\Delta T_{de} = T_d - T_e$ .

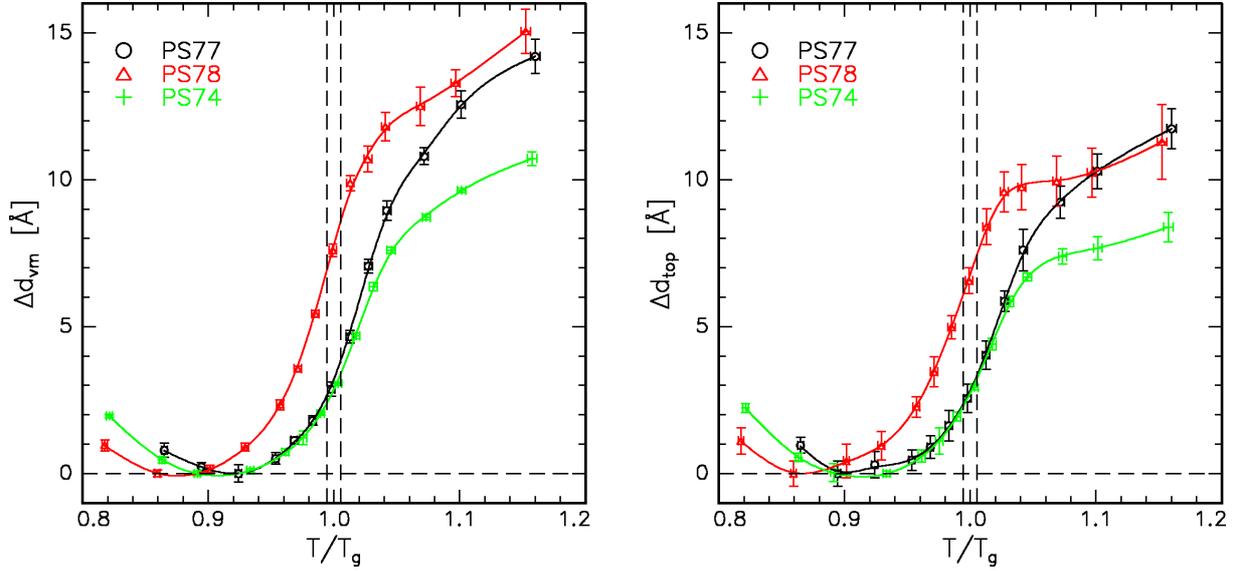


Abbildung 7.16: Einbettungsverhalten der Proben PS77 (schwarz), PS78 (rot) und PS74 (grün). Veränderung der Parameter  $\Delta d_{vm} = d_{vm}(T) - d_{vm}^{min}$  und  $\Delta d_{top} = d_{top}(T) - d_{top}^{min}$  mit der Temperatur. Die gestrichelten Linien geben repräsentativ für  $T = T_g$  die Genauigkeit der  $T/T_g$ -Achse aufgrund des Fehlers in  $T_g$  wieder.

der linearen Anpassung an den ersten Anstieg von  $d_{Au}$  mit der gemittelten Dicke für  $T < T_d$  verwendet.

In Abbildung 7.16 sind für alle drei Messserien die relevanten Parameter dargestellt, mit denen die Verschiebung des Clusterpeaks zu größeren Tiefen und damit der Einbettungsvorgang quantitativ beschrieben werden kann. Dies sind die Größen  $\Delta d_{vm}(T) = d_{vm}(T) - d_{vm}^{min}$ , welche die Verschiebung des Clusterpeakmaximums relativ zum niedrigsten Wert  $d_{vm}^{min}$  angibt, und  $\Delta d_{top}(T) = d_{top}(T) - d_{top}^{min}$ , die die Verbreiterung des Top-Layers beschreibt. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurde nicht gegen die Temperatur selbst sondern gegen  $T/T_g$  aufgetragen (absolute Temperaturen).<sup>2</sup>

In Abbildung 7.16 ist zu erkennen, dass bei allen drei Proben eine Abnahme der Dicken um  $1 \text{ \AA} - 2 \text{ \AA}$  bei Temperaturen unterhalb von  $T_e$  stattfindet — die bereits diskutierte Desorption von möglicherweise etwas Wasser.

Es zeigt sich weiter, dass der Einbettungsvorgang an der Oberfläche bereits bei Temperaturen  $T_e < T_g$  beginnt. Folglich muss die Beweglichkeit der Polymerketten bzw. von Teilen der Ketten ab dieser Temperatur bereits so groß sein, dass das System innerhalb der Dauer einer Einzelmessung spürbar relaxieren kann. Daraus lässt sich folgern, dass die Glasübergangstemperatur an der Oberfläche des Polymers gegenüber dem Volumen erniedrigt sein muss. Welche Bedeutung dabei dem Einfluss des Metalls zuzuordnen ist, wird in Kapitel 7.2.5 ausführlich diskutiert werden, denn die Differenz von  $T_g$  und  $T_e$  zeigt nicht nur

<sup>2</sup>Es wurde auf den mittleren Wert für  $T_g$  normiert. Die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Glasübergangstemperatur von ca. 2 K und damit der  $T/T_g$ -Skala im Bereich von  $2 \text{ K}/T_g \approx 0,0053 \dots 0,0057$  ist in den Fehlern der einzelnen Messpunkte nicht berücksichtigt.

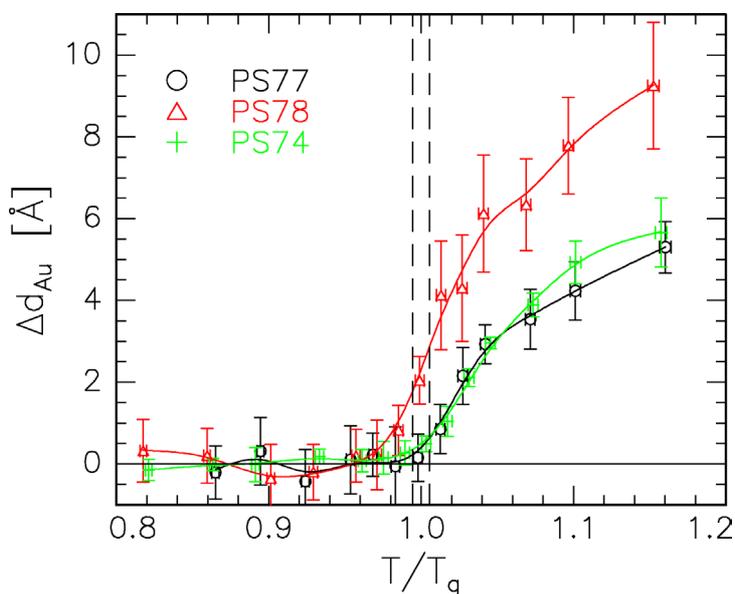


Abbildung 7.17: Zunahme der Clusterschichtdicke  $\Delta d_{Au} = d_{Au}(T) - d_{Au}^{min}$  in Abhängigkeit von  $T/T_g$  für die Proben PS77 (schwarz,  $M_w = 3,7 \text{ k}$ ,  $d_n = 0,8 \text{ Å}$ ), PS78 (rot,  $M_w = 212 \text{ k}$ ,  $d_n = 0,8 \text{ Å}$ ) und PS74 (grün,  $M_w = 226 \text{ k}$ ,  $d_n = 1,6 \text{ Å}$ ). Die gestrichelten Linien geben repräsentativ für  $T = T_g$  die Genauigkeit der  $T/T_g$ -Achse wieder.

eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymers (PS77  $\leftrightarrow$  PS78), sondern auch einen Einfluss durch die aufgebrauchte Goldmenge (PS78  $\leftrightarrow$  PS74). Die Differenzen  $\Delta T_{eg} = T_e - T_g$  sind für niedrigere Gewichtsmittel kleiner als für hohe  $M_w$ . Sie nimmt außerdem mit zunehmender Goldbedeckung ab. Die Werte für  $\Delta T_{eg}$  liegen zwischen  $\Delta T_{eg} = -20^\circ \text{ C}$  für PS77 und  $\Delta T_{eg} = -37^\circ \text{ C}$  für PS78.

Der durch die Einbettung der Cluster in das Polymer charakterisierte Relaxationsvorgang scheint oberhalb von  $T_g$  bei etwa  $1,02 \dots 1,04 \frac{T}{T_g}$  abgeschlossen zu sein. Oberhalb dieser Temperaturen beginnen die Kurven für  $\Delta d_{vm}(T)$  und  $\Delta d_{top}(T)$  abzuflachen.  $\Delta d_{top}(T)$  wird für die hohen Molekulargewichte sogar annähernd konstant (bei  $\Delta d_{top}(T) = 8 \dots 10 \text{ Å}$ ), ein deutliches Indiz dafür, dass die Cluster hier vollständig eingebettet sind. Die dominierende Kraft für die Einbettung durch die Verringerung der Grenzflächenenergien ist somit versiegt. Daraus lässt sich unter Berücksichtigung der Clustergröße wiederum folgern, dass sich die Cluster zu Beginn der Messserie mit etwa halbem Durchmesser im Polymer befunden haben. Das darüber hinausragende Material wurde dann durch den Top-Layer dargestellt.

Bei der niedrigmolekularen Probe PS77 ist nur eine geringe Abschwächung der Top-Layer-Verbreiterung bei den höchsten Temperaturen erkennbar. Da oberhalb  $T_g$  die *viskoelastischen* Eigenschaften weit weniger ausgeprägt sind als beim hochmolekularen Polystyrol, ist diese weitere Erhöhung von  $\Delta d_{top}$  wahrscheinlich auf die zufällige thermische Bewegung in einer vorwiegend *viskosen* Matrix zurückzuführen.

Die Verbreiterung der Clusterschicht  $\Delta d_{Au}(T) = d_{Au}(T) - d_{Au}^{min}$  ist für die drei Proben, ebenfalls gegen  $T/T_g$  aufgetragen, in Abbildung 7.17 gezeigt. Hier erkennt man die Abhängigkeit sowohl vom Molekulargewicht als auch von der nominellen Goldschichtdicke (vgl. Tab. 7.1, S. 107). Zunächst bleiben die Dicken mit zunehmender Temperatur im Rahmen der Fehler konstant, weisen ab der Temperatur  $T_d$  dann die Zunahme auf, welche durch die thermische Clusterbewegung verursacht wird. Die Einsatztemperatur der Clusterschichtverbreiterung  $T_d$  zeigt ähnliche Abhängigkeiten wie  $T_e$ , liegt allerdings um  $20\text{--}30^\circ \text{ C}$  höher als diese. Damit fällt  $T_d$  in den Bereich der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Nur für Probe PS78

mit dem größten Wert für  $\Delta T_{eg}$  gibt es mit  $\Delta T_{dg} = -7,4^\circ\text{C}$  einen signifikant niedrigeren Wert von  $T_d$  gegenüber  $T_g$ , was auf eine schwache Abhängigkeit der beiden Temperaturen  $T_e$  und  $T_d$  hinweist. Die Molekulargewichtsabhängigkeit wird durch PS77 und PS78 repräsentiert. Letztere mit höherem  $M_w$  zeigt eine niedrigere Temperatur  $T_d$ . Die Abhängigkeit von der nominellen Goldschichtdicke  $d_n$  ist durch PS78 und PS74 sichtbar. Die niedrigere Metallmenge auf der Probe PS78 führt ebenfalls zu einer geringeren Einsatztemperatur  $T_d$  der Clusterschichtverbreiterung.

Eine weiterführende Diskussion der in diesem Abschnitt aufgeführten Effekte wird im folgenden Kapitel 7.2 geführt werden. Dort wird insbesondere der Einfluss größerer Goldmengen auf der Polymeroberfläche auf die Einbettung und die beobachtete Clusterschichtverbreiterung untersucht.

## 7.2 Einflüsse höherer Bedeckungen

Neben den im vorigen Kapitel 7.1 vorgestellten Untersuchungen an Proben mit kleinen Clustern ( $r_c \approx 10 \text{ \AA}$ ) und niedrigen Bedeckungen ( $0,05 \leq f_1 < 0,12$ ), die sehr deutlich den Einbettungsvorgang demonstrieren, wurden auch Proben mit hohen Bedeckungen ( $0,22 \leq f_1 \leq 0,50$ ) und entsprechend größeren Clustern ( $14 \text{ \AA} \leq r_c \leq 25 \text{ \AA}$ ) temperaturabhängig untersucht. In Kapitel 6 wurde bereits die Morphologie der Clusteranordnung solcher Proben bei Raumtemperatur beschrieben.

In Kapitel 7.2.1 werden Untersuchungen im Rahmen von Reflektivitätsmessungen und den dazugehörigen Dichteprofilen diskutiert. Eine zentrale Frage ist neben der Abhängigkeit von der nominellen Goldschichtdicke  $d_n$  wieder der Einfluss der Polymerkettenlänge ( $\rightarrow M_w$ ).

Dieselben Methoden werden beim Übergang zu einer geschlossenen Schicht in Kapitel 7.2.2 angewendet. In diesem Fall kann die Oberfläche ab einer bestimmten Temperatur durch thermische Spannungen aufgerissen werden.

Temperaturabhängige GISAXS-Messungen und die daraus resultierenden Erkenntnisse über die laterale Struktur werden im sich anschließenden Kapitel 7.2.3 vorgestellt. Sie zeigen eine Änderung der lateralen Korrelationslänge mit der Temperatur, die durch Koaleszenzprozesse, also durch das Wachsen der Cluster, erklärt werden können.

Diese Effekte sind auch in vertikaler Probenrichtung sichtbar, wie in Kapitel 7.2.4 anhand von Reflektivitätsmessungen bei konstant gehaltener Temperatur über lange Zeiträume von 10–20 Stunden diskutiert wird. Bei ausreichend hohen Temperaturen macht sich hier außerdem die Clusterschichtverbreiterung durch die thermische Bewegung der Cluster bemerkbar.

Abschließend wird in Kapitel 7.2.5 unter Einschluss der in Kapitel 7.1 gefundenen Resultate eine Zusammenfassung über alle thermischen Prozesse der Polystyrol-Gold-Systeme gegeben. Dort werden die Abhängigkeiten dieser Prozesse von den beiden wichtigen Parametern nominelle Goldschichtdicke  $d_n$  ( $\rightarrow r_c, f_1$ ) und Molekulargewicht der Polymerketten  $M_w$  abschließend diskutiert werden. Außerdem wird die Frage erörtert, inwieweit sich der Einbettungsprozess zur Bestimmung einer Oberflächenglasübergangstemperatur eignet.

### 7.2.1 Tiefenprofile bei Bedeckungen von 22 % bis 50 %

Tabelle 7.4 gibt einen kurzen Überblick über alle in diesem Kapitel untersuchten Proben (vgl. Tab. 6.2, S. 70). Sie wurden an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei einer Energie von 10,5 keV gemessen.

Probe	$M_w$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$d_n$ [Å]	$d_{PS}$ [Å]	$d_{ges}$ [Å]	$f_1$	$r_c$ [Å]
PS56	3,7	4,0	817	863	0,22	14
PS23		8,0	771	817	0,35	17
PS70	12,6	8,0	1600	1656	0,38	18
PS34	212	8,0	982	1036	0,37	18
PS16		16,0	1025	1092	0,50	25

Tabelle 7.4: Übersicht über die in diesem Kapitel untersuchten Proben. Sie sind nach Gewichtsmittel des Polystyrols  $M_w$  und nomineller Goldschichtdicke  $d_n$  sortiert. Neben den Dicken  $d_{PS}$  und  $d_{ges}$  sind auch die in Kapitel 6.2 ermittelten Parameter der Flächenbedeckung  $f_{min}$  bzw.  $f_1$  und des mittleren Clusterradius  $r_c$  angegeben.

Für die drei erstgenannten Proben mit den Gewichtsmitteln von 3,7k und 12,6k ist in Abbildung 7.18 eine Auswahl an Reflektivitäten und dazugehörigen Anpassungen dargestellt, die die grundlegenden Tendenzen bei Erhöhung der Temperatur zeigen. In der Abbildung sind in den Einschüben ebenfalls die zeitlichen Verläufe der Proben temperatur aufgetragen. Eine Auswahl der gemessenen und modellierten Reflektivitätskurven der Proben PS34 und PS16 mit dem hohen Polymergewichtsmittel von  $M_w = 212\text{k}$  zeigt Abbildung 7.19.

Der Verlauf der Kurven der einzelnen Proben mit der Temperatur ist ähnlich zu dem der Proben mit den geringen Bedeckungen von  $f_1 < 0,12$ , die in Kapitel 7.1 vorgestellt wurden. Allerdings ist die mit zunehmender Temperatur gegenüber den niedrigen Bedeckungen weniger ausgeprägte Verschiebung der Modulationsknoten bzw. Minima durch die Cluster-schicht zu kleinen  $q_z$  hin auffällig. Insbesondere bei der Probe PS16 mit einer nominellen Goldschichtdicke von  $d_n = 16\text{Å}$  und einer Bedeckung von  $f_1 = 50\%$  sind die Änderungen in den Reflektivitätskurven nur sehr schwach.

Die Knoten bzw. Minima verlagern sich bei allen fünf Proben außerdem bei den höchsten Messtemperaturen noch weiter zu kleinen  $q_z$ -Werten hin, während dieses bei den in Kapitel 7.1 untersuchten Proben bei denselben Temperaturen nicht mehr der Fall gewesen ist.

Die Modellanpassungen in den Abbildungen 7.18 und 7.19 wurden im Gegensatz zu denen in Kapitel 7.1 in *zwei* Schritten durchgeführt. Als erstes wurde ebenfalls ein Schichtenprofil im Rahmen des effektiven Dichtemodells mit dem Parrattalgorithmus angepasst. Darauf folgend wurde zusätzlich der in Kapitel 4.1.4 skizzierte Invertierungsalgorithmus angewendet, um die Feinheiten, d. h. die genauen Grenzflächenverläufe, zu berücksichtigen.

Die aus den Anpassungen gewonnenen Tiefenprofilverläufe sind für die Tempererserien aller fünf Proben in Abbildung 7.20 zusammengefasst. In dieser Abbildung sind die kompletten Serien dargestellt. Die oberen beiden Grafiken auf der linken Seite zeigen die Profile für die niedrigmolekularen Polystyrolproben mit  $M_w = 3,7\text{k}$ , PS56 und PS23. Die Abbildung links

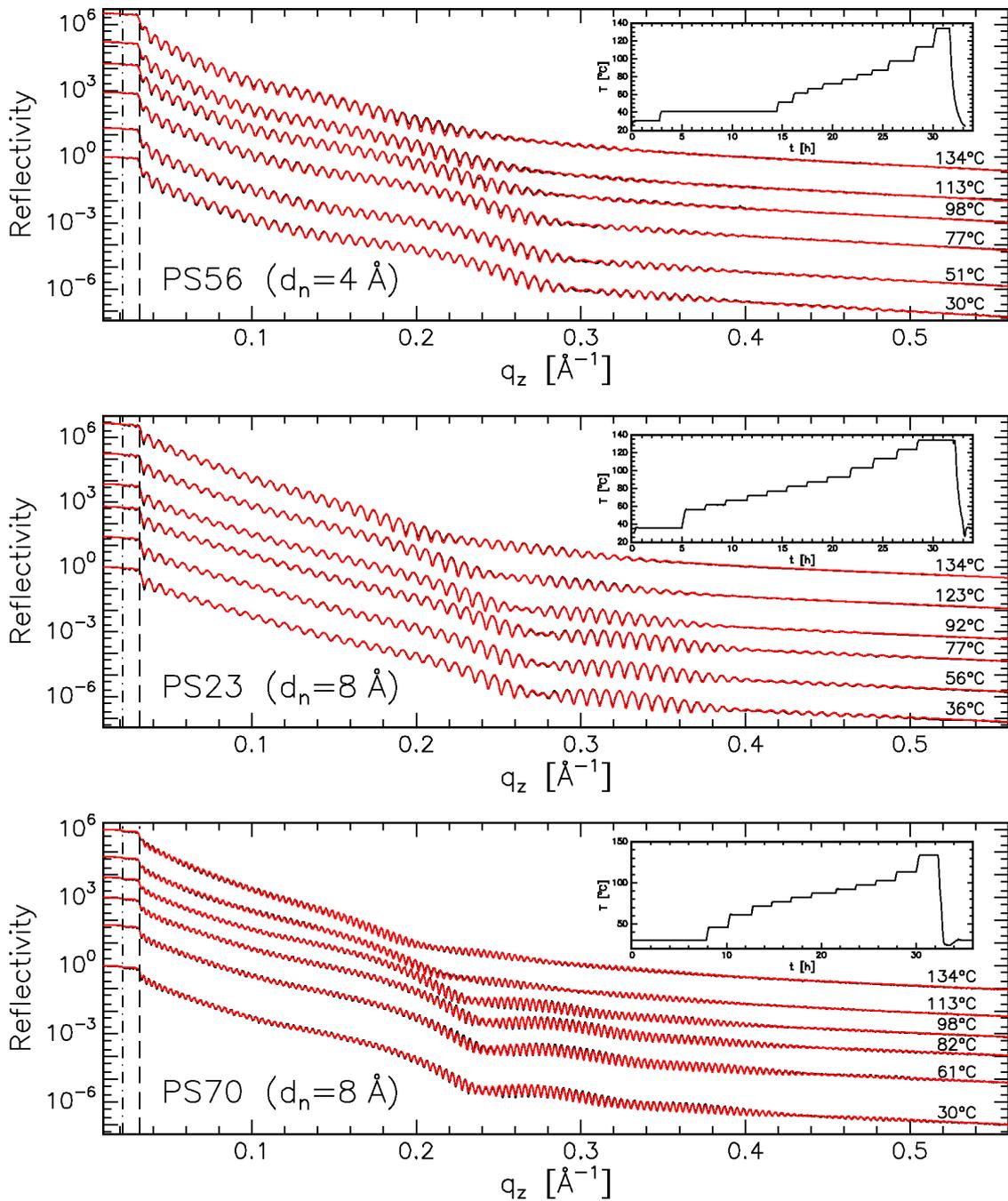


Abbildung 7.18: Auswahl gemessener (schwarz) und berechneter (rot) Reflektivitäten der Proben PS56 (oben) und PS23 (Mitte) mit  $M_w = 3,7 \text{ k}$  und PS70 (unten) mit  $M_w = 12,6 \text{ k}$  in Abhängigkeit von der Probestemperatur (Beamline W1.1 am HASYLAB bei  $10,5 \text{ keV}$ ). Im Einschub ist der jeweilige Temperatur-Zeit-Verlauf dargestellt. Die den kritischen Winkeln zugehörigen Streuvektoren  $q_c^{PS}$  (·-) und  $q_c^{Si}$  (- -) sind gesondert gekennzeichnet.

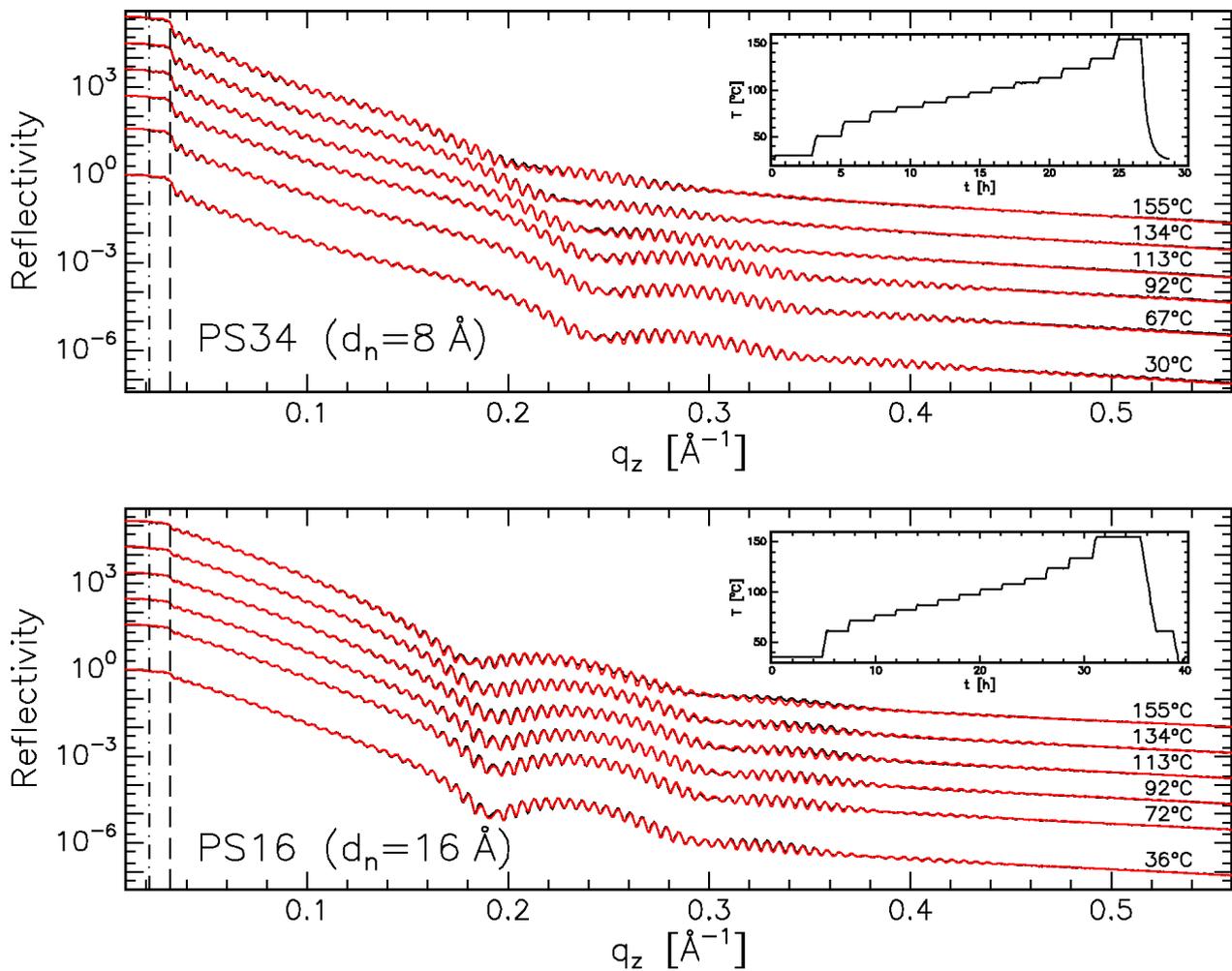


Abbildung 7.19: Auswahl gemessener (schwarz) und berechneter (rot) Reflektivitäten der Proben PS34 (oben) und PS16 (unten) mit  $M_w = 212 \text{ k}$ . Die Messungen wurden an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei  $E = 10,5 \text{ keV}$  durchgeführt. Der Einschub zeigt den jeweiligen Temperatur-Zeit-Verlauf.

unten zeigt die Profile für die Probe PS70 mit  $M_w = 12,6 \text{ k}$ . In der rechten Bildhälfte sind die Serien für die Proben mit den hohen Polymergewichtsmitteln  $M_w = 212 \text{ k}$  aufgetragen. Die nominellen Goldschichtdicken betragen hier jeweils  $d_n = 8 \text{ \AA}$  und  $d_n = 16 \text{ \AA}$ .<sup>3</sup>

Beim Vergleich der einzelnen Profilserien, sind zunächst in Abhängigkeit von den verschiedenen nominellen Goldschichtdicken  $d_n$  die unterschiedlichen Breiten  $d_{Au}$  und die maximalen Dispersionswerte  $\delta_{max}$  der Clusterschicht zu erkennen. Weitere Unterschiede sind die Abnahme der Einbettungtiefe mit größeren  $d_n$  und bei konstantem  $M_w$ : Probe PS56 mit  $d_n = 4,0 \text{ \AA}$  zeigt eine tiefere absolute Einbettungtiefe als Probe PS23 mit  $d_n = 8,0 \text{ \AA}$ . Im Vergleich

<sup>3</sup>Um eine hohe Genauigkeit bei der Bestimmung der Oberfläche zu erhalten, wurde an den durch das Invertierungsprogramm *inv* erzeugten Profilverlauf ein Tangens hyperbolicus nach Gleichung 2.23 angepasst. Dessen Wendepunkt wurde dann zur Oberflächenbestimmung genutzt.

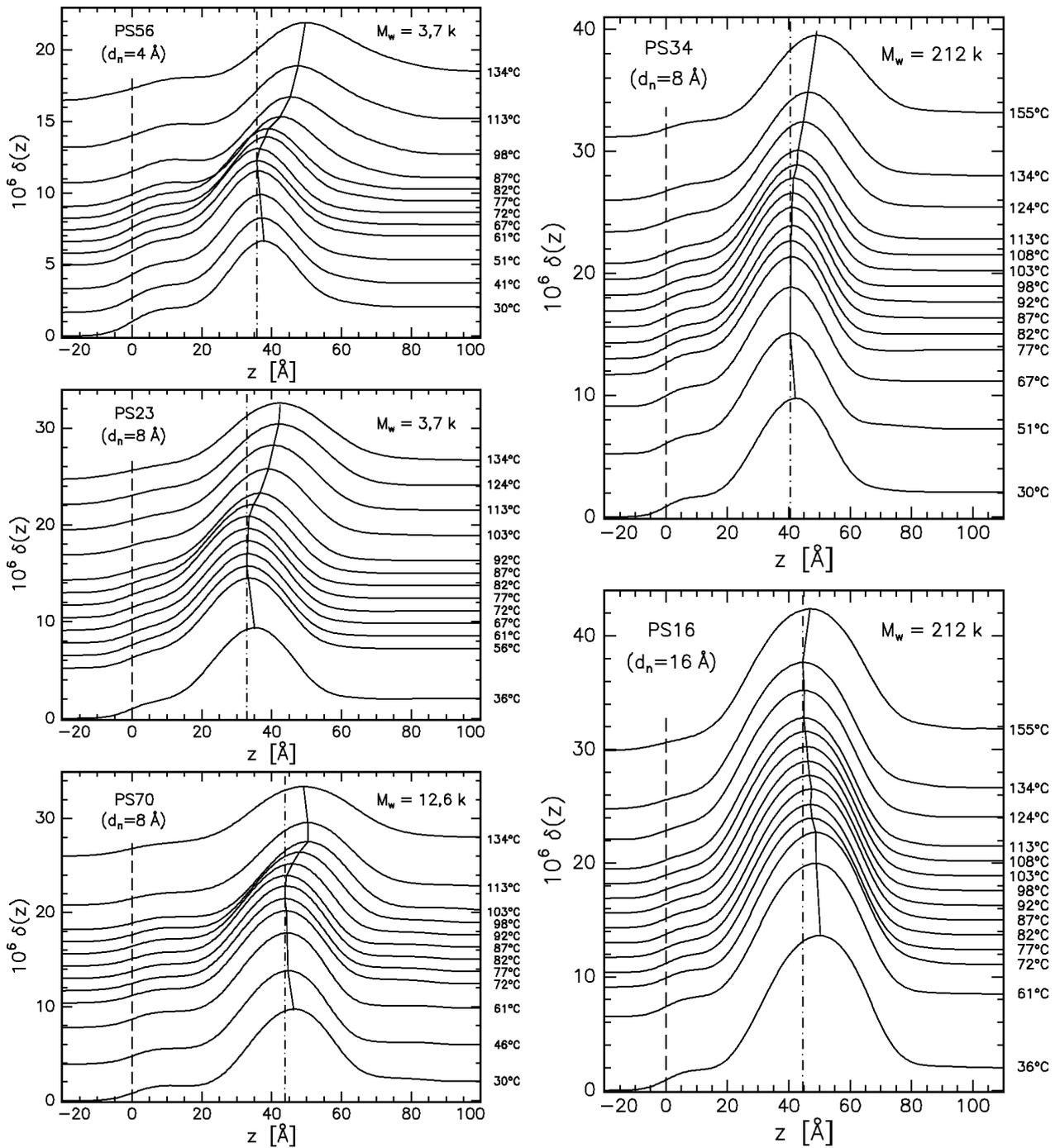


Abbildung 7.20: Links: Oberflächennaher Bereich der Dichteprofile der Proben PS56, PS23 ( $M_w = 3,7 \text{ k}$ ) und PS70 ( $M_w = 12,6 \text{ k}$ ); rechts: Dichteprofile der Proben PS34 und PS16 ( $M_w = 212 \text{ k}$ ). Die Profile sind den Modellanpassungen der Abbildungen 7.18 und 7.19 zugehörig.

