

**Struktur und Dynamik von
Gold-Clustern
auf dünnen Polymer-Filmen:
Untersuchungen mit
kohärenter Röntgenstrahlung**

Markus Krämer

**Diplomarbeit
am
Lehrstuhl für Experimentelle Physik I**

**Fachbereich Physik
Universität Dortmund**

Dezember 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Röntgenstreuung	3
2.1	Spekuläre Röntgenstreuung	3
2.1.1	Grundlegende Eigenschaften	4
2.1.2	Mehrschichtsysteme	7
2.1.3	Rauhe Schichten	9
2.1.4	Das Effektive-Dichte-Modell	11
2.2	Diffuse (nicht-spekuläre) Röntgenstreuung	13
2.2.1	Kinematische Formulierung (Bornsche Näherung)	14
2.2.2	Distorted Wave Born Approximation (DWBA)	14
2.2.3	Dichteprofil einer Polymer-Oberfläche	15
2.3	XPCS - X-Ray Photon Correlation Spectroscopy	16
2.3.1	Grundlagen	16
2.3.2	Berechnung der Kohärenzlänge	18
2.3.3	Die Korrelationsfunktion	19
2.3.4	Kapillarwellen	21
2.3.5	Brownsche Bewegung	22
2.3.6	Koppelung der Korrelationsfunktionen	23
3	Die untersuchten Systeme	25
3.1	Polymere	25
3.1.1	Eigenschaften von Polymeren	25
3.1.2	Abmessungen der Polymerketten	26
3.1.3	Glasübergang	26
3.1.4	Viskosität	27
3.1.5	Oberflächenspannung	28
3.1.6	Rauhigkeit einer Polymer-Oberfläche	29
3.2	Metall-Polymer-Grenzflächen - Goldcluster auf Polymeren	30
4	Experimenteller Aufbau	35
4.1	Präparation der Proben	35
4.1.1	Herstellung der Polymerfilme	35

4.1.2	Temperung der Proben	35
4.1.3	Evaporation des Goldes an der Universität Kiel	36
4.1.4	Evaporation des Goldes an der Universität Dortmund	36
4.2	Die untersuchten Proben	37
4.3	Das Labor-Diffraktometer	41
4.3.1	Hardware	41
4.3.2	Meßgeometrie	42
4.3.3	Software	44
4.4	Die Probenzelle	45
4.5	Die Beamline ID10a an der ESRF, Grenoble	47
4.5.1	Optik und Diffraktometer	47
4.5.2	Autokorrelator und Datenaufnahme	49
4.5.3	Die GISAXS-Geometrie	50
4.5.4	Durchführung der Messungen	52
5	Voruntersuchung der Proben	53
5.1	Statische Messungen	53
5.2	Auswertung der Meßdaten mit dem Programm LsFit	54
5.3	Messungen an reinen Polystyrol-Proben	54
5.3.1	Einfluß der Temperung und Schichtdicke	55
5.3.2	Präparation in Dortmund und Kiel	57
5.4	Messungen an Metall-Polymer-Systemen	58
5.4.1	Flächenabdeckung	59
5.4.2	Einfluß verschiedener Goldmengen	59
5.4.3	Geringe Bedeckung	59
5.4.4	Mittlere Bedeckung	60
5.4.5	Hohe Bedeckung	62
6	XPCS-Messungen zur Untersuchung der Dynamik	63
6.1	Temperaturabhängige Messung der Korrelationsfunktion	64
6.2	Interpretation der Meßergebnisse	67
6.2.1	Dynamik in der Ebene und senkrecht dazu	67
6.2.2	Die dynamische Viskosität	70
6.2.3	Einfluß von Strukturfaktor und hydrodynamischer Wechselwirkung	71
6.2.4	Einfluß des Clusterabstands auf die Viskosität	74
7	Zusammenfassung und Ausblick	77
A	Simulation des Probensystems	i
A.1	Simulation der Goldcluster-Verteilung	i
A.2	Funktionsweise des Simulationsprogramms	ii

B	Mathematische Überlegungen	v
B.1	Berechnung der Flächenabdeckung und Clusterradien	v
B.2	Berechnung des mittleren Clusterabstands	vi
B.2.1	1-dimensional	vi
B.2.2	2-dimensional	vi
B.2.3	3-dimensional	vii
B.2.4	Abstand der Cluster-Außenflächen	ix
C	MatLab-Programmcodes	xi
C.1	Simulation der Goldcluster-Verteilung	xi
C.2	Abfrage der Parameter und Berechnung der Paarkorrelationsfunktionen	xiv
	Literaturverzeichnis	xxi
	Index	xxvii
	Danksagung	xxxix
	Eidesstattliche Erklärung	xxxiii

Abbildungsverzeichnis

2.1	Elektromagnetische Welle unter streifendem Einfall (Skizze)	7
2.2	Berechnete Fresnel-Reflektivität einer Silizium/Luft-Grenzfläche	8
2.3	Mehrschichtsystem mit Schichten verschiedener Brechungsindizes (Skizze) . . .	9
2.4	Berechnete Reflektivität eines 10 Å dicken PS-Films	10
2.5	Winkel bei spekulärer und diffuser Streuung, in-plane und out-of-plane	13
2.6	Streumethoden und zugängliche Längen- und Frequenzbereiche	16
2.7	Typisches XPCS Fleckenmuster (Speckle Pattern)	17
2.8	Definition der longitudinalen Kohärenzlänge	18
2.9	Definition der transversalen Kohärenzlänge	19
3.1	Struktur eines Polystyrol-Moleküls	25
3.2	Kühlratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g	28
3.3	Abhängigkeit der Viskosität vom Molekulargewicht	29
3.4	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Polystyrol	30
3.5	Cluster im Polymer	31
4.1	Foto der Probe M076	36
4.2	Foto der entnetzten Probe M042	37
4.3	Präparationskammer in Kiel	38
4.4	Bedampfungsanlage in Dortmund und mit Gold bedampfte Probe M058	39
4.5	Das D8-Diffraktometer in Dortmund	41
4.6	Streugeometrie am D8-Diffraktometer	42
4.7	Darstellung verschiedener Scan-Modi im reziproken Raum	43
4.8	Probenzelle	46
4.9	Schematischer Aufbau der Beamline ID10	47
4.10	Aufbau der Experimentierkammer an der Beamline ID10	48
4.11	Die GISAXS-Geometrie	51
5.1	Vergleich zwischen ungetemperten und getemperten Proben	55
5.2	Vergleich zwischen ungetemperter und getemperter Probe M013nT / M013 . . .	55
5.3	Vergleich zwischen ungetemperter und getemperter Probe M_03nT / M009 . . .	56
5.4	Veränderung des δ -Profils während der Präparation	58
5.5	Reflektivitätskurven und Dispersionsprofil für dünne Goldschichten	61
5.6	Reflektivitätskurven und Dispersionsprofil für Goldschichten mittlerer Dicke . .	61

5.7	Reflektivitätskurven und Dispersionsprofil für dicke Goldschichten	62
6.1	Schematische Darstellung der Dynamik auf der Probe	64
6.2	Temperaturverlauf bei der XPCS-Messung	65
6.3	δ -Scans bei verschiedenen Temperaturen	66
6.4	CCD-Aufnahme in GISAXS-Geometrie	67
6.5	Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktion	68
6.6	Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktion, kurze Zeitskalen	69
6.7	Foto der Probe M058 mit Strahlenschäden	70
6.8	Viskosität über Kapillarwellen und Brownsche Bewegung berechnet	72
6.9	Viskosität von Polystyrol nach verschiedenen Quellen	73
6.10	Zweidimensionale Schicht der Goldcluster	74
6.11	Vergleich von berechnetem Strukturfaktor und experimentellem δ -Scan	75
A.1	Wahrscheinlichkeitsverteilung um einen Goldcluster	i
A.2	Verteilung der Goldcluster	iv
B.1	Clusterabstand in 2d	vi
B.2	Clusterabstand in 3d	viii

Tabellenverzeichnis

2.1	Dispersion δ und Absorption β der verwendeten Materialien	6
3.1	Polymerisationsgrad und typische Längen bei verschiedenen Molekulargewichten	27
4.1	Die untersuchten Proben	40
5.1	Parameter der Fits für die Proben ohne Gold	57
5.2	Parameter der Fits für die mit Gold bedampften Proben	60
6.1	Gemessene Relaxationszeiten	70

1 Einleitung

Polymere haben in der modernen Technik in den vergangenen Jahren eine immer größere Bedeutung gewonnen. Durch ihre Vielfalt an mechanischen Eigenschaften (wie zum Beispiel ihre Elastizität, die je nach chemischer Zusammensetzung von sehr weich bis äußerst hart variieren kann) sind sie in vielen Bereichen einsetzbar. Außerdem lassen sie sich leicht verarbeiten und kostengünstig herstellen.

Technische Einsatzgebiete sind beispielsweise Metallkatalysatoren für Brennstoffzellen, die in Polymer-Elektrolyten eingebettet werden [23], und Klebmittel in der Automobilherstellung anstelle von Schweißtechniken [3]. Auch Prothesen enthalten oft Acryl-Knochenzement als Verbindung mit dem metallischen Implantat. Außerdem werden Polymere als Substrate für das Aufbringen von metallischen Leiterbahnen in integrierten Schaltkreisen [6, 44], in organischen Displays [14] und anderen Bereichen der Mikroelektronik genutzt. Durch den Einsatz in der Herstellung von Massenspeichern wie CDs und DVDs (die im wesentlichen aus Polycarbonat bestehen) haben Polymere auch Einzug in den Alltag gehalten.

Von besonderem Interesse in technischen Anwendungen ist eine Kombination von Polymeren und Metallen. So werden CDs und DVDs mit Aluminium bedampft, damit der Laserstrahl reflektiert wird, und in der Elektronik ist man ebenfalls auf metallische Leiterbahnen angewiesen. In diesen Anwendungen spielen die Grenzflächeneigenschaften von Polymer-Metall-Systemen eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund ist es nötig, die Wechselwirkung zwischen Metall und Polymer zu verstehen. Beispielsweise ist die Oberflächenspannung von Metallen deutlich größer als die von Polymeren, weshalb Metallatome bei geringer Stoffmenge auf einer Polymeroberfläche in der Regel keine durchgehende Schicht bilden, sondern sich in Form näherungsweise sphärischer Cluster ansammeln.

Gerade mit Hinblick auf den Einsatz in der modernen Technik ist auch das thermische Verhalten solcher Systeme von Interesse. So wird ein vergleichsweise hartes glasartiges Polymer beim Erhitzen oberhalb der Glasübergangstemperatur weich, und Metallatome auf seiner Oberfläche wie zum Beispiel Cluster, aber auch mikroskopisch kleine Bauelemente, können in das Polymer diffundieren [43].

Das Tiefenprofil einer solchen Probe kann mit Hilfe von Röntgenreflektivitätsmessungen untersucht werden. Dabei wird die Probe - im Gegensatz zur Untersuchung mit Methoden wie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) - nicht zerstört beziehungsweise muß nicht aufwendig präpariert werden. Sie kann in der Regel einfach, so wie sie ist und in-situ, einem Röntgenstreuexperiment unterzogen werden. Außerdem wird ein größerer Probenbereich (im Bereich einiger Quadratmillimeter) von der Strahlung getroffen, und die Messung liefert eine Mittelung über die Eigenschaften der gesamten Fläche. Dagegen wird bei Techniken wie TEM oder AFM (Rasterkraftmikroskopie) nur ein sehr kleiner Ausschnitt (in der Regel viel kleiner als 1 Quadratmikrometer) der Probenoberfläche abgebildet.