Probe	$M_w$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$d_n$ [Å]	$T_g$ [°C]	$\alpha_{gl}$ [ $10^{-4}\text{K}^{-1}$ ]	$\alpha_{ru}$ [ $10^{-4}\text{K}^{-1}$ ]	$\Delta\alpha$ [ $10^{-4}\text{K}^{-1}$ ]
PS56	3,7	4,0	$69,9 \pm 3,5$	$1,2 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,5$
PS23		8,0	$74,9 \pm 3,0$	$0,9 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,4$
PS70	12,6	8,0	$85,4 \pm 2,5$	$1,1 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$
PS34	212	8,0	$96,4 \pm 3,0$	$1,1 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,4$
PS16		16	$99,1 \pm 3,5$	$0,4 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,5$

Tabelle 7.5: Ergebnisse zur thermischen Ausdehnung der Gesamtschicht der Proben PS56, PS23, PS70, PS34 und PS16. Es sind  $\alpha_{gl}$  bzw.  $\alpha_{ru}$  die linearen Ausdehnungskoeffizienten des Glases bzw. der Schmelze („rubbery“).  $\Delta\alpha = \alpha_{ru} - \alpha_{gl}$  ist die Differenz der beiden Ausdehnungskoeffizienten. Vgl. Tab. 7.2, S. 127.

der hochmolekularen Proben PS34 und PS16 zeigt sich außerdem der Einfluss sehr hoher Bedeckungen. Während Probe PS34 ( $d_n = 8,0 \text{ \AA}$ ) noch den typischen Einbettungsvorgang zeigt, ist dieser bei Probe PS16 ( $d_n = 16 \text{ \AA}$ ) praktisch nicht mehr zu erkennen. Erst bei signifikanter Verbreiterung der Clusterschicht wandert auch die Clustermitte zu größeren Tiefen hin. Offensichtlich wird die Einbettung durch große Goldmengen behindert.

Diese und weitere thermische Effekte sollen nun vergleichend dargestellt werden. Es sei erinnert, dass die Änderung der Dicke  $d_{ges}$  Auskunft über die (integrale) Glasübergangstemperatur  $T_g$  gibt, dass sich über die Abstände  $d_{top}$  und  $d_{vm}$  der Beginn der Einbettung bei der charakteristischen Temperatur  $T_e$  festmachen lässt, und dass der Verlauf von  $d_{Au}$  und  $\delta_{max}$  die Bestimmung der Temperatur  $T_d$  ermöglicht.

Die Ergebnisse zur Änderung der Gesamtdicke  $d_{ges}$ , die Glasübergangstemperatur  $T_g$  und die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{gl}$  unterhalb und  $\alpha_{ru}$  oberhalb dieser Temperatur sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

Im Vergleich mit den Werten der Proben mit geringen Bedeckungen (s. Tab. 7.2, S. 127) zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung bezüglich der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  für ein gegebenes  $M_w$ . Auch die Ausdehnungskoeffizienten mit  $\alpha_{gl} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_{ru} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  für  $M_w = 3,7 \text{ k}$  sowie  $\alpha_{ru} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  für  $M_w > 3,7 \text{ k}$  stimmen mit den bereits gefundenen Werten gut überein. Eine Ausnahme macht allerdings Probe PS16 mit  $d_n = 16 \text{ \AA}$ . Die Werte für die thermische Ausdehnung liegen hier deutlich niedriger. Möglicherweise ist die hohe Goldbedeckung von 50 % die Ursache. Bei dieser Bedeckung erwartet man keine isolierten Cluster mehr, sondern überwiegend Agglomerate. Dies führt bei Erhöhung der Temperatur eventuell zu Spannungen in der darunterliegenden Polymer-schicht, die die Ausdehnung verringert. Im folgenden Kapitel 7.2.2 wird auf diesen Aspekt bei der Betrachtung einer durchgehenden Goldschicht noch einmal detaillierter eingegangen. Vermutlich ist die Bildung von Agglomeraten auch die Ursache dafür, dass bei der Probe PS16 bis zu Temperaturen  $T > 130 \text{ °C}$  keine Einbettung stattfindet (s. Abb. 7.20).

Die Änderungen der Größen  $d_{vm}$  und  $d_{top}$  mit der Temperatur charakterisieren den Einbettungsprozess. Sie sind relativ zu ihrem kleinsten Wert ( $\Delta d_{vm} = d_{vm}(T) - d_{vm}^{min}$ ,  $\Delta d_{top} = d_{top}(T) - d_{top}^{min}$ ) in Abbildung 7.21 aufgetragen.

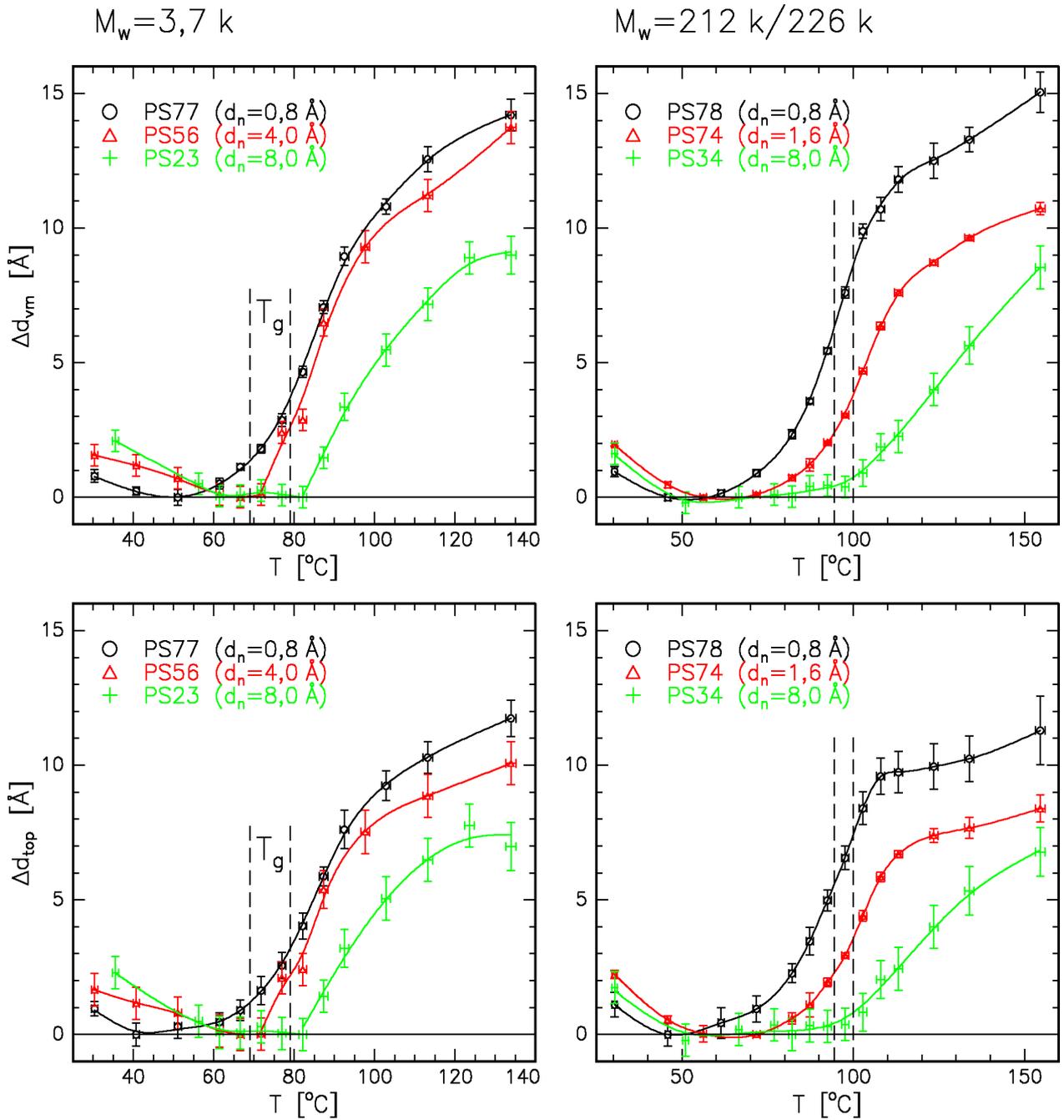


Abbildung 7.21: Charakterisierung des Einbettungsvorgangs über die Größen  $\Delta d_{vm} = d_{vm}(T) - d_{vm}^{min}$  (oben) und  $\Delta d_{top} = d_{top}(T) - d_{top}^{min}$  (unten). Links sind die Ergebnisse für die Proben PS77, PS56 und PS23 mit  $M_w = 3,7$  k und rechts die für die Proben PS78, PS74 und PS34 mit  $M_w = 212$  k/226 k für jeweils unterschiedliche nominelle Bedeckungen  $0,8 \text{ \AA} < d_n < 8,0 \text{ \AA}$  gezeigt. Die durch gestrichelte Linien markierte Bereiche geben die Fehlergrenzen für die Glasübergangstemperatur  $T_g$  an (s. Tab. 7.2 und Tab. 7.5).

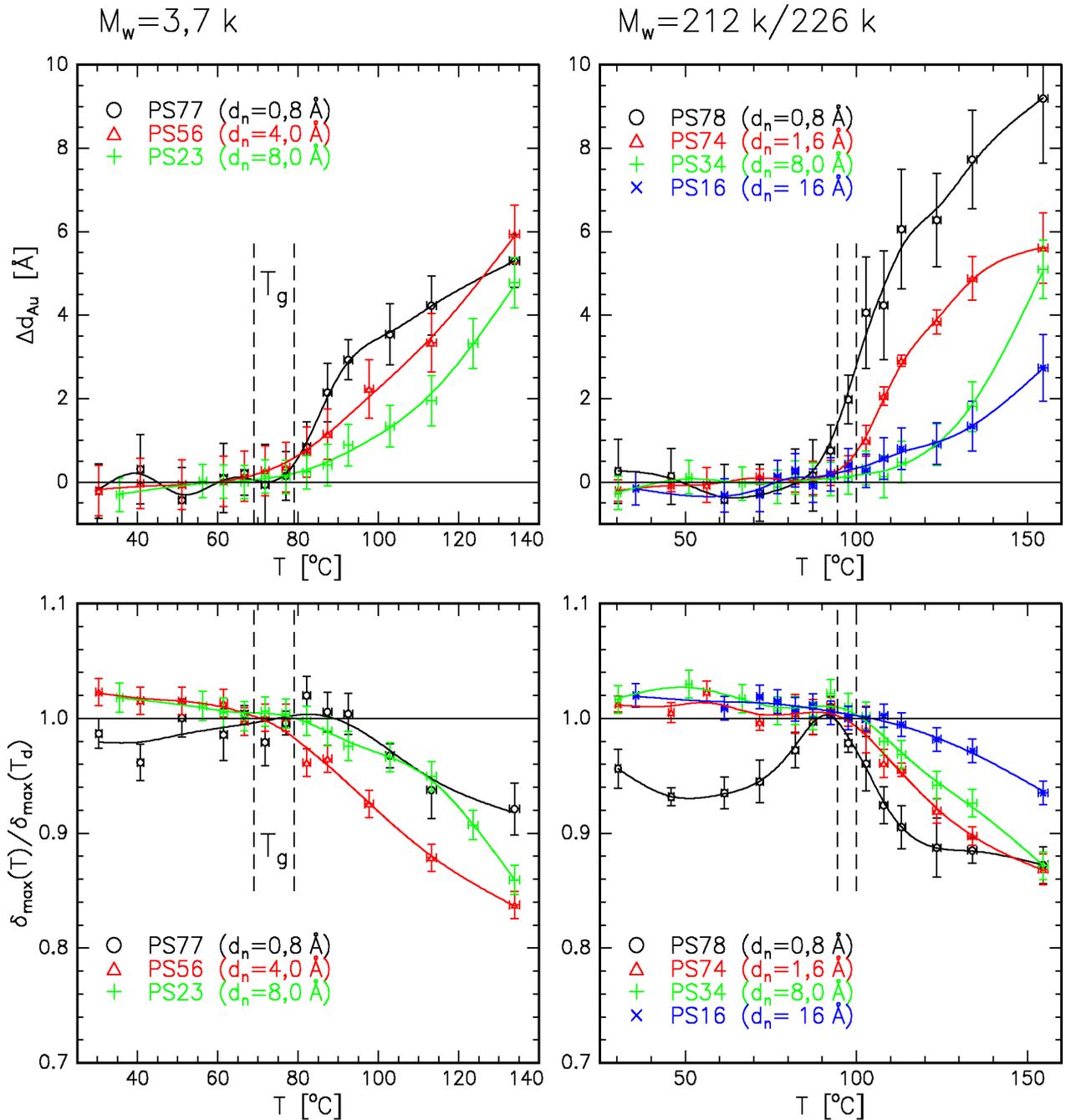


Abbildung 7.22: Charakterisierung der Goldclusterschichtverbreiterung über die Größen  $\Delta d_{Au} = d_{Au}(T) - d_{Au}^{min}$  (oben) und  $\delta_{max}(T)/\delta_{max}(T_d)$  (unten). Links sind die Ergebnisse für die Proben mit  $M_w = 3,7$  k, rechts diejenigen der Proben mit  $M_w = 212$  k/226 k analog Abbildung 7.21 dargestellt. Die Fehlergrenzen der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  sind durch gestrichelte Linien markiert. Gegenüber Abbildung 7.21 sind zusätzlich die Resultate für die Probe PS16 ( $M_w = 212$  k) aufgeführt.

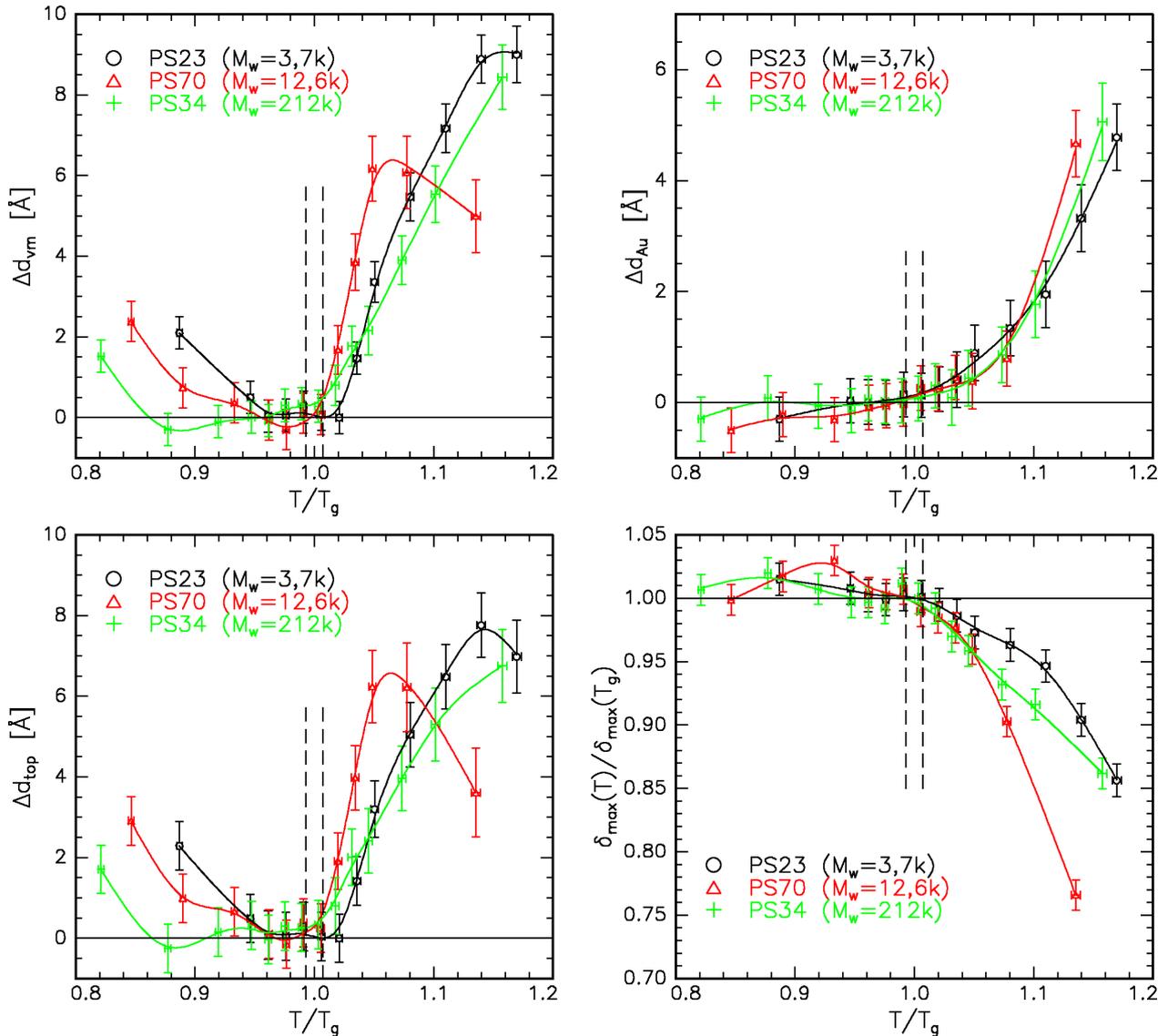


Abbildung 7.23: Einfluss des Molekulargewichts des Polymers auf die charakteristischen Parameter für den Einbettungsprozess  $\Delta d_{vm}$  und  $\Delta d_{top}$  und für die Verbreiterung der Goldclusterschicht  $\Delta d_{Au}$  und  $\delta_{max}$  bei fester nomineller Goldschichtdicke  $d_n = 8 \text{ \AA}$ . Es gelten für PS23:  $M_w = 3,7 k$ , für PS70:  $M_w = 12,6 k$  und für PS34:  $M_w = 3,7 k$ .

Auf der linken Seite findet man die Ergebnisse für die Proben mit  $M_w = 3,7 k$ , auf der rechten Seite diejenigen für die hochmolekularen Proben mit  $M_w = 212 k/226 k$ . Die Abbildung lässt die typischen Trends mit zunehmender Goldbedeckung erkennbar werden. Grundsätzlich sind sämtliche Effekte bei den vorgegebenen Temperatur-Zeit-Verläufen schwächer ausgeprägt, wenn die nominelle Goldmenge und somit die Bedeckung der Proben

mit Gold vergrößert wird. Dies gilt z.B. für die absolute Tiefe der Einbettung bis zu einer bestimmten Temperatur. Das ist u. a. dadurch zu erklären, dass der Beginn der Einbettung bei größeren nominellen Dicken erst bei höheren Temperaturen  $T_e$  vonstatten geht als bei den Proben mit niedrigen Bedeckungen und kleinen Clustern. Bei den hochmolekularen Polystyrolproben ist dieser Effekt etwas stärker ausgeprägt als bei den niedrigmolekularen. Während die Einbettung für PS78 mit  $d_n = 0,8 \text{ \AA}$  bereits  $37^\circ\text{C}$  unterhalb der Glasübergangstemperatur beginnt, startet sie bei PS34 mit  $d_n = 8,0 \text{ \AA}$  erst im Bereich von  $T_g$ . Die Relaxationsvorgänge, die mit der Clustereinbettung verknüpft sind, verlaufen also offensichtlich langsamer, wenn man die Bedeckung der Oberfläche erhöht und den Durchmesser der Cluster vergrößert. Die Polymermoleküle werden also gewissermaßen verstärkt daran gehindert, sich um den oberen Teil der „Metallkügelchen“ herumzulagern.

Betrachtet man den Verlauf von  $\Delta d_{top}(T)$ , so geht er für die Proben PS78 und PS74 relativ schnell bei  $T > T_g$  gegen einen konstanten Wert. Für PS34 mit einer größeren Anzahl (größerer) Cluster auf der Oberfläche hat  $\Delta d_{top}$  dagegen auch bei der höchsten Temperatur von  $T = 155^\circ\text{C}$  noch keinen festen Wert erreicht. Es ist lediglich ein Abflachen der Kurve zu erkennen, so dass möglicherweise bei noch höheren Temperaturen ebenfalls ein konstanter Wert angenommen werden kann. Die Dynamik des Einbettungsprozesses schwächt sich also mit zunehmender nomineller Goldschichtdicke  $d_n$  sichtlich ab.

Im Vergleich dazu sind diese Effekte mit zunehmendem  $d_n$  bei den Proben mit  $M_w = 3,7 \text{ k}$  weniger stark ausgeprägt, eine Tatsache, die an der grundsätzlich höheren Beweglichkeit der kurzen, unverschlaufenen Polymerketten liegen mag. Die Einbettungstemperaturen zwischen PS77 und PS23 liegen nicht so weit auseinander wie bei den entsprechenden hochmolekularen Proben. Der Einbettungsbeginn für PS23 mit  $d_n = 8,0 \text{ \AA}$  liegt hier allerdings schon leicht oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Obwohl es für diese Proben keine Ausbildung eines Plateaus in  $\Delta d_{top}$  bei  $T > T_g$  gibt, kann man eine ungefähre Aussage darüber treffen, wann das Polymer die Cluster bereits vollständig bedeckt. Bei  $\Delta d_{top} = 7 \dots 10 \text{ \AA}$  werden die Kurven flacher, so dass dann von vollständiger Bedeckung ausgegangen werden kann.

Die Verbreiterung der Goldclusterschicht und die damit verbundene Verringerung der maximalen Höhe der Dispersion  $\delta_{max}$  sind in Abbildung 7.22 dargestellt. Es sind die Zunahme der Clusterschichtbreite  $\Delta d_{Au} = d_{Au}(T) - d_{Au}^{min}$  und die relative Höhe des maximalen Dispersionswerts  $\delta_{max}(T)/\delta_{max}(T_d)$  temperaturabhängig aufgetragen. Die Temperaturen  $T_d$  sind in Tabelle 7.6 zusammengestellt. In den beiden linken Teilbildern (Abb. 7.22) finden sich analog Abbildung 7.21 wieder die Ergebnisse für die Proben mit  $M_w = 3,7 \text{ k}$  und auf der rechten Seite die entsprechenden Graphen für die hochmolekularen Proben. Dabei wurden im letzten Fall alle Proben mit nominellen Goldschichtdicken bis  $d_n = 16 \text{ \AA}$  (Probe PS16) berücksichtigt, da die Clusterschicht auch bei diesen hohen Bedeckungen (noch) eine erkennbare Verbreiterung bei genügend hohen Temperaturen aufweist.

Die Proben mit dem hochmolekularen Polystyrol (PS78, PS74, PS34 und PS16) zeigen, ähnlich wie beim Einbettungsprozess (vgl. Abb. 7.21), eine grundsätzlich stärkere Abhängigkeit der absoluten Clusterschichtveränderungen von der nominell aufgedampften Goldmenge als die Proben mit  $M_w = 3,7 \text{ k}$ . Der Beginn der Clusterschichtverbreiterung ist tendenziell mit zunehmender nomineller Goldschichtdicke  $d_n$  bei höheren Temperaturen zu beobachten. Er liegt z. T. leicht oberhalb von  $T_g$ . Die absolute Zunahme der Schichtbreite nimmt dabei bis zu einer bestimmten Temperatur ebenfalls ab. Durch die höheren Bedeckungen sind größere

Probe	$M_w$	$d_n$ [Å]	$T_e$ [°C]	$\Delta T_{eg}$ [°C]	$T_d$ [°C]	$\Delta T_{dg}$ [°C]	$\Delta T_{de}$ [°C]
PS56	3,7 k	4,0	$71,8 \pm 3,0$	$+1,9 \pm 6,5$	$72,2 \pm 5,0$	$2,3 \pm 8,5$	$0,4 \pm 8,0$
PS23		8,0	$82,3 \pm 2,5$	$+7,4 \pm 5,5$	$79,1 \pm 6,0$	$4,2 \pm 9,0$	$-3,2 \pm 8,5$
PS70	12,6 k	8,0	$87,6 \pm 2,5$	$+2,2 \pm 5,0$	$96,5 \pm 9,0$	$11,1 \pm 11,5$	$8,9 \pm 11,5$
PS34	212 k	8,0	$95,5 \pm 3,5$	$-0,9 \pm 6,5$	$104,3 \pm 6,0$	$7,9 \pm 9,0$	$8,8 \pm 9,5$
PS16		16	—	—	$98,5 \pm 6,5$	$-0,6 \pm 10,0$	—

Tabelle 7.6: Ergebnisse für die Einsatztemperaturen der Einbettung  $T_e$  und der Cluster-schichtverbreiterung  $T_d$  für die Proben PS56, PS23, PS70, PS34 und PS16.  $\Delta T_{eg} = T_e - T_g$ ,  $\Delta T_{dg} = T_d - T_g$  und  $\Delta T_{de} = T_d - T_e$  sind die Differenzen dieser charakteristischen Temperaturen sowie zur Glasübergangstemperatur  $T_g$  (s. Tab. 7.5, S. 135).

Cluster entstanden (s. Tab.7.4), die nach Gleichung 2.35 bei gegebener Polymerviskosität in gleichen Zeitspannen eine geringere zufällige thermische Bewegung ausführen als kleinere Cluster.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Proben mit dem niedrigmolekularen Polystyrol (linke Teilbilder von Abb. 7.22). Vergleicht man die  $d_n$ -Abhängigkeit der Verbreiterung  $\Delta d_{Au}$  mit jener der hochmolekularen Proben, so sticht der geringere Einfluss der nominellen Goldschichtdicke bei den  $M_w = 3,7$ k-Proben hervor. Das Fehlen physikalischer Verschlaufungen dieser kurzen Polymerketten kann dieses Verhalten erklären. Die Einsatztemperatur der Verbreiterung  $T_d$  liegt bei diesen Proben in der Nähe oder leicht oberhalb von  $T_g$ .

Die temperaturabhängige Abnahme des maximalen Dispersionswertes  $\delta_{max}$  zeigt für die Proben mit  $M_w = 3,7$ k ein fast einheitliches Verhalten (linkes, unteres Teilbild in Abbildung 7.22). Die Proben mit  $M_w = 212$ k/226 k scheinen einem schwachen Trend zu folgen, der bei größeren  $d_n$  zu schwächeren Effekten führt (rechtes, unteres Teilbild in Abbildung 7.22).

Ein weiterer Vergleich bezüglich der vier charakteristischen Parameter  $\Delta d_{vm}$ ,  $\Delta d_{top}$ ,  $\Delta d_{Au}$  und  $\delta_{max}$  soll im Folgenden bei vorgegebener nomineller Schichtdicke  $d_n = 8$  Å in Abhängigkeit des Molekulargewichts des Polystyrols gegeben werden. Dazu sind die vier genannten Parameter für die Proben PS23 ( $M_w = 3,7$ k), PS70 ( $M_w = 12,6$ k) und PS34 ( $M_w = 212$ k) in Abbildung 7.23 gegen die relative Temperatur  $T/T_g$  aufgetragen.<sup>4</sup> Es ist bemerkenswert, dass alle Probenparameter in Abbildung 7.23 im Rahmen der Fehler einem nahezu einheitlichen Trend folgen. Die Probe PS70 zeigt für  $\Delta d_{vm}$  und  $\Delta d_{top}$  oberhalb von  $T_g$  zwar einige Abweichungen, diese wirken sich aber nicht auf die Einbettungstemperatur  $T_e$  aus. Ein einheitlicher Trend war für die Proben mit den geringsten Bedeckungen bei nominellen Schichtdicken von  $d_n = 0,8$  Å (s. Kap. 7.1.3) nicht vorhanden gewesen. Bezogen auf die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist also für die gewählte nominelle Goldschichtdicke von  $d_n = 8$  Å keine ausgeprägte Molekulargewichtsabhängigkeit festzustellen.

<sup>4</sup>Die Normierung der Temperatur auf die Glasübergangstemperatur  $T_g$  macht diesen Vergleich anschaulicher als eine absolute Temperaturskala, da bei  $T_g$  die Viskosität des Polymers für alle Gewichtsmittel  $M_w$  per definitionem gleich groß ist. Und die Viskosität stellt für alle Effekte an der Oberfläche die mit der Beweglichkeit der Polymerketten verknüpfte Größe dar.

Aus den Graphen der Abbildungen 7.21, 7.22 und 7.23 wurden die Einsatztemperaturen der Clustereinbettung  $T_e$  und der Clusterschichtverbreiterung  $T_d$  bestimmt, wie es bereits in Kapitel 7.1.3 für die Proben mit niedrigen Bedeckungen durchgeführt wurde. In Tabelle 7.6 sind diese zusammengefasst. Ebenfalls aufgeführt sind dort die Differenzen zwischen Einbettungs- und Glasübergangstemperatur  $\Delta T_{eg} = T_e - T_g$ , zwischen Clusterschichtverbreiterungs- und Glasübergangstemperatur  $\Delta T_{dg} = T_d - T_g$  sowie die Differenz  $\Delta T_{de} = T_d - T_e$  (vgl. Tab. 7.5).

Es fällt auf, dass für alle diese hohen nominellen Goldschichtdicken weder der Beginn der Einbettung noch der der Clusterschichtverbreiterung signifikant unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt, wie es bei nominellen Goldschichtdicken von  $d_n = 0,8 \text{ \AA}$  vor allem für  $T_e$  der Fall gewesen ist (s. Tab. 7.3, S. 127). Es besteht für hohe  $d_n \geq 8 \text{ \AA}$  sogar die Tendenz, dass die charakteristischen Temperaturen  $T_e$  und besonders  $T_d$  leicht oberhalb von  $T_g$  liegen.

Eine ausführliche Diskussion der Abhängigkeiten der Temperaturen  $T_e$  und  $T_d$  von der nominellen Schichtdicke  $d_n$  und vom Polymergewichtsmittel  $M_w$  wird u. a. in Kapitel 7.2.5 durchgeführt. Auch die Bedeutung des Einbettungsprozesses zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur an der Oberfläche wird dort erläutert.

## 7.2.2 Durchgehende Goldschichten

Neben den Proben mit Clusterschichten verschiedener Bedeckungen wurde auch eine Probe mit einer durchgehenden Goldschicht untersucht. An dieser Probe PS4 (vgl. Tab. 6.2, S. 70) wurden Reflektivitätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt.