Um die Dynamik eines Metall-Polymer-Probensystems zu untersuchen, kann die Röntgen-Photonenkorrelationsspektroskopie (XPCS) angewandt werden. Insbesondere Gleichgewichtsdynamiken, bei denen sich der mittlere Teilchenabstand nicht ändert, sind mit statischen Reflektivitätsmessungen nicht zugänglich. Auch XPCS ermöglicht (abgesehen von Strahlenschäden, die bei langen Meßzeiten auftreten können) eine zerstörungsfreie in-situ-Untersuchung der Probe, bei der ebenfalls über den gesamten vom Strahl getroffenen Probenbereich gemittelt wird. Die Photonenkorrelationsspektroskopie mit sichtbarem Licht (PCS) ist schon seit langem eine verbreitete Technik. XPCS wurde aber erst durch hochbrillante Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation möglich, die einen ausreichend kohärenten Photonenflux liefern können. Im Volumen wird diese Methode schon seit einigen Jahren erfolgreich angewandt, Oberflächenuntersuchungen mittels XPCS sind allerdings noch wissenschaftliches Neuland.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein System aus einem mit Polystyrol bedeckten Siliziumsubstrat untersucht, auf das Gold aufgedampft wurde. Bei niedrigen Evaporationsraten bildet das Gold annähernd sphärische Cluster auf der Polymeroberfläche [43]. Wird die Probe auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers erhitzt, sinken die Cluster bis auf einige Å unterhalb der Oberfläche ein, wo sie aufgrund ihres hohen Streuvermögens als Marker für die Bewegung des sie umgebenden Polystyrols dienen können.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 werden zunächst die wichtigsten Grundlagen der Röntgenstreuung erläutert, Kapitel 2.3 behandelt konkret die Methode der Röntgen-Photonenkorrelationsspektroskopie (XPCS) für die in dieser Arbeit wichtigen Fälle der Kapillarwellen und Brownschen Bewegung. Die wichtigsten Eigenschaften von Polymeren und Polymer-Metall-Grenzflächen werden in Kapitel 3 diskutiert. Kapitel 4 behandelt die Vorbereitung und Durchführung der Messungen, im einzelnen die Herstellung und Präparation der Proben, die statische Voruntersuchung im Labor-Diffraktometer und die Korrelationsmessungen an der Synchrotron-Beamline ID10A der ESRF in Grenoble. Im Abschnitt 5 werden die statischen Reflektivitätsmessungen an den Proben interpretiert und Rückschlüsse auf die Struktur der Probe gezogen. Kapitel 6 zeigt schließlich die XPCS-Messungen und liefert Interpretationen der Ergebnisse im Hinblick auf die Struktur und Dynamik des Probensystems. Zum Schluß werden in Kapitel 7 die Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammenfassend dargestellt, und es wird ein Ausblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen gegeben, die die in dieser Arbeit gewonnenen Informationen vertiefen können.

2 Röntgenstreuung

Streuexperimente eignen sich zur Untersuchung der Struktur und Dynamik vieler verschiedener Materialien. Insbesondere elektromagnetische Wellen spielen bei den Streumethoden eine große Rolle, da sie in einem breiten Spektrum an Wellenlängen vorliegen, so daß für die jeweils interessanten Strukturen die passende Wellenlänge gewählt werden kann. Harte Röntgenstrahlung von etwa 10 keV hat eine Wellenlänge von rund 1 Å; somit können mit ihr prinzipiell atomare Strukturen untersucht werden (was mit sichtbarem Licht aufgrund der deutlich größeren Wellenlänge nicht möglich ist), aber auch Längenskalen im Mikrometerbereich sind mit der Röntgenstreuung zugänglich. In diesem Kapitel sollen zunächst einige grundlegende Eigenschaften und Voraussetzungen der Röntgenstreuung diskutiert werden.

In Kapitel 2.1 wird zunächst die spekuläre Röntgenstreuung besprochen, also der Fall, daß der Winkel von ein- und ausfallendem Strahl gleich sind ($\alpha_i = \alpha_f$). Bei ideal glatten Oberflächen wird unterhalb eines materialabhängigen kritischen Winkels α_c die gesamte Strahlung reflektiert. Bei größeren Winkeln oder endlichen Rauigkeiten treten entsprechende Verluste auf. Über die spekuläre Röntgenstreuung können räumlich gemittelte Eigenschaften der Probe senkrecht zur Oberfläche ermittelt werden.

Im Kapitel 2.1.2 wird dann auf die Besonderheiten eines vielschichtigen Systems mit mehreren reflektierenden Grenzflächen eingegangen und diskutiert, wie man aus dem gesamten Reflektivitätssignal die Eigenschaften der einzelnen Schichten extrahieren kann.

Kapitel 2.1.3 erweitert die davor diskutierten Modelle auf rauhe Grenzflächen. Dazu werden die Einführung von modifizierten Fresnelkoeffizienten und das Effektive-Dichte-Modell diskutiert.

Zur Untersuchung der lateralen Struktur einer Oberfläche ist die diffuse Röntgenstreuung nötig, die in Kapitel 2.2 kurz skizziert werden soll. Dort werden die kinematische Formulierung (Bornsche Näherung) und die exaktere, aber deutlich kompliziertere Distorted Wave Born Approximation (DWBA) dargestellt, die im Rahmen der Auswertung benötigt werden.

2.1 Spekuläre Röntgenstreuung

Röntgenstrahlung mit Wellenlängen im Angström-Bereich ermöglicht - im Gegensatz zum sichtbaren Licht - die Untersuchung von Strukturen bis hinab in den atomaren Bereich. Bei Streuexperimenten mit kleinen Eintritts- und Austrittswinkeln sind die Wellenvektorüberträge in der Regel kleiner als die reziproken Gittervektoren einer eventuell vorliegenden Kristallstruktur. Deren Einfluß ist deshalb vernachlässigbar, und die Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung liefert somit Informationen über das elektrische Potential (und damit die Elektronendichteverteilung) der untersuchten Probe.

Zunächst sollen einige grundlegende Eigenschaften der Röntgenstreuung an glatten und rauen Oberflächen diskutiert werden. Dann werden konkret mehrschichtige Systeme betrachtet, zu denen auch die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Proben gehören. Zum Schluß dieses Abschnitts folgt noch eine prinzipielle Einführung in die Funktionsweise des Programms *LsFit* [35], mit dessen Hilfe die Reflektivitätskurven der statischen Messungen analysiert worden sind.

2.1.1 Grundlegende Eigenschaften

Eine elektromagnetische Welle kann mit der Gleichung

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.1)$$

beschrieben werden, wobei $\vec{E}(\vec{r})$ die Stärke des elektrischen Feldes am Ort $\vec{r}$ darstellt und $\vec{E}_0$ für die maximale Amplitude des Feldes und $\vec{k}$ für den Wellenvektor der Welle steht. Bei einer Röntgenreflektivitäts-Messung fällt eine elektromagnetische Welle aus dem Vakuum (bzw. aus der Luft) auf ein Material mit Brechungsindex $n \neq 1$. Dabei wird sie zum Teil reflektiert und zum Teil transmittiert (und dabei gebrochen).

Innerhalb eines Mediums gilt für die Bewegung der Welle die Helmholtzgleichung [41]

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0, \quad (2.2)$$

worin $k = |\vec{k}|$ der Betrag des Wellenvektors ist, der über $k = 2\pi/\lambda$ mit der Wellenlänge λ zusammenhängt.

Ein Medium mit N Atomen pro Einheitszelle (die man als harmonische Oszillatoren mit den Resonanzfrequenzen ω_j betrachten kann) hat den Brechungsindex [41]

$$n = 1 + N \frac{e^2}{\varepsilon_0 m_e} \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\omega\eta_j}. \quad (2.3)$$

Dabei ist ω die Frequenz der einfallenden elektromagnetischen Welle, e die Elementarladung, ε_0 die elektrische Feldkonstante, m_e die Ruhemasse eines Elektrons, η_j die Dämpfungskonstante der Elektronen des jeweiligen Atoms und f_j die entsprechende (erzwungene) Oszillatorstärke, der sogenannte Atomformfaktor. Letzterer berechnet sich nach

$$f_j = f_j^0 + f_j'(\lambda) + i f_j''(\lambda), \quad (2.4)$$

wobei $f_j'(\lambda)$ und $f_j''(\lambda)$ wellenlängenabhängige Dispersions- bzw. Absorptionskorrekturen sind.

Bei harter Röntgenstrahlung, also im Energiebereich von einigen keV, ist $\omega \gg \omega_j$, und Gleichung (2.3) vereinfacht sich zu

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.5)$$

mit

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f_j'(E)}{Z} \quad (2.6)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \sum_{j=1}^N \frac{f_j''(E)}{Z} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu. \quad (2.7)$$

Dabei ist $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$ der klassischen Elektronenradius, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $Z = \sum_j Z_j$ die Gesamtzahl der Elektronen, ρ die Elektronendichte und μ der lineare Absorptionskoeffizient.

f_j^0 ist abhängig vom Wellenvektorübertrag $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ zwischen der einlaufenden ($\vec{k}_i$) und der gestreuten Welle ($\vec{k}_f$). Im Falle kleiner Winkel kann man aber die Näherung $f_j^0 \approx Z_j$ anwenden. Liegt ein homogenes Medium vor und ist die verwendete Energie ausreichend weit von möglichen Absorptionskanten entfernt, können die Parameter in (2.5) vereinfacht berechnet werden zu

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu. \quad (2.8)$$

Für Röntgenstrahlung ist die Dispersion δ positiv und liegt im Bereich von $\delta \approx 10^{-6}$. Der Brechungsindex hat somit einen Realteil, der geringfügig kleiner als 1 ist, und so tritt - wenn die Röntgenstrahlung aus Luft bzw. Vakuum auf das Material trifft - unterhalb eines kritischen Winkels α_c Totalreflexion auf. In Tabelle 2.1 sind für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Energien die entsprechenden Dispersions- und Absorptionskonstanten δ und β aufgelistet.

Aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz (siehe auch die Skizze in Abb. 2.1)

$$n = 1 - \delta = \frac{\cos \alpha_i}{\cos \alpha_t} \quad (2.9)$$

folgt für kleine Eintrittswinkel α_i und mit dem Winkel α_t der transmittierten Strahlung näherungsweise

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{r_e \rho / \pi}. \quad (2.10)$$

Im Falle der Totalreflexion dringt die Strahlung nur einige Nanometer weit in die Probe ein, die Eindringtiefe lässt sich aus dem kritischen Winkel zu

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\pi\alpha_c} \quad (2.11)$$

berechnen [36], und beträgt bei den vorliegenden Proben etwa 2,5 bis 9 nm. Deshalb kann man mit Experimenten bei sogenanntem „streifenden Einfall“ sehr gut oberflächensensitiv messen und hat so Zugang zu den Eigenschaften dünner Schichten.

Mit Hilfe der sogenannten Fresnelkoeffizienten [2] kann die Reflektivität einer „perfekten“

Material	$\rho(g/cm^3)$	$E(eV)$	$\lambda(\text{\AA})$	$10^6\delta$	$10^6\beta$	δ/β	$\alpha_c(^{\circ})$
Silizium (Si)	2,33	8049	1,541	7,60	0,173	43,93	0,223
		10640	1,165	4,32	0,058	75,00	0,168
Quarz (SiO ₂)	2,2	8049	1,541	7,13	9,200	0,78	0,216
		10640	1,165	4,06	0,030	133,99	0,163
Polystyrol (PS)	1,05	8049	1,541	3,50	0,0048	731,00	0,152
		10640	1,165	2,00	0,0015	1376,18	0,114
Gold (Au)	19,32	8049	1,541	47,10	48,500	9,72	0,556
		10640	1,165	26,12	1,760	14,84	0,414
Silber (Ag)	10,5	8049	1,541	29,40	2,660	11,10	0,439
		10640	1,165	16,76	0,938	17,87	0,332
Aluminium (Al)	2,699	8049	1,541	8,47	0,155	54,60	0,236
		10640	1,165	4,82	0,051	93,96	0,178
Kupfer (Cu)	8,96	8049	1,541	24,40	0,549	44,40	0,400
		10640	1,165	14,61	1,540	9,49	0,310
Wasser (H ₂ O)	1,00	8049	1,541	3,58	0,0199	179,94	0,153
		10640	1,165	2,04	0,0038	544,55	0,116

Tabelle 2.1: Dispersion δ und Absorption β der in dieser Arbeit verwendeten Materialien bei den Photonen-Energien 8,049 keV (Energie der $k_{\alpha,1}$ -Linie von Kupfer, die im Labor-Diffraktometer genutzt wird) und 10,640 keV (eingestellte Energie an der Beamline ID10a, ESRF). Zudem sind in der Tabelle noch die Dichten der Stoffe und die aus δ und β berechneten kritischen Winkel α_c aufgeführt. Quelle: [43, 5].

Neben den mit Gold präparierten Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Polystyrolfilme untersucht, die mit Silber, Aluminium oder Kupfer bedampft worden sind. Bei den statischen Untersuchungen (Kapitel 5) stellte sich allerdings das Gold, das von den verwendeten Metallen die größte Dispersion δ aufweist, als das geeignetste Material heraus, so daß für die Korrelationsmessungen nur Proben mit Goldclustern verwendet wurden. Die Angabe der Werte für Wasser ist für die in Kapitel 5 beobachtete Top-Schicht wichtig, die möglicherweise auf Wasser aus der Luft zurückzuführen ist.

(d.h. vollständig glatten) Oberfläche berechnet werden. Damit gelten für die Amplituden der einfallenden $|\vec{E}_{0,i}|$, der reflektierten $|\vec{E}_{0,r}|$ und der transmittierten Welle $|\vec{E}_{0,t}|$ folgende Gleichungen:

$$|\vec{E}_{0,r}| = r \cdot |\vec{E}_{0,i}| \quad (2.12)$$

$$|\vec{E}_{0,t}| = t \cdot |\vec{E}_{0,i}| \quad (2.13)$$

$$\text{mit } r = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.14)$$

$$\text{und } t = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.15)$$

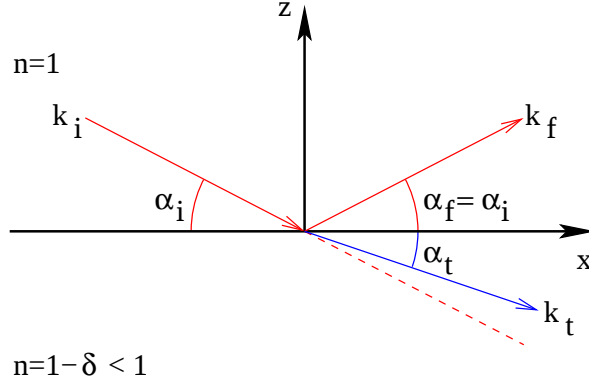


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von Reflexion und Transmission einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzschicht unter streifendem Einfall. Die Welle trifft mit dem Wellenvektor $\vec{k}_i$ unter dem Winkel α_i auf die Grenzfläche auf, wird zum Teil unter dem Winkel $\alpha_f = \alpha_i$ (mit dem Wellenvektor k_f) reflektiert und dringt zum Teil unter dem Winkel $\alpha_t < \alpha_i$ (mit Wellenvektor $k_t < k_f$, aber $k_{t,x} = k_{f,x}$) in die Schicht ein. n bezeichne hier nur den Realteil des Brechungsindex.

mit den z-Komponenten der Wellenvektoren von einfallender und transmittierter Strahlung

$$k_{i,z} = k \sin \alpha_i \quad (2.16)$$

$$k_{t,z} = nk \sin \alpha_t = k \sqrt{(n^2 - \cos^2 \alpha_i)}. \quad (2.17)$$

Die Fresnelkoeffizienten sind zudem polarisationsabhängig. Da der Brechungsindex n für Röntgenstrahlen aber praktisch 1 ist, spielt diese Abhängigkeit in der vorliegenden Arbeit keine Rolle.

Für kleine Winkel berechnet sich die relative Intensität der reflektierten Strahlung (die sogenannte „Fresnelreflektivität“) nach

$$R_F = |r|^2 = \frac{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \quad (2.18)$$

mit dem Real- und Imaginärteil des Transmissionswinkels $\alpha_t = p_+ + ip_-$

$$p_{+/-}^2 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} \pm (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right]. \quad (2.19)$$

Abb. 2.2 zeigt die berechnete Fresnelreflektivität einer glatten Silizium-Luft-Grenzfläche.

2.1.2 Mehrschichtsysteme

In der vorliegenden Arbeit werden Proben untersucht, die nicht nur über eine reflektierende Grenzfläche verfügen, sondern die aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen Brechungs-

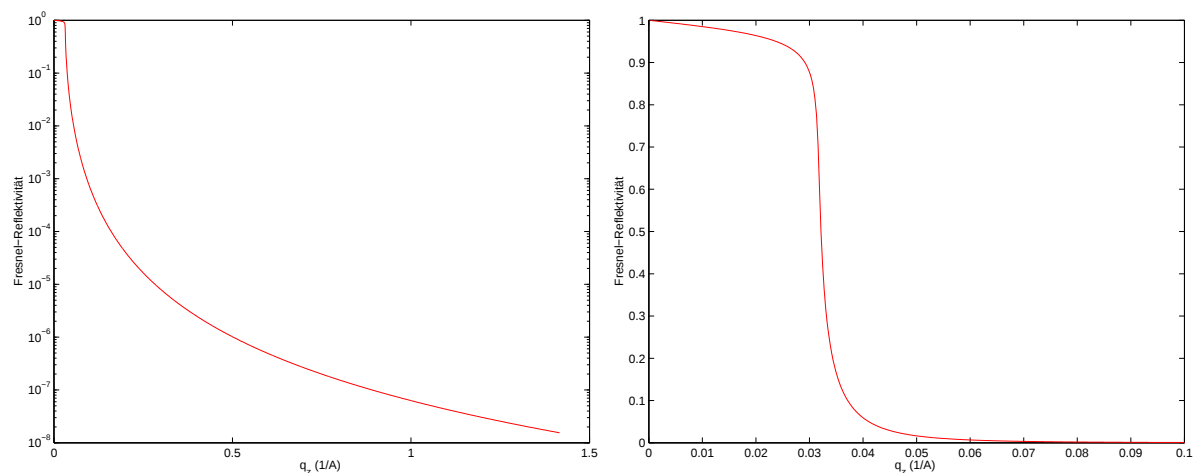


Abbildung 2.2: Berechnete Fresnel-Reflektivität einer Silizium/Luft-Grenzfläche nach Gleichung (2.18): Links in logarithmischer Skalierung, rechts ist der Bereich kleiner Winkel (bzw. kleiner Wellenvektorüberträge) noch einmal linear dargestellt. q_z stellt dabei den Wellenvektorübertrag senkrecht zur Probenoberfläche dar, der sich aus Einfallswinkel und Austrittswinkel nach Formel 4.8 berechnet. Die Reflektivität wird bestimmt, indem man die gemessene Intensität der reflektierten Strahlung auf 1 normiert.

indizes - und damit auch aus mehreren reflektierenden Grenzflächen - bestehen.

Zunächst soll ein System aus mehreren „glatte“ Schichten (wie in Abb. 2.3 skizziert) betrachtet werden. Die einzelnen Grenzflächen können jeweils separat betrachtet, und ihre Reflektivität wie im vorangegangenen Kapitel berechnet werden. Das Vakuum bzw. die Luft wird als unendlich dicke Schicht mit Brechungsindex $n = 1$ aufgefaßt. Das Substrat wird, da es in der Regel wesentlich dicker ist als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, ebenfalls als unendlich dick angenommen, und die durch die unterste Grenzfläche z_N gedrungene Strahlung T_{N+1} wird auch an keiner weiteren Fläche reflektiert. Wenn man nun die reflektierten Intensitäten aller Grenzflächen des Systems „phasenrichtig“ addiert, erhält man die Gesamtreflektivität des Systems.

In Abbildung 2.4 sind die berechnete Reflektivität einer Probe aus einem Silizium-Substrat mit einem 10 nm dicken Polystyrolfilm und die Fresnel-Reflektivität des Siliziums dargestellt. Die Oszillationen in der Reflektivität (sogenannte „Kiessig-Fringes“ [17]) beruhen auf Interferenzeffekten zwischen den beiden Schichten (Si-PS und PS-Luft), deren Periode umgekehrt proportional zum Abstand der Schichten und damit der Dicke des PS-Films ist. Diese läßt sich daraus mit einer Genauigkeit von deutlich weniger als einem $\text{\AA}$ bestimmen. Bei mehrschichtigen Systemen überlagern sich die Oszillationen der einzelnen Schichten, doch im Prinzip lassen sich auch aus der Reflektivität eines vielschichtigen Systems die Dicken der einzelnen Schichten bestimmen.

Abelès [1] behandelte das Problem als erster mittels Transfermatrizen für jede einzelne Schicht. Ein rekursives Verfahren zur Lösung dieses Problems, das heutzutage in den meisten Anwendungen verwendet wird, stellt der Parratt-Algorithmus [28] dar. Dieser Algorithmus ist sehr rechen-

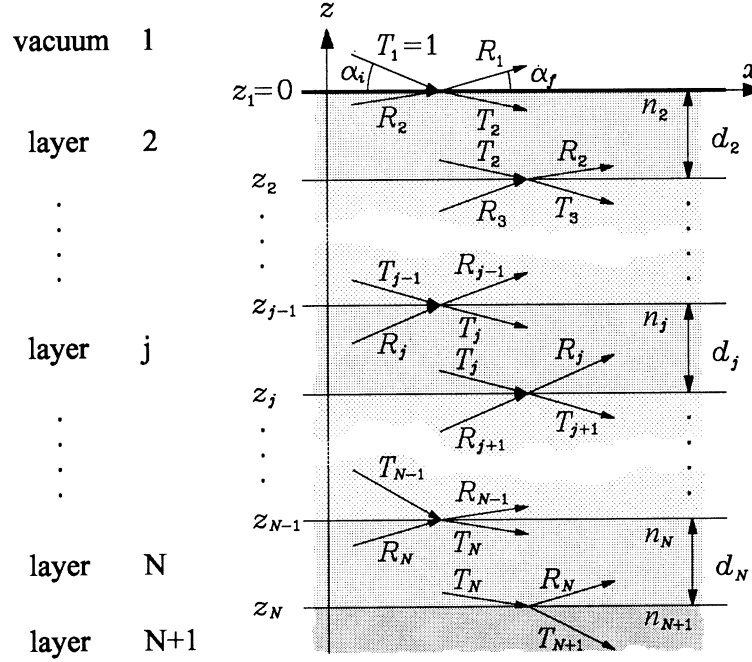


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Mehrschichtsystems mit Schichten verschiedener Brechungsindizes. Abbildung aus [38].

intensiv, kann aber leicht programmiert werden, so daß man mit modernen Rechnern problemlos die Reflektivitäten von Mehrschichtsystemen bestimmen kann. Für diese Arbeit wurde das Programm *LsFit* [35] verwendet, das auf dem oben genannten Algorithmus beruht.

2.1.3 Rauhe Schichten

Die obigen Berechnungen beziehen sich auf perfekt glatte Grenzflächen, an denen sich der Brechungsindex sprunghaft von einer Schicht zur anderen ändert. In der Realität haben die Grenzflächen aber immer eine endliche Rauigkeit, so daß der Brechungsindex nun nicht mehr nur noch von z abhängt, sondern auch von den Koordinaten x und y innerhalb der Ebene. Es ergibt sich für die Grenzschicht ein Zusammenhang $n(x, y, z)$.

Da bei (spekulären) Reflektivitätsmessungen der Wellenvektorübertrag $\vec{q}$ senkrecht zur Probenoberfläche ist, liefert das detektierte Signal keine direkten Informationen über die laterale Struktur der Oberfläche. Im Detektor werden alle Beiträge der x - y -Ebene (für ein bestimmtes z) aufsummiert, dies entspricht dann einem gemittelten Brechungsindex $n(z)$ (bzw. einer gemittelten Elektronendichte $\rho(z)$), der wiederum nur noch z -abhängig ist. $n(z)$ ist stetig und berechnet sich nach

$$n(z) = \lim_{X,Y \rightarrow \infty} \frac{1}{XY} \int_0^X \int_0^Y n(x, y, z) dx dy. \quad (2.20)$$

Im Grenzfall unendlich geringer Rauigkeit nähert sich $n(z)$ einer Heaviside-Sprungfunktion an

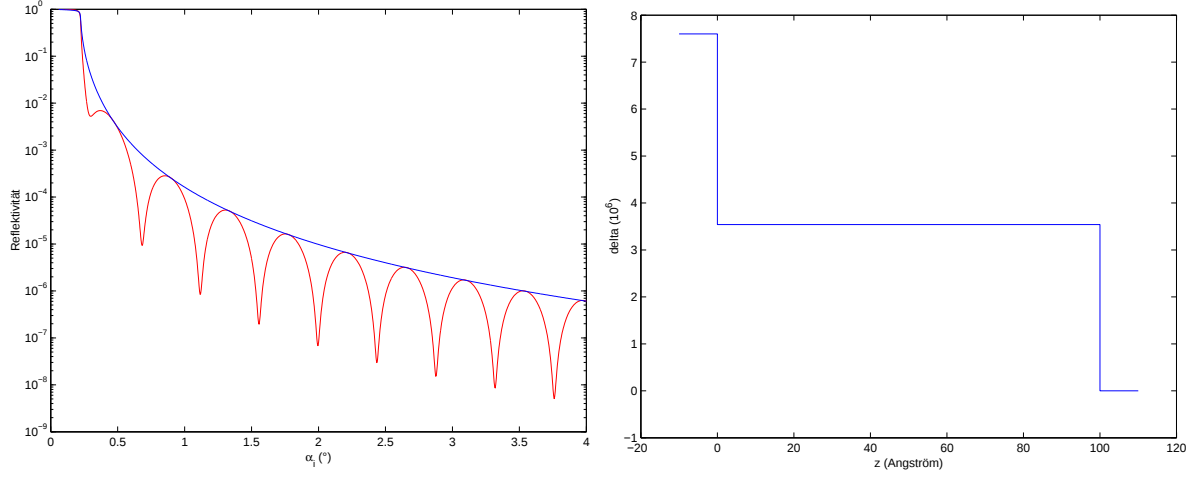


Abbildung 2.4: Links: Berechnete Reflektivität eines 10 Å dicken PS-Films auf einem Si-Substrat (mit höherer Elektronendichte) bei einer Wellenlänge von 1,541Å. Die obere Linie markiert die Fresnel-Reflektivität des Substrats, die untere die Reflektivität des Schichtsystems. Rechts: Das zugehörige Elektronendichteprofil des Systems.

und liefert damit den oben betrachteten Fall glatter Schichten mit Sprüngen in n .