In Abbildung 7.24 sind diese Messungen dargestellt. Da der kritische Winkel der Totalreflektion für Gold besonders groß ist, erkennt man ein ausgedehntes Plateau bis  $q_{c,Au}$ . Die Dicke der beiden Schichten (Polymer und Gold) spiegeln sich in den Oszillationen mit zwei deutlich unterschiedlichen Perioden wieder. Das Verschwinden der Oszillationen durch die Goldschicht (große Periode) bei  $q_z \approx 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  zeugt von der hohen Rauigkeit der Goldoberfläche, wogegen die Oszillationen durch die Polymerschicht noch bis zu wesentlich höheren Streuvektoren sichtbar bleiben.

Abgesehen von einer leichten Veränderung der mit der Polymerdicke verknüpften Oszillationsperiode sind die Reflektivitätskurven bis zu einer Temperatur von  $T = 98 \text{ }^\circ\text{C}$  nahezu unverändert. Erst oberhalb dieser Temperatur erkennt man bei  $T = 113 \text{ }^\circ\text{C}$  eine starke Veränderung, bei der diese Oszillationen fast vollkommen verschwinden.

Abbildung 7.25 soll die Effekte anhand der Dichteprofile erläutern. Der oberflächennahe Bereich der Profile ist in Abbildung 7.25 a gezeigt; in Abbildung 7.25 b sind die Polymer- und Goldschichtdicke  $d_{PS}$  bzw.  $d_{Au}$  in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Dispersionswert der Goldschicht entspricht dem des reinen Goldes, und die Bedeckung beträgt damit 100 %. Die hohe Rauigkeit an der Oberfläche der Goldschicht ist ebenfalls erkennbar. Bei  $T = 36 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt sie  $\sigma_{Au} = 15,4 \text{ \AA}$  und übertrifft deutlich diejenige der PS–Au–Grenzfläche mit  $\sigma_{PS} = 8,6 \text{ \AA}$ . Sie ist deshalb für die schnelle Dämpfung der Oszillationsamplitude durch die Goldschicht verantwortlich, wie in Abbildung 7.24 zu sehen ist.

Bis  $T = 98 \text{ }^\circ\text{C}$  ändert sich die Form der Goldschicht kaum. Lediglich deren Abstand zum Si-Substrat verschiebt sich, was in der Abbildung durch die Angabe eines Referenzprofils ( $T = 36 \text{ }^\circ\text{C}$ , gestrichelte Linien) verdeutlicht ist. Diese Verschiebung wird durch die ther-

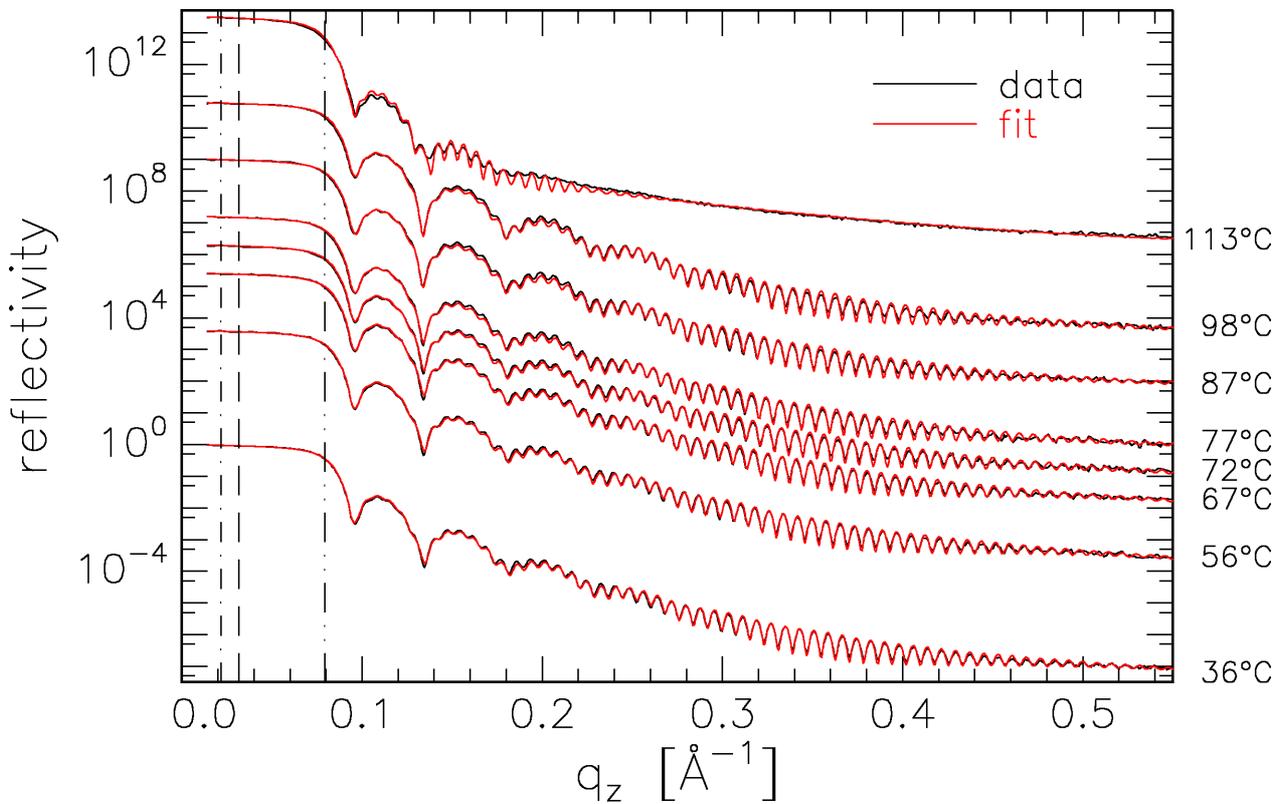


Abbildung 7.24: Probe PS4 ( $d_{ns} = d_{Au} = 117 \text{ \AA}$ ): Gemessene (schwarz) und berechnete (rot) Reflexivitäten. Die Kurven sind um einen Betrag proportional zur Temperaturdifferenz gegenüber der Messung bei  $36^\circ\text{C}$  verschoben. Wegen der dicken Goldschicht, die größer als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist, sind die den kritischen Winkeln zugehörigen Wellenvektorüberträge des Polymers ( $\cdot-$ ) und des Siliziums ( $-$ ) nicht mehr im Kurvenverlauf erkennbar, denn  $q_{c,PS} < q_{c,Si} \ll q_{c,Au}$ . Die Abnahme der Intensität bei  $q_{c,Au} = 0,0792 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\cdot-$ ) ist deutlich sichtbar.

mische Ausdehnung des Polymers verursacht. Da diese Ausdehnung nicht nur in vertikaler Richtung wirksam ist, sondern auch lateral, muss sich an der Unterseite der Goldschicht eine Spannung aufbauen, die von der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Gold und Polymer abhängig ist. Da das Polymer oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  spürbar relaxieren kann, werden die Spannungen an der Unterseite der Goldschicht abgebaut. Trotzdem ist zu erkennen, dass die Goldschicht bei Temperaturen über etwa  $100^\circ\text{C}$  auf großen Längenskalen aufreißt, also bei Temperaturwerten, die deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g \approx 75^\circ\text{C}$  des Polymers liegen. Dies hängt mit dem Bestreben der Goldschicht zusammen, ihre Oberfläche aus energetischen Gründen zu minimieren (vgl. Abb. 6.14, S. 83). Daraus resultiert das Aufreißen, und dies wiederum führt zu einer starken Erhöhung der Rauigkeit und einer leichten Reduzierung der maximalen Dispersion.

Ein Foto der Probenoberfläche nach Beendigung der Temperserie mit Temperaturen bis  $124^\circ\text{C}$  ist in Abbildung 7.26 gezeigt. Unverkennbar sind die makroskopischen Risse auf der

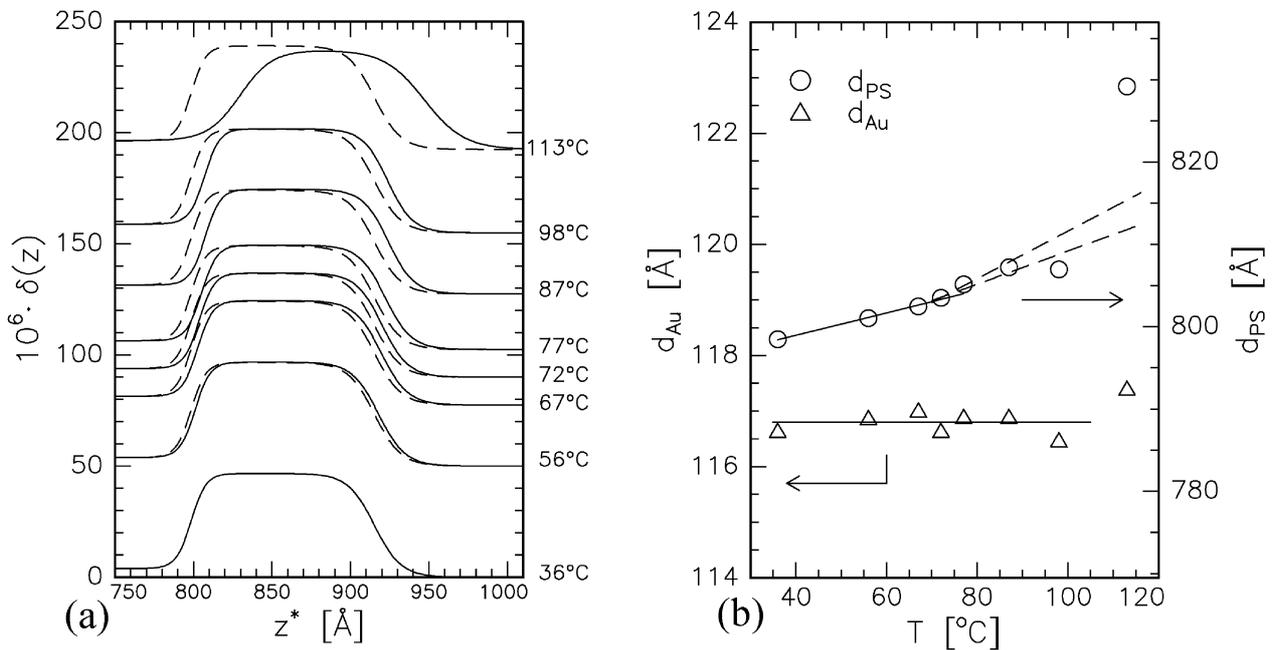


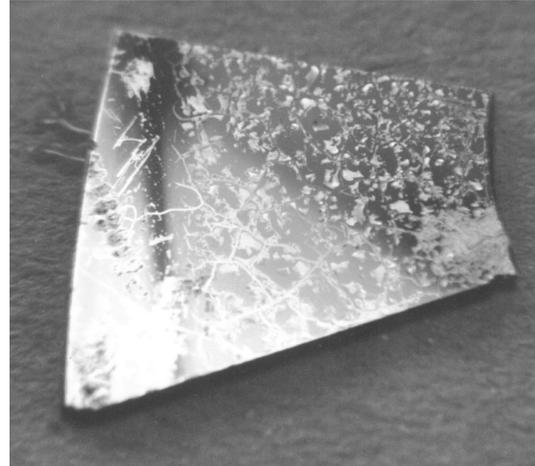
Abbildung 7.25: Probe PS4: (a) Dichteprofile. Das durch gestrichelte Linien dargestellte, überlagerte Profil der Messung bei  $T = 36^\circ\text{C}$  dient als Referenz. Die Kurven sind um einen Betrag proportional zur Temperatur gegeneinander verschoben. (b) Dicken der Polymer- und der Goldschicht,  $d_{PS}$  und  $d_{Au}$ . Die gestrichelten Linien sollen den Bereich der erwarteten thermischen Ausdehnung oberhalb von  $T_g$  andeuten.

Probe, die sich unregelmäßig über die gesamte Oberfläche ausgebreitet haben. Außerdem ist eine regelrechte Aufsplitterung der Goldschicht zu erkennen.

Die Zerstörung einer Goldschicht bei hohen Temperaturen konnte bei einzelnen, freien Clustern sowie einzelnen zusammengewachsenen, wurmartigen Strukturen nicht beobachtet werden. Erst wenn soviel Gold auf die Polymeroberfläche aufgebracht wird, dass die Perkolationsgrenze erreicht ist, also die Grenze, ab der sich auf der Oberfläche ein zusammengewachsenes Goldnetzwerk gebildet hat, sind solch drastische Effekte zu erwarten.<sup>5</sup> Dies sollte damit bereits unterhalb der Ausbildung einer geschlossenen Schicht geschehen. Allerdings wird die Perkolationsgrenze bei schlecht benetzenden Systemen häufig erst bei sehr hohen Bedeckungen erreicht. So untersuchten Yu et al. das Perkulationslimit für Indium auf  $\text{SiO}_2$  [135]. Für dieses System liegt es bei einer Bedeckung von 82%. Da die Wechselwirkung des reaktionsträgen Metalls Gold mit Polystyrol nicht größer ist als die des Indiums auf  $\text{SiO}_2$ , ist von ähnlich hohen Bedeckungen für das Limit auszugehen. Somit liegen alle untersuchten Proben aus Tabelle 7.4, Seite 131, mit  $f \leq 0,5$  deutlich unterhalb der Perkolationsgrenze.

<sup>5</sup>Für technische Anwendungen mit großer Wärmeleistung, die zu einer Aufheizung führen, ist eine genaue Kenntnis der Temperatur, bei der solch dünne Metallschichten oder Leiterbahnen auf einem Polymer versagen, von grundlegender Bedeutung.

Abbildung 7.26: Bild der Probe PS4 nach Messung einer Temperserie bis  $124^\circ\text{C}$ . Auf einer mit dem Auge sichtbaren makroskopischen Skala ist die Oberfläche aufgerissen. Die Seitenlänge der Probe beträgt etwa 1 cm.



### 7.2.3 Die laterale Clusteranordnung

Die vorhergehenden Abschnitte haben gezeigt, dass sich die Morphologie der Probenoberfläche mit der Temperatur zum Teil deutlich ändert. Es wurden Einbettungsvorgänge und Verbreiterungen der Clusterschicht sichtbar. Allerdings wurden diese Informationen bisher nur über lateral gemittelte Tiefenprofile gewonnen. Für eine eindeutige Interpretation dieser Vorgänge muss die Frage beantwortet werden, ob sich mit zunehmender Temperatur auch die lateralen Eigenschaften an der Probenoberfläche ändern. So ist z. B. noch zu klären, ob die Zunahme der Clusterschichtdicke mit steigender Temperatur allein auf der thermischen Bewegung der Goldteilchen beruht oder ob auch thermisch induzierte Wachstumsprozesse eine Rolle spielen.

In Kapitel 6.3 wurde bereits dargelegt, dass die Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISAXS) eine geeignete Methode ist, um laterale Abstände zu bestimmen. Daher wurden derartige Messungen auch temperaturabhängig durchgeführt. Es wurden dafür die bereits in Tabelle 6.4 auf Seite 92 vorgestellten Proben PS55 mit  $M_w = 3,7\text{ k}$  und  $d_n = 8\text{ \AA}$ , PS53 mit  $M_w = 44\text{ k}$  und  $d_n = 8\text{ \AA}$  und PS38 mit  $M_w = 44\text{ k}$  und  $d_n = 16\text{ \AA}$  verwendet.

In Abbildung 7.27 sind die in Abbildung 6.22 (S. 96) für Raumtemperatur gezeigten Schnitte längs  $q_y$  für die Proben PS55 (links) und PS38 (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur grafisch aufgetragen. Es ist jeweils das Maximum des Korrelationspeaks markiert, so dass man gut erkennen kann, dass sich dieses Maximum mit zunehmender Temperatur kontinuierlich zu niedrigeren lateralen Wellenvektorüberträgen  $q_y$  hin verschiebt. Dieser Effekt ist für PS55 mit der niedrigeren nominellen Schichtdicke  $d_n = 8\text{ \AA}$  und damit kleineren Clustern stärker ausgeprägt als bei PS38 mit  $d_n = 16\text{ \AA}$ .

Es müssen sich also mit der Temperatur die Größe der Cluster und/oder der laterale Korrelationsabstand  $D$  ändern. Beide Effekte führen unabhängig voneinander zu einer Verschiebung des Korrelationspeaks. Daher sind jeweils die Kurven für die niedrigste und die höchste Temperatur, wie in Kapitel 6.3 geschehen, an ein Modell unter Annahme eines Hard-Core-Potenzials und monodisperser, sphärischer Cluster angepasst worden. Es ist von einer statistischen Verteilung der Cluster in einer festen Tiefe von der Oberfläche ausgegangen worden. Zwei benachbarte Cluster können sich dabei nicht näher kommen als bis zum Hard-Core-Durchmesser  $D$ , der etwas größer als der Clusterdurchmesser ist (vgl. Abb. 6.25,

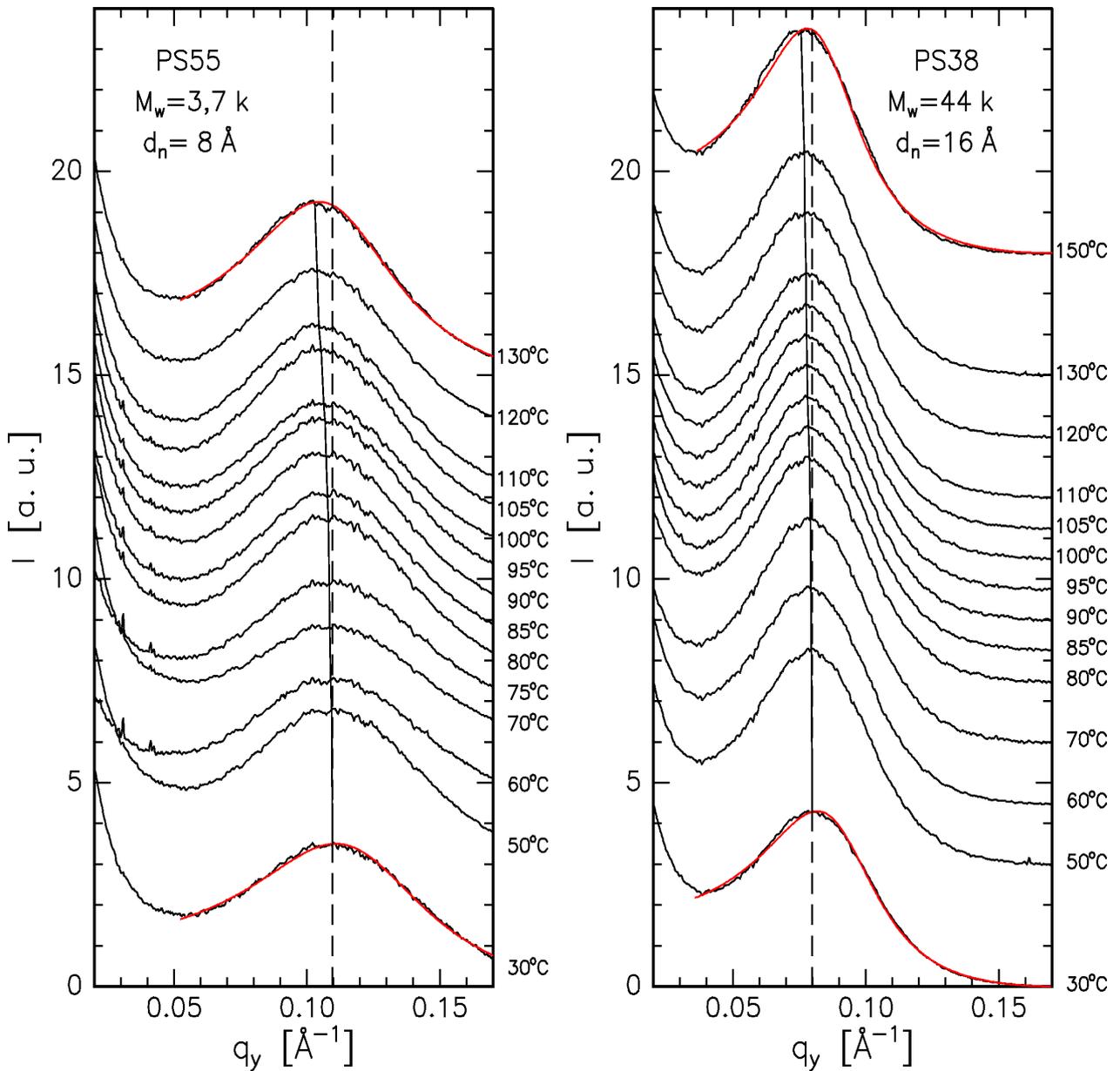


Abbildung 7.27: Temperaturserien für die Proben PS55 (links) und PS38 (rechts). Gezeigt sind Schnitte längs  $q_y$  bei  $q_z = 0.043 \dots 0.049 \text{ \AA}^{-1}$ . Die roten Kurven für die niedrigsten und höchsten Messtemperaturen zeigen die Anpassungen im Rahmen des Modells monodisperser Cluster unter Verwendung einer Hard-Core-Paarkorrelationsfunktion. Die gestrichelte Linie zeigt jeweils die Lage des Maximums bei  $T = 30^\circ\text{C}$  an. Die durchgezogene Linie verdeutlicht die Änderung dieser Lage mit zunehmender Temperatur. Die Kurven sind mit einem zur Temperaturänderung proportionalem Betrag gegeneinander verschoben. Die gesamte Zeitdauer für die Messung jeweils einer Temperaturserie betrug etwa 9 Stunden.

Probe	$M_w$ $\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right]$	$d_n$ [Å]	$T$ [°C]	$r_{cc}$ [Å]	$n_{cc}$ [ $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ]	$D$ [Å]	$\frac{D}{r_{cc}}$	$d_{nc}$ [Å]
PS55	3,7	8,0	30	15,6	1,94	44,7	2,86	3,1
			130	17,0	1,81	48,2	2,84	3,7
PS53	44	8,0	30	15,1	1,83	44,4	2,94	2,6
			150	17,1	1,61	49,0	2,87	3,4
PS38	44	16	30	25,6	1,26	60,0	2,34	8,9
			150	26,2	1,12	64,5	2,46	8,4

Tabelle 7.7: Ergebnisse aus den Anpassungen eines Modells mit Hard-Core-Potenzial und monodispersen, sphärischen Clustern ohne Tiefenverteilung an die Kurven in Abbildung 7.27 bei den niedrigsten und höchsten im Experiment gewählten Temperaturen. Die aus den Modellierungen erhaltenen Parameter sind  $r_{cc}$ : der Clusterradius,  $n_{cc}$ : die Zahlendichte,  $D$  bzw.  $D/r_{cc}$ : der laterale Korrelationsabstand und  $d_{nc}$ : die aus dem Modell berechnete nominelle Goldschichtdicke.

S. 99). Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 7.7 nicht nur für die Proben PS55 und PS38, sondern auch für die Probe PS53 zusammengefasst.

Offensichtlich nimmt die Clustergröße mit der Temperatur zu, d.h. es finden Koaleszenzprozesse statt, indem kleinere Cluster von größeren „konsumiert“ werden. Dadurch verringert sich die Anzahl der Cluster, da die Gesamtmenge des Goldes konstant bleiben muss. Mit der Erniedrigung der (aus dem Modell berechneten) Zahlendichte  $n_{cc}$  erhöht sich zwangsweise auch der wahrscheinlichste Abstand  $D$  zwischen den Clustern. Das Verhältnis von  $D$  zu  $r_{cc}$  bleibt dabei praktisch konstant.

Vergleicht man die Proben PS55 und PS53 mit identischen nominellen Goldschichtdicken und verschiedenen Polymergewichtsmitteln, so lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen. Insofern scheinen die durch Oberflächendiffusion getriebenen Koaleszenzprozesse vom Molekulargewicht unabhängig zu sein, oberhalb wie unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Die Zunahme des Radius bei Temperaturerhöhung um 100 °C bzw. 120 °C beträgt etwa 10 %. Dies entspricht einer Volumenzunahme von 30 % für PS55 bzw. 45 % für PS53.

Bei größeren nominellen Goldschichtdicken sind die relativen Änderungen nicht mehr so groß. Der Radius von Probe PS38 ( $d_n = 16 \text{ Å}$ ) nimmt bei Temperaturerhöhung um 120 °C nur um 2,5 % zu, was einer Volumenänderung um ca. 7 % entspricht.

Auch hier liefern die aus den Anpassungen gewonnenen Zahlendichten der Cluster  $n_{cc}$  wie in Kapitel 6.3 zu geringe Werte, ebenso wie die daraus berechneten nominellen Schichtdicken  $d_{nc}$ . Es wurde bereits diskutiert, dass das verwendete Anpassungsprogramm *IsGISAXS* keine Tiefenverteilung der Cluster berücksichtigt. Dadurch werden die lateralen Dichtekorrelationen überschätzt, was in zu geringen Werten für  $n_{cc}$  resultiert.

In Kapitel 6.3 wurde darauf hingewiesen, dass GISAXS-Streubilder nicht nur laterale, sondern auch vertikale Informationen über die Probe enthalten. Ebenfalls erwähnt wurde, dass andere Messmethoden wie die Messung der spekulär reflektierten Strahlung in der Regel wesentlich genauere und weitreichendere Informationen über senkrechte Probeneigenschaften

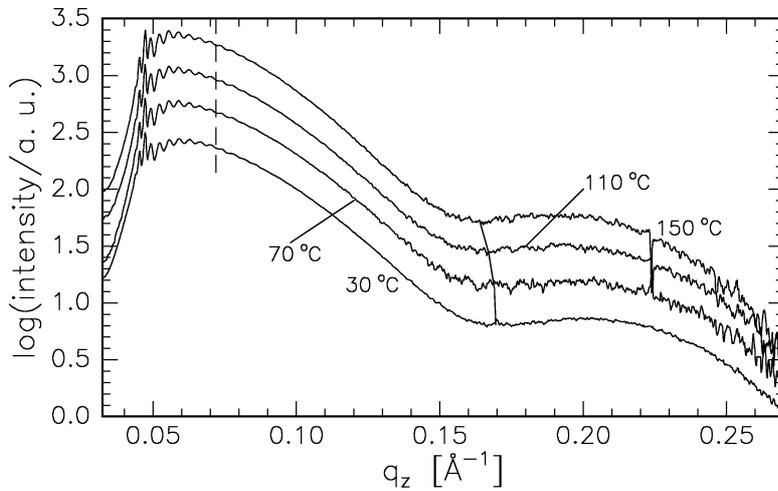


Abbildung 7.28: Probe PS38 ( $d_n = 16 \text{ \AA}$ ). Dargestellt sind gegeneinander verschobene Schnitte durch den Korrelationspeak längs  $q_z$  für vier verschiedene Temperaturen (vgl. Abb. 6.21, Abb. 6.23). Die durchgezogene Linie soll die Verschiebung des Minimums assoziiert mit der Clustergröße markieren. Die gestrichelte Linie zeigt, dass die Periode der schnellen Oszillation sich nicht messbar verändert.

ten liefern. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich die Änderung der GISAXS-Daten längs  $q_z$  mit zunehmender Temperatur im Detail anschaut. Dazu sind in Abbildung 7.28 Schnitte durch den Korrelationspeak von Probe PS38 für vier verschiedene Temperaturen mit Schrittweiten von jeweils  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  gezeigt.

Aufgrund der logarithmischen Intensitätsskala ist die langperiodische Oszillation durch die Clusterschicht wieder gut erkennbar (vgl. Abb. 6.23, S. 97). Insgesamt ändern die Kurven ihre Form nur leicht. Für  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$  sind sie praktisch identisch. Erst bei höheren Temperaturen erkennt man eine Verschiebung des ersten Minimums der langperiodischen Oszillation, was in der Abbildung mit einer durchgehenden Linie markiert ist. Der mit steigender Temperatur zunehmende Abfall der Flanke bei  $q_z = 0,25 \text{ \AA}^{-1}$  weist außerdem auf eine Verkürzung der Oszillationsperiode hin, ein Effekt, welcher der Vergrößerung der Cluster bzw. der Clusterschichtdicke zuzuschreiben ist.

Die schnellen Oszillationen bei  $0,04 \text{ \AA}^{-1} < q_z < 0,09 \text{ \AA}^{-1}$  dagegen, die von den Interferenzen durch die ca.  $800 \text{ \AA}$  dicke Polymerschicht hervorgerufen werden, sind nur über einen sehr kleinen  $q_z$ -Bereich sichtbar, so dass man keine temperaturabhängigen Veränderungen feststellen kann (siehe gestrichelte Linie in der Abbildung). In Reflektivitätsmessungen sind die entsprechenden Oszillationen dagegen häufig noch bis zu hohen Streuvektorbeträgen von  $q_z = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  sichtbar.

#### 7.2.4 Zeitliches Verhalten bei konstanter Temperatur

Bisher wurden alle Messserien in einem Modus aufgenommen, bei dem die Temperatur stufenweise erhöht wurde. Es wurden also zwei Parameter gleichzeitig verändert: die Zeit und die Temperatur. Es ist aber auch wichtig zu wissen, welche Effekte sich bei konstanter Temperatur im Laufe der Zeit ergeben. In den vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass die Cluster häufig in das Polymer eingebettet werden, bevor die eigentliche Glasübergangstemperatur  $T_g$  erreicht ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Viskosität an der Oberfläche gegenüber dem Volumen reduziert ist. Dann würde man erwarten, dass unterhalb  $T_g$  eine Einbettung nur bis zu einer bestimmten Tiefe möglich ist und das System nach einer gewissen Zeit vollständig relaxiert wäre. Oberhalb von  $T_g$  würden die Prozesse aber wegen

der zufälligen thermischen Bewegung der Cluster in experimentell zugänglichen Zeiten nicht abgeschlossen werden.

Eine weitere Frage ist, inwieweit die Koaleszenz der Cluster bei langen Temperzeiten eine Rolle spielt. In Kapitel 7.2.3 konnte mit Hilfe der GISAXS-Streudaten festgestellt werden, dass das Wachstum der Cluster während des Temperns bei praktisch allen Temperaturen eine Rolle spielt, vor allem bei den höheren.

Um diese beiden Fragen zu untersuchen, wurden eine Reihe von Proben bei einer vorgegebenen Temperatur über lange Zeiträume wiederholt gemessen. Es wurden Reflektivitätsmessungen an den Beamlines W1.1 ( $E = 10,5 \text{ keV}$ ) und D4.1 ( $E = 12,1 \text{ keV}$ ) in schneller Abfolge hintereinander durchgeführt. Dazu wurden Proben zweier verschiedener Molekulargewichte mit  $M_w = 3,7 \text{ k}$  und  $M_w = 44 \text{ k}$  gewählt. Sie repräsentieren Kettenlängen unterhalb und oberhalb des kritischen Molekulargewichts  $M_c$ , bei dem Verschlaufungen im Polymer bedeutsam werden. Außerdem sind die Ketten kurz genug, so dass die zu erwartenden Effekte wie z. B. die Verbreiterung der Clusterschicht durch zufällige thermische Bewegungen ausreichend groß sein sollten. Die nominell aufgedampfte Goldmenge betrug immer  $d_n = 16 \text{ \AA}$ . Sie wurde gewählt, um eine möglichst große Clusterschichtdicke zu bekommen, so dass diese durch eine Fouriertransformation der Messdaten direkt sichtbar gemacht werden kann.