Betrachtet man den Übergang von einer Schicht j zur nächsten Schicht $j + 1$, setzt man diesen aus einer Menge glatter Schichten zusammen, die an den jeweiligen Koordinaten z_j liegen. Die absoluten z -Werte berechnen sich nun aus z_j und den relativen Schicht-Koordinaten z' zu $z = z_j + z'$.

Definiert man $P_j(z') dz'$ als die Wahrscheinlichkeit, im Intervall $[z_j + z', z_j + z' + dz']$ die Grenzfläche j zu finden, und gilt

$$0 = \int z' P_j(z') dz', \quad (2.21)$$

bestimmt

$$\sigma_j^2 = \int z'^2 P_j(z') dz' \quad (2.22)$$

die sogenannte „root-mean-square“-Rauigkeit (engl. rms roughness) der Schicht j . n wird dann zu der stetigen Funktion

$$n_j(z') = \int_{-\infty}^{\infty} [n_j + (n_{j+1} - n_j)\Theta(z' - \zeta)] P_j(\zeta) d\zeta \quad (2.23)$$

$$= n_j + (n_{j+1} - n_j) \int_{-\infty}^{z'} P_j(\zeta) d\zeta, \quad (2.24)$$

wobei $\Theta(z)$ für die Heaviside-Sprungfunktion steht.

Aus diesem Ansatz erhält man modifizierte Fresnelkoeffizienten, mit deren Hilfe sich das Schichtsystem rechnerisch wie eines mit glatten Grenzflächen verhält [41]

$$\tilde{r}_{j+1,j} = \frac{f_j(k_{z,j+1} + k_{z,j})}{f_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} r_{j+1,j} \quad (2.25)$$

$$\tilde{t}_{j+1,j} = \frac{1}{f_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} t_{j+1,j} \quad (2.26)$$

$$\text{mit } f_j(k) = \exp(ik\mu_j) \int \exp(-ikz) P_j(z) dz, \quad (2.27)$$

mit den weiter oben berechneten Fresnelkoeffizienten $r_{j+1,j}$ und $t_{j+1,j}$ für die glatte Grenzfläche zwischen den Schichten j und $j+1$.

Unter der Annahme, daß der Brechungsindex zwischen den Schichten j und $j+1$ stetig verläuft

$$n_j^{\text{erf}}(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \text{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right), \quad (2.28)$$

mit der Fehlerfunktion $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt$, die für $\sigma_j \rightarrow 0$ zu einer Stufenfunktion wird und damit den Grenzfall einer glatten Fläche einschließt), ergibt sich für $P_j(z)$ ein Gauss-Profil

$$P_j^{\text{erf}}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}\right), \quad (2.29)$$

und die modifizierten Fresnelkoeffizienten sind in diesem Fall

$$\tilde{r}_{j+1,j}^{\text{erf}} = \exp(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2) r_{j+1,j} \quad (2.30)$$

$$\text{und } \tilde{t}_{j+1,j}^{\text{erf}} = \exp\left[\frac{(k_{z,j} - k_{z,j+1})^2 \sigma_j^2}{2}\right] t_{j+1,j}. \quad (2.31)$$

2.1.4 Das Effektive-Dichte-Modell

Die oben hergeleiteten modifizierten Fresnelkoeffizienten machen nur für kleine Rauigkeiten $\sigma_j \ll d_j$ einen Sinn, da sonst das sich ergebende Brechungsindex-Profil $n(z)$ unstetig werden kann und sich unphysikalische Resultate ergeben würden. Beispielsweise sind Silizium-Substrate (wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden) in der Regel mit einer Oxidschicht bedeckt, deren Dicke und Rauigkeit oft in derselben Größenordnung liegen. Um weiterhin den Parratt-Algorithmus verwenden zu können, muß das Verfahren modifiziert werden.

Zu diesem Zweck teilt man ein stetiges Brechungsindex-Profil $n(z)$ in hinreichend dünne Scheiben (meist im Bereich von 1 Å). Für diese kann dann jeweils ein mittleres n_j bestimmt werden, und das Ganze wird in der Summe wie ein System glatter Schichten behandelt. Diese Methode ist wesentlich rechenaufwendiger als die Reflektivitäts-Berechnung mittels modifizierter Fresnelkoeffizienten und wird in der Regel nur eingesetzt, wenn letztere keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert. Für kleine Rauigkeiten geht dieses Effektive-Dichte-Modell wieder

in den Fall einzelner Schichten über.

In der vorliegenden Arbeit reichte das Modell mit modifizierten Fresnelkoeffizienten für die Anpassung der Reflektivitätskurven von reinen Polystyrol-Proben auf einem Silizium-Substrat aus. Bei den Systemen mit zusätzlich aufgebrachtem Gold mußte allerdings das Effektive-Dichte-Modell verwendet werden, um zufriedenstellende Fits zu erhalten. Mit dem Programm *LsFit* [35] sind Berechnungen nach beiden Verfahren in ausreichender Geschwindigkeit möglich.

Im folgenden soll kurz skizziert werden, wie mit Hilfe des Effektiven-Dichte-Modells der Brechungsindex $n(z)$ bestimmt werden kann.

Der Verlauf des Dispersionsprofils $\delta(z)$ an den Grenzflächen wird durch die Funktionen $Y_j(z)$ bestimmt, wobei $\lim_{|z| \rightarrow \infty} Y_j(z) = \pm 1$ (z.B. $Y_j(z) = \text{erf}[z/(\sqrt{2}\sigma_j)]$ wie im letzten Abschnitt) gelten soll. Dann ist

$$W_j(z) = \begin{cases} \frac{1}{2} [1 + Y_j(z - z_j)] & \text{für } z \leq \zeta_j \\ \frac{1}{2} [1 - Y_j(z - z_{j-1})] & \text{für } z > \zeta_j \end{cases} \quad (2.32)$$

der Anteil des Stoffes j an der Position z . Die Koordinate

$$\zeta_j = \frac{\sigma_j z_{j-1} + \sigma_{j-1} z_j}{\sigma_j + \sigma_{j-1}} \quad (2.33)$$

bestimmt die Position, an der das obere und das untere Profil der Grenzfläche j stetig ineinander übergehen.

Die unterste Grenzfläche des Substrats liegt nach Definition bei $z_{N+1} = -\infty$, und ihre Rauigkeit betrage $\sigma_{N+1} = 0$. Dasselbe gilt für die oberste Grenze im Vakuum, für die gilt $z_0 = \infty$ und $\sigma_0 = 0$. Damit folgt für die obere und untere Grenze der Probe

$$\zeta_{N+1} = -\infty \quad (2.34)$$

$$\zeta_1 = \infty. \quad (2.35)$$

Schließlich berechnet man daraus das Dispersionsprofil (vgl. (2.5))

$$\delta(z) = \left(\sum_{j=1}^{N+1} \delta_j W_j(z) \right) / \left(\sum_{j=1}^{N+1} W_j(z) \right), \quad (2.36)$$

wobei δ_j der jeweilige Volumenwert für das Material j ist. Für kleine Rauigkeiten $\sigma_j \ll d_j$ entspricht dieses Profil dem, welches mit den modifizierten Fresnelkoeffizienten berechnet wurde. Somit liegt hier eine Verallgemeinerung der Reflektivitätsberechnung für raue Grenzflächen vor (siehe 2.1.3).

Es ist allerdings zu beachten, daß die Parameter hier eine etwas andere Bedeutung haben. Die „Schichtdicken“ $d_j = z_{j-1} - z_j$ bestimmen die Parameter z_j der $W_j(z)$ -Funktionen. Die „Rauigkeit“ σ_j symbolisiert die Breite der Zwischenschicht zwischen den Schichten j und $j+1$, die bei großen Rauigkeiten sogar dicker als die eigentliche Schicht werden kann. In diesem Fall ist die wirkliche (physikalische) Dispersion wesentlich kleiner als δ_j (im Intervall $[z_{j-1}, z_j]$), und

(2.36) gibt eine „effektive Dispersion bzw. Dichte in der Tiefe z “ an. Deshalb wird diese Art der Parametrisierung als das „Effektive-Dichte-Modell“ bezeichnet.

2.2 Diffuse (nicht-spekuläre) Röntgenstreuung

Bei spekulären Reflektivitätsmessungen liegt nur ein Wellenvektorübertrag senkrecht zur Oberfläche vor, deshalb können aus diesen Messungen auch nur Informationen über die Elektronendichteverteilung senkrecht zur Oberfläche der Probe gewonnen werden.

Die laterale Struktur der Oberfläche, also vor allem auch die (unterhalb der Glasübergangstemperatur „eingefrorenen“) Kapillarwellen auf der Polymeroberfläche, die für die Rauigkeit verantwortlich sind, kann nur mittels diffuser Streuung ($\alpha_i \neq \alpha_f$) untersucht werden. Dabei muß noch zwischen der Reflektivität in der Einfallsebene (off-specular) und außerhalb der Einfallsebene des Röntgenstrahls (out-of-plane) unterschieden werden. Abbildung 2.5 verdeutlicht die drei Fälle.

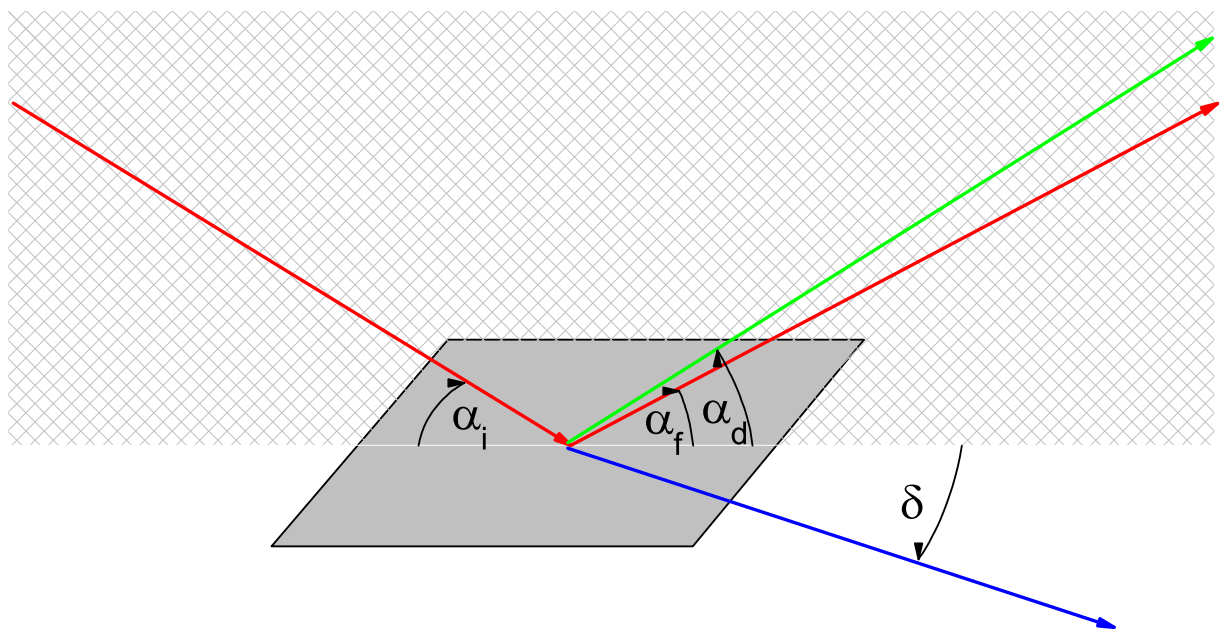


Abbildung 2.5: Winkel bei spekulärer und diffuser Streuung, in-plane und out-of-plane:

α_i : Einfallswinkel; $\alpha_f = \alpha_i$: spekulärer Austrittswinkel (specular, in-plane); α_d : diffuser Austrittswinkel in der Einfallsebene (off-specular, in-plane); δ : diffuser Austrittswinkel außerhalb der Einfallsebene (out-of-plane).

Aufgrund der recht schwachen Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Materie kann oft eine kinematische Beschreibung nach der Bornschen Näherung verwendet werden. Eine komplexere Erweiterung dieser Näherung ist die „Distorted Wave Born Approximation“ (DWBA). Beide Theorien sollen im folgenden kurz skizziert werden. Detaillierte Beschreibungen finden sich an anderer Stelle [37, 41].

2.2.1 Kinematische Formulierung (Bornsche Näherung)

Die Bornsche Näherung besagt, daß nur Einfach-Streuprozesse berücksichtigt werden. Damit ist die gestreute Intensität proportional zur sogenannten Streufunktion [41]

$$S(\vec{q}) = \iint d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \exp(i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')) \quad (2.37)$$

mit der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ und dem Wellenvektorübertrag (Streuvektor) $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$.

Betrachtet man nun eine raue Grenzfläche mit der Kontur („height field“ bzw. „Höhenfeld“) $\zeta(x, y)$ mit einer Dichtedifferenz $\Delta\rho_0$ zwischen den angrenzenden Materialien, ergibt sich eine lokale Dichtedifferenz von

$$\Delta\rho(\vec{r} = (x, y, z)) = \Delta\rho_0 \cdot \Theta[z - \zeta(x, y)], \quad (2.38)$$

wobei Θ hier wieder die Heaviside-Funktion darstellt. Nimmt man für $\zeta(x, y) - \zeta(x', y')$ eine Gauß-verteilte Zufallsgröße an, die nur von den relativen Koordinaten $X = x - x'$ und $Y = y - y'$ abhängt, folgt nach Einsetzen von (2.38) in (2.37)

$$S(\vec{q}) = \frac{(\Delta\rho_0)^2}{q_z^2} \exp(-q_z^2 \sigma^2) \iint \exp[q_z^2 C(X, Y)] \cdot \exp[-i(q_x X + q_y Y)] dX dY \quad (2.39)$$

mit der rms-Rauhigkeit σ der Oberfläche und der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C(X, Y)$

$$C(X, Y) = \lim_{A \rightarrow \infty} \frac{1}{A} \int_A dx dy z(x, y) \cdot z(x + X, y + Y). \quad (2.40)$$

2.2.2 Distorted Wave Born Approximation (DWBA)

Die „Distorted Wave Born Approximation“ (DWBA), eine exaktere, aber wesentlich kompliziertere Methode zur Beschreibung der diffusen Streuung, ist eine Kombination aus kinematischer und dynamischer Darstellung. Die Beugung an einer glatten Fläche wird exakt berechnet, dagegen werden die lateralen Inhomogenitäten weiterhin kinematisch (ohne Mehrfachstreuung) behandelt.

Der wesentliche Unterschied zur „einfachen“ Bornschen Näherung ist, daß bei der DWBA die Transmissionsfunktionen

$$T_i(\alpha_i) = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z;i}} \quad \text{und} \quad T_f(\alpha_f) = \frac{2k_{f,z}}{k_{f,z} + k_{t,z;f}} \quad (2.41)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} k_{i,z} &= k \sin \alpha_i \\ k_{f,z} &= k \sin \alpha_f \\ k_{t,z;i} &= nk \sin \alpha_{t,i} = k(n^2 - \cos^2 \alpha_i)^{1/2} \\ k_{t,z;f} &= nk \sin \alpha_{t,f} = k(n^2 - \cos^2 \alpha_f)^{1/2} \end{aligned}$$

für die ein- und auslaufende Welle in der Formel der gestreuten Intensität auftauchen. Damit gilt für die Intensität der gestreuten Strahlung [37]

$$I_{\text{diff}} \sim |T_i(\alpha_i)|^2 S(\vec{q}) |T_f(\alpha_f)|^2 \quad (2.42)$$

mit der Streufunktion

$$\begin{aligned} S(\vec{q}) &= \frac{(\Delta\rho)^2}{|q_{z,t}|^2} \exp \left[- (q_{z,t}^2 + (q_{z,t}^*)^2) \frac{\sigma^2}{2} \right] \\ &\times \iint dX dY [\exp(|q_{z,t}|^2 C(X, Y)) - 1] \exp[-i(q_x X + q_y Y)]. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Anstelle des senkrechten Wellenvektorübertrags im Vakuum $q_z = k_{i,z} + k_{f,z}$ (wie in der kinematischen Darstellung) steht hier nun der Streuvektor in Materie $q_{z,t} = k_{t,z;i} + k_{t,z;f}$.

Die DWBA erklärt auch die sogenannten Yoneda-Peaks (Maxima in der diffusen Streuung an Stellen mit $\alpha_i \approx \alpha_c$ oder $\alpha_f \approx \alpha_c$) [45]. Diese werden durch die Transmissionsfunktionen verursacht, die am kritischen Winkel ein deutliches Maximum aufweisen. Bei großen Winkeln gehen die Ergebnisse der DWBA wieder in die Ergebnisse der rein kinematischen Näherung über.

2.2.3 Dichteprofil einer Polymer-Oberfläche

Mit der in Kapitel 3.1.6 hergeleiteten Rauigkeit einer Polymerschicht folgt für den Dichteverlauf an der Oberfläche ein hyperbolisches Tangensprofil

$$\rho(z) = \frac{\rho_p}{2} + \frac{\rho_p}{2} \tanh \left(\frac{\pi z}{2\sqrt{3}\sigma} \right) \quad (2.44)$$

mit der Dichte des Polymers ρ_p und der durch die Kapillarwellen erzeugte Tiefe z . Die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(z)$, daß sich die Oberfläche in einer Tiefe z befindet, beträgt

$$P(z) = \frac{\pi}{4\sqrt{3}\sigma} \cosh^{-2} \left(\frac{\pi z}{2\sqrt{3}\sigma} \right), \quad (2.45)$$

dabei berechnet sich die mittlere quadratische Rauigkeit nach [41] zu

$$\sigma^2 = \int z^2 P(z) dz. \quad (2.46)$$

2.3 XPCS - X-Ray Photon Correlation Spectroscopy

2.3.1 Grundlagen

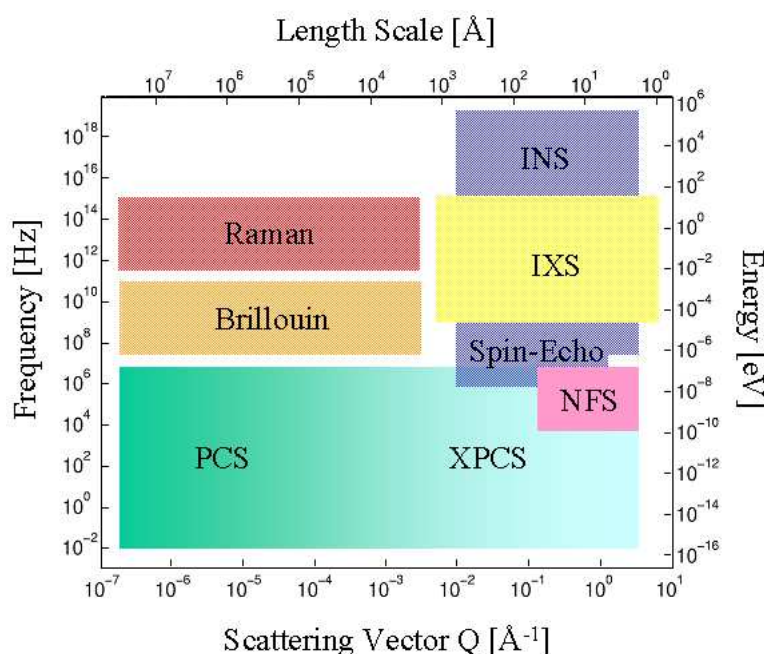


Abbildung 2.6: Die durch die verschiedenen Streumethoden zugänglichen Längen- und Frequenzbereiche. Raman- und Brillouinstreuung decken den Bereich hoher Frequenzen und niedriger Wellenvektorüberträge ab. Die inelastische Röntgen- (IXS) und Neutronenstreuung (INS) ermöglicht hohe Impulsüberträge, ebenso wie das Neutronen-Spin-Echo-Verfahren und Nuclear Forward Scattering (NFS). Für niedrige Frequenzen muß man mit Photonen-Korrelations-Spektroskopie mit sichtbarem Licht (PCS) oder Röntgenstrahlung (XPCS) arbeiten. Lediglich diese beiden Methoden sind für Oberflächenanalysen geeignet, da die anderen Techniken auf der Transmission der Strahlung beruhen und somit nicht oberflächensensitiv sind. Bild aus [12].

Dynamische Eigenschaften von Materie können mit Hilfe verschiedener Streumethoden untersucht werden (siehe Abbildung 2.6). Dabei gewährt beispielsweise die Neutronenstreuung Zugang zu einem Frequenzbereich von $\omega = 10^{14}$ Hz bis 10^7 Hz beziehungsweise Streuvektoren von $0,02 \text{ Å}^{-1}$ bis 10 Å^{-1} , also bis in atomare Auflösung. Die niedrigeren Frequenzbereiche ($\omega < 10^6$ Hz) werden von der Photonen-Korrelationsspektroskopie mit sichtbarem Licht (PCS) abgedeckt, allerdings nur bis zu Streuvektoren mit $q < 4 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$, also Längenskalen größer als etwa 160 nm. Außerdem kann die Lichtstreuung nicht in Systemen mit hoher Absorption oder Mehrfachstreuung eingesetzt werden. Die XPCS-Technik ermöglicht dagegen prinzipiell den Zugang zu niedrigen Frequenzen (von $2 \cdot 10^7$ Hz bis 10^{-3} Hz) bei Streuvektoren von 10^{-3} Å^{-1} bis zu einigen Å^{-1} und damit atomarer Auflösung [40, 12, 36]. Zudem ist der Brechungsindex von

Feststoffen für Röntgenstrahlung kleiner als 1, so daß bei genügend kleinen Winkeln eine Totalreflexion stattfindet, was für Oberflächenuntersuchungen sehr vorteilhaft ist, da (bei spekulären Messungen) nahezu die gesamte Intensität den Detektor erreicht.

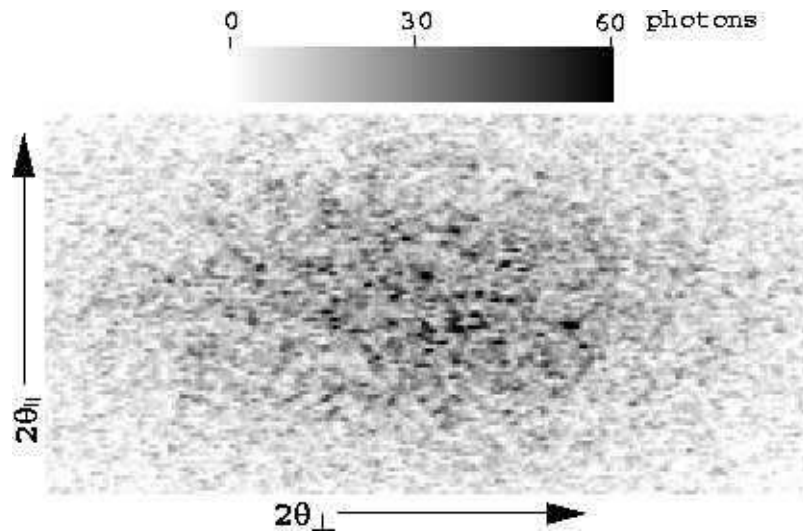


Abbildung 2.7: Typisches XPCS Fleckenmuster (Speckle Pattern). Eine perfekt glatte Oberfläche würde lediglich ein strukturloses Bild ergeben. Erst bei Unebenheiten auf der Oberfläche und genügend kohärenter Röntgenstrahlung (mit einer Kohärenzlänge in der Größenordnung der Strukturen auf der Oberfläche) ergibt sich ein solches Fleckenmuster (hier für Cu_3Au (100)). Bewegen sich die Unebenheiten (z.B. die Kapillarwellen) mit der Zeit, verändert sich auch das Muster, und daraus können dann Rückschlüsse auf die Dynamik gezogen werden. Bild aus [8].

Wenn kohärente Licht- oder Röntgenstrahlung auf eine raue Oberfläche trifft, bildet die gestreute Strahlung ein sogenanntes Fleckenmuster (Speckle Pattern), das zum Beispiel mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden kann (Abbildung 2.7). Dabei muß die Kohärenzlänge der Strahlung in der gleichen Größenordnung liegen wie die zu beobachtenden Strukturen. Eine perfekt glatte Oberfläche würde lediglich ein strukturloses Bild ergeben. Erst bei Unebenheiten auf der Oberfläche und genügend kohärenter Röntgenstrahlung (mit einer Kohärenzlänge in der Größenordnung der Strukturen auf der Oberfläche) ergibt sich ein solches Fleckenmuster. Bewegen sich die Unebenheiten (z.B. die Kapillarwellen oder Goldcluster) mit der Zeit, verändert sich auch das Muster, und daraus können dann Rückschlüsse auf die Dynamik gezogen werden.