Nachdem die Proben bei Raumtemperatur und bei  $55^\circ\text{C}$  ( $M_w = 3,7 \text{ k}$ ) bzw.  $60^\circ\text{C}$  ( $M_w = 44 \text{ k}$ ) justiert und komplett gemessen wurden, wurde schnell die jeweilige Zieltemperatur eingestellt, die zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $105^\circ\text{C}$  gewählt wurde, und über Zeiträume von ca. 11–19 Stunden in Abständen von etwa 15–20 Minuten Reflektivitäten gefahren. Für jede Zieltemperatur wurde – mit einer Ausnahme (s. Abb. 7.29) — jeweils eine neue Probe verwendet.

Die große Anzahl der Reflektivitäten wurde nicht einzeln mit dem modifizierten Parrattalgorithmus angepasst, da dies einen unverhältnismäßig hohen Aufwand erfordert hätte. In Anlehnung an die erste Born'sche Näherung wurde die mit  $q_z^4$  multiplizierte Intensität Fouriertransformiert, so dass man direkt die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion erhält. Als Resultat erhält man die charakteristischen vertikalen Längen in der Probe, die aufgrund des beschränkten  $q_z$ -Bereiches allerdings eine gegenüber einer Modellierung wesentlich geringere Genauigkeit besitzen. Man erhält die Dicke aus Clusterschichtbreite und Top-Layer sowie zwei weitere Längen, die den Dicken  $d_{PS}$  und  $d_{ges}$  zuzuordnen sind. Die letzten beiden sind am besten zu bestimmen. Ihre Differenz wird im Folgenden als  $d_{ft}$  bezeichnet.  $\Delta d_{ft}(t)$  stellt die Differenz von  $d_{ft}(t)$  und  $d_{ft}(t = 0)$  dar und sollte somit ein Maß für die Zunahme von Top-Layer- und Clusterschichtdicke sein.

Abbildung 7.29 zeigt den Verlauf dieser Länge  $\Delta d_{ft}(t)$ . Bei allen Temperaturen und unabhängig von  $M_w$  nimmt  $\Delta d_{ft}$  mit der Zeit zu. Wegen der hohen nominellen Goldschichtdicken ( $d_n = 16 \text{ \AA}$ ) erwartet man bei allen in der Abbildung aufgeführten Temperaturen keine Einbettung der Cluster. Die Zunahme von  $\Delta d_{ft}$  mit der Zeit sollte daher vor allem durch die Vergrößerung der Cluster oder durch ihre thermische Bewegung verursacht sein. Es liegt nahe, dass bei niedrigen Temperaturen vorwiegend die Koaleszenz der Cluster eine Erhöhung von  $\Delta d_{ft}$  verursacht.

Betrachtet man den Verlauf von  $\Delta d_{ft}(t)$  für die Proben mit dem niedrigen Gewichtsmittel mit  $M_w = 3,7 \text{ k}$ , so erkennt man, dass die Kurven bis  $87^\circ\text{C}$ , zumindest aber bis  $72^\circ\text{C}$ , mit der Zeit sehr flach werden. Solch ein Verhalten würde man bei Koaleszenz erwarten, da eine

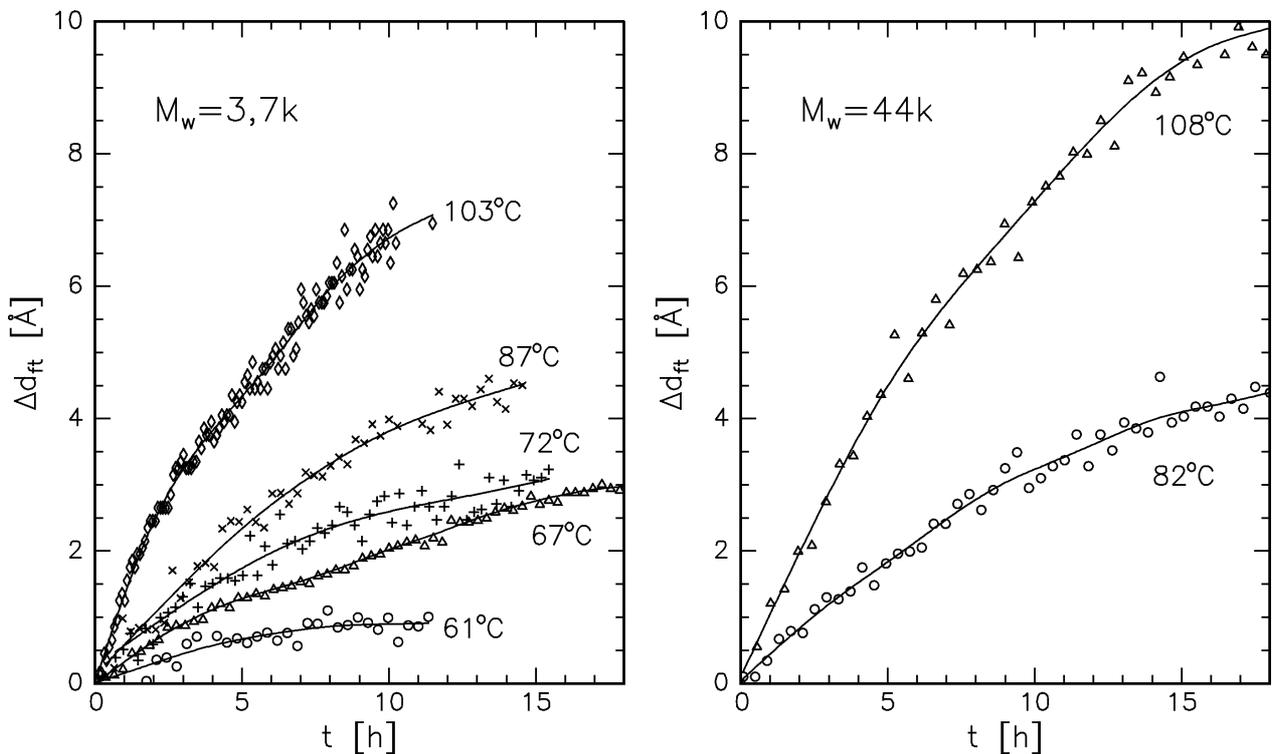


Abbildung 7.29: Änderung der aus der Fouriertransformation gewonnenen Schichtdicken  $d_{ft}$  für Polymerproben mit  $M_w = 3,7\text{ k}$  (links) und  $M_w = 44\text{ k}$  (rechts). Die nominellen Goldschichtdicken betragen für alle Proben  $d_n = 16\text{ \AA}$ . Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  liegen für  $M_w = 3,7\text{ k}$  bei  $70 \dots 78^\circ\text{C}$ , die für die Proben mit  $M_w = 44\text{ k}$  bei etwa  $96^\circ\text{C}$ . Die Linien dienen nur der Verdeutlichung der Abhängigkeiten.

gleichmäßige Vergrößerung des Clusterdurchmessers eine Volumenzunahme mit dessen dritter Potenz erforderte. Da aber nicht beliebig viel Gold zur Vergrößerung der Cluster an der Probenoberfläche vorhanden ist, müssen die Kurven mit der Zeit immer flacher werden. Das ist jedoch bei der Kurve für  $T = 103^\circ\text{C}$  nicht in dem Maße der Fall, wie bei den niedrigeren Temperaturen. Hier sind zwei Bereiche zu erkennen. Bis zu Zeiten von 2–3 Stunden steigt die Kurve sehr stark an. Danach wird sie zwar flacher, behält ihre neue Steigung allerdings bis zum Ende der Messungen fast unverändert bei. Dies lässt sich so interpretieren, dass neben der thermischen Bewegung zunächst die Koaleszenz der Cluster eine große Rolle spielt, dann aber an Bedeutung verliert, so dass der weitere Anstieg durch die zufälligen thermischen Clusterbewegungen dominiert wird. Die GISAXS-Messungen haben aber gezeigt, dass Koaleszenz gerade bei hohen Temperaturen eine Rolle spielen kann, so dass sie trotzdem, wenn auch mit untergeordneter Bedeutung, zur Verbreiterung von  $\Delta d_{ft}$  beitragen sollte (vgl. Abb. 7.27).

Vergleicht man die beiden in Abbildung 7.29 aufgeführten Gewichtsmittel  $M_w$ , so sind keine signifikanten Unterschiede sichtbar, obwohl die Glasübergangstemperatur für die Proben im linken Teilbild bei  $70 \dots 78^\circ\text{C}$  und für die im rechten bei  $96^\circ\text{C}$  liegt.

### 7.2.5 Übersicht und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse des Kapitels 7.2 unter Einschluss der Resultate des vorhergehenden Kapitels 7.1 noch einmal zusammengefasst werden. Es wurden bisher bei allen Untersuchungen das mittlere Molekulargewicht des Polymers und die nominelle Goldschichtdicke, und mit ihr die Clustergröße und Bedeckung, variiert. Die Polymerschichtdicke wurde dabei mit 800 Å bis 1000 Å so dick gewählt, dass auch für die höchsten Gewichtsmittel von  $M_w = 226\text{ k}$  die Oberfläche um ein Vielfaches des doppelten Gyrationradius vom Si-Substrat entfernt liegt. Damit sind die Schichten dick genug, um die Oberfläche von eventuellen Wechselwirkungen zwischen Polymer und Siliziumsubstrat unbeeinflusst zu lassen (s. z. B. [112]). Die Messungen und Resultate für unterschiedlich dicke Polymerschichten werden erst im folgenden Kapitel 7.3 gezeigt und diskutiert werden.

In Abbildung 7.30 ist die Abhängigkeit der drei für die Polymer-Metall-Systeme ermittelten charakteristischen Temperaturen  $T_g$ ,  $T_e$  und  $T_d$  gegenüber dem Molekulargewicht des Polymers dargestellt. Die aus der Änderung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten gewonnenen Glasübergangstemperaturen  $T_g$  (Tab. 7.2, S. 127, und Tab. 7.5, S. 135) sind als schwarze Kreise dargestellt. Der Punkt bei  $M_w = 44\text{ k}$  wurde von einer hier nicht gezeigten Temperaturserie der Probe PS18 (vgl. Tab. 6.2, S. 70) mit der hohen nominellen Goldschichtdicke  $d_n = 16\text{ Å}$  gewonnen. Die durchgezogene schwarze Linie gibt die beste Anpassung an die semiempirische *Fox-Flory*-Gleichung [136]

$$T_g(M_w) = T_g^\infty - \frac{C}{\Delta\alpha \cdot M_w} \quad (7.1)$$

für  $M_w \approx M_n$  mit den Parametern  $T_g^\infty = 371\text{ K}$  und  $C = 19,8\text{ g/mol}$  an. Für die Differenz der linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\Delta\alpha = \alpha_{ru} - \alpha_{gl}$  wurde dabei der Mittelwert aller in den Tabellen 7.2 und 7.5 aufgelisteten Werte von  $\Delta\alpha = 2,44 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$  eingesetzt. Der durch die gestrichelten Linien begrenzte Bereich im linken Teilbild ergibt sich nach Einsetzen des niedrigsten und höchsten Wertes für  $\Delta\alpha$  in Gleichung 7.1. Dies gibt eine grobe Abschätzung des Bereichs, in dem die Glasübergangstemperaturen liegen sollten.

Auf der linken Seite ist neben der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ebenfalls die Einbettungstemperatur  $T_e$  eingetragen (rote Punkte). Die gestrichelten Linien stellen dabei Isolinien der nominellen Clusterschichtdicke dar. Da für  $d_n = 1,6\text{ Å}$  und  $d_n = 4,0\text{ Å}$  jeweils nur ein Messpunkt vorliegt, wurde ein Punkt für das jeweils fehlende extreme Molekulargewicht linear interpoliert und zur näherungsweisen Bestimmung der Isolinien verwendet.

In der Grafik erkennt man vor allem zwei Besonderheiten. Zum einen zeigt die Einbettungstemperatur  $T_e$  eine weniger starke Abhängigkeit von  $M_w$ , als es für die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Fall ist. Dies gilt für alle untersuchten nominellen Goldschichtdicken  $d_n$ . Zum anderen zeigt  $T_e$  eine deutliche Abhängigkeit von  $d_n$ . Dabei liegt sie für geringe  $d_n$  immer unterhalb von  $T_g$ , kann diese bei hohen  $d_n$  allerdings auch überschreiten.

Nach den Abhängigkeiten der absoluten Temperaturen, sind in Abbildung 7.31 die Differenzen  $\Delta T_{eg} = T_e - T_g$  und  $\Delta T_{dg} = T_d - T_g$  gegenüber den gemessenen Glasübergangstemperaturen  $T_g$  aufgetragen, die die relativen Trends für den Verlauf der beiden Temperaturen  $T_e$  und  $T_d$  noch deutlicher hervorheben als in der vorangegangenen Darstellung. Links ist dabei die Abhängigkeit vom Polymermolekulargewicht, rechts der Verlauf mit zunehmender nomineller Goldschichtdicke gezeigt.

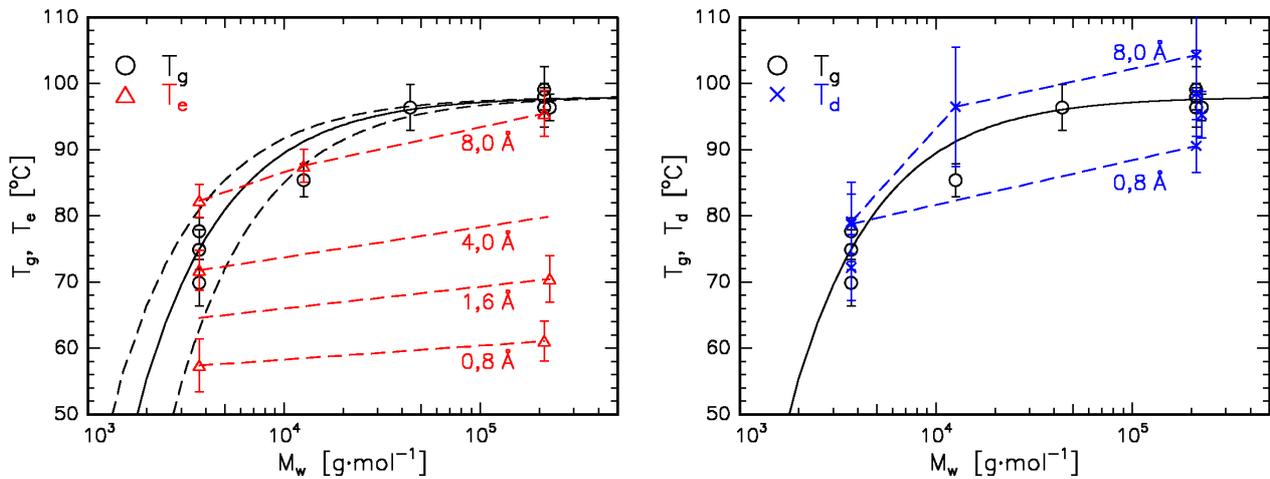


Abbildung 7.30: Molekulargewichtsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , der Einbettungstemperatur  $T_e$  und der Einsatztemperatur  $T_d$  für die Clusterschichtverbreiterung. Die schwarze durchgezogene Linie ist die beste Anpassung an die Fox-Flory-Gleichung 7.1. Die Dickenbezeichnungen stellen die nominellen Goldschichtdicken  $d_n$  der zugehörigen Proben dar.

Von großer Bedeutung für die Erklärung der physikalischen Vorgänge, die hinter diesen Effekten stehen, sind die Zeitskalen, auf denen diese Vorgänge ablaufen. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird stark durch die Heizrate beeinflusst, mit der diese Temperatur überschritten wird. Sie ist in guter Näherung die über die Stufen des Temperatur-Zeit-Verlaufs gemittelte Rate (s. z. B. Abb. 7.1), die für alle Proben bei  $T_g$  etwa  $0,05^\circ\text{C}/\text{min}$  beträgt. Auch an der Polymeroberfläche wird das Relaxationsverhalten durch diese mittlere Heizrate bestimmt. Zusätzlich allerdings spielen hier die Größe der Metallcluster und die Bedeckung eine große Rolle. Grundsätzlich ist es für die Polymermoleküle „zeitaufwändiger“, große Cluster einzubetten als kleine, weil mehr Material umgelagert werden muss. Die Einbettungstemperatur  $T_e$ , die von der Dauer dieser Relaxationsprozesse abhängig ist, muss also mit zunehmendem Clusterdurchmesser steigen. Eine Verzehnfachung der nominellen Goldschichtdicke von  $d_n = 0,8 \text{ \AA}$  auf  $d_n = 8,0 \text{ \AA}$  entspricht einer Zunahme der Durchmesser von ungefähr 50 % (vgl. Abb. 6.20, S. 91). Dabei steigen die Einbettungstemperaturen um etwa  $30 \dots 35^\circ\text{C}$ . Dieser auffallend große Effekt wird aber nicht nur durch die Clustergröße, sondern auch durch ihre Anzahldichte auf der Oberfläche bewirkt. So steigt nämlich bei der erwähnten Erhöhung von  $d_n$  auch die Bedeckung der Oberfläche beträchtlich, und zwar um das siebenfache.

Offensichtlich wird durch das Aufbringen des Goldes die freie Polymeroberfläche gestört. Die Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander unterscheiden sich von denen zwischen Polymer und Gold. Nimmt man zwischen ihnen ausschließlich Van-der-Waals-Kräfte an, so lassen sich diese über die materialabhängige Hamakerkonstante  $A$  für eine vorgegebene Geometrie abschätzen [36]. Die Konstanten  $A$  wurden aus optischen Daten gemäß der Lifshitztheorie berechnet [137, 37]. Dabei ist entscheidend, ob die Wechselwirkung über ein drittes Medium oder über das Vakuum stattfindet. Näherungsweise lassen sich die Konstanten für zwei verschiedene Materialien mit den Hamakerkonstanten  $A_1$  und  $A_2$  über  $A_{12} = \sqrt{A_1 A_2}$

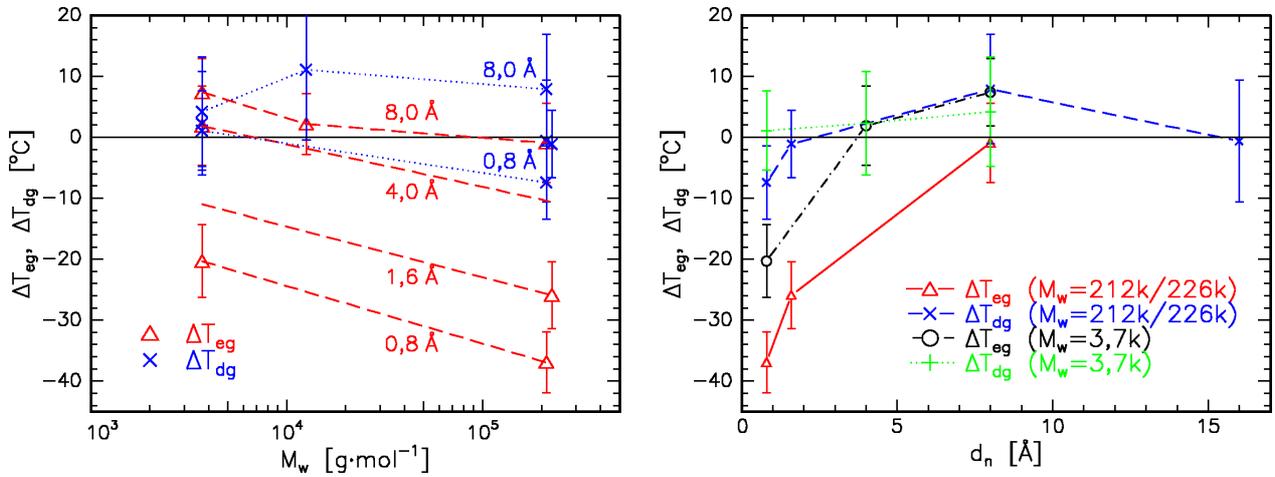


Abbildung 7.31: Molekulargewichtsabhängigkeit (links) und Abhängigkeit von der nominellen Goldschichtdicke (rechts) der Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{eg} = T_e - T_g$  und  $\Delta T_{dg} = T_d - T_g$ .

berechnen [36]. Befindet sich zwischen den beiden Materialien ein drittes Medium mit der Hamakerkonstante  $A_3$  gilt  $A_{132} = \sqrt{A_{131}A_{232}}$ . Tabelle 7.8 gibt einen Überblick über die Werte.

Die durch die Hamakerkonstante gegebene Wechselwirkungsstärke zwischen Gold und Polystyrol ist also um etwa das 2,6-fache größer als die der Polystyrolketten untereinander. Wegen der stark zunehmenden Bedeckung der Oberfläche mit größeren deponierten Goldmengen wird die Mobilität des Polymers dort zunehmend eingeschränkt. Diese Reduzierung der Mobilität gilt auch als Ursache für das gegenüber Edelgasen um Größenordnungen geringere Diffusionsvermögen einzelner Metallatome in Polymeren [22]. Als Konsequenz erhält man die starke Abhängigkeit der Einbettungstemperatur  $T_e$  von  $d_n$ . Diese ist auch im rechten Teilbild von Abbildung 7.31 als Funktion von  $d_n$  für die Proben mit  $M_w = 3,7\text{k}$  und  $M_w = 212\text{k}/226\text{k}$  gezeigt. Für den Einbettungsprozess ergibt sich für beide Molekulargewichte eine vergleichbare Funktionalität, die sich durch eine starke Abnahme von  $\Delta T_{eg}$  mit abnehmender nomineller Goldschichtdicke  $d_n$  kennzeichnet. Lediglich die absoluten Differenzen sind für das langkettige Material deutlich größer.

Der Grund für die Molekulargewichtsabhängigkeit von  $\Delta T_{eg}$  ist möglicherweise in der Frage zu suchen, ob die Probertiefe, in der eine erhöhte Polymermobilität unterhalb von  $T_g$  zu erwarten ist, für die verschiedenen Molekulargewichte unterschiedlich ist. Dann nämlich kann man bei gleichen Clustergrößen auch eine Molekulargewichtsabhängigkeit von  $\Delta T_{eg}$  erwarten.

System	PS-PS	Au-Au	Au-PS	Au-PS-Au	Au-PS-Si
A [ $10^{-20}$ J]	6,5	45	17,1	30,8	17,4

Tabelle 7.8: Hamakerkonstanten zur Abschätzung der Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Materialien des Probensystems [137, 37, 36].

Im rechten Teilbild von Abbildung 7.30 ist anstelle von  $T_e$  die charakteristische Temperatur  $T_d$  aufgetragen. Hier ist keine ausgeprägte Abhängigkeit von  $d_n$  zu erkennen, sondern nur ein schwacher Trend, der für hohe nominelle Schichtdicken aufgrund der größeren Cluster zu höheren  $T_d$  führt. Eine Molekulargewichtsabhängigkeit ist dagegen deutlicher sichtbar. Diese folgt im Gegensatz zu der von  $T_e$  ziemlich genau dem Verlauf der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Da die Temperatur  $T_d$  durch den Einfluss der thermischen Bewegung der Cluster bestimmt wird, lässt der Verlauf von  $T_d$  darauf schließen, dass die Beweglichkeit der Polymermoleküle in derjenigen Tiefe von der Oberfläche, in der die Schichtverbreiterung signifikant wirksam wird, bereits dem Volumenwert entspricht. Ein schwacher Zusammenhang zwischen  $T_d$  und  $T_e$  ist allerdings für die kleinsten  $d_n$  bei  $M_w = 212\text{ k}$  im rechten Teilbild von Abbildung 7.31 auszumachen. Dort ist die Mobilität an der Oberfläche schon bei besonders niedrigen Temperaturen erhöht. Dies wirkt sich entsprechend auf  $T_d$  aus.

Im linken Teilbild von Abbildung 7.31 ist noch einmal zu erkennen, dass die Reduktion der Einbettungstemperatur  $T_e$  gegenüber  $T_g$  eine verhältnismäßig starke Abhängigkeit vom Molekulargewicht zeigt. Höhere Gewichtsmittel führen zu größeren Differenzen  $\Delta T_{eg}$ . Dieser Trend scheint sich mit zunehmendem  $d_n$  nur leicht abzuschwächen.  $T_d$  liegt dagegen im Rahmen der Fehler, wie bereits erwähnt, bei bzw. dicht bei der Glasübergangstemperatur  $T_g$ .

Es wurden auch Experimente mit einem anderen Polymer, dem Polycarbonat Bisphenol-A-Polycarbonat, durchgeführt. Zaporojtchenko *et al.* zeigten mit XPS, dass die Einbettung von Edelmetallclustern in dieses Polymer bei Temperaturen beginnt, die noch weiter unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur liegen als beim Polystyrol [25]. Untersuchungen bei hohen Goldbedeckungen von 50 % mittels Röntgenstreuung konnten diese Effekte bestätigen. Die Messungen und Ergebnisse sind in [87] zusammengetragen.

Abschließend stellt sich die Frage, ob der Einbettungsprozess der Cluster eine geeignete Methode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur einer freien Polymeroberfläche darstellt. Es wurde gezeigt, dass das Aufbringen des Metalls die Kettenmobilität an der Oberfläche reduziert. Insofern müsste jede gemessene Einbettungstemperatur  $T_e$  eine obere Grenze für eine Oberflächenglasübergangstemperatur  $T_g^s$  sein. Bei Reduktion der Clustergröße und Bedeckung sollte sich  $T_e$  also  $T_g^s$  von oben her nähern. Erst wenn die nominelle Schichtdicke  $d_n$  so klein gewählt wird, dass die Einbettungstemperatur von ihr unabhängig wird, kann  $T_e = T_g^s$  gültig sein, wahrscheinlich aber erst bei  $d_n = 0$ . Versucht man die nominelle Schichtdicke noch weiter zu reduzieren, so stößt man dabei schnell auf experimentelle Schranken, da sich viel kleinere Metallmengen als die hier aufgebracht mit Röntgenstreuungsmethoden nicht mehr zuverlässig von Dichteerhöhungen an reinen Polymeroberflächen durch z. B. Endgruppensegregation unterscheiden lassen (vgl. Kap. 6.1.3, S. 71 ff.). Außerdem gibt es physikalische Schranken. Die Cluster lassen sich maximal auf ein einzelnes Atom von 3 Å Durchmesser reduzieren. Einzelne Atome können aber bereits unterhalb von  $T_g$  durch Diffusion in das Polymer gelangen, so dass die Methode nicht mehr anwendbar ist. Bei vorsichtiger Extrapolation der rechten Grafik in Abbildung 7.31 zu Werten für  $d_n \rightarrow 0$  ist zu vermuten, dass  $T_g^s$  noch um 5–10 °C niedriger liegt, als die kleinsten in dieser Arbeit bestimmten Werte für  $T_e$ . Eine deutliche Erniedrigung der Glasübergangstemperatur an der Oberfläche wurde mit den vorliegenden Untersuchungen also eindeutig demonstriert.

### 7.3 Variation der Polymerschichtdicke

Reduziert man die Dicke einer Polymerschicht, so verhält sich das Material unterhalb einer bestimmten Dicke häufig nicht mehr wie im Volumen. Die Eigenschaften können sich aufgrund der eingeschränkten Geometrie ändern, die die Polymermoleküle auf Längensbereiche von weniger als den mittleren End-zu-End-Abstand  $R_0$  zwingen.

Es wurden bereits viele Untersuchungen an dünnen Polymerfilmen durchgeführt, die darauf hinweisen, dass die (integrale) Glasübergangstemperatur  $T_g$  solcher Filme mit abnehmender Dicke ebenfalls gegenüber dem Volumen- $T_g$  kleiner wird. Dabei spielt allerdings das Substrat, das die Polymerschicht trägt, eine entscheidende Rolle. Ist die Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat groß, so kann es bei abnehmender Schichtdicke sogar zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur kommen. In den meisten Fällen ist sie jedoch reduziert, wobei freitragende Filme die größten Effekte in der Reduktion von  $T_g$  zeigen.

In diesem Kapitel soll der Zusammenhang zwischen den Oberflächeneffekten wie der Einbettung und den Gesamtschichteffekten, aus denen  $T_g$  resultiert, untersucht werden. Dazu werden Proben mit hochmolekularem Polystyrol mit  $M_w = 212\text{ k}/226\text{ k}$  verwendet, deren Polymerdicke zwischen  $100\text{ \AA}$  und  $1000\text{ \AA}$  variiert. Der mittlere End-zu-End-Abstand beträgt bei diesen Proben  $R_0 \approx 310\text{ \AA}$  und der doppelte Gyrationradius  $2R_g \approx 250\text{ \AA}$ . Die Proben wurden mit nominell  $8\text{ \AA}$  Gold bedampft und sind in Tabelle 7.9 aufgelistet. Dort sind ebenfalls zum Vergleich zwei Proben mit dünner PS-Schicht ohne Gold tabelliert.

Probe	$M_w$ $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$d_n$ [ $\text{\AA}$ ]	$r_p$ $\frac{\text{\AA}}{\text{min}}$	$T_{PS}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$d_{PS}$ [ $\text{\AA}$ ]	$d_{ges}$ [ $\text{\AA}$ ]	
PS65	226	—	—	—	121	121	→ PS71
PS48					272	272	→ PS72
PS71	226	8,0	0,6	50	103	135	
PS72					238	287	
PS34	212		0,7	51	982	1036	

Tabelle 7.9: Polystyrolproben mit variabler Polymerschichtdicke und hohem Molekulargewicht vom  $M_w = 212\text{ k}/226\text{ k}$ . Auf die unteren drei Proben, die für die Tempermessungen verwendeten, wurde nominell  $8\text{ \AA}$  Gold aufgedampft.

Die Probe PS65 wurde nach einer Röntgenmessung mit Gold präpariert und danach als Probe PS71 bezeichnet. Ähnliches geschah mit Probe PS72. Sie stammt von einem Teil der Probe PS48. Man erkennt dabei, dass die Cluster nach der Präparation etwa zur Hälfte in das Polymer eingebettet sein müssen.

Mit den drei bedampften Proben in Tabelle 7.9 stehen damit Proben mit Polystyrolschichtdicken zur Verfügung, die drei grundlegend verschiedene Fälle repräsentieren. Die Schichtdicke der Probe PS71 ist deutlich kleiner als  $R_0$ , die von Probe PS72 liegt der Größenordnung von  $R_0$  und die Dicke von Probe PS34 ist weitaus größer als der mittlere End-zu-End-Abstand.

### 7.3.1 Vergleiche bei Raumtemperatur

Bevor auf die Temperaturabhängigkeit dieser Proben eingegangen wird, sollen ihre Unterschiede und Gemeinsamkeiten bei Raumtemperatur kurz dargestellt werden. Abbildung 7.32 zeigt die Reflektivitäten und die longitudinal diffusen Scans für die drei bedampften Proben PS71, PS72 und PS34 (links). Auf der rechten Seite sind die aus Modellierungen gewonnenen Dichteprofile im oberflächennahen Bereich gezeigt (vgl. Abb. 7.33, 7.34 und 7.19/7.20). Um einen schnellen Vergleich zu ermöglichen, wurden die Profile entlang der  $z^*$ -Achse verschoben, so dass die Maxima in der Grafik übereinander liegen. Die Messungen wurden an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei einer Energie von  $E = 10,5$  keV durchgeführt.