Für sichtbares Licht (in Form von Lasern) wird diese Methode schon lange angewandt, mit Röntgenstreuung ist sie erst seit einigen Jahren möglich. Dies ist auf die sehr kurze Kohärenzlänge von Röntgenstrahlung zurückzuführen. Während Laser durchaus Kohärenzlängen von einigen Metern aufweisen können, ist ein von einem Synchrotron emittierter Röntgenstrahl nicht kohärent. Nur wenn man mit einer Lochblende (Pinhole) einen ausreichend kleinen Teil des Strahls herauschneidet, mit einem Querschnitt im Bereich von etwa $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ bei einem Abstand zur Strahlungsquelle von etwa 40 m, weist dieser allein durch die starke räumliche Beschränkung zumindest eine teilweise Kohärenz auf. Erst die Synchrotronstrahlungsquellen der dritten

Generation mit ihrer hohen Brillanz liefern mit Hilfe von Undulatoren einen ausreichend großen Photonenflux, um noch bei Einsatz dieser kleinen Lochblenden genug Intensität zu erhalten. So konnte XPCS in den letzten Jahren zu einer etablierten Technik zur Untersuchung von Dynamiken in einem Volumen werden. Messungen der Oberflächendynamik mit XPCS, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind allerdings ein völlig neues Feld der Physik, in dem noch viele Fortschritte möglich sind.

2.3.2 Berechnung der Kohärenzlänge

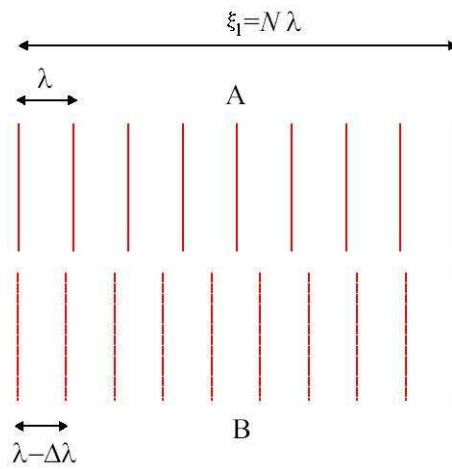


Abbildung 2.8: Definition der longitudinalen Kohärenzlänge. Eine Welle A mit Wellenlänge λ und eine Welle B mit einer kürzeren Wellenlänge $\lambda - \Delta\lambda$ haben im Abstand $\xi_l = N\lambda$ die gleiche Amplitude. Dieser Abstand definiert die longitudinale Kohärenzlänge ξ_l .

Die Kohärenzlänge ist sowohl von der Wellenlänge und Bandbreite der Strahlung, als auch vom Aufbau der Strahlungsquelle abhängig. Die longitudinale Kohärenzlänge ξ_l ist, wie in Abbildung 2.8 verdeutlicht ist, der kleinste Abstand zwischen zwei Stellen, an der eine Welle A mit Wellenlänge λ und eine Welle B mit einer kürzeren Wellenlänge $\lambda - \Delta\lambda$ die gleiche Amplitude haben. Dies ist bei einer Wellenlängendifferenz von $\Delta\lambda$ nach $N + 1 = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ Wellenzügen der Fall. In der Regel ist N sehr groß, so daß man vereinfachend $N + 1 \approx N$ annehmen kann. Die longitudinale Kohärenzlänge ergibt sich somit zu [32]

$$\xi_l = N \cdot \Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda}. \quad (2.47)$$

Die transversale Kohärenzlänge ξ_t als der Abstand in der Beobachtungsebene definiert, bei dem zwei Wellenfronten A und B, die von den Enden einer Strahlungsquelle der Größe d_s emittiert und im Abstand R_s beobachtet werden, um genau λ phasenverschoben sind. Wie aus Abbildung 2.9 ersichtlich wird, gilt dafür für den Winkel $\Delta\theta$, unter dem man die Strahlungsquelle

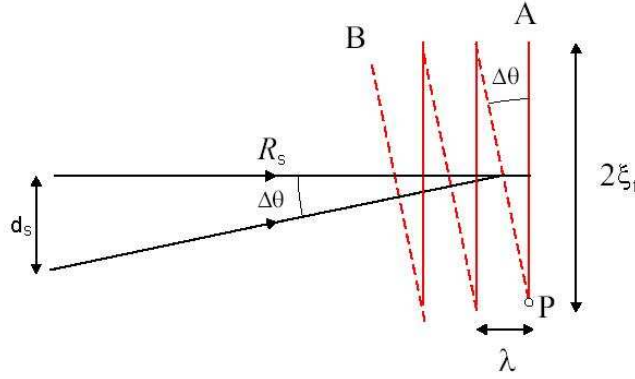


Abbildung 2.9: Definition der transversalen Kohärenzlänge ξ_t . Zwei Wellenfronten A und B werden von den Enden einer Strahlungsquelle der Größe d_s emittiert und im Abstand R beobachtet. An einem Ende eines Detektors der Breite $2\xi_t$ sind die Wellen in Phase und am anderen Ende um genau λ phasenverschoben.

sieht,

$$\tan(\Delta\theta) = \frac{\lambda}{2\xi_t} = \frac{d_s}{R_s}. \quad (2.48)$$

Daraus ergibt sich [40, 9] dann die transversale Kohärenzlänge

$$\xi_t = \frac{\lambda R_s}{2d_s}. \quad (2.49)$$

In dem in Kapitel 4.5.1 beschriebenen Aufbau ergeben sich so Kohärenzlängen von etwa

$$\xi_t = 7,8\mu\text{m} \quad \text{und} \quad \xi_l = 0,83\mu\text{m}. \quad (2.50)$$

2.3.3 Die Korrelationsfunktion

Bewegen sich Inhomogenitäten auf bzw. in einer Probe, verändert sich auch entsprechend das gemessene Speckle Pattern. In der Praxis wird mit XPCS die Dynamik eines Systems durch die Analyse der zeitlichen Korrelationen der von ihm gestreuten Photonen untersucht. Diese Korrelationen können durch die normierte Intensitäts-Intensitäts-Autokorrelationsfunktion

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle_t}{\langle I(q, t) \rangle_t^2} = \frac{\langle I(q, 0)I(q, \tau) \rangle_t}{\langle I(q, 0) \rangle_t^2} \quad (2.51)$$

beschrieben werden. Hierbei symbolisieren die eckigen Klammern eine zeitliche Mittelung und $I(q, t)$ die zur Zeit t beim Wellenvektorübertrag q detektierte Intensität. Ist das System unbeweglich, ergibt sich $g_2(q, \tau) = \text{const.}$

$g_2(q, \tau)$ ist die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung der Fouriertransformierten der Elektro-

nendichte ($\rho(q, t) = FT\{\rho(r, t)\}$) und kann deshalb auch [13] als

$$g_2(q, \tau) = \langle \rho(q, 0)\rho^*(q, 0)\rho(q, \tau)\rho^*(q, \tau) \rangle_t \quad (2.52)$$

geschrieben werden. Wird in einem Experiment g_2 gemessen, spricht man von einer homodynem Messung. Die eigentliche Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion wird allerdings durch die Korrelationsfunktion erster Ordnung

$$g_1(q, \tau) = \frac{\langle \rho(q, 0)\rho^*(q, \tau) \rangle_t}{\langle |\rho(q, 0)|^2 \rangle_t} = \frac{\langle E(q, 0)E(q, \tau) \rangle_t}{\langle |E(q, 0)|^2 \rangle_t} \quad (2.53)$$

wiedergegeben, wobei E die Amplitude der Welle (nicht die Intensität $I = |E|^2$) symbolisiert. Im Falle von Gauss'schen Fluktuationen hängen g_1 und g_2 über die Siegert-Relation

$$g_2(q, \tau) = 1 + |g_1(q, \tau)|^2 \quad (2.54)$$

zusammen, so daß auch g_2 außer der Phase alle Informationen von g_1 enthält. Aus g_1 lassen sich die Eigenschaften des Systems allerdings wesentlich leichter ablesen.

Um auch g_1 messen zu können, überlagert man dem von der Probe reflektierten oder transmittierten Strahl I_s einen dazu kohärenten Referenzstrahl hoher Intensität I_r und erzielt durch dieses sogenannte heterodyne Mischen eine Intensitäts-Intensitäts-Autokorrelationsfunktion

$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle_t \sim 2I_s I_r \text{Re}(g_1(q, \tau)) + I_s^2 g_2(q, \tau), \quad (2.55)$$

aus der man den Realteil $\text{Re}(g_1(q, \tau))$ der Korrelationsfunktion erster Ordnung direkt ableiten kann. Diese Methode wird vor allem in der PCS aber auch für XPCS angewandt. Es ist vor kurzem gezeigt worden [13], daß man bei bestimmten Experimenten das heterodyn gemischte Signal auch ohne einen externen Referenzstrahl messen kann, wenn der statische spekulär reflektierte Strahl und das diffus gestreute Signal interferieren. Dies kann dann der Fall sein, wenn die Detektoraufösung größer ist als das Offset der Detektorposition zum spekulär reflektierten Strahl. Bei den in Kapitel 6 diskutierten out-of-plane-Korrelationsmessungen mit $\delta \approx 0,6^\circ$ ist das sehr unwahrscheinlich.

Die Autokorrelationsfunktion für viele dynamische Systeme - wie auch für die hier untersuchten - kann nach [18, 36] auch angegeben werden durch

$$g_2(q, \tau) = 1 + |\beta(q) \exp(-\tau/\tau_0(q))|^2 = 1 + \beta(q)^2 \exp(-2\tau/\tau_0(q)), \quad (2.56)$$

wobei τ eine sogenannte Relaxationszeit und β den Kontrast des Fleckenmusters bzw. des Signals darstellt, der unter anderem vom Dichtekontrast $\Delta\rho = \rho_{M1} - \rho_{M2}$ der Materialien, der Kohärenz der einfallenden Strahlung und den zu beobachtenden Zeitskalen abhängt. Unter idealen Bedingungen und mit einem vollständig kohärenten Strahl würde β einen Wert von 1 annehmen, experimentell ließen sich für das hier untersuchte Probensystem nur Werte von etwa 0,05 (für die Golddynamik) bzw. 0,001 (für die Bewegung des Polymers) realisieren. Aus diesem Grunde sind den Messungen an Stoffen mit einer vergleichsweise niedrigen Reflektivität (wie Polystyrol)

gewisse Grenzen gesetzt.

Korrelationsmessungen an dünnen Polymerfilmen lassen sich bis zu Wellenvektorüberträgen in der Größenordnung von 10^{-2} nm^{-1} durchführen [18]. Bei noch größeren $q_{||}$ wird die Abweichung der Korrelationsfunktion $g_2(q, \tau)$ (Gleichung 2.56) vom Wert 1 zu klein. Dies liegt an dem niedrigen β des Polymers, das zudem noch quadriert wird. Aus diesem Grunde wurden in dieser Arbeit auf das Polystyrol Goldcluster als Marker aufgebracht, die durch ihr hohes Streuvermögen den zugänglichen Meßbereich deutlich vergrößern. Dabei muß man natürlich darauf achten, daß nicht soviel Gold aufgebracht wird, daß keine Polymerdynamik mehr möglich ist. Eine Beeinflussung der Beweglichkeit des Polymers durch das Gold ist aber in jedem Fall zu erwarten.

2.3.4 Kapillarwellen

Für eine Kapillarwellenbewegung schreibt sich Gleichung 2.56 als

$$g_{2,cw}(q, \tau) = 1 + |\beta(q) \exp(-\tau/\tau_{cw}(q))|^2 = 1 + \beta(q)^2 \exp(-2\tau/\tau_{cw}(q)). \quad (2.57)$$

Im Falle der heterodynischen Mischung ergibt sich aus Gleichung 2.55 die Beziehung

$$g_{2,cw}(q, \tau) \sim \langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle_t \quad (2.58)$$

$$\sim 2I_s I_r \cos(\omega\tau) \exp(-\tau/\tau_{cw}(q)) + I_s^2 \cos^2(\omega\tau) \exp(-2\tau/\tau_{cw}(q)). \quad (2.59)$$

Für die Kapillarwellendynamik muß man zwei Fälle unterscheiden [36]. Für auf der Oberfläche propagierende Wellen erhält man eine Relaxationszeit τ von

$$\tau_{cw} = \frac{1}{2\nu q_{||}^2} \quad (2.60)$$

mit der kinematischen Viskosität ν sowie die Frequenz der propagierenden Welle von

$$\omega = q_{||}^{3/2} \sqrt{\gamma/\rho} \quad (2.61)$$

wobei γ und ρ für die Oberflächenspannung und Dichte des Materials stehen. Im vorliegenden Fall liegt allerdings ein sehr viskoses System vor, und die Oberflächenwellen werden so stark gedämpft, daß die propagierenden Moden instabil werden und verschwinden.