Die gepunktet dargestellten Profile der reinen PS-Proben PS65 und PS48 wurden an den Diffraktometern „Silke“ (PS65) und „PUDI“ (PS48) in Kiel bei  $E = 8,05$  keV ermittelt. Ihre Oberflächenrauigkeiten von  $\sigma_{PS}^{PS65} = 4,9$  Å und  $\sigma_{PS}^{PS48} = 8,4$  Å stimmen mit denen der goldbedampften Proben in etwa überein.

Vergleicht man zunächst die Reflektivitäten in Abbildung 7.32, so fällt sofort auf, dass die Oszillation deutlich verschiedene Perioden aufweisen, die direkt mit den unterschiedlichen Schichtdicken in Zusammenhang stehen. Die Modulation dieser Oszillationen durch die Clusterschicht ist bei der dünnsten Probe (PS71) besonders stark ausgeprägt. Zusätzlich wurden die longitudinal diffusen Streukurven dargestellt, in denen die Minima der langperiodischen Schwingung mit den Modulationsknoten der Reflektivitäten übereinstimmen. Man erkennt dort trotz der identischen Menge aufgebrauchten Goldes verschieden große reziproke Abstände zwischen den ersten beiden Minima, was in der Abbildung durch gestrichelte Linien verdeutlicht ist. Die Ursache wird klar, wenn man die Elektronendichteprofile in der rechten Hälfte der Abbildung betrachtet. Der Top-Layer, der bei Probe PS71 praktisch nicht vorhanden ist, ist offensichtlich bei den dickeren Proben PS72 und PS34 auch breiter. Die Abstände der gestrichelten Linien in den Profilgrafiken entsprechen genau den in den  $q_z$ -Scans markierten reziproken Längen. Für PS71 ist hier  $2\pi/\Delta q_z = 42$  Å, für PS72 gilt  $2\pi/\Delta q_z = 50$  Å, und für PS34 errechnet man  $2\pi/\Delta q_z = 55$  Å. Diese Abstände sind durch die Summen der Dicken der Goldschicht und des Top-Layers gegeben, wie bereits in Kapitel 6.1.3 ausführlich diskutiert wurde.

Es gibt anscheinend einen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke des Polymers und der Dicke des Top-Layers bei Raumtemperatur. Die Variation der Polymerschichtdicke beeinflusst außerdem die Stärke der maximalen Aufladung der Probenoberfläche, ein Effekt der bei XPS-Messungen festgestellt werden konnte [116]. Bei Polymerdicken von 100 nm beträgt die Aufladung ein Vielfaches gegenüber Dicken von 10 nm, bei denen der Effekt nur schwach sichtbar ist. Außerdem ist die Aufladung der Probenoberfläche von der Anwesenheit von Gold abhängig, welches die Aufladung erhöht, solange die Perkolationsgrenze nicht überschritten wird. Darüber geht die Aufladung schnell gegen Null.<sup>6</sup> Aufgrund dieser Zusammenhänge liegt die Vermutung nahe, dass die Aufladung der Probenoberfläche einen Einfluss auf die Stabilität des Top-Layers haben könnte. Da sich die Oberfläche nur sehr langsam entladen kann, existiert dadurch kein Widerspruch, dass die Probe während der Streuexperimente nicht permanent bestrahlt wird.

---

<sup>6</sup>Auch für die Probe PS4 mit einer geschlossenen und damit ungeladenen Goldschicht wurde kein Top-Layer in den Streuexperimenten gefunden.

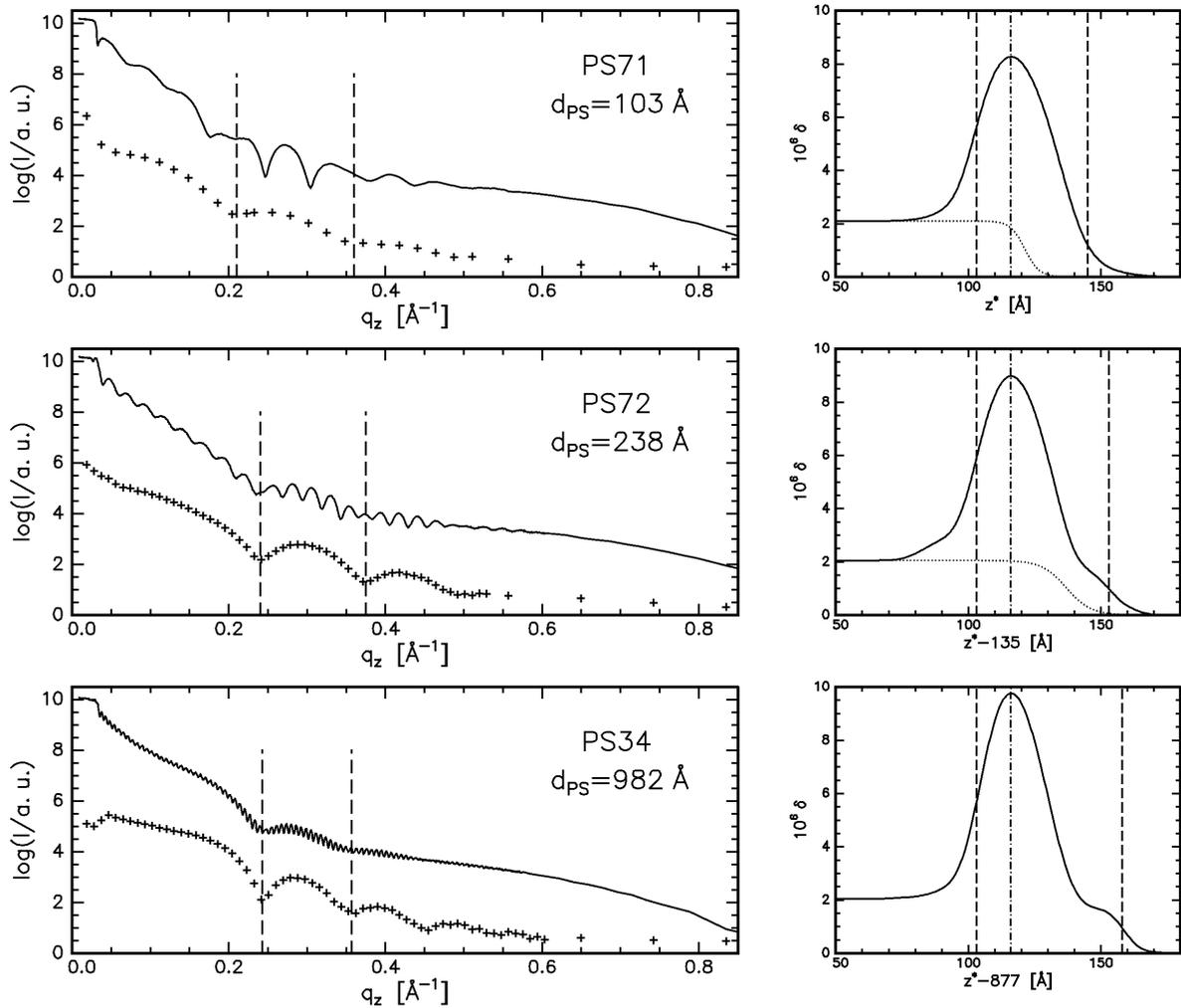


Abbildung 7.32: Reflektivitäten, longitudinal diffuse Scans ( $\Delta\alpha_i = 0,1^\circ$ ) (links) und dazugehörige Dichteprofile im oberflächennahen Bereich (rechts) für die Proben PS71, PS72 und PS34 bei  $T = 30^\circ\text{C}$ . Die Messdaten wurden bei  $E = 10,5\text{keV}$  an der Beamline W1.1 am HASYLAB aufgenommen. Die gestrichelten Linien bei festen  $q_z$ -Werten geben jeweils die Lage des ersten und des zweiten Minimums der diffusen Streukurven an. Die zugehörigen Längen im Realraum sind in den Tiefenprofilen ebenfalls durch gestrichelte Linien begrenzt. Die gepunktet-gestrichelte Linie gibt die Lage des Clusterschichtmaximums an. Die gepunkteten Profile sind die der zugehörigen Proben ohne Goldclusterbedeckung (s. Tab. 7.9), die im Kieler Labor bei  $E = 8,05\text{keV}$  gemessen wurden.

Es gibt außerdem, wie in Abbildung 7.32 zu sehen ist, leichte Unterschiede in der Breite und Höhe des Clusterpeaks. Die Breite ist bei Probe PS71 größer und dafür die Höhe etwas geringer als bei den anderen beiden Proben. Probe PS34 ist am schmalsten, hat dafür aber den größten Wert für die maximale Dispersion  $\delta_{max}$ . Trotz identischer Präparationsparameter haben sich offensichtlich leicht unterschiedliche Clusteranordnungen und -größen an der Oberfläche eingestellt.

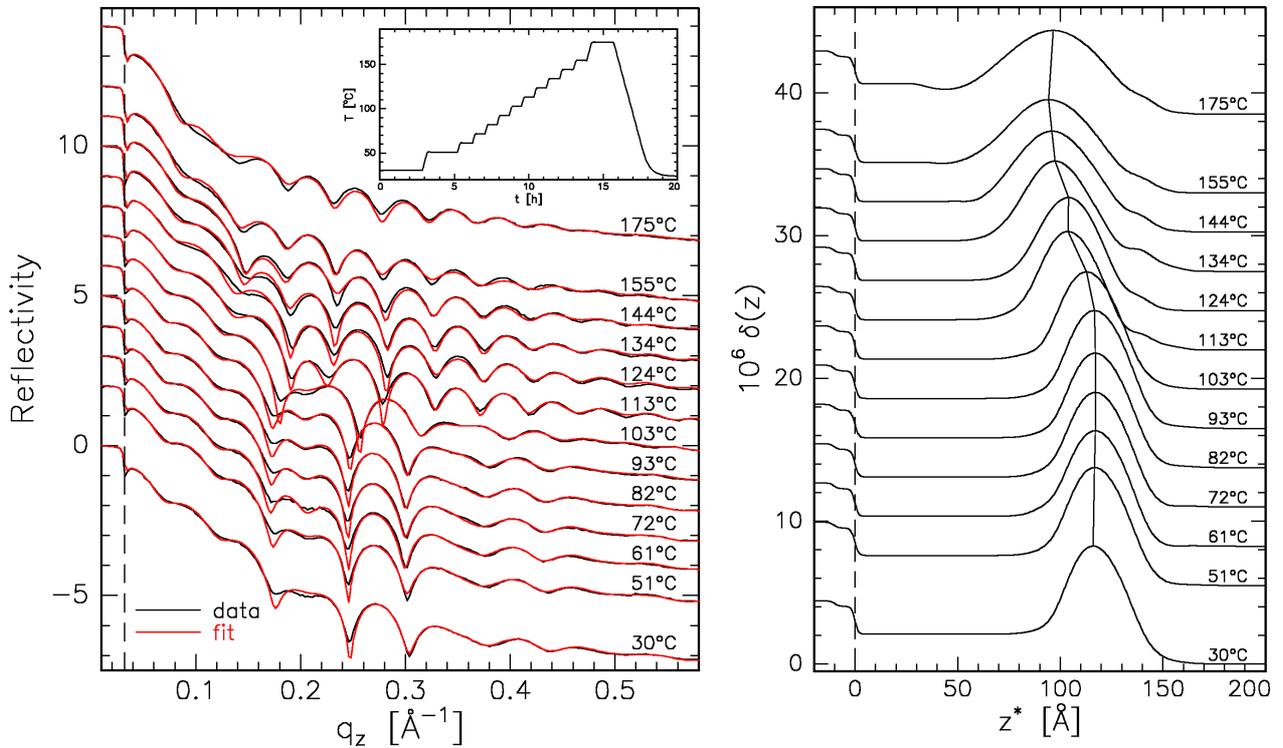


Abbildung 7.33: Reflektivitäten (schwarz) und Modellanpassungen (rot) der Probe PS71 (links), zugehörige Dichteprofile (rechts). Die durchgehende Linie entlang der Maxima der Clusterschicht beschreibt den Verlauf der Größe  $d_{ms}$ . Der Einschub zeigt den Temperaturverlauf der gesamten Messserie. Profile wie Reflektivitäten sind proportional zur Temperaturdifferenz gegeneinander verschoben dargestellt. Die Messungen wurden an der Beamline W1.1 am HASYLAB bei  $E = 10,5 \text{ keV}$  durchgeführt.

### 7.3.2 Temperverhalten

In Kapitel 7.2 wurden bereits die temperaturabhängigen Effekte für dicke Proben, wie u. a. Probe PS34, ausführlich dargestellt. Welche Veränderungen sich in den Reflektivitätsdaten und den modellierten Dichteprofilen für die beiden dünnen Proben PS71 und PS72 mit zunehmender Temperatur ergeben, ist in den beiden Abbildungen 7.33 und 7.34 gezeigt.

Der Verlauf der Reflektivität der Probe PS71 in Abbildung 7.33 ist in der Nähe des Glasübergangs sehr starken Veränderungen unterworfen. Die Ursachen sind im rechten Teilbild in den Dichteprofilen gezeigt. Das Fehlen eines Top-Layers für Temperaturen  $T < 113^{\circ}\text{C}$  macht es außerdem notwendig, die Oberfläche für diese Profilverläufe neu zu definieren, um die Vergleichbarkeit der Kurven bei *allen* Temperaturen zu ermöglichen. Um die Funktionalität der Größen wie  $d_{ms}$  oder  $(d_{PS} + d_{Au})$  auch für die Gesamtschichtdicke beizubehalten, wurde zu  $(d_{PS} + d_{Au})$  jeweils ein konstanter Wert addiert, so dass die Oberfläche bei einem  $\delta$ -Wert liegt, der ungefähr dieselbe Größe hat, wie der des Wendepunktes der Top-Layer-Schulter bei den hohen Temperaturen. Es wurden damit die Gesamtschichtdicken für  $30^{\circ}\text{C} < T < 93^{\circ}\text{C}$  zu  $d_{ges} = d_{PS} + d_{Au} + 10,5 \text{ \AA}$  und die für  $T = 103^{\circ}\text{C}$  zu  $d_{ges} = d_{PS} + d_{Au} + 13 \text{ \AA}$  definiert.

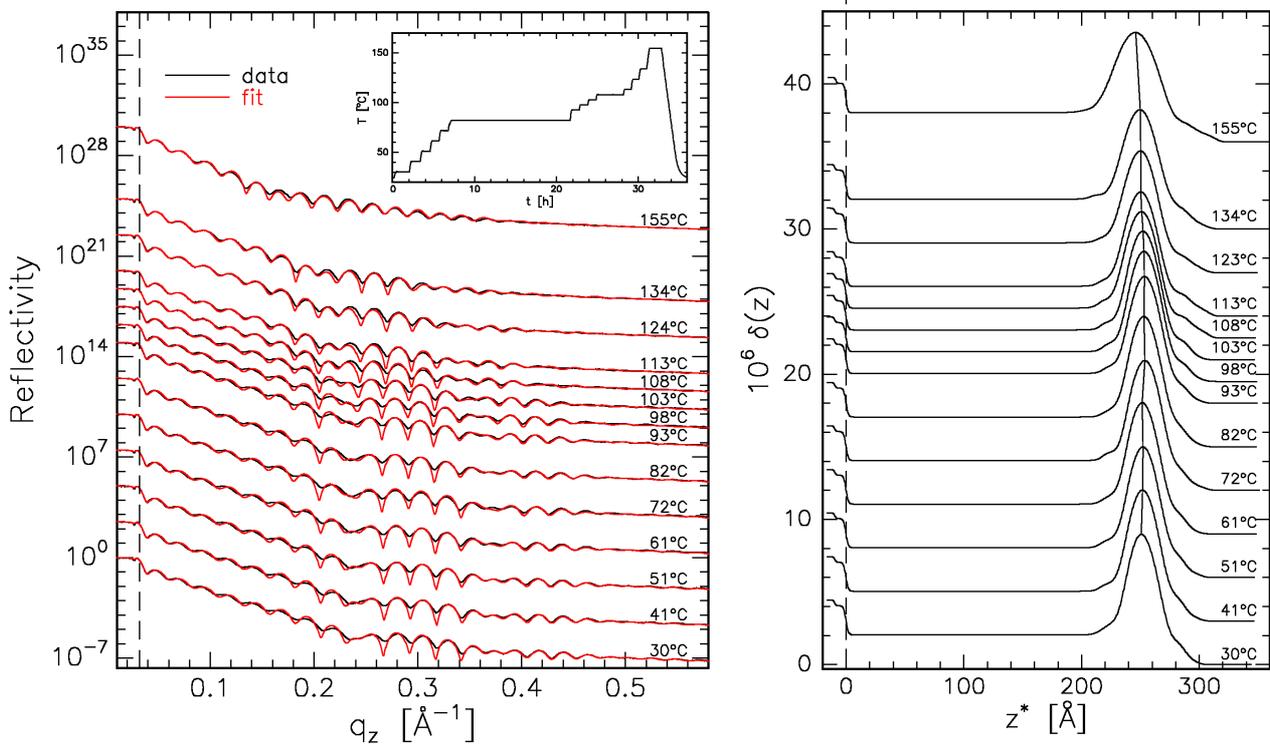


Abbildung 7.34: Probe PS72. Links: Reflektivitäten (schwarz) und Anpassungen (rot), rechts: Dichteprofile. Die Messungen wurden am W1.1 (HASYLAB) bei  $E = 10,5 \text{ keV}$  durchgeführt. Im Einschub ist der Temperaturverlauf gezeigt. Das große Verweilzeit bei  $82^\circ\text{C}$  ist auf eine längere Unterbrechung des Strahls am Synchrotron zurückzuführen. Profile wie Reflektivitäten sind proportional zur Temperaturdifferenz gegeneinander verschoben dargestellt. Mit einer durchgehenden Linie ist der Verlauf des Clusterschichtmaximums markiert.

Für höhere Temperaturen bleiben die Definitionen aus Kapitel 6.1.2 unangetastet.

Die Veränderung der Dichteprofile mit zunehmender Temperatur zeigt wieder die bekannten Effekte an der Oberfläche, die Einbettung der Cluster mit Vergrößerung bzw. Ausbildung einer Schulter und die Verbreiterung der Clusterschicht bei gleichzeitiger Reduktion der maximalen Dispersion  $\delta_{max}$ . Vollkommen verschieden ist allerdings das thermische Ausdehnungsverhalten der Gesamtschicht von Probe PS71, das sich teilweise sogar entgegengesetzt zu den bisher gemachten Erfahrungen verhält. Näheres wird zusammen mit den anderen beiden Proben diskutiert werden.

Die Profile der Probe PS72 mit einer Gesamtdicke von fast  $300 \text{ \AA}$  in Abbildung 7.33 verhalten sich bei Temperaturzunahme grundsätzlich im Oberflächenbereich wie die der Probe PS71. Allerdings sind die absoluten Änderungen weniger stark ausgeprägt. Die thermische Gesamtausdehnung ist wiederum verschieden von der der dünnsten Probe PS71, aber auch von der der dicken Probe PS34.

In Abbildung 7.35 sind die relativen Gesamtschichtdicken grafisch aufgetragen. Die etwa  $1000 \text{ \AA}$  dicke Probe PS34 zeigt das bekannte Ausdehnungsverhalten mit dem Wechsel des

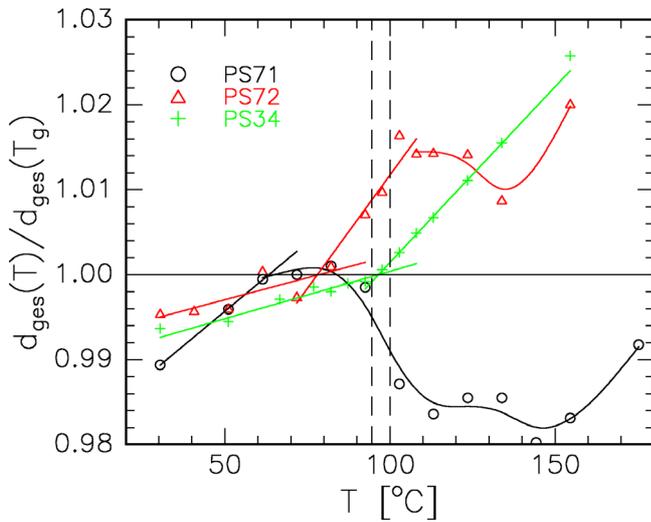


Abbildung 7.35: Relative Änderung der Gesamtschichtdicke der Proben PS71, PS72 und PS34 (s. Tab. 7.9). Die thermische Ausdehnung für die verschiedenen Temperaturbereiche ist — soweit sinnvoll — durch rechnerisch angepasste Geradenstücke markiert. Alle weiteren Linien dienen der Veranschaulichung des Verlaufs mit der Temperatur.

Koeffizienten  $\alpha$  bei  $T = T_g$ . Bei Reduzierung der Schichtdicke auf ungefähr den End-zu-End-Abstand  $R_0$  (Probe PS72) folgt die Gesamtdicke zunächst einem ähnlichen Verlauf wie bei PS34, wobei jedoch die Glasübergangstemperatur  $T_g$  auf unter  $80^\circ\text{C}$  erniedrigt zu sein scheint.<sup>7</sup> Ab etwa  $100^\circ\text{C}$  beginnt sich der Film plötzlich leicht zusammenzuziehen. Er dehnt sich erst oberhalb von  $140^\circ\text{C}$  weiter aus.

Auch die dünnste Probe, PS71, zeigt einen Schrumpfungsprozess in der Gesamtschichtdicke. Davor dehnt sich die Schicht ebenfalls aus, allerdings geschieht dies nur bis  $T < 90^\circ\text{C}$  und mit einem bereits ab  $30^\circ\text{C}$  relativ hohen Ausdehnungskoeffizienten. Das Schrumpfen der Gesamtschicht ist viel stärker ausgeprägt als bei PS72. Erst bei  $T > 160^\circ\text{C}$  steigt die Gesamtschichtdicke wieder an.

Der Effekt, dass sich dünne Polymerfilme bei zunehmender Temperatur zusammenziehen, ist bereits bekannt. Er wurde zum ersten Mal 1993 von Orts *et al.* an dünnen Polystyrolfilmen auf Siliziumwafern beobachtet [4]. Später wurde er auch in freitragenden PS-Filmen gemessen [51]. Eine abschließende Erklärung konnte aber bisher nicht gegeben werden, denn viele Eigenschaften von Polymeren in derart eingeschränkten Geometrien sind immer noch nicht erforscht [138].

Die wichtigsten Änderungen an der Oberfläche sind für die drei Proben in Abbildung 7.36 zusammengestellt, links die Dickenänderungen  $\Delta d_{vm}$  und  $\Delta d_{top}$ , die Änderungen des Abstandes Oberfläche–Clusterschichtmaximum  $d_{vm}$  und der Top-Layer-Dicke  $d_{top}$ , und rechts die Clusterschichtparameter  $\Delta d_{Au}$  und  $\delta_{max}(T)/\delta_{max}(T_d)$ , welche die Verbreiterung der Clusterschicht und die Abnahme der maximalen Dichte der Clusterschicht beschreiben.

$\Delta d_{vm}$  und  $\Delta d_{top}$  zeigen für die gewählte nominelle Goldschichtdicke von  $d_n = 8 \text{ \AA}$  bezüglich des Einsatzes des Einbettungsprozesses keine Unterschiede. Bei allen Proben beginnt die Einbettung ungefähr bei bzw. geringfügig unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , wie sie in dicken Schichten gemessen wurde. Die absoluten Änderungen von  $\Delta d_{vm}$  und  $\Delta d_{top}$  weisen allerdings für  $T > T_g$  große Unterschiede auf. Sie nehmen mit abnehmender

<sup>7</sup>Als Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird in dieser Arbeit immer die der gesamten Polymerschicht bezeichnet. Bei dicken Polymerfilmen mit  $d_{PS} > R_0$  stimmt diese mit den Volumenwerten überein. Bei dünnen Polymerschichten ist dieses in der Regel nicht der Fall.

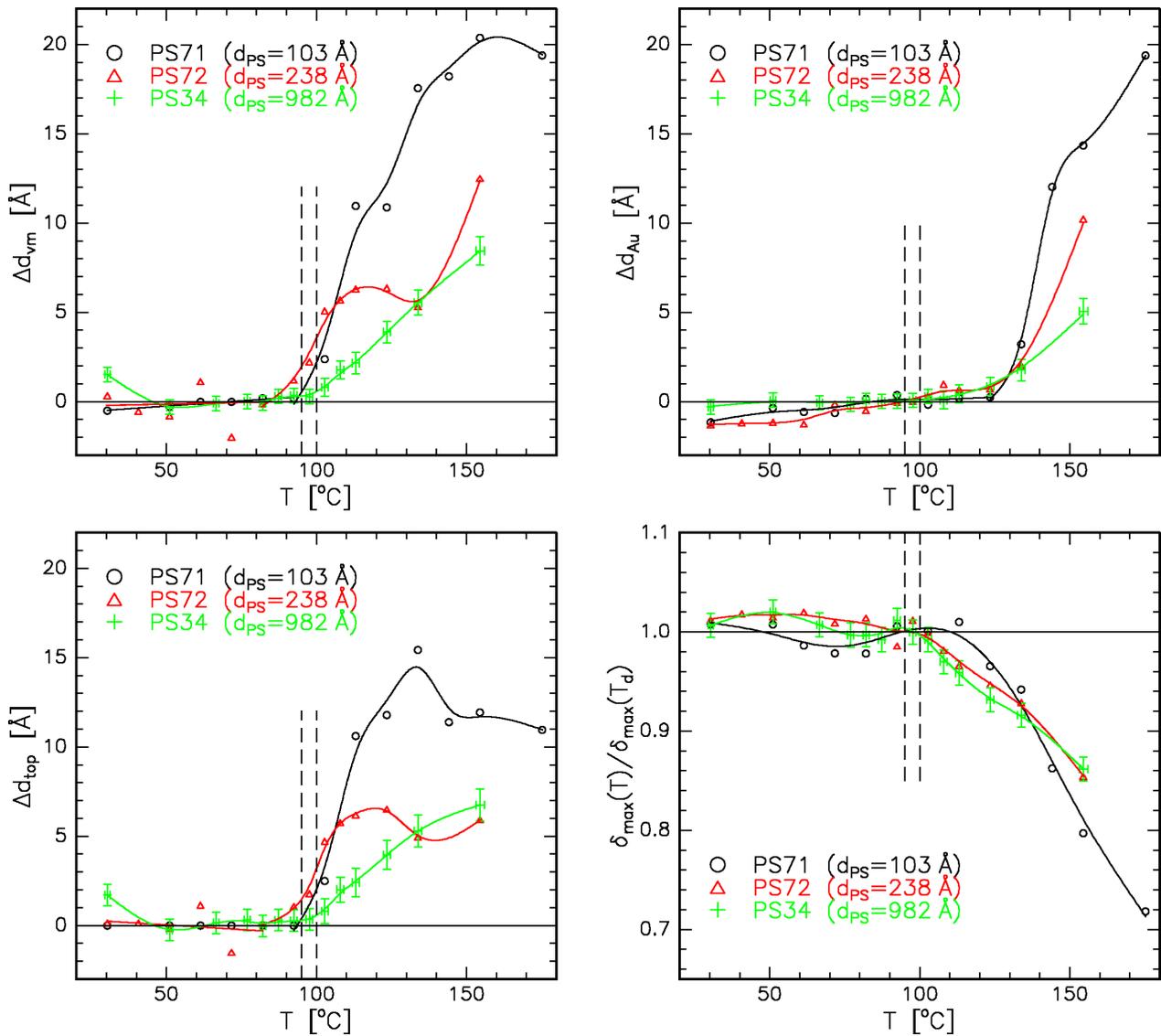


Abbildung 7.36: Proben PS71, PS72 und PS34. Vergleichende Darstellungen der Parameter  $\Delta d_{vm}$ ,  $\Delta d_{top}$ ,  $\Delta d_{Au}$  und  $\delta_{max}(T)/\delta_{max}(T_d)$ . Die gestrichelten Linien geben den Bereich der Glasübergangstemperatur  $T_g$  an, wie er von allen Proben mit dicker Polymerschicht in Kapitel 7.2 bestimmt wurde. Die Linien dienen der Veranschaulichung der Abhängigkeit von der Temperatur.

Schichtdicke zu. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass für die drei Proben der Temperatur-Zeit-Verlauf nicht immer gleich ist. Für die beiden dünnen Proben betrug die Zeit für einen Temperaturschritt etwas weniger als eine Stunde (s. Abb. 7.33 und Abb. 7.34), während er bei Probe PS34 recht genau die doppelte Zeit in Anspruch nahm (s. Abb. 7.19) und die effektive mittlere Heizrate dort nur halb so groß war. Folglich müssen auch die Zunahmen von  $\Delta d_{vm}$  und  $\Delta d_{top}$  für  $T > T_g$  bei den Proben PS71 und PS72 stärker ansteigen als bei PS34.

Die korrespondierenden Größen  $\Delta d_{Au}$  und  $\delta_{max}(T)/\delta_{max}(T_d)$  (rechte Teilbilder in Abbildung 7.36) verhalten sich mit zunehmender Temperatur ebenfalls für alle Polymerschichtdicken ähnlich. Wieder ist zu erkennen, dass die absolute Clusterschichtdickenzunahme besonders bei Probe PS71 stärker als bei den anderen Proben ist. Die Einsatztemperaturen der Verbreiterung und der Abnahme von  $\delta_{max}$  liegen bei  $T_g$  für dicke PS-Schichten bzw. bis zu 20 °C darüber.

In Tabelle 7.10 sind die Ergebnisse für die charakteristischen Temperaturen zusammengefasst. Die Bestimmung einer Glasübergangstemperatur für die dünnste Probe, PS71, ist nicht wie bisher durchgeführt möglich. Unter Vorbehalt wurde  $T_g$  als diejenige Temperatur angenommen, bei der die thermische Ausdehnung keinem linearen Verlauf mehr folgt, sondern die Schicht zu kontrahieren beginnt. Dies sollte erst möglich sein, wenn eine ausreichend niedrige Viskosität wie bei  $T_g$  erreicht ist.

Insofern ergibt sich ein Bild bezüglich der Glasübergangstemperatur dünner Schichten, das sich mit den in der Literatur angegebenen Daten qualitativ deckt [3]. Quantitativ sind die Werte für  $T_g$  etwas kleiner, als die der Ellipsometriemessungen in [3]. Wie man erwarten würde, liegen sie jedoch deutlich über den gemessenen  $T_g$ -Werten für freitragende Filme [7]. Dünne Schichten führen hier zu einer Reduktion der über die Schicht integrierten Glasübergangstemperatur im Vergleich zu dicken Polymerschichten, es gilt  $T_g = T_g(d_{PS,ges})$ . Eine empirische Beziehung für die  $T_g$ -Reduzierung ist für substratunterstützte Filme der Dicke  $d$  durch

$$T_g(d) = T_g^{bulk} \left[ 1 - \left( \frac{B}{d} \right)^\delta \right] \quad (7.2)$$

gegeben [3], wobei  $T_g^{bulk}$  die Volumenglasübergangstemperatur darstellt. Die Länge  $B$  und der Exponent  $\delta$  wurden zu  $B = 32 \text{ \AA}$  und  $\delta = 1,8$  bestimmt. Es ist bereits bei Schichtdicken im Bereich des mittleren End-zu-End-Abstandes eine Reduktion von ungefähr 20 °C zu sehen (Probe PS72). Bei noch dünneren Schichten (PS71) wird die Differenz mit etwa 30 °C noch größer. Damit stimmen die Werte mit Abweichungen von ca. 10 °C mit dem durch Gleichung 7.2 vorgegebenen Verlauf überein.