Hier muß das Modell der überdämpften Kapillarwellen verwendet werden, das für die Relaxationszeit den Term

$$\tau_{cw} = \frac{2\eta}{\gamma q_{||}} \quad (2.62)$$

liefert, wobei η für die dynamische Viskosität und γ für die Oberflächenspannung des Polymerfilms steht, die beide temperaturabhängig sind. Die Oberflächenspannung berechnet sich nach Formel 3.4, die Viskosität folgt einem komplizierten Zusammenhang, der in den Kapiteln 3.1 und 6.2.2 näher besprochen wird.

Dieses Modell muß für dünne Schichten noch um einen Term erweitert werden [18] und ergibt

dann die Formel

$$\tau_{cw} \approx \frac{2\eta F_2}{\gamma q_{||} F_1}, \quad (2.63)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} F_1 &= \sinh(q_{||} d_{PS}) \cosh(q_{||} d_{PS}) - q_{||} d_{PS} \\ F_2 &= \cosh^2(q_{||} d_{PS}) + q_{||}^2 d_{PS}^2, \end{aligned} \quad (2.64)$$

mit der Dicke d_{PS} des Polymerfilms. Die Faktoren F_1 und F_2 modellieren dabei die spezielle Situation bei dünnen Filmen. Liegt nämlich die Wellenlänge der betrachteten Kapillarwellen

$$l = \frac{2\pi}{q_{||}} \quad (2.65)$$

in der Größenordnung der Filmdicke, ist ihre Dynamik nicht mehr auf die Oberfläche (bzw. eine dünne Schicht unterhalb der Oberfläche) beschränkt, sondern die darunterliegenden Grenzfläche kann die Kapillarwellendynamik beeinflussen, und das Phänomen wird komplizierter. Ist die Filmdicke allerdings ausreichend groß oder werden nur genügend kurze Wellenlängen betrachtet, geht der Quotient F_2/F_1 gegen 1 und 2.63 vereinfacht sich zu der oben angeführten Gleichung

$$\tau_{cw} \approx \frac{2\eta}{\gamma q_{||}}. \quad (2.66)$$

Eine quantitative Betrachtung der untersuchten Systeme findet in Kapitel 6 statt.

2.3.5 Brownsche Bewegung

Zusätzlich zur Dynamik des Polymers ist eine Diffusion der Goldcluster zu erwarten. Für diese Brownsche Bewegung läßt sich ebenfalls eine exponentiell abfallende Korrelationsfunktion aufstellen:

$$g_{2,bm}(q, \tau) = 1 + |\beta(q) \exp(-\tau/\tau_{bm}(q))|^2 = 1 + \beta(q)^2 \exp(-2\tau/\tau_{bm}(q)). \quad (2.67)$$

Die typische Zeitkonstante τ berechnet sich hier nach [39] zu

$$\tau_{bm} = \frac{1}{\Gamma(q)} = \frac{1}{D_0 q^2} \quad (2.68)$$

mit der Relaxationsrate Γ und dem Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}. \quad (2.69)$$

Darin steht k_B für die Boltzmann-Konstante, T für die absolute Temperatur, η für die dynamische

Viskosität und R_h für den hydrodynamischen Radius des Clusters. Dieser kann auch deutlich größer sein als der tatsächliche Radius, wenn das umgebende Material eine Hülle um den Cluster bildet und ihn so effektiv vergrößert.

Eine bessere quantitative Beschreibung des Systems kann durch eine Erweiterung von Gleichung 2.67 erreichen [39]:

$$g_{2,bm}(q, \tau) = 1 + \beta(q)^2 \exp \left[- (2\Gamma(q)\tau) + \frac{\mu_2}{2} \cdot (2\Gamma(q)\tau)^2 - \frac{\mu_3}{6} \cdot (2\Gamma(q)\tau)^3 \pm \dots \right]. \quad (2.70)$$

Hierin ist μ_2 die relative Varianz und μ_3 die Schräge der Verteilungsfunktion der Relaxationsrate Γ .

2.3.6 Koppelung der Korrelationsfunktionen

Treten nun sowohl Kapillarwellen als auch Brownsche Bewegung in einem System auf, gehen beide Dynamiken in die Korrelationsfunktion ein. Aus den Gleichungen und 2.57 und 2.67 wird dann

$$\begin{aligned} g_2(q, \tau) &= 1 + |\beta_1 \exp(-\frac{\tau}{\tau_1}) + \beta_2 \exp(-\frac{\tau}{\tau_2})|^2 \\ &= 1 + \beta_1^2 \exp(-\frac{2\tau}{\tau_1}) + \beta_2^2 \exp(-\frac{2\tau}{\tau_2}) + 2\beta_1\beta_2 \exp(-\frac{\tau}{\tau_1} - \frac{\tau}{\tau_2}) \\ &= 1 + \beta_1^2 \exp(-\frac{2\tau}{\tau_1}) + \beta_2^2 \exp(-\frac{2\tau}{\tau_2}) + 2\beta_1\beta_2 \exp(-2\frac{\tau_1 + \tau_2}{2\tau_1\tau_2}\tau), \end{aligned} \quad (2.71)$$

wobei die β und τ jeweils q -abhängig sind. Die Indizes 1 und 2 mögen hier für die Brownsche Bewegung der Goldcluster bzw. die Kapillarwellenbewegung des Polymers stehen. Wenn nun, wie in der vorliegenden Arbeit, β_2 sehr klein ist (da die Dispersion des Polymers deutlich geringer ist als die des Goldes), kann der mittlere Term vernachlässigt werden, und es ergibt sich

$$g_2 = 1 + B_1 \exp(-\frac{2\tau}{\tau_1}) + B_3 \exp(-\frac{2\tau}{\tau_3}), \quad (2.72)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} B_1 &= \beta_1^2 \\ B_3 &= 2\beta_1\beta_2 \\ \tau_3 &= \frac{2\tau_1\tau_2}{\tau_1 + \tau_2}. \end{aligned} \quad (2.73)$$

Für die üblicherweise großen Unterschiede zwischen den beiden Zeitkonstanten ($\tau_1 \gg \tau_2$) gilt sogar die Näherung

$$\tau_3 = \frac{2\tau_1\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} \approx \frac{2\tau_1\tau_2}{\tau_1} = 2\tau_2. \quad (2.74)$$

Somit lassen sich experimentell zwei verschiedene Zeitkonstanten τ_1 und τ_3 bestimmen, über die (wegen des hohen β_1 des Goldes) auch die Zeitkonstante τ_2 des Polymers in den Messungen zugänglich ist. Daraus lassen sich dann einige dynamischen Eigenschaften des Gold-Polymer-Systems, insbesondere die Viskosität an der Oberfläche, berechnen. Dies wird in Kapitel 6.2.2 für das vorliegende System durchgeführt.

3 Die untersuchten Systeme

In dieser Diplomarbeit werden Proben untersucht, die aus mit Polystyrol verschiedener Molekulargewichte beschichtetem Silizium bestehen, auf das Gold-Cluster aufgebracht werden. Eine schematische Darstellung der Probensysteme und der darin möglichen Veränderungen ist in Abbildung 6.1 zu sehen. In diesem Kapitel sollen zunächst die allgemeinen Eigenschaften der verwendeten Materialien untersucht werden. In Abschnitt 3.1 wird zunächst der chemische Aufbau von Polystyrol dargestellt, und es werden wichtige Eigenschaften des Stoffes, wie die Molekülgröße, die Glasübergangstemperatur, sowie Oberflächenspannung und Viskosität diskutiert. In Abschnitt 3.2 wird dann konkret ein System aus Metallclustern auf einem Polymerfilm beschrieben.

3.1 Polymere

3.1.1 Eigenschaften von Polymeren

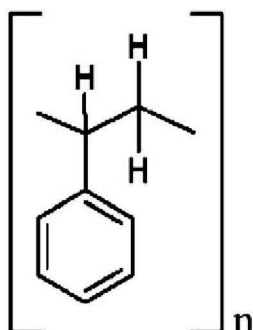


Abbildung 3.1: Struktur eines Polystyrol-Moleküls $[C_8H_8]_n$. An den C-C-Strang im oberen Teil der Zeichnung schließen sich links und rechts jeweils weitere $[C_8H_8]$ -Monomere an und bilden so die lineare Polymerkette.

Polymere, zu denen auch das in dieser Arbeit verwendete Polystyrol gehört, sind kettenförmige Makromoleküle, die aus vielen chemisch identischen, kovalent gebundenen Einheiten (den Monomeren) zusammengesetzt sind. Die Struktur des Styrol-Monomers $[C_8H_8]$ ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Das Polystyrol kann aus bis zu einigen zehntausend dieser Monomer-Einheiten bestehen. Die entsprechende Anzahl für die in dieser Arbeit untersuchten Polystyrole findet sich in Tabelle 3.1.

Außerdem lassen sich die Polymere noch nach der Ausrichtung der Seitengruppen charakterisieren. Bei sogenannten isotaktischen Polymeren zeigen alle Seitengruppen zur selben Seite, bei

syndiotaktischen Stoffen sind sie abwechselnd regelmäßig angeordnet. Ataktische Polymere (zu denen auch das in dieser Arbeit verwendete Polystyrol zählt) weisen eine völlig unregelmäßige Anordnung der Seitengruppen auf und lassen sich aufgrund dieser ungeordneten Struktur auch in kleinen Volumenanteilen nicht kristallisieren.

Die Abmessungen eines Polymers hängen im wesentlichen von der Zahl der Monomereinheiten ab, sie werden im Kapitel 3.1.2 diskutiert. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist der in Kapitel 3.1.3 beschriebene Glasübergang, bei dem das Polymer von einem starren, glasartigen Zustand in einen viskosen und mit steigender Temperatur immer weniger zähen Zustand übergeht. Dieser Übergang ist nicht sprunghaft, sondern fließend, die Glasübergangstemperatur T_g ist definiert als die Temperatur, bei der die Viskosität des Polymers den Wert $\eta = 10^{12} \text{ Ns/m}^2$ hat. Dies wird in Kapitel 3.1.4 ausgeführt. Schließlich spielt noch die in Kapitel 3.1.5 diskutierte Oberflächenspannung eine Rolle für das Verhalten der Polymere.

3.1.2 Abmessungen der Polymerketten

Um die Länge eines Polymers zu beschreiben, stehen mehrere charakteristische Größen zur Verfügung. Die maximale Länge des Polymers L_{max} berechnet sich aus der mittleren Länge der C-C-Bindungen in der Hauptkette (im Falle des Polystyrols $a_b = 1,54 \text{ \AA}$) multipliziert mit der Anzahl N der Bindungen. Diese ist genau das Zweifache des Polymerisationsgrades (da jedes Monomer zwei C-Atome zur Kette beisteuert), also der Anzahl n an Monomer-Einheiten in der Kette. Den Polymerisationsgrad bestimmt man durch Division des Molekulargewichts der Polymerkette durch das des Monomers $M_w(\text{C}_8 \text{H}_8) = 104 \text{ g/mol}$. In der Regel liegt das Polymer aber nicht gestreckt vor, sondern in einer Knäuelstruktur, die man über den mittleren End-zu-End-Abstand R oder den Gyrationradius R_g charakterisieren kann. Diese Längen berechnen sich nach [43] zu

$$R = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{C_\infty \cdot N a_b^2} \quad (3.1)$$

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{6} R^2} \quad (3.2)$$

mit dem sogenannten charakteristischen Verhältnis C_∞ , das experimentell zu 10,2 bestimmt wurde. In Tabelle 3.1 sind für die in dieser Arbeit verwendeten Polymere der Polymerisationsgrad n , sowie die daraus berechnete maximale Länge L_{max} des Polymers in gestrecktem Zustand, der mittlere End-zu-End-Abstand R und der Gyrationradius R_g aufgelistet.