Die Einbettungstemperaturen (s. Tab. 7.10) liegen im Rahmen der Fehler bei derselben Temperatur, die auch für dicke Polymerschichten (PS34) ermittelt wurde, bzw. leicht darunter. Dies ist erstaunlich, da für nominelle Goldschichtdicken von  $d_n = 8 \text{ \AA}$  für Proben mit dicken PS-Schichten immer Einbettungstemperaturen bei  $T_g$  gefunden wurden (s. Abb. 7.23,

Probe	$d_{PS}$ [Å]	$T_g$ [°C]	$T_e$ [°C]	$\Delta T_{eg}$ [°C]	$T_d$ [°C]	$\Delta T_{dg}$ [°C]
PS71	103	67 ± 7 (?)	93,0 ± 5,0	26 ± 12 (?)	118 ± 10	51 ± 17 (?)
PS72	238	78,0 ± 5,0	89,0 ± 5,0	11,0 ± 10,0	105 ± 10	27 ± 15
PS34	982	96,4 ± 3,0	95,5 ± 3,5	-0,9 ± 6,5	104,3 ± 6,0	7,9 ± 9,0

Tabelle 7.10: Ergebnisse für die Glasübergangstemperatur  $T_g$ , die Einsatztemperaturen der Einbettung  $T_e$  und der Clusterschichtverbreiterung  $T_d$  für die Proben mit verschieden dicker Polymerschicht. Die Fragezeichen bei Probe PS71 sollen die Vorbehalte bei der Bestimmung von  $T_g$  unterstreichen.

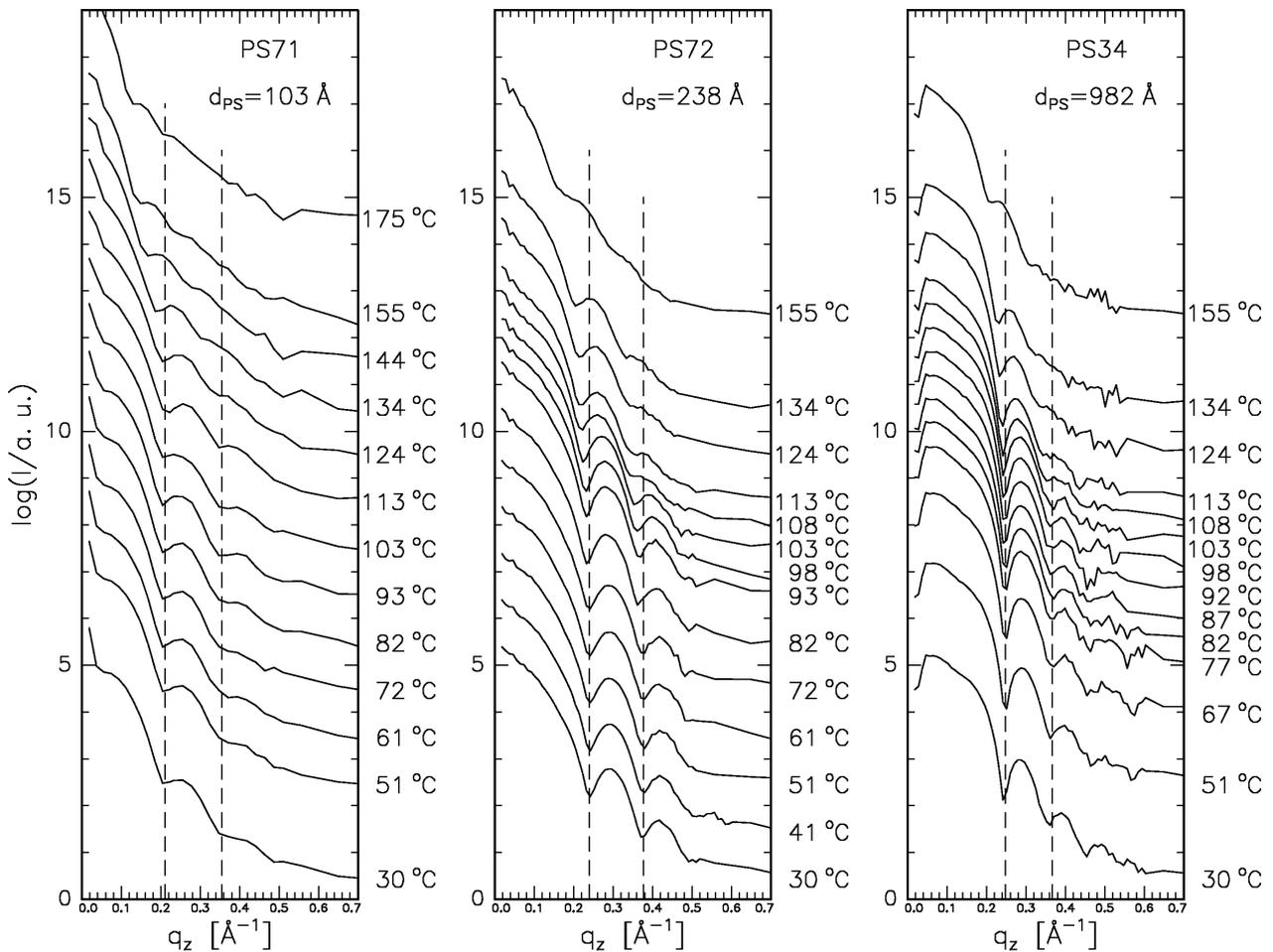


Abbildung 7.37: Longitudinal diffuse Scans der Proben PS71 (links), PS72 (Mitte) und PS34 (rechts). Die Kurven sind auf linearer Temperaturskala gegeneinander verschoben. Die gestrichelten Linien markieren die ersten beiden Minima mit den größten senkrechten Wellenvektorüberträgen und verdeutlichen damit die Veränderung der Minima mit der Temperatur.

S. 138). Die Reduktion der Glasübergangstemperatur dünner Schichten scheint also vom Einbettungsverhalten an der Oberfläche bei diesen  $d_n$  zu einem gewissen Grade entkoppelt zu sein. Eine genauere Auskunft darüber würde eine weitere Untersuchung an reinen Polymerschichten geben, die zeigen würde, ob die ermittelten  $T_g$  bei dünnen Proben von der Goldbedeckung unabhängig sind. Auch Messungen an Filmen mit sehr geringer Metallbedeckung würden zur Klärung beitragen, inwieweit  $T_g$  mit den Eigenschaften der Oberfläche in Zusammenhang steht, da diese dann weniger stark beeinflusst wäre.

Die charakteristische Temperatur  $T_d$  liegt für die dünnen Proben PS71 und PS72 etwas weiter oberhalb von  $T_g$  als für PS34. Es ist jedoch zu beachten, dass der Temperatur-Zeit-Verlauf in diesen Fällen beschleunigt ist, so dass generell auch ein späteres Einsetzen der Clusterschichtverbreiterung erwartet wird. Umso erstaunlicher ist auch, wie ausgeprägt die Clusterschichtverbreiterung und die gleichzeitige Abnahme von  $\delta_{max}$  für die dünnste

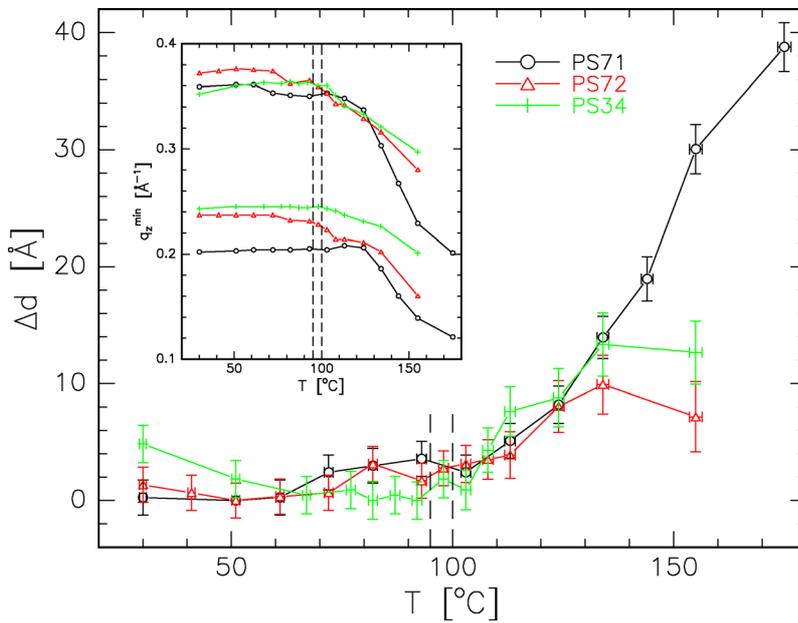


Abbildung 7.38: Änderung der aus den longitudinal diffusen Scans (Abb. 7.37) erhaltenen Dicke  $d$  mit der Temperatur ( $\Delta d = d - d_{\text{min}}$ ) für die Proben PS71 (schwarz), PS72 (rot) und PS34 (grün). Im Einschub sind die Lagen der ersten beiden Minima im reziproken Raum dargestellt, aus deren Differenz die Dicke  $d$  berechnet wurde. Die gestrichelten Linien geben den Bereich der für dicke PS-Schichten ermittelten Glasübergangstemperaturen an.

PS-Schicht (PS71) ausfällt (s. Abb. 7.36). Die Nähe zum Si/SiO<sub>x</sub>-Substrat scheint den Vorgang der thermischen Bewegung der Cluster besonders zu begünstigen.

Nicht nur aus den Reflektivitäten, sondern auch aus den longitudinal diffusen Scans lassen sich Informationen über die Clusterschichtbreite und der darüberliegenden Schicht gewinnen. Abbildung 7.37 fasst die Temperaturserien der drei Proben PS71, PS72 und PS34 zusammen.

Über die Oszillationsbreite lässt sich direkt ein Dickenparameter bezüglich der Probenoberfläche bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Dicke lässt sich mit den Ergebnissen aus den Reflektivitätskurven vergleichen.

In Abbildung 7.38 sind die Ergebnisse zur Auswertung der longitudinal diffusen Streukurven grafisch dargestellt. Zur korrekten Bestimmung der Oszillationsminima in Abbildung 7.37 wurden die Intensitäten zunächst mit  $q_z^4$  multipliziert, um den Abfall der Kurven zu eliminieren. Dadurch werden systematische Fehler reduziert. Über die Differenz der beiden ermittelten Minima  $\Delta q_z$  erhält man dann eine Dicke  $d = 2\pi/\Delta q_z$ , die sich mit der Temperatur ändert. Die Differenz zum niedrigsten Wert  $\Delta d = d - d_{\text{min}}$  ist in der Abbildung für die drei Proben PS71, PS72 und PS34 gezeigt. Im Inset wurden außerdem direkt die ermittelten beiden ersten Minima in  $q_z$  gegen die Temperatur aufgetragen.

Im Verlauf von  $\Delta d$  zeigt die Veränderungen von Top-Layer und Clusterschicht, die nur schwer zu trennen sind. Ein Blick auf Abbildung 7.36 zeigt, dass der im Rahmen der Fehler recht kontinuierliche Anstieg bei  $T > 100^{\circ}\text{C}$  zunächst durch die Zunahme der Top-Layer-Dicke und bei noch höheren Temperaturen vor allem durch die Clusterschichtverbreiterung dominiert wird. Daher sind bei der Interpretation der longitudinal diffus gestreuten Strahlung die Reflektivitätsdaten notwendig, so dass Fehlschlüsse vermieden werden können.

## 7.4 Einflüsse der Bestrahlung

Die Verwendung hochenergetischer Röntgenstrahlung zur Erforschung weicher Materie wirft die Frage auf, inwieweit die untersuchten Materialien durch die intensive Bestrahlung Veränderungen unterworfen sind, die Auswirkungen auf die zu untersuchenden Eigenschaften haben können. Grundsätzlich ist erwünscht, dass das Material — hier das Polymer-Metall-System — möglichst wenig Energie der einfallenden monochromatischen Röntgenstrahlung absorbiert und so viel wie möglich elastisch streut. Dieses kann man erreichen, indem man eine möglichst hohe Photonenenergie wählt. In der Regel ist diese an Synchrotronstrahlungsquellen durch den Aufbau der Beamline und des Instrumentes begrenzt. Es sind aber auch Absorptionskanten der verwendeten Materialien zu berücksichtigen.

Für den Fall des Polystyrols, das ausschließlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen besteht, gibt es weder für weiche noch für harte Röntgenstrahlung Absorptionskanten. Erhöht man z.B. die Energie von  $E = 8048 \text{ eV}$  (Drehanode mit Cu  $K_\alpha$ -Linie) auf lediglich  $E = 10,5 \text{ keV}$  (Messungen an der Beamline W1.1 des HASYLABs), so erniedrigt sich der Absorptionskoeffizient  $\beta$  von Polystyrol bereits um einen Faktor 3,1. Für eine Energie von  $E = 18,27 \text{ keV}$  (Messungen an der Beamline ID01 an der ESRF) beträgt dieser Faktor sogar 34,3.

Was das Clustermaterial Gold betrifft, so wird es selbst als ein Metall durch die Bestrahlung praktisch nicht beeinflusst. Da allerdings durch die Absorption z. T. sehr hochenergetische Photoelektronen erzeugt werden, die die Bindungen des Polymers aufbrechen können, sollte auch die Absorption des Goldes trotz seines geringen Volumens klein gehalten werden. Da Gold aber drei Absorptionskanten im Bereich von  $11,9 \text{ keV} < E < 14,4 \text{ keV}$  besitzt, wurden entweder Energien unterhalb dieser Kanten oder deutlich darüber gewählt. Der Reduktionsfaktor des Absorptionsparameters  $\beta$  beim Übergang von  $E = 8048 \text{ eV}$  auf  $E = 10,5 \text{ keV}$  bzw.  $E = 18,27 \text{ keV}$  beträgt für Gold 2,6 bzw. 4,8 und ist somit nicht so groß wie beim Polymer.

Ähnliche Überlegungen wie für das Gold gelten für das Siliziumsubstrat. Das Fehlen von Absorptionskanten oberhalb  $E = 1,9 \text{ keV}$  sorgt jedoch ähnlich wie beim Polystyrol für einen starken Abfall von  $\beta$ .

Bei der Betrachtung der Einflüsse durch Bestrahlung sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Veränderungen des Materialsystems, die sich direkt in den Messungen bemerkbar machen und
2. Effekte, die die thermischen und mechanischen Eigenschaften des Systems, hier speziell des Polymers, beeinflussen, die sich aber nicht direkt in den Messungen niederschlagen, da sie die Elektronendichtekontraste nicht verändern. Ein Beispiel ist z.B. der Veränderung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  durch Vernetzung des Polymers.

Bei allen Reflektivitätsmessungen ist man nach Gleichung 4.16 nur auf Dichteunterschiede in dem Materialsystem sensitiv. Man „sieht“ also nur die Grenzflächen des Systems. Eine mögliche Veränderung der Grenzflächen wäre eine Zunahme derer Rauigkeiten. Diese würde nach der Vorstellung vonstatten gehen, dass der Beschuss der dem Silizium sowie der dem

Gold nahen Polymergrenzflächen durch dort besonders zahlreich auftretende Photoelektronen die Rauigkeit verändert. Diese Effekte konnten dadurch ausgeschlossen werden, dass an der Beamline W1.1 des HASYLABs eine Probe mit voller Intensität, d. h. ohne Absorber, für viele Stunden bei Raumtemperatur bestrahlt und in regelmäßigen Abständen Reflektivitäten aufgenommen wurden. Für eine Polymerprobe ohne Gold mit  $M_w = 3,7$  k wurde dies ebenfalls bei der Temperatur  $T = 124^\circ\text{C}$ , also deutlich oberhalb  $T_g$ , durchgeführt. Die dabei erreichten Strahlendosen waren vergleichbar mit den bei einer Temperaturserie erreichten. In keinem Fall konnte dabei eine Erhöhung der Grenzflächenrauigkeiten festgestellt werden.

Ein weiterer Effekt, der sich direkt in einer Messung bemerkbar machen könnte, wäre durch die Aufladung vor allem der Clusterschicht verursacht. Während der Bestrahlung bleibt durch den Verlust von Photoelektronen eine positive Ladung in der Probe zurück, die durch die isolierenden Eigenschaften des Polymers wie durch die begrenzte Ausdehnung der Cluster nur ungenügend abgeführt werden kann. Diese Effekte sind bereits in den XPS-Messungen in Kapitel 6.1.3 durch die Verschiebung der Spektren zum Vorschein getreten (s. Abb. 6.10). Eine positive Aufladung der Cluster würde eine abstoßende Wechselwirkung zur Folge haben. Diese würde erst bei einer ausreichend hohen Flexibilität der Polymermoleküle Auswirkungen auf die Probenmorphologie haben, also erst bei der Einbettungstemperatur  $T_e$ , und dort sind möglichst große Effekt schließlich erwünscht. In vertikaler Richtung würde man eine Verstärkung der Dynamik der Clusterschichtverbreiterung vermuten können, während man in lateraler Richtung wohl kaum eine Erhöhung der mittleren Clusterabstände erwarten könnte, da praktisch jeder Cluster ebenfalls wieder von Clustern umgeben sind. Die Nettokraft auf jeden einzelnen wäre dann Null. Eine diesbezügliche Interpretation der GISAXS-Messdaten scheint also nicht zulässig zu sein.

Ein wichtiger Effekt, der durch die Bestrahlung mit Röntgenlicht auftreten kann, ist die Vernetzung des Polymers durch die ionisierende Strahlung. In Kapitel 3.2.2 wurde schon erwähnt, dass die typischen Bindungsenergien innerhalb eines Polymermoleküls bei etwa 4 eV liegt, eine Energie, die von den meisten Photoelektronen übertroffen wird. Damit ist es grundsätzlich möglich, benachbarte Polymerketten zu vernetzen, wie auch innerhalb eines Moleküls neue kovalente Bindungen zu schaffen. Dadurch können zum einen nichtlineare Ketten entstehen, zum anderen kann sich das mittlere Molekulargewicht des Polymers erhöhen. Bei kleinem  $M_w$  ist ein besonders großer Einfluss auf die Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu erwarten, da diese dort eine starke Molekulargewichtsabhängigkeit zeigt (vgl. Abb. 7.30).

An einem Beispiel soll erläutert werden, dass es zumindest bei einzelnen Proben (abhängig von der Strahlenbelastung) zu Vernetzung gekommen ist. Abbildung 7.39 zeigt zwei Proben mit  $M_w = 3,7$  k nach Bestrahlung und Temperung. In Teilbild a ist die Probe PS5 gezeigt, auf die nominell ca. 20 Å Gold aufgebracht worden ist, nach insgesamt 19 h Bestrahlung mit voller Intensität an der Beamline W1.1 am HASYLAB ( $E=10,5$  keV) bei jeweils zur Hälfte  $103^\circ\text{C}$  und  $134^\circ\text{C}$ . Der dunkle Streifen hat eine Breite von ca. 3 mm und ist der Bereich, in dem der Strahl die Probe getroffen hatte. Dort sieht die Probenoberfläche nach der Präparation unversehrt aus. Die äußeren Bereiche dagegen sind vollkommen entnetzt, wie dies bei diesem Polystyrol mit solch geringen  $M_w$  auf Silizium ab etwa  $135 \dots 150^\circ\text{C}$  bei langer Temperung zu beobachten ist. Die Tatsache, dass der bestrahlte Bereich nicht entnetzt ist, lässt sich durch eine Vernetzung des Polymers erklären, welches darauf viel stabiler gegen Entnetzung ist. Lineares Polystyrol höherer Molekulargewichte lässt sich auf Silizium im Vakuum z. B. auf

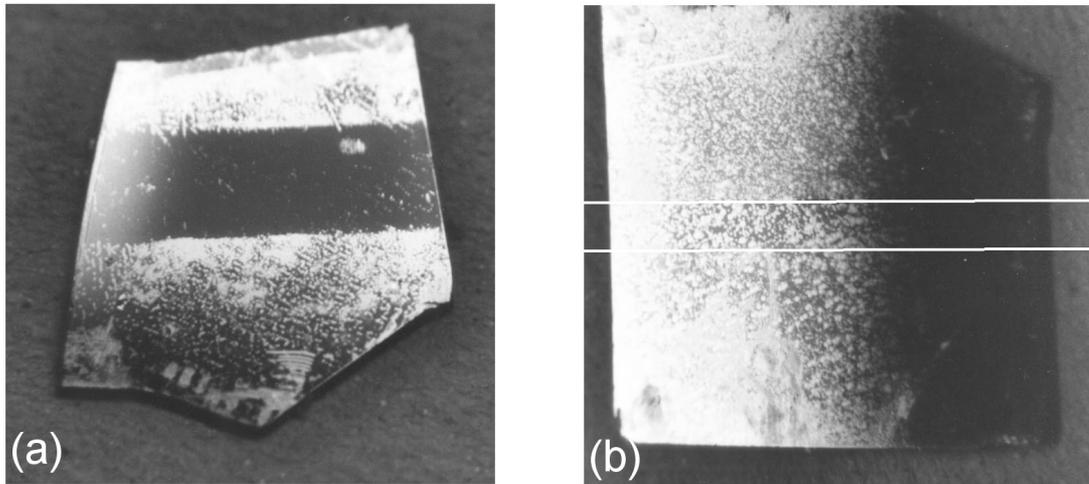


Abbildung 7.39: Probe PS5 (a) und Probe PST1 (b) nach intensiver Bestrahlung und unter hohen Temperaturen.

Temperaturen weit über 200 °C heizen, ohne dass es zu Entnetzungserscheinungen kommt.

Das Teilbild b in Abbildung 7.39 zeigt die Probe PST1, die eine reine Polystyrolprobe mit  $M_w = 3,7\text{k}$  auf Silizium darstellt. Sie wurde an der Beamline D4.1 am HASYLAB bei  $E = 8,0\text{ keV}$  über insgesamt ca. 50 h bestrahlt und auf Temperaturen bis zu 185 °C geheizt. Die Probe ist trotz der langen Bestrahlung und der niedrigen Photonenenergie vollkommen entnetzt und nur schwach ist in dem durch weiße Striche markierten Bereich noch die bestrahlte Fläche zu erkennen. Die relativ zum W1.1 geringe Intensität am D4.1 konnte also die Probe nicht ausreichend vernetzen, um ihre Entnetzung mit hohen Temperaturen zu verhindern.

Zu der offensichtlich starken Vernetzung von Probe PS5 in Teilbild a ist anzumerken, dass diese besonders hohen Strahlendosen ausgesetzt war. In den in dieser Arbeit gezeigten Temperaturserien, die am W1.1 bei derselben Energie durchgeführt wurden, waren die Dosen wesentlich geringer. Häufig wurde der Strahl von Absorbern abgeschwächt, zwischen den Messungen sogar komplett. Es ist auch anzunehmen, dass eine Vernetzung des Polymers bei höheren Temperaturen vermehrt abläuft. Die temperaturabhängig untersuchten Proben wurden jedoch nur für relativ kurze Zeit den höchsten Temperaturen ausgesetzt und wurden nicht über 135 °C geheizt.

## 7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurde gezeigt, dass mit Goldclustern dekorierte Polystyrolschichten geeignet sind, temperaturabhängig Oberflächeneigenschaften des Polymerfilms bei gleichzeitiger Kontrolle der Gesamtschicht zu untersuchen. Außerdem wurden die Einflüsse demonstriert, die durch die Wechselwirkungen zwischen dem Gold und dem Polymer verursacht werden.

Es wurden zunächst die Effekte studiert, die sich bei niedrigen Bedeckungen der Ober-

fläche und kleinen Clustern sowie dicken Polymerschichten ergeben. In diesem Fall ist die freie Polymeroberfläche nur wenig verändert, so dass sichergestellt ist, dass die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Metall eine untergeordnete Rolle spielen. Es wurden zwei stark unterschiedliche Molekulargewichte für das Polystyrol gewählt, deren Kettenlängen sich etwa um einen Faktor 60 unterscheiden, und damit die beiden Fälle von unverschlauferten und verschlauferten Polymeren darstellen.

In beiden Fällen konnte ein Einbettungsprozess der Cluster in das Polymer beobachtet werden. Dieser Prozess ist eine Folge der Minimierung der Oberflächenenergie, und setzt bereits bei Temperaturen  $T_e$  unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ein. Gleichzeitig wurde an denselben Proben über die Änderung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten die über die gesamte Filmdicke gemittelte Glasübergangstemperatur  $T_g$  bestimmt. Die Differenz  $\Delta T_{eg}$  zwischen  $T_e$  und  $T_g$  hängt von der Kettenlänge des Polymers ab. Bei kleinen  $M_w$  ist sie mit  $\Delta T_{eg} = -20^\circ\text{C}$  vom Betrag her deutlich kleiner als bei großen Gewichtsmitteln mit  $\Delta T_{eg} = -37^\circ\text{C}$ .

Neben dem Einbettungsvorgang konnte auch beobachtet werden, wie sich die Morphologie der Clusterschicht mit zunehmender Temperatur ändert. Während bei niedrigen Temperaturen allein die Koaleszenz, also ein Wachstum der Cluster, die Größe dieser Schicht beeinflusst, gewinnt ein weiterer Effekt an Bedeutung, sobald die Viskosität des Polymers ausreichend klein ist. Durch die zufällige thermische Bewegung der Cluster ändert sich deren Anordnung vor allem in vertikaler Richtung. Dies führt zu einer Verbreiterung der Clusterschicht, bei gleichzeitiger Reduktion der maximalen Elektronendichte. Ab Temperaturen  $T_d$ , die oberhalb von  $T_e$ , aber dicht bei  $T_g$  liegen, wird dieser Effekt signifikant und dominiert gegenüber weiteren Koaleszenzprozessen.

Bei Erhöhung der nominell aufgedampften Goldmenge  $d_n$  wurden die Cluster, vor allem aber die Bedeckung der Oberfläche größer. Die aus den Messungen gewonnenen Einbettungstemperaturen nehmen dabei mit zunehmenden  $d_n$  zu und liegen für  $d_n = 8 \text{ \AA}$  bereits bei  $T_g$ . Bei noch größeren Bedeckungen kann bis weit über  $T_g$  keine Einbettung mehr festgestellt werden. Aufgrund der gegenüber den Polymerketten untereinander erhöhten Wechselwirkungsstärke zwischen Polystyrol und Gold muss die Mobilität der Polymerketten reduziert sein, wodurch das beschriebene Verhalten erklärt wird.

Der Einsatz der Clusterschichtverbreiterung bei der Temperatur  $T_d$  zeigt nur eine schwache Abhängigkeit von  $d_n$ , die in einer leichten Erhöhung von  $T_d$  bei größeren  $d_n$  resultiert. Die Schichtverbreiterung ist noch bei hohen Bedeckungen von über 50 % sichtbar ( $d_n \approx 16 \text{ \AA}$ ).

Schließlich wurde auch die Dicke der Polystyrolschicht bei einer nominellen Goldbedeckung von  $d_n = 8 \text{ \AA}$  variiert. Dünne Schichten, die deutlich unterhalb des mittleren End-zu-End-Abstands  $R_0$  lagen, zeigten an der Oberfläche kein grundsätzlich abweichendes Verhalten von dem dicker PS-Schichten. Ganz im Gegensatz dazu änderten sich die Eigenschaften des Gesamtfilms deutlich. Bei sehr dünnen Filmen wurde eine Kontraktion bei steigender Temperatur beobachtet. Außerdem zeigten sich klare Anzeichen einer Erniedrigung von  $T_g$  gegenüber dicken Schichten.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Struktur und das thermische Verhalten von Polymer-Metall-Grenzflächen mit Methoden der oberflächensensitiven Röntgenstreuung untersucht. Das Probensystem bestand aus dünnen Polystyrolschichten mit Dicken von 100 Å bis etwa 1000 Å, die auf unbehandelte Siliziumwafer aufgebracht und durch zwölfstündige Temperung 30 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  in einen möglichst relaxierten Zustand versetzt wurden. Es wurden Polystyrole verschiedener Molekulargewichte mit nahezu monodisperser Massenverteilung verwendet. Anschließend wurden auf die Polymeroberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen geringe Mengen Gold mit niedrigen Raten aufgedampft, wobei sich Metallcluster auf der Oberfläche mit Durchmessern von nur wenigen Nanometern bildeten.

Die Untersuchungen verfolgten zwei vorangige Ziele. Von grundlegendem physikalischen Interesse ist das Einbettungsverhalten der Cluster in das Polymer. Es gibt Aufschluss über die Frage, inwieweit die Mobilität der Polymerketten — und damit auch die Glasübergangstemperatur — an der Polystyroloberfläche von der des Volumenmaterials abweicht. Eine zentrale Rolle bei der Diskussion der Ergebnisse spielt die Wechselwirkung zwischen Polymer und Metall.

Als weiteres Ziel der Arbeit wurde untersucht, wie sich die Struktur der Polymer-Metall-Verbunde, insbesondere die Anordnung und Größe der Cluster an der Oberfläche, in Abhängigkeit von der Temperatur verändert. Besonderes Interesse galt dabei dem Einfluss der nominell auf das Polymer aufgetragenen Metallmenge.

Zum Verständnis der thermischen Prozesse war es zunächst notwendig, grundlegende Parameter des Systems, nämlich die mittlere Clustergröße, die laterale und vertikale Anordnung der Cluster und die Bedeckung der Oberfläche zu bestimmen. Für die zur Oberfläche senkrechte Richtung gelang dies durch eine detaillierte Analyse der aus Reflektivitätsmessungen gewonnenen Elektronendichteprofile. Aus Kleinwinkelstreuungsmessungen unter streifendem Einfall (GISAXS) konnten entsprechende Parameter für die laterale Clusteranordnung extrahiert werden.

Aufgrund der um Größenordnungen verschiedenen Oberflächenspannungen von Polymer und Metall ist es für das System energetisch günstiger, dass die Cluster in das Polymer eingebettet werden. Die Relaxationszeiten des Systems, die notwendig sind, um diesen Prozess zu beobachten, werden aber erst dann kurz genug, wenn die Polymerketten eine ausreichend hohe Mobilität besitzen, also oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Da die Oberfläche

durch die Anwesenheit der Cluster verändert wurde, muss jedoch der Einfluss der Polymer-Metall-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, ist eine Einsatztemperatur der Clustereinbettung  $T_e$  eingeführt worden.

Hält man die aufgebrauchte Metallmenge mit nominellen Goldschichtdicken von z.B.  $d_n = 0,8 \text{ \AA}$  ausreichend klein, so bilden sich nur vereinzelt Cluster mit Durchmessern von etwa 2 nm bei Bedeckungen von nur 5%. Dadurch wird die freie Polymeroberfläche nur geringfügig beeinflusst; die Polymer-Metall-Wechselwirkung spielt eine geringe Rolle. Außerdem liegt die Clustergröße im Bereich der Persistenzlänge des Polystyrols, so dass die Entropie an der Polymeroberfläche durch die Cluster nicht entscheidend verändert wird. Für solche Proben mit Polystyrolen verschiedener Molekulargewichte wurde die Einbettungstemperatur  $T_e$  mittels Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt. Als Ergebnis zeigt sich, dass  $T_e$  für langkettiges Polystyrol um bis zu  $37^\circ\text{C}$  niedriger liegt als die Glasübergangstemperatur der Gesamtschicht  $T_g$ . Letztere wurde gleichzeitig über die Änderung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Polymers bestimmt. Bei kurzkettingen Polystyrolen sind die Differenzen zwischen  $T_e$  und  $T_g$  unter identischen Bedingungen geringer als bei den langkettigen. Sie betragen maximal  $20^\circ\text{C}$  für Polystyrol mit  $M_w = 3,7 \text{ k}$ . Somit ist die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur  $T_g$  vom Gewichtsmittel des Polymers  $M_w$  größer als die der Einbettungstemperatur  $T_e$ .

Werden größere Mengen Gold auf die Polymeroberfläche aufgebracht, z.B. die gegenüber den oben erwähnten Proben zehnfache nominelle Schichtdicke  $d_n = 8 \text{ \AA}$ , so nimmt die mittlere Clustergröße nur um ca. 50% zu, während sich die Bedeckung, und damit die Anzahl der Cluster, auf der Oberfläche um das Siebenfache erhöht. Die daraus resultierende stärkere Beeinflussung der Oberfläche führt zu einer Reduzierung der Mobilität der Polymerketten, so dass die Einbettungstemperatur  $T_e$  in diesen Fällen höher liegt als bei niedrigen Bedeckungen. Ihr Wert kann bei  $T_g$  oder sogar darüber liegen. Dabei bleibt die Funktionalität bezüglich des Polymermolekulargewichts, die sich bereits für sehr niedrige Bedeckungen ergeben hatte, erhalten. Durch die Anwesenheit des Metalls wird also die gegenüber dem Volumenmaterial erhöhte Mobilität der Ketten an der *freien* Polymeroberfläche wieder reduziert.

Kleine Cluster können somit durchaus als Sonde für die Glasübergangstemperatur an der Polymeroberfläche  $T_g^s$  verwendet werden. Die Einbettungstemperatur  $T_e$  gibt dabei eine obere Grenze für  $T_g^s$  an. Für den Grenzwert, an dem die aufgebrauchte Goldmenge gegen Null geht, sollte man ein Verhalten  $T_e \rightarrow T_g^s$  erwarten.

Neben den thermischen Eigenschaften des *Polymers* wurden auch die strukturellen Änderungen der *Clusterschicht* bei zunehmender Temperatur beobachtet. Dabei zeigte sich durch Messungen der lateralen Struktur der Oberfläche mittels GISAXS, dass die Koaleszenz der Cluster ein nicht zu vernachlässigender Effekt ist. Es ließen sich außerdem typische Clusterabstände bestimmen, die bei hohen Bedeckungen mit Gold zwischen 30% und 50% um einen Faktor 1,3–1,5 größer als der Clusterdurchmesser sind.

Die zufällige thermische Bewegung der Cluster hat auf die Breite der Clusterschicht in vertikaler Richtung einen deutlich größeren Einfluss als die Koaleszenz. Sie wird aber erst bei ausreichend niedriger Viskosität des Polymers wirksam (nahe bei  $T_g$ ) und resultiert in einer Verbreiterung der Clusterschicht bei gleichzeitiger Abnahme der maximalen, lateral gemittelten Dichte. Die Einsatztemperatur  $T_d$ , oberhalb der diese Verbreiterung sichtbar

wird, ist nur eine schwach veränderliche Funktion von der aufgetragenen Goldmenge und zeigt lediglich bei hochmolekularem Polystyrol eine schwache Korrelation zu  $T_e$ . Offensichtlich sind für diesen Effekt bereits die Volumeneigenschaften des Polymers ausschlaggebend.

Alle bisher genannten Ergebnisse bezogen sich auf Polystyrolschichten von 800–1000 Å Dicke, die deutlich über dem mittleren End-zu-End-Abstand  $R_0$  der Moleküle liegen. Untersuchungen bei Variation der Schichtdicken des Polymers von 100–1000 Å konnten für Bedeckungen der Proben mit Clustern von etwa 35 % keine signifikante Abhängigkeit von der Polymerschichtdicke bezüglich des Einbettungsprozesses und der Clusterschichtverbreiterung zeigen. Unterschiedlich war allerdings das Verhalten der dünnsten Polymerschicht von ca. 100 Å Dicke. Sie zeigte eine leichte Kontraktion, die schon bei Temperaturen weit unterhalb der Volumenglasübergangstemperatur begann. Außerdem wurden deutliche Anzeichen für eine Absenkung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  mit abnehmender Polymerschichtdicke gefunden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen geben einen umfassenden Einblick in das thermische Verhalten von Polystyrol-Gold-Systemen mit einer quasizweidimensionalen Metallclusteranordnung auf der Polymeroberfläche. Dennoch sind viele Fragen offen geblieben und neue sind aufgetaucht. So stellt sich z. B. die Frage, ob sich die Einbettungstemperatur  $T_e$  noch weiter reduzieren lässt, indem noch geringere Mengen an Metall auf das Polymer aufgebracht werden. Dadurch sollte abschließend geklärt werden können, ob die Oberflächenglasübergangstemperatur  $T_g^s$  direkt über die Einbettung der Cluster bestimmt werden kann.

Vorteilhaft wäre es auch, den Top-Layer auf der Clusterschicht zu eliminieren, da dann dessen Einfluss auf die Einbettungstemperatur ersichtlich würde. Dies erforderte, dass die Präparationsanlage und die Messzelle in einer mobilen, kombinierten Ultrahochvakuumkammer vereint würden. Dadurch würde der experimentelle Aufwand allerdings erheblich steigen.

Interessant ist außerdem die Frage, welche Zeitspanne die komplette Einbettung der Cluster benötigt, wenn eine Temperatur  $T > T_e$  konstant gehalten wird. Dies würde Aufschluss über die Relaxationszeiten des Systems an der Polymeroberfläche geben. Weiterhin würde sich zeigen, ob es überhaupt möglich ist, Cluster mit Durchmessern von ca. 2 nm für Temperaturen  $T_e < T < T_g$  *vollständig* in das Polymer einzubetten. Dies wurde in dieser Arbeit immer erst oberhalb von  $T_g$  erreicht. Daraus ließe sich wiederum eine Tiefenabhängigkeit der Kettenmobilität in der Nähe der Oberfläche und somit von  $T_g^s$  bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde nur eine Auswahl von Parametern variiert, die teils durch den Präparationsprozess, teils durch die Wahl des Materialsystems vorgegeben waren. Denkbar ist eine Erweiterung der Untersuchungen auf Systeme, die eine größere technische Bedeutung haben, z. B. auf die Polymere Teflon oder Polyimid sowie das in der Mikroelektronik wichtige Metall Kupfer. Im Zusammenhang mit technisch hergestellten Metallstrukturen wie Leiterbahnen auf einem Polymer ist außerdem interessant, ab welchen Größen diese dem Einbettungsprozess unterworfen sind. Die heutzutage kleinsten Strukturen mit Durchmessern von einigen zehn Nanometern sind sicherlich noch zu groß für diesen Effekt, doch wenn in naher Zukunft Größen von wenigen Nanometern technisch beherrschbar sind, dürfte auch die Einbettung eine entscheidende Rolle spielen. Deren Verständnis ist dann für das Design neuer Bauelemente von großer Bedeutung.



# Anhang A

## Optische Eigenschaften der verwendeten Materialien

### A.1 Dispersion, Absorption und kritische Winkel

$\lambda [\text{\AA}]$ ( $E [\text{kV}]$ )	Parameter	Si	PS	PMDA/ODA	Cu	Au
1,550 (8,00)	$10^6 \delta$	7,70	3,54	*	*	47,7
	$\delta/\beta$	43,5	721			9,62
	$\alpha_c [^\circ]$	0,225	0,152			0,560
	$q_c [\text{\AA}^{-1}]$	0,0318	0,0216			0,0792
1,541 (8,05)	$10^6 \delta$	7,60	3,50	4,72	24,4	47,1
	$\delta/\beta$	44,0	731	472	44,5	9,72
	$\alpha_c [^\circ]$	0,223	0,151	0,176	0,400	0,556
	$q_c [\text{\AA}^{-1}]$	0,0317	0,0216	0,0251	0,0569	0,0792
1,181 (10,50)	$10^6 \delta$	4,44	2,05	*	*	26,9
	$\delta/\beta$	73,2	1330			14,5
	$\alpha_c [^\circ]$	0,171	0,116			0,420
	$q_c [\text{\AA}^{-1}]$	0,0318	0,0216			0,0780
1,025 (12,10)	$10^6 \delta$	3,33	1,54	*	*	19,1
	$\delta/\beta$	96,3	1843			6,90
	$\alpha_c [^\circ]$	0,148	0,101			0,354
	$q_c [\text{\AA}^{-1}]$	0,0317	0,0216			0,0757
0,679 (18,27)	$10^6 \delta$	1,45	0,677	*	*	9,46
	$\delta/\beta$	219	4850			9,40
	$\alpha_c [^\circ]$	0,0976	0,067			0,249
	$q_c [\text{\AA}^{-1}]$	0,0315	0,0217			0,0805

Tabelle A.1: Dispersions- und Absorptionswerte, kritische Winkel und Wellenvektorüberträge der verwendeten Materialien. Die mit dem Stern (\*) gekennzeichneten Felder bedeuten, dass diese Werte nicht für die Messungen und Auswertungen in dieser Arbeit benötigt wurden.

## A.2 Dispersion $\delta_{mp}$ und Verhältnis $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_{mp}$ für Polystyrol-Gold-Mischsysteme

In Abbildung A.1 ist der Verlauf der Dispersion  $\delta_{mp}$  und des Quotienten  $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_{mp}$  eines homogenen Gemisches von Gold (Metall m) und Polystyrol für zwei in dieser Arbeit wichtigen Energien von  $E = 8,05 \text{ keV}$  und  $E = 10,5 \text{ keV}$  dargestellt.  $\phi_m$  ist der Volumenanteil des Metalls. Der Verlauf von  $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_{mp}$  wird schon bei kleinen Goldanteilen durch dessen starke Absorption dominiert.

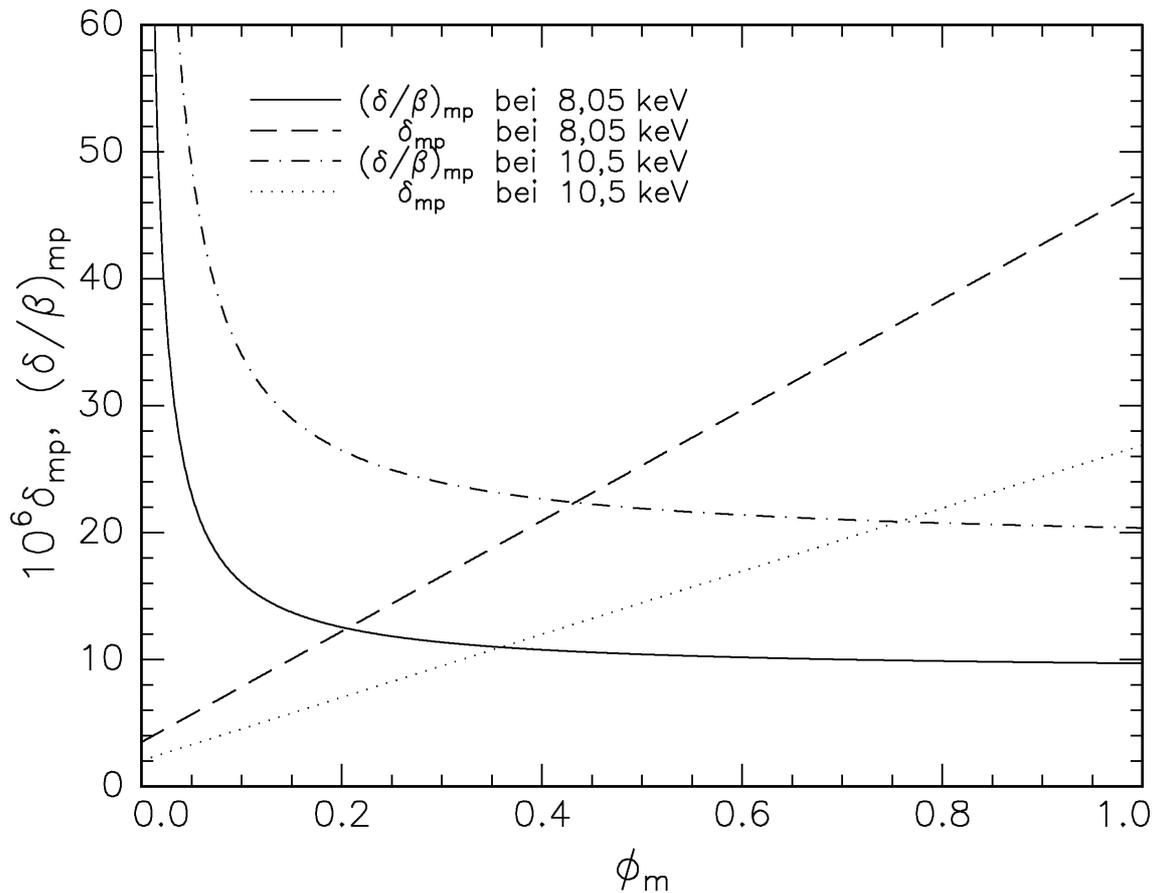


Abbildung A.1: Verlauf der Dispersion  $\delta_{mp}$  und des Quotienten  $\left(\frac{\delta}{\beta}\right)_{mp}$  bei einem Polystyrol-Gold-Gemisch in Abhängigkeit vom Volumenanteil  $\phi_m$  des Metalls.

# Anhang B

## Mathematische Überlegungen

### B.1 Die Brown'sche Bewegung

Betrachtet man die zufällige thermische Bewegung eines Teilchens, das nach einer Zeit  $t$  einen Schritt der Länge  $r$  unternommen hat, dann befindet sich dieses Teilchen nach dieser Zeit auf einer Kugelschale. Die Wahrscheinlichkeit, es an einem speziellen Punkt anzutreffen, ist für alle Koordinaten auf der Kugelschale gleich.

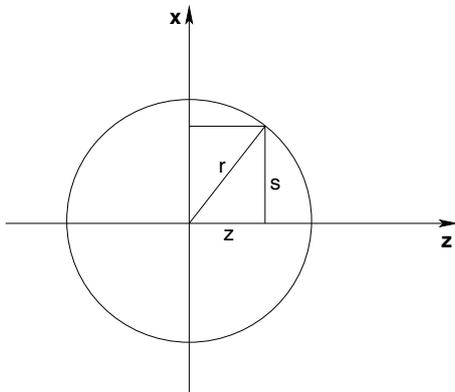


Abbildung B.1: Skizze zur Veranschaulichung der Brownschen Bewegung. Ein Schritt der Länge  $r$  führt zu einer beliebigen Koordinate auf einer Kugelschale. Nach diesem Schritt ist der Abstand einer ausgewählten Koordinate zum Ursprung durch  $z$  gegeben.

Interessiert nur eine Richtung im dreidimensionalen Raum, dann muss über die anderen Koordinaten gemittelt werden. Die Wahrscheinlichkeit  $w(z)$ , das Teilchen in einem Abstand  $z$  zum Ursprung (s. Abb. B.1) anzutreffen, ist proportional zum Oberflächensegment einer Kugel mit dem Radius  $r$ . Es muss dann mit  $s(z) = \sqrt{r^2 - z^2}$  gelten:

$$w(z) dz \sim 2\pi s(z) dz. \quad (\text{B.1})$$

Mit der Normierungsbedingung  $\int_{-r}^r w(z) dz = 1$  ergibt sich dann

$$w(z) = \frac{2}{\pi r^2} \sqrt{r^2 - z^2}. \quad (\text{B.2})$$

Interessant ist weiter die mittlere Tiefe  $a$  in *einer* Richtung, in die sich ein Teilchen bewegt, wenn der Vorgang viele Male ausgeführt wird bzw. viele Teilchen einen zufälligen

Schritt machen. Sei die Schrittweite  $r = 1$ . Es muss dann die Bedingung

$$\int_0^a w(z) dz = \int_a^1 w(z) dz \quad (\text{B.3})$$

gelten. Unter Berücksichtigung von Gleichung B.2 führt die Integration auf den nicht analytisch lösbaren Ausdruck

$$a \sqrt{1 - a^2} + \arcsin(a) = \frac{\pi}{4}, \quad (\text{B.4})$$

wobei  $0 \leq a \leq 1$  gelten muss. Eine numerische Berechnung dieses Ausdrucks führt zu dem gesuchten Ergebnis  $a \approx 0,40397$ .

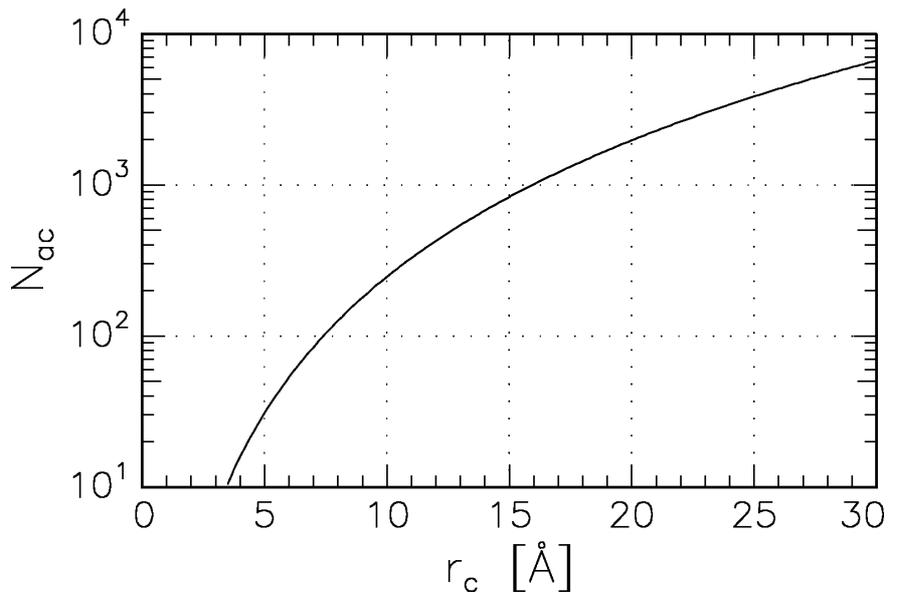
## B.2 Anzahl von Goldatomen pro Cluster

Die Anzahl der Goldatome in einem sphärischen Cluster ist durch die Anordnung der Atome und die Größe des Clusters gegeben. Gold kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Struktur (fcc) und besitzt damit eine Raumauffüllung von  $\phi = \frac{\pi}{6}\sqrt{2}$  [139]. Die Gitterkonstante beträgt  $a = 4,08 \text{ \AA}$  [54].

Seien  $V_c = \frac{4}{3}\pi r_c^3$  das Volumen eines Clusters mit dem Radius  $r_c$  und  $V_{Au} = \frac{\pi}{6}d_{Au}^3$  das Volumen eines einzelnen Goldatoms mit dem Durchmesser  $d_{Au} = \frac{a}{2}\sqrt{2}$ . Dann ist die Anzahl  $N_{ac}$  der Goldatome in einem Cluster gegeben durch:

$$N_{ac}(r_c) = \phi \cdot \frac{V_c}{V_{Au}} = \frac{16\pi}{3} \cdot \left(\frac{r_c}{a}\right)^3 \quad (\text{B.5})$$

Abbildung B.2: Anzahl der Atome  $N_{ac}$  in einem sphärischen Goldcluster mit dem Radius  $r_c$  und einer fcc-Gitterstruktur. Als Gitterkonstante von Gold wurde der Volumenwert von  $a = 4,08 \text{ \AA}$  verwendet.



In Abbildung B.2 ist die Beziehung zwischen Clusterradius  $r_c$  und der Anzahl der Goldatome pro Cluster  $N_{ac}$  aufgetragen. Zu beachten ist, dass sich sehr wenige Atome nicht in eine nahezu kugelförmige Struktur packen lassen. Daher stellen etwa 10–20 Atome eine untere

Grenze für eine sinnvolle Anwendung von Gleichung B.5 dar. Über eine Abweichung der Struktur bei kleinen Clustern von einem fcc-Gitter ist nichts bekannt. Die kleinsten Cluster der in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme besitzen Radien von  $10 \dots 11 \text{ \AA}$  und damit immerhin 250–300 Atome pro Cluster.

## B.3 Gleichungen zum Dichteprofil

### B.3.1 Nominelle Dicke und Bedeckung

Gegeben sei ein Ellipsoid der Höhe  $d_c$  und der lateralen Durchmesser  $p \cdot d_c$  und  $q \cdot d_c$ , wobei  $p$  und  $q$  zwei beliebige positive reelle Zahlen seien. Dann gelten für dessen Volumen  $V_e$  und die Querschnittsfläche  $A_e$  in senkrechter Richtung

$$V_e = \frac{\pi}{6} p q d_c^3 \quad (\text{B.6})$$

$$A_e = \frac{\pi}{4} p q d_c^2. \quad (\text{B.7})$$

Es gelte weiter, dass eine Anzahl  $N$  Cluster einen Bruchteil  $f$  einer hinreichend großen aber beliebigen Fläche  $b^2$  besetze. Entsprechend muss auch das Volumen aller  $N$  Cluster durch das Produkt aus der nominellen Dicke  $d_n$  und der Fläche  $b^2$  gegeben sein:

$$f \cdot b^2 = N \frac{\pi}{4} p q d_c^2 \quad (\text{B.8})$$

$$d_n \cdot b^2 = N \frac{\pi}{6} p q d_c^3 \quad (\text{B.9})$$

Division der beiden Gleichungen führt auf die gesuchte Beziehung für die Flächenbedeckung

$$f = \frac{3}{2} \frac{d_n}{d_c}. \quad (\text{B.10})$$

### B.3.2 Profil eines Clusters in Vakuum

Das Dichteprofil  $\delta(z)$  eines einzelnen Clusters mit dem Radius  $r_c$  in Abhängigkeit von der Tiefe  $z$  ist proportional zur Querschnittsfläche des Clusters in dieser Tiefe, also gilt

$$\delta(z) = k \cdot \pi (2r_c z - z^2). \quad (\text{B.11})$$

Die Proportionalitätskonstante  $k$  ist durch die Beziehung  $\delta(r_c) = k \cdot \pi r_c^2 = \delta_m$  mit der Dispersion des Clustermaterials  $\delta_m$  festgelegt. Damit folgt mit  $a = a(z) = \frac{z}{r_c}$

$$\delta(a) = (2a - a^2) \cdot \delta_m. \quad (\text{B.12})$$



# Symbolverzeichnis

$\alpha$	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\alpha_b$	Beleuchtungswinkel für eine Probe
$\alpha_c$	kritischer Winkel der Totalreflektion
$\alpha_{gl}$	linearer Ausdehnungskoeffizient eines Polymers im glasartigen Zustand
$\alpha_i$	Einfallswinkel für Röntgenstrahlung
$\alpha_f$	Ausfallswinkel für Röntgenstrahlung
$\alpha_{ru}$	linearer Ausdehnungskoeffizient eines Polymers oberhalb von $T_g$
$\alpha_t$	Winkel der transmittierten Strahlung
$\beta$	Absorptionsterm des Brechungsindex für Röntgenstrahlung
$\beta_{spec}$	geometrischer Korrekturfaktor bei Röntgenreflektivitäten
$\gamma$	Grenzflächenspannung
$\gamma$	Scherwinkel
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\gamma_m$	Oberflächenspannung eines Metalls
$\gamma_m^d$	Dispersionsanteil nach Fowkes zur Oberflächenspannung eines Metalls
$\gamma_{mp}$	Grenzflächenspannung von Polymer und Metall
$\gamma_p$	Oberflächenspannung eines Polymers
$\delta$	Dispersionsterm des Brechungsindex für Röntgenstrahlung
$\delta_{Au}$	Dispersionswert von reinem Gold
$\delta_m$	Dispersionswert eines Metalls
$\delta_{max}$	maximaler Dispersionswert der Clusterschicht
$\delta_p$	Dispersionswert eines Polymers
$\delta_{PS}$	Dispersionswert der Polystyrolschicht
$\delta_{top}$	Dispersionswert des Top-Layers
$\eta$	scherratenabhängige Viskosität
$\eta_0$	Nullviskosität
$\chi$	Winkel aus der Streuebene heraus
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit eines Stoffes
$\mu$	linearer Absorptionskoeffizient
$\mu_j$	chemisches Potential der Teilchensorte $j$
$\phi_m$	Volumenanteil eines Metalls in einem Polymer
$\Phi$	Streuwinkel
$\rho$	Elektronendichte

$\varrho$	spezifischer Widerstand
$\sigma$	Scherspannung
$\sigma_0$	intrinsische Rauigkeit einer Oberfläche
$\sigma_{Au}$	Rauigkeit der Polymer-Clusterschicht-Grenzfläche
$\sigma_{cg}$	Breite einer Größenverteilung von Clustern in einer Schicht
$\sigma_{ct}$	Breite einer Tiefenverteilung von Clustern in einer Schicht
$\sigma_{PS}$	Rauigkeit der Clusterschicht-Top-Layer-Grenzfläche
$\sigma_{top}$	Rauigkeit des Top-Layers
$\tau$	Relaxationszeit
$a_b$	Bindungslänge zwischen zwei Kohlenstoffatomen
$a_s$	Länge eines frei beweglichen Segments einer Kette
$A$	Größe einer Oberfläche
$A, A_{eff}$	Hamakerkonstante
$c$	Konzentration von Metallatomen in einem Polymer
$C$	Haftkoeffizient eines Stoffes auf einer Oberfläche
$C(R)$	Korrelationsfunktion
$C_\infty$	charakteristisches Verhältnis
$d_{Au}$	Dicke der Goldclusterschicht
$d_c$	Durchmesser eines Clusters
$d_{ges}$	Dicke des gesamten Probensystems ohne Si/SiO <sub>x</sub> -Substrat
$d_{ms}$	Abstand zwischen Maximum der Clusterschicht und Si/SiO <sub>x</sub> -Substrat
$d_n$	nominell auf eine Polymeroberfläche aufgebrachte Metallmenge
$d_{nc}$	nominell auf eine Polymeroberfläche aufgebrachte Metallmenge, die aus Anpassungen der GISAXS-Daten gewonnen wurde
$d_{ns}$	nominell auf eine Polymeroberfläche aufgebrachte Metallmenge, die aus Anpassungen an Dichteprofile gewonnen wurde
$d_{PS}$	Dicke der Polystyrolschicht ohne Clusterschichtanteile
$d_{quarz}$	Schichtdicke am Quarzmonitor der Aufdampfanlage
$d_{top}$	Dicke des Top-Layers
$d_{vm}$	Abstand der Probenoberfläche (Grenzfläche zum Vakuum) vom Clusterpeakmaximum
$D$	Tracerdiffusionskoeffizient
$D$	wahrscheinlichster lateraler Abstand zwischen zwei Clustern
$E$	Elastizitätsmodul
$E$	elektrische Feldstärke
$E$	Energie des Röntgenlichts
$f$	Flächenbedeckung
$f_1$	Bedeckung der Oberfläche mit Clustern im Modell 1
$f_2$	Bedeckung der Oberfläche mit Clustern im Modell 2
$f_{dk}$	Dickenkorrekturfaktor für die Probenpräparation
$f_{min}$	minimale Bedeckung der Oberfläche mit Clustern (Modell 2)
$F(q)$	Formfaktor eines Streukörpers

$g(R)$	Paarkorrelationsfunktion einer Teilchenanordnung
$G$	Gibbs Freie Energie
$G_c$	Grenzflächenbeitrag zur Gibbs Freien Energie eines Clusters an einer Polymeroberfläche
$I$	Intensität der gestreuten Strahlung
$k$	Betrag eines Wellenvektors
$k_i$	Betrag des einfallenden Wellenvektors
$k_f$	Betrag des ausfallenden Wellenvektors
$K_{or}$	Richtungskorrelationsfunktion
$l$	Kontourlänge eines Polymermoleküls
$l_k$	Länge eines Kuhnschen Segments eines Polymermoleküls
$l_p$	Persistenzlänge eines Polymermoleküls
$M_c$	kritisches Gewichtsmittel einer Polymermolekulargewichtsverteilung
$M_n$	Zahlenmittel einer Polymermolekulargewichtsverteilung
$M_w$	Gewichtsmittel einer Polymermolekulargewichtsverteilung
$n$	Polymerisierungsgrad, Anzahl der Monomereinheiten pro Polymermolekül
$n$	Brechungsindex eines Stoffes
$n_c$	Zahldichte der Cluster auf einer Oberfläche
$n_{cc}$	Zahldichte der Cluster auf der Polymeroberfläche, aus Modellierungen der GISAXS-Daten erhalten
$n_k$	Zahldichte Kuhnscher Segmente in einem Volumen
$N$	Anzahl C–C-Bindungen in der Hauptkette polymerer Kohlenwasserstoffe
$N_{ac}$	Anzahl an Goldatomen in einem Cluster mit Radius $r_c$
$N_s$	Anzahl von Segmenten der Länge $a_s$ einer frei beweglichen Kette
$\vec{q}$	Wellenvektorübertrag, Streuvektor
$q_c$	kritischer vertikaler Wellenvektorübertrag
$q_x$	laterale Komponente des Streuvektors in der Streuebene
$q_y$	laterale Komponente des Streuvektors aus der Streuebene heraus
$q_z$	vertikale Komponente des Streuvektors
$\Delta Q$	Wärmeeintrag in eine Oberfläche
$r$	Fresnelscher Reflektionskoeffizient
$r_c$	Radius eines Clusters
$r_{cc}$	Radius eines Clusters, gewonnen aus Anpassungen der GISAXS-Daten
$r_{cm}$	mittlerer Radius der Cluster
$r_e$	klassischer Elektronenradius
$r_G$	Gyrationsradius eines Streukörpers
$r_p$	Aufdampftrate bei der Metallpräparation auf Polymeroberflächen
$R$	Reflektivität
$R_F$	Fresnelreflektivität
$\mathbf{R}$	End-zu-End Abstandsvektor eines Polymermoleküls
$\langle R^2 \rangle$	mittlerer quadratischer End-zu-End-Abstand eines Polymermoleküls
$R_0$	mittlerer End-zu-End-Abstand eines Polymermoleküls
$R_g$	Gyrationsradius eines Polymermoleküls

$S$	Entropie eines Polymermoleküls
$S(q)$	Streuungsfunktion, Strukturfaktor
$S_c(q)$	Interferenzfunktion, Strukturfaktor einer Teilchenanordnung
$t$	Zeit
$t$	Fresnelscher Transmissionskoeffizient
$T_b$	Siedetemperatur eines Stoffes
$T_d$	Einsatztemperatur der Clusterschichtverbreiterung
$T_e$	Einsatztemperatur des Clustereinbettungsprozesses
$T_F$	Fresneltransmittivität
$T_g$	Glasübergangstemperatur einer Polymerschicht, Volumenglasübergangstemperatur
$T_g^s$	Glasübergangstemperatur an einer Polymeroberfläche
$T_m$	Schmelzpunkt eines Stoffes
$T_{PS}$	Temperatur des Polystyrols bei der Metallbedampfung
$T_{VF}$	Vogel–Fulcher-Temperatur
$U$	Uneinheitlichkeit
$v$	spezifisches Volumen eines Stoffes
$z$	Probtiefe, von der Oberfläche aus betrachtet
$z^*$	Probenhöhe, von der Substratgrenzfläche aus betrachtet

# Literaturverzeichnis

- [1] C. P. Wong, Ed. *Polymers for Electronic and Photonic Applications*. Academic Press, Boston, 1993.
- [2] H. E. A. Huitema, G. H. Gelinck, J. B. P. H. van der Putten, K. E. Kuijk, C. M. Hart, E. Cantatore, P. T. Herwig, A. J. J. M van Breemen, and D. M. de Leeuw. Plastic transistors in active-matrix displays. *Nature*, 414:599, 2001.
- [3] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory. Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films. *Europhys. Lett.*, 27:59, 1994.
- [4] W. J. Orts, J. H. van Zanten, W. Wu, and S. K. Satija. Observation of Temperature Dependent Thicknesses in Ultrathin Polystyrene Films on Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 71:867, 1993.
- [5] W. E. Wallace, J. H. van Zanten, and W. L. Wu. Influence of an impenetrable interface on a polymer glass-transition temperature. *Phys. Rev. E*, 52:R3329, 1995.
- [6] J. H. van Zanten, W. E. Wallace, and W. L. Wu. Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films. *Phys. Rev. E*, 53:R2053, 1996.
- [7] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, and J. R. Dutcher. Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.*, 77:2002, 1996.
- [8] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, and J. R. Dutcher. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Phys. Rev. E*, 56:5705, 1997.
- [9] G. B. de Maggio, W. E. Frieze, D. W. Gidley, M. Zhu, H. A. Hristov, and A. F. Yee. Interface and Surface Effects on the Glass Transition in Thin Polystyrene Films. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1524, 1997.
- [10] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, M. O. David, and J. Schultz. Glass transition of stereoregular poly(methyl methacrylate) at interfaces. *Langmuir*, 14:2929, 1998.
- [11] J. Baschnagel and K. Binder. On the Influence of Hard Walls on Structural Properties in Polymer Glass Simulation. *Macromol.*, 28:6808, 1995.

- [12] J. Baschnagel, K. Binder, and A. Milchev. Mobility of Polymers near Surfaces. In A. Karim and S. Kumar, editors, *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films*. World Scientific, 2000.
- [13] A. M. Mayes. Glass Transition of Amorphous Polymers. *Macromol.*, 27:3114, 1994.
- [14] T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara. Surface Molecular Motion of the Monodisperse Polystyrene Films. *Macromol.*, 30:280, 1997.
- [15] N. Satomi, A. Takahara, and T. Kajiyama. Determination of surface glass transition temperature of monodisperse polystyrene based on temperature-dependent scanning viscoelasticity microscopy. *Macromol.*, 32:4474, 1999.
- [16] T. Kajiyama, K. Tanaka, and A. Takahara. Study of the surface glass transition behaviour of amorphous polymer film by scanning-force microscopy and surface spectroscopy. *Polymer*, 39:4665, 1998.
- [17] S. Ge, Y. Pu, W. Zhang, M. Rafailovich, J. Sokolov, C. Buenviaje, R. Buckmaster, and R. M. Overney. Shear Modulation Force Microscopy Study of Near Surface Glass Transition Temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2340, 2000.
- [18] O. K. C. Tsui, X. P. Wang, J. Y. L. Ho, T. K. Ng, and X. Xiao. Studying Surface Glass-to-Rubber Transition Using Atomic Force Microscopic Adhesion Measurements. *Macromol.*, 33:4198, 2000.
- [19] Y. Liu, T. P. Russell, M. G. Samant, J. Stöhr, H. R. Brown, A. Cossy-Favre, and J. Diaz. Surface Relaxations in Polymers. *Macromol.*, 30:7768, 1997.
- [20] G. J. Kovacs and P. S. Vincett. Formation and Thermodynamic Stability of a Novel Class of Useful Materials: Close-Packed Monolayers of Submicron Monodisperse Spheres Just below a Polymer Surface. *J. Coll. Int. Sci.*, 90:335, 1982.
- [21] G. J. Kovacs and P. S. Vincett. Subsurface Particle Monolayer and Film Formation in Softenable Substrates: Techniques and Thermodynamic Criteria. *Thin Solid films*, 111:65, 1984.
- [22] F. Faupel, R. Willecke, and A. Thran. Diffusion of Metals in Polymers. *Mat. Sci. Eng.*, R22:1, 1998.
- [23] A. Thran. *Diffusion von Gasen und Metallen un Polymeren: Datenanalysen, Experimente und Simulationen*. Dissertation, Universität Kiel, 2000.
- [24] V. Zaporojtchenko, T. Struskus, K. Behnke, C. von Bechtolsheim, M. Kiene, and F. Faupel. Metal/Polymer interfaces with designed morphologies. *J. Adh. Sci. Technol.*, 14:467, 2000.
- [25] V. Zaporojtchenko, T. Struskus, J. Erichsen, and F. Faupel. Embedding of Noble Metal Nanoclusters into Polymers as a Potential Probe of the Surface Glass Transition. *Macromol.*, 34:1125, 2001.

- [26] H.-G. Elias. *An Introduction to Polymer Science*. VCH, Weinheim, 1997.
- [27] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin, 2nd edition, 1997.
- [28] R. J. Young and P. A. Lovell. *Introduction to Polymers*. Stanley Thornes, Cheltenham, 1991.
- [29] Forschungszentrum Jülich. *Physik der Polymere*, 22. IFF Ferienkurs, Vorlesungsmanuskripte, 1991.
- [30] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [31] P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Interscience, New York, 1969.
- [32] E.-J. Donth. *Relaxation and Thermodynamics in Polymers*. Akademie Verlag, Berlin, 1992.
- [33] Becker and Braun, Ed. *Kunststoff Handbuch 4, Polystyrol*. Hanser, München, 1996.
- [34] U. Buchenau. *Physik der Polymere*, 22. IFF Ferienkurs, Kapitel 9, Glaszustand und Glasübergang. WEKA-Druck, 1991.
- [35] J. Jäckle. Models of the glass transition. *Rep. Prog. Phys.*, 49:171, 1986.
- [36] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 2nd edition, 1992.
- [37] V. A. Parsegian and G. H. Weiss. Spectroscopic Parameters for Computation of van der Waals Forces. *J. Coll. Inter. Sci.*, 81:285, 1981.
- [38] C. J. Drummond and D. Y. C. Chan. Theoretical Analysis of the Soiling of “Nonstick” Organic Materials. *Langmuir*, 12:3356, 1996.
- [39] H.-D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer, Berlin, 2002.
- [40] C. I. Poser and I. C. Sanchez. Surface tension theory of pure liquids and polymer melts. *J. Coll. Int. Sci.*, 69:439, 1979.
- [41] I. C. Sanchez. *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*. Butterworth-Heinemann, Boston, 1992.
- [42] R.-J. Roe. Parachor and Surface Tension of Amorphous Polymers. *J. Phys. Chem.*, 69:2809, 1965.
- [43] D. G. Legrand and G. L. Gaines. The molecular weight dependence of polymer surface tension. *J. Coll. Inter. Sci.*, 31:162, 1969.
- [44] G. D. Dee and B. B. Sauer. The surface tension of polymer liquids. *Adv. Phys.*, 47:161, 1998.

- [45] F. B. Buff and R. A. Lovett. Interfacial Density Profile for Fluids in the Critical Region. *Phys. Rev. Lett.*, 15:621, 1965.
- [46] B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, and M. Deutsch. X-ray reflectivity Study of Thermal Capillary Waves on Liquid Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 72:242, 1994.
- [47] A. K. Doerr, M. Tolan, W. Prange, J.-P. Schlomka, T. Seydel, and W. Press. Observation of Capillary Waves on Liquid Thin Films from Mesoscopic to Atomic Length Scales. *Phys. Rev. Lett.*, 83:3470, 1999.
- [48] W. H. de Jeu, J. D. Shindler, and E. A. L. Mol. The Resolution Function in Diffuse X-ray Reflectivity. *J. Appl. Cryst.*, 29:511, 1996.
- [49] E. Helfand and Y. Tagami. Theory of the interface between immiscible polymers. II. *J. Chem. Phys.*, 56:3592, 1972.
- [50] E. Helfand, S. M. Bhattacharjee, and G. H. Fredrickson. Molecular weight dependence of polymer interfacial tension and concentration profile. *J. Chem. Phys.*, 91:7200, 1989.
- [51] M. Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, volume 148 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [52] M. Vollmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z. Phys. Chem.*, 119:277, 1926.
- [53] G. J. Kovacs and P. S. Vincett. Subsurface particulate film formation in softenable substrates: present status and possible new applications. *Thin Solid films*, 100:341, 1983.
- [54] D. L. Lide, Ed. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 73rd edition, 1992.
- [55] F. M. Fowkes. Attractive Forces at Interfaces. *Ind. Eng. Chem.*, 56:40, 1964.
- [56] H. C. Hamaker. The London–van der Waals Attraction between spherical Particles. *Physica*, 4:1058, 1937.
- [57] D. Henderson, D.-M-Duh, X. Chu, and D. Wasan. An Expression for the Dispersion Force between Colloidal Particles. *J. Coll. Inter. Sci.*, 185:265, 1997.
- [58] B. Burandt. *Untersuchung oberflächennaher Phasenübergänge mittels Röntgenbeugung an  $NH_4Br$  und  $KMnF_3$* . Dissertation, Universität Kiel, 1993.
- [59] J.-P. Schlomka. *Untersuchung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von dünnen  $NiMnSb$ -Schichtsystemen*. Dissertation, Universität Kiel, 1999.
- [60] E. Hering, R. Martin, and M. Stohrer. *Physik für Ingenieure*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1992.

- [61] H. Vogel. *Gerthsen Physik*. Springer, Berlin, 1999.
- [62] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, Ithaca N.Y., 1960.
- [63] J. Erichsen. persönliche Mitteilung.
- [64] J. A. Venables. Atomic processes in crystal growth. *Surf. Sci.*, 299:798, 1994.
- [65] C. v. Bechtolsheim. *Struktur und Entstehung von Metall/Polymer-Grenzflächen am Beispiel des Systems Gold/Trimethylcyclohexan-Polycarbonat*. Dissertation, Universität Kiel, 1998.
- [66] C. von Bechtolsheim, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel. Influence of thermal treatment on the morphology and adhesion of gold films on trimethylcyclohexane-polycarbonate. *Appl. Surf. Sci.*, 151:119, 1999.
- [67] K. Behnke. *Herstellung und Charakterisierung von gasphasenabgeschiedenen metallhaltigen Polymerfilmen*. Dissertation, Universität Kiel, 2000.
- [68] K. Behnke, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, and F. Faupel. *Herstellung von Edelmetallcluster/Polymer-Kompositfilmen durch ein Gasphasenabscheidungsverfahren*, in: *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, pages 549–554. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [69] A. Thran, M. Kiene, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel. Condensation Coefficients of Ag on Polymers. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1903, 1999.
- [70] V. Zaporojtchenko, K. Behnke, A. Thran, T. Strunskus, and F. Faupel. Condensation coefficients and initial stages of growth for noble metals deposited onto chemically different polymer surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, 144:355, 1999.
- [71] R. W. James. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. Ox Bow Press, Woodbridge, Connecticut, 1982.
- [72] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon, Oxford, 1993.
- [73] F. Abelès. Propagation des Ondes Électromagnétiques Sinusoidales. *Ann. Physique (Paris)*, 5:596, 1950.
- [74] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.*, 95:359, 1954.
- [75] V. Holý, J. Kuběna, I. Ohlídal, K. Lischka, and W. Plotz. X-ray reflection from rough layered systems. *Phys. Rev. B*, 47:15896, 1993.
- [76] J. Stettner. *Charakterisierung von rauhen MBE-CoSi<sub>2</sub>/Si-Schichtsystemen mittels Röntgenstreuung*. Dissertation, Universität Kiel, 1995.
- [77] H. Kiessig. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. *Ann. Phys.*, 10:769, 1931.

- [78] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. B*, 38:2297, 1988.
- [79] R. Pynn. Neutron scattering by rough surfaces at grazing incidence. *Phys. Rev. B*, 45:602, 1992.
- [80] D. K. G. de Boer. Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x-rays and neutrons. *Phys. Rev. B*, 49:5817, 1994.
- [81] O. H. Seeck. Untersuchung des Wetting-Systems CCl<sub>4</sub> auf Si-SiO<sub>2</sub> mittels diffuser Röntgenstreuung. Diplomarbeit, Universität Kiel, 1993.
- [82] M. Tolan and W. Press. X-ray and neutron reflectivity. *Z. Kristallogr.*, 213:319, 1998.
- [83] S. Banerjee, M. K. Sanyal, A. Datta, S. Kanakaraju, and S. Mohan. X-ray-reflectivity study of Ge-Si-Ge films. *Phys. Rev. B*, 54:16377, 1996.
- [84] M. K. Sanyal, J. K. Basu, A. Datta, and S. Banerjee. Determination of small fluctuations in electron density profiles of thin films: layer formation in a polystyrene film. *Europhys. Lett.*, 36:265, 1996.
- [85] A. K. Doerr. *Untersuchung der strukturellen Eigenschaften dünner Benetzungfilme*. Dissertation, Universität Kiel, 1999.
- [86] K.-M. Zimmermann, M. Tolan, R. Weber, J. Stettner, A. K. Doerr, and W. Press. Phase determination of x-ray reflection coefficients. *Phys. Rev. B*, 62:10377, 2000.
- [87] K.-M. Zimmermann. Untersuchung der Grenzflächenstruktur von Metall/Polymer-Systemen mittels Röntgenstreuung im Bereich der Totalreflexion. Diplomarbeit, Universität Kiel, März 2000.
- [88] G. H. Vineyard. Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces. *Phys. Rev. B*, 26:4146, 1982.
- [89] S. Dietrich and H. Wagner. Critical Surface Scattering of X-Rays and Neutrons at Grazing Angles. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1469, 1983.
- [90] V. Holý and T. Baumbach. Nonspecular x-ray reflection from rough multilayers. *Phys. Rev. B*, 49:10668, 1994.
- [91] Y. Yoneda. Anomalous Surface Reflection of X Rays. *Phys. Rev.*, 131:2010, 1963.
- [92] H.-G. Haubold. *Einführung in die Röntgenkleinwinkelstreuung*. Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie, 27. IFF Ferienkurs. 1996.
- [93] A. Guinier and G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. Wiley, New York, 1955.
- [94] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos. Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering: New Tool for Studying Thin Film Growth. *J. Appl. Cryst.*, 22:528, 1989.

- [95] M. Rauscher, T. Salditt, and H. Spohn. Small-angle x-ray scattering under grazing incidence: The cross section in the distorted-wave born approximation. *Phys. Rev. B*, 52:16855, 1995.
- [96] M. Rauscher. Röntgenstreuung an rauhen Oberflächen. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1995.
- [97] T. H. Metzger, I. Kegel, R. Paniago, and J. Peisl. Grazing incidence x-ray scattering: an ideal tool to study the structure of quantum dots. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32:A202, 1999.
- [98] M. Schmidbauer, T. Wiebach, H. Raidt, M. Hanke, R. Köhler, and H. Wawra. Ordering of self-assembled  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  islands studied by grazing incidence small-angle x-ray scattering and atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 58:10523, 1998.
- [99] A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudière, and S. Lequien. Grazing incidence small angle x-ray scattering applied to the characterization of aggregates in surface regions. *Physica B*, 283:69, 2000.
- [100] E. Cattaruzza, F. d'Acapito, F. Gonella, A. Longo, A. Martorana, G. Mattei, C. Maurizio, and D. Thiaudière. GISAXS study of Cu–Ni alloy clusters obtained by double ion implantation in silicate glasses. *J. Appl. Cryst.*, 33:740, 2000.
- [101] R. Lazzari. *IsGISAXS: a tool for Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis for nanostructures*. European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, 2.4 edition, 2002.
- [102] M. Baus and J. L. Colot. Thermodynamics and structures of a fluid of hard rods, disks, spheres, or hyperspheres from rescaled virial expansions. *Phys. Rev. A*, 36:3912, 1987.
- [103] I. Grotkopp. Röntgenstreuung an Metall-Polymer-Grenzflächen. Diplomarbeit, Universität Kiel, August 2002.
- [104] T. Seydel. *Glasoberflächen: Einfrieren von Kapillarwellen?* Dissertation, Universität Kiel, 2000.
- [105] U. Zimmermann. Untersuchung von allotaktischen  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -Schichtsystemen und Charakterisierung magnetischer Halb-Heusler-Legierungen mittels Röntgenstreuung. Diplomarbeit, Universität Kiel, 1996.
- [106] <http://www-hasylab.desy.de>.
- [107] O. H. Seeck. *Untersuchung des Phasenübergangsverhaltens von Ammoniumhalogeniden mittels Röntgenstreuung*. Dissertation, Universität Kiel, 1997.
- [108] M. J. Capitan, D. Thiaudiere, L. Goirand, R. Taffut, and S. Lequien. The ID01 beamline at the E.S.R.F.: the diffuse scattering technique applied to surface and interface studies. *Physica B*, 283:256, 2000.

- [109] <http://www.esrf.fr>.
- [110] V. Nitz. *Langmuir-Blodgett Filme, Herstellung und Charakterisierung von Mono- und Multischichten*. Dissertation, Universität Kiel, 1995.
- [111] [http://cindy.lbl.gov/optical\\_constants/](http://cindy.lbl.gov/optical_constants/).
- [112] A. Karim and S. Kumar, Ed. *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films*. World Scientific, Singapore, 2000.
- [113] D. N. Theodorou. Variable-Density Model of Polymer Melt Surfaces: Structure and Surface Tension. *Macromol.*, 22:4578, 1989.
- [114] S. Affrossman, M. Hartshorne, T. Kiff, R. A. Pethrick, and R. W. Richards. Surface Segregation in Blends of Hydrogenous Polystyrene and Perfluorohexane End-Capped Deuterated Polystyrene, Studied by SSIMS and XPS. *Macromol.*, 27:1588, 1994.
- [115] S. Affrossman, M. Hartshorne, R. Jerome, R. A. Pethrick, S. Petitjean, and M. Rei Vilar. Surface Concentration of Chain Ends in Polystyrene Determined by Static Secondary Ion Mass Spectroscopy. *Macromol.*, 26:6251, 1993.
- [116] J. Erichsen, 2002. unveröffentlicht.
- [117] C. H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie I. Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*. VCH, Weinheim, 1985.
- [118] H. Saechtling. *Kunststoff Taschenbuch*. Hanser, München, 1992.
- [119] D. A. Shirley. High-resolution X-ray photoemission spectrum of valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5:4709, 1972.
- [120] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Division, Minnesota, 1. edition, 1979.
- [121] H. G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, and P. Oelhafen. Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters. *Science*, 297:1533, 2002.
- [122] Y. Takahashi, M. Iijima, K. Inagawa, and A. Itoh. Synthesis of aromatic polyimide film by vacuum deposition polymerization. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5:2253, 1987.
- [123] J. R. Salem, F. O. Sequeda, J. Duran, W. Y. Lee, and R. M. Yang. Solventless polyimide films by vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4:369, 1986.
- [124] V. Zaporozhchenko, 2000. unveröffentlicht.
- [125] O. Glatter. A New Method for the Evaluation of Small-Angle Scattering Data. *J. Appl. Cryst.*, 10:415, 1977.

- [126] O. Glatter. Determination of Particle-Size Distribution Functions from Small-Angle Scattering Data by Means of the Indirect Transformation Method. *J. Appl. Cryst.*, 13:7, 1980.
- [127] O. Glatter. Comparison of Two Different Methods for Direct Structure Analysis from Small-Angle Scattering Data. *J. Appl. Cryst.*, 21:886, 1988.
- [128] J. S. Pedersen. Small-angle scattering from precipitates: Analysis by use of a polydisperse hard-sphere model. *Phys. Rev. B*, 47:657, 1993.
- [129] B. Weyerich, J. Brunner-Popela, and O. Glatter. Small-angle scattering of interacting particles. II. Generalized indirect Fourier transformation under consideration of the effective structure factor for polydisperse systems. *J. Appl. Cryst.*, 32:197, 1999.
- [130] J. Erichsen, 2002. unveröffentlicht.
- [131] I. Kegel, T. H. Metzger, P. Schittenhelm, and G. Abstreiter. Lateral ordering of coherent Ge islands on Si(001) studied by triple-crystal grazing incidence diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 74:2978, 1999.
- [132] V. Chamard, 2002. unveröffentlicht.
- [133] [http://www.esrf.fr/computing/scientific/joint\\_projects/isgisaxs/](http://www.esrf.fr/computing/scientific/joint_projects/isgisaxs/).
- [134] J. Brandrup, editor. *Polymer handbook*. Wiley, New York, 4. edition, 1999.
- [135] X. Yu, P. M. Duxbury, G. Jeffers, and M. A. Dubson. Coalescence and percolation in thin metal films. *Phys. Rev. B*, 44:13163, 1991.
- [136] T. G. Fox and P. J. Flory. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *J. Appl. Phys.*, 21:581, 1950.
- [137] H. Krupp, W. Schnabel, and G. Walter. The Lifshitz-Van der Waals Constant. Computation of the Lifshitz-Van der Waals Constant on the Basis of Optical Data. *J. Coll. Inter. Sci.*, 39:421, 1972.
- [138] G. Reiter and J. Forrest, Ed. *Special issue on Properties of Thin Polymer Films*, Eur. Phys. J. E, 8:103, 2002.
- [139] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin. *Solid State Physics*. W. B. Saunders, 1976.



# Publikationen und Konferenzbeiträge

## Publikationen

- T. Seydel, M. Tolan, B. M. Ocko, O.-H. Seeck, R. Weber, E. DiMasi, W. Press, *Freezing of capillary waves at the glass transition*, Phys. Rev. B **65**, 184207 (2002).
- R. Weber, I. Grotkopp, J. Stettner, M. Tolan, O.-H. Seeck, W. Press, *X-Ray Scattering at Metal-Polymer Interfaces near the Glass Transition*, HASYLAB Jahresbericht (2001).
- R. Weber, K.-M. Zimmermann, M. Tolan, J. Stettner, W. Press, O. H. Seeck, J. Erichsen, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, *X-ray reflectivity study on the surface and bulk glass transition of polystyrene*, Phys. Rev. E **64**, 061508 (2001).
- R. Weber, K.-M. Zimmermann, M. Tolan, J. Stettner, O.-H. Seeck, J. Erichsen, T. Strunskus, W. Press, *Comparison of the Surface and Bulk Glass Transition of Polystyrene*, HASYLAB Jahresbericht (2000).
- K.-M. Zimmermann, M. Tolan, R. Weber, J. Stettner, A. K. Doerr, W. Press, *Phase determination of x-ray reflection coefficients*, Phys. Rev. B **62**, 10377 (2000).
- R. Weber, M. Zimmermann, J. Stettner, M. Tolan, W. Press, V. Zaporojtchenko, K. Dolgner, T. Strunskus, *Annealing Behavior of Metal Clusters on Polycarbonate Surfaces near the Glass Transition Temperature*, HASYLAB Jahresbericht (1999).

## Konferenzbeiträge

- R. Weber, J. Stettner, M. Tolan, W. Press, *Röntgenstreuung an Polymer-Metall-Grenzflächen im Bereich der Glasübergangstemperatur*, Vortrag auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2002).
- R. Weber, J. Stettner, M. Tolan, O.-H. Seeck, W. Press, *The glass transition of polystyrene thin films examined by x-ray scattering: comparison of surface and bulk behavior*, Poster auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hamburg (2001).
- R. Weber, J. Stettner, M. Tolan, W. Press, *X-Ray Studies of Metal/Polymer Nanomaterials*, Vortrag im Rahmen des *International Workshop on Nano-Materials*, Saha Institute of Nuclear Physics, Kolkata, Indien (2001).
- R. Weber, M. Zimmermann, J. Stettner, M. Tolan, W. Press, V. Zaporojtchenko, K. Dolgner, T. Strunskus, *Au-Cluster auf BPA-Polycarbonat in der Nähe des Glasübergangs: Untersuchungen mit Röntgenstreuung*, Poster auf der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2000).
- R. Weber, M. Zimmermann, J. Stettner, M. Tolan, W. Press, V. Zaporojtchenko, K. Dolgner, T. Strunskus, *Surfaces near the Glass Transition Temperature*, Poster auf der *Sixth International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering*, Noordwijkerhout, Niederlande (1999).



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. W. Press für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bedanken. Auch seine radsportlichen Leistungen, die mich so manchen Morgen ins Schwitzen brachten, weiß ich zu schätzen.

Eine Vielzahl weiterer Personen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, sei es durch hilfreiche Ratschläge, durch tatkräftige Unterstützung in endlosen Messzeitnächten oder durch die Bereitstellung von Probenmaterial.

Den weiteren Chefs des Polymer-Metall-Projekts, Jochim Stettner und Metin Tolan, danke ich für ihre stete Bereitschaft, Fragen zu klären und mich am HASYLAB nicht alleine Photonen zählen zu lassen. Vielleicht werde ich Jochim doch noch einmal zum Förde-Triathlon oder Hochbrückenlauf überreden können. Bei Metin dagegen habe ich wahrscheinlich keine weitere Gelegenheit, ihn beim Tischfußball im HASYLAB zu schlagen — auch wenn's viele Anläufe gebraucht hat. Als Professor hat man ja so wenig Zeit...

Klaus-Martin Zimmermann und Ingo Grotkopp, die mit viel Engagement in ihren Diplomarbeiten ebenfalls die Herausforderung mit den kleinen Metallkugelchen angenommen hatten, sei für ihre zahlreichen fachlichen und technischen Beiträge gedankt. Es lebe die Temperaturkalibrierung.

Die zehn Messzeiten, die allein der Datenanhäufung für diese Arbeit dienten, konnten natürlich nicht ohne zahlreiche Mitstreiter erfolgreich beendet werden. Neben den vorgenannten Personen, die keine Nachtschicht gescheut haben, danke ich den weiteren Arbeitsgruppenmitgliedern Bridget Murphy, Wolfgang Prange, Timo Kurbjuhn, Klaas Kölln und Christian Gutt für ihre tatkräftige Hilfe.

Namentlich möchte ich weiter Martin Müller nennen, mit dem ich über Sinn und Unsinn der Kleinwinkelstreuung diskutieren durfte, meinem Ex-Bürogeossen Tilo Seydel, der mit mir in der „Wüste“ Long Island und im schönen Frankreich über gläserne Oberflächen grübelte, Michael Sprung fürs eifrige Korrekturlesen, sowie die vielen alten und neuen Köpfe, die den Forscheralltag und die Kaffeerrunde bereichert haben, Martin Traving, Christian Nöldeke, Julian Baumert und Claas Behrend.

Auch den am HASYLAB an den Beamlines W1.1 und D4.1 und an der ESRF am ID01 tätigen Personen sei gedankt, vor allem Oliver Seeck und Virginie Chamard, ohne deren Hilfe verschiedene Messzeiten nicht zum Erfolg geführt hätten, sowie Hartmut Metzger und Wolfgang Caliebe.

Für ihre stete Hilfsbereitschaft bei allerlei technischen Problemen am Computer, mit den Pumpen oder mit der Elektronik danke ich Arnd Seeger, Joost Jakobs, Wilfried Krüger und Manfred Stiller.

Herrn Prof. Dr. F. Faupel und seiner Arbeitsgruppe sowie Herrn Thomas Strunskus danke ich für vielerlei Unterstützung. Eine wichtige Voraussetzung für erfolgreiches Experimentieren sind Proben von guter Qualität. Für die Präparation perfekt glatter Polystyrolschichten danke ich Jörn Erichsen, aber auch für seine große Diskussionsbereitschaft in Bezug auf die Fragen der Vergleichbarkeit der XPS- und der Röntgenmessungen. Vladimir Zaporozhenko sei für die von ihm präparierten Polymer-Gold- und Polymer-Kupfer-Proben gedankt, ebenso wie Kai Dolgner, der beharrlich versucht hatte, auch dünne Bisphenol-A-Polycarbonatschichten durch

Spin-Coating herzustellen. Für die Konstruktion des Verdampfers und für seine Bereitschaft, jederzeit für dessen Reparatur zur Verfügung zu stehen, danke ich Herrn Stefan Rehders recht herzlich.

Den freundlichen Sekretariaten von Frau Seeger sowie von Frau Krebs und Frau Müller-Puffe gilt ebenfalls mein besonderer Dank für die vielen kleinen und größeren Dinge, die sie für mich in kürzester Zeit erledigten.

Für die präzise Anfertigung diverser Bauteile für die Präparationsanlage und für den Messaufbau am HASYLAB sei den Mitarbeitern der Werkstatt unter Leitung von Herrn Brix gedankt.

Meinen Eltern danke ich für die Ermöglichung und ihre fortdauernde Unterstützung während meines Studiums. Sollte es nun tatsächlich einen Dr. in der Familie geben?

Meiner Frau Barbara und unserer kleinen Tochter Nicola danke ich ganz besonders dafür, dass sie mich gerade in den letzten Wochen und Monaten unterstützt haben, auch wenn ich neben der Anfertigung dieser Arbeit viel zu wenig Zeit für sie übrig hatte. Ich hoffe, in Zukunft nicht nur am Morgen Familienvater sein zu dürfen.

# Lebenslauf

Rüdiger Weber

Steinstraße 3

24118 Kiel

Geburtsdatum 23. Juli 1972

Geburtsort Kiel

Staatsangehörigkeit deutsch

1978 – 1982 Theodor-Heuss-Schule, Grundschule in Kiel

1982 – 1991 Max-Planck-Gymnasium, Kiel

Juni 1991 Allgemeine Hochschulreife

Okt. 1991 – Sept. 1992 Grundwehrdienst

1992 – 1998 Diplomstudium der Physik  
an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Nov. 1994 Vordiplom in Physik

Aug. 1995 – Mai 1996 Auslandsaufenthalt an der Pennsylvania State University,  
Pennsylvania, U.S.A.

Okt./Nov. 1998 Mündliche Diplomprüfungen in Physik  
mit dem Nebenfach Materialwissenschaften

Dez. 1998 - Jan. 1999 Anfertigung der Diplomarbeit  
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Skibowski  
Thema: *Charakterisierung von NiAl(111)*  
*als Substrat zur AlN(0001)-Präparation und*  
*Untersuchung der elektronischen Struktur von GaN(10 $\bar{1}$ 0)*

April 1999 Diplom in Physik

seit April 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentelle und  
Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

April 1999 – Dez. 2002 Anfertigung der vorliegenden Dissertation  
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Press.



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation — abgesehen von der Beratung durch meine wissenschaftlichen Lehrer — nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen.

Kiel,    Dezember 2002

.....

(Rüdiger Weber)