3.1.3 Glasübergang

Wird eine Schmelze abgekühlt, kristallisiert der Stoff, sobald die Schmelztemperatur erreicht wird, und das spezifische Volumen nimmt beim Phasenübergang schlagartig stark und danach nur noch langsam ab [10, 43]. Bei Stoffen, die nicht in der Lage sind zu kristallisieren, wie zum Beispiel dem hier verwendeten ataktischen Polystyrol, nimmt das spezifische Volumen weiter kontinuierlich ab, bis die Dauer der Relaxationsvorgänge größer wird als die Zeiten, in denen

M_w (kg/mol)	n	L_{max} (Å)	R^2 (Å ²)	R (Å)	R_g (Å)
3,55	34,1	105,1	1651,5	40,6	16,6
34,3	329,8	1015,8	15956,3	126,3	51,6
220	2115,4	6515,4	102343,7	319,9	130,6
592	5692,3	17532,3	275397,5	524,8	214,2

Tabelle 3.1: Polymerisationsgrad n , maximale Länge L_{max} , mittlerer End-zu-End-Abstand R und Gyrationradius R_g von Polystyrol mit verschiedenen Molekulargewichten.

auf noch niedrigere Temperaturen abgekühlt wird. Dann gerät die Schmelze aus dem thermischen Gleichgewicht, die Fließvorgänge frieren ein und das System erstarrt zum Glas, dessen spezifisches Volumen (ebenso wie das eines Kristalls) nur noch langsam mit der Temperatur abnimmt. Man definiert die sogenannte Glasübergangstemperatur T_g als die Temperatur, bei der die Viskosität des Polymers den Wert $\eta = 10^{12}$ Ns/m² hat. Die Glasübergangstemperatur ist allerdings von der Kühlrate abhängig (siehe Abbildung 3.2), das heißt, wenn die Probe schnell abgekühlt wird, findet der Glasübergang schon bei einer höheren Temperatur T_g statt als bei langsamer Abkühlung. Insofern kann der Glasübergang als kinetisches Phänomen betrachtet werden. Es ist wichtig zu beachten, daß der Glasübergang aber kein richtiger Phasenübergang ist, obwohl Ähnlichkeiten zum Beispiel zum Schmelzen bzw. Erstarren eines Stoffes bestehen.

3.1.4 Viskosität

Die Viskosität und Oberflächenspannung eines Polymers sind von verschiedenen Faktoren abhängig, die an anderer Stelle [43] diskutiert werden. Hier sollen nur kurz die für diese Arbeit essentiellen Beziehungen aufgeführt werden.

Die Viskosität η (genauer: die Nullviskosität η_0 , also die Viskosität bei einer Scherrate $\dot{\gamma} = 0$) eines Polymers hängt von der Länge der Polymerketten und damit vom Molekulargewicht ab und verhält sich wie $\eta_0 \sim M_w^m$ wobei der Exponent m dem Einfluß der Verschlaufungen Rechnung trägt. Für kurze Ketten unterhalb eines kritischen Molekulargewichts M_c (das für Polystyrol bei etwa 35 kg/mol liegt) treten diese Verschlaufungen noch nicht auf und m hat einen Wert von 1, bei längeren Ketten nimmt dieser Einfluß aber stark zu, was sich in einem Exponenten von $m = 3,4$ zeigt. In Abbildung 3.3 ist diese Abhängigkeit dargestellt.

Außerdem ist die Nullviskosität von der Temperatur abhängig und folgt dem Vogel-Fulcher-Gesetz

$$\eta_0 \sim \exp \left(-\frac{A}{T - T_{VF}} \right), \quad (3.3)$$

wobei die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} etwa 50 K unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g liegt. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der in dieser Arbeit untersuchten Polymere wird an späterer Stelle (Kapitel 6.2.2) diskutiert und mit theoretischen Werten verglichen (Abbildung 6.9).

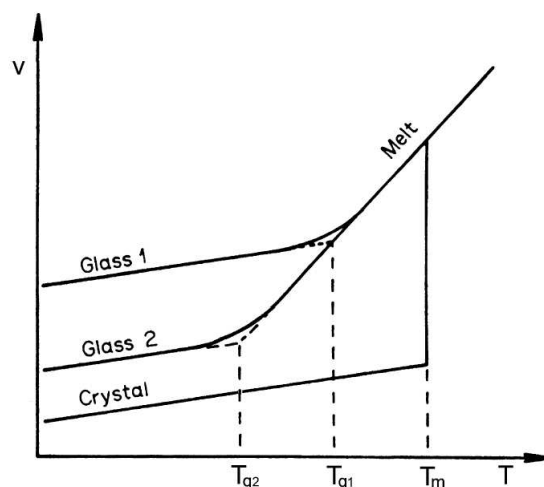


Abbildung 3.2: Kühlratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g . Der Graph zeigt das Verhalten des spezifischen Volumens $v = V/n$ (= Volumen pro Stoffmenge) eines Stoffes bei unterschiedlichen Kühlraten. Wird er schnell abgekühlt (obere Kurve), geht er schon bei einer höheren Temperatur in den Glaszustand über als bei langsamerer Abkühlung (mittlere Kurve). Kann der Stoff kristallisieren, findet der Phasenübergang zum Kristall normalerweise schon bei einer noch höheren Temperatur $T_m > T_g$ als der Glasübergang statt. Bei Polystyrol ist die Kristallisation jedoch sehr unwahrscheinlich. Bild aus [43].

3.1.5 Oberflächenspannung

Auch die Oberflächenspannung ist von der Temperatur abhängig. Durch Parametrisierung theoretischer Kurven haben Poser und Sanchez [31, 34] für Polymere die Formel

$$\tilde{\gamma}(\tilde{T}) = 0,6109 - 0,6725\tilde{T} + 0,1886\tilde{T}^2 \quad (3.4)$$

gefunden, mit der reduzierten Temperatur $\tilde{T}$ bzw. reduzierten Oberflächenspannung $\tilde{\gamma}$. Dies sind stoffspezifische Konstanten, für ataktisches langkettiges Polystyrol gelten die Werte

$$\begin{aligned} \tilde{T} &= \frac{T}{T^*} & \tilde{\gamma} &= \frac{\gamma}{\gamma^*} \\ T^* &= 735\text{K} & \gamma^* &= 109\text{mJ/m}^2. \end{aligned}$$

Wie in Abbildung 3.4 zu erkennen ist, verläuft $\gamma(t)$ über einen sehr weiten Temperaturbereich (der den gesamten in dieser Arbeit genutzten Intervall einschließt) nahezu linear. Eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht liegt nur bei sehr kurzen Polymerketten vor und ist auch dort sehr gering, so daß sie im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden muß.

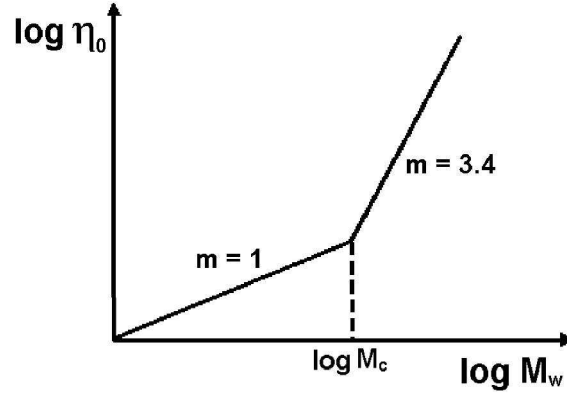


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Nullviskosität vom Molekulargewicht $\eta_0 \sim M_w^m$. Unterhalb eines kritischen Molekulargewichts M_c steigt die Nullviskosität mit $m = 1$, oberhalb dieses Gewichts erhöht sich der Wert auf $m = 3,4$. Bild aus [43].

3.1.6 Rauhigkeit einer Polymer-Oberfläche

Thermische Fluktuationen (Kapillarwellen) bestimmen die Rauhigkeit σ einer Polymeroberfläche nach der Formel [43]

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 + \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \cdot \ln \left(\frac{q_{max}}{q_{min}} \right) \quad (3.5)$$

mit der intrinsischen Rauhigkeit $\sigma_0 \approx 1\text{-}2 \text{ \AA}$, die von der Molekülgröße und Struktur abhängt. $q_{max} = \frac{2\pi}{\kappa}$ ist der obere Cutoff-Wellenvektor, der durch die Längenskala der Molekülgröße κ beschränkt ist. Der untere Cutoff wird für dünne Filme (Dicke d) zum sogenannten van-der-Waals-Cutoff $q_{min} = q_{vdw} = \frac{1}{d^2} \sqrt{\frac{A_{eff}}{2\pi\gamma_{cw}}}$. Für $q < q_{vdw}$ werden Kapillarwellen durch van-der-Waals-Kräfte zwischen Film und Substrat unterdrückt, wobei die effektive Hamakerkonstante A_{eff} die Stärke dieser Wechselwirkung beschreibt.

Die für die Kapillarwellen wichtige Oberflächenspannung berechnet sich aus dem über die Molekularfeldtheorie berechneten Wert γ_{mf} zu

$$\gamma_{cw} = \gamma_{mf} + \frac{3k_B T q_{max}^2}{32\pi} \quad (3.6)$$

Diese Modifikation von γ_{mf} ist nicht vernachlässigbar, da sie im Bereich einiger mN/m liegt. Gleichung 3.5 ergibt sich dann zu

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 + \frac{k_B T}{2\pi\gamma_{cw}} \cdot \ln \left(\frac{(2\pi)^{3/2} d^2 \sqrt{\gamma_{cw}}}{\kappa \sqrt{A_{eff}}} \right). \quad (3.7)$$

Das Quadrat der Oberflächenrauheit sollte also linear mit der Temperatur und logarithmisch mit der Schichtdicke zunehmen.

Für sehr dicke flüssige Filme muß man q_{min} durch einen Auflösungsterm $\delta q_x \ll q_{min}$ ersetzen. Der Cutoff wird dann durch die Auflösung des Streuexperiments, also in der Regel die Divergenz

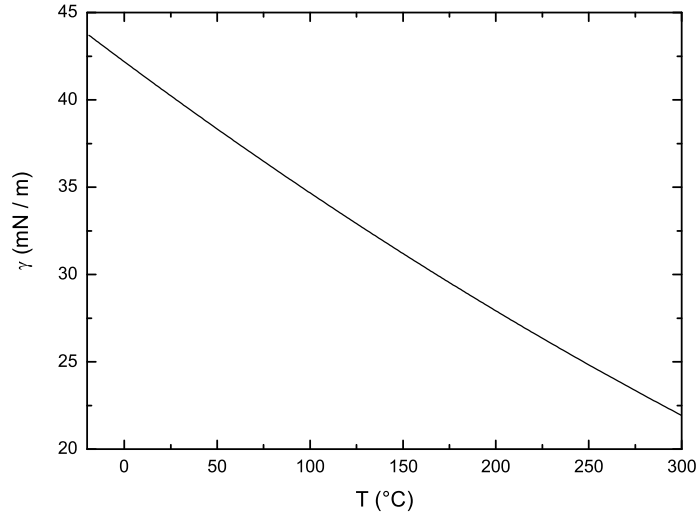


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Polystyrol. γ verläuft über einen sehr weiten Temperaturbereich (den gesamten in dieser Arbeit genutzten) nahezu linear.

$\Delta\alpha_f$, beschränkt:

$$\delta q_x \approx \frac{1}{2} q_z \Delta\alpha_f. \quad (3.8)$$

Für den Dichteverlauf an der Oberfläche folgt dann das in Gleichung 2.44 bestimmte hyperbolische Tangensprofil.

3.2 Metall-Polymer-Grenzflächen - Goldcluster auf Polymeren

Evaporiert man im Vakuum Metall auf ein Polymer, findet bei geringen Aufdampfzeiten aufgrund der stark unterschiedlichen Oberflächenspannungen von Metall und Polymer ein Vollmer-Weber-Wachstum statt [42], bei dem sich die Metallatome zu kleinen Inseln ordnen und im Idealfall kugelförmige Cluster bilden.

Um vor dem Experiment Vorhersagen treffen zu können, wurde mit der Software *MatLab* ein Programm geschrieben, das die räumliche Verteilung der Goldcluster auf einer Probenoberfläche simulieren soll. Dieses ist im Anhang A detailliert dargestellt.

Um das Einbettungsverhalten von Metallclustern in Polymeren zu verstehen, betrachtet man [43, 21, 20], wie die Gibbs Freie Energie G dabei verringert wird. Für den Grenzflächenanteil $G_c(d)$ der freien Energie eines teilweise eingebetteten Clusters (siehe Abbildung 3.5) zusätzlich zu dem einer reinen Polymeroberfläche gilt

$$G_c(d) = G_{mp} + G_m - G_p, \quad (3.9)$$

wobei die drei Summanden die Anteile durch die Metall-Polymer-Grenzfläche G_{mp} , die Metall-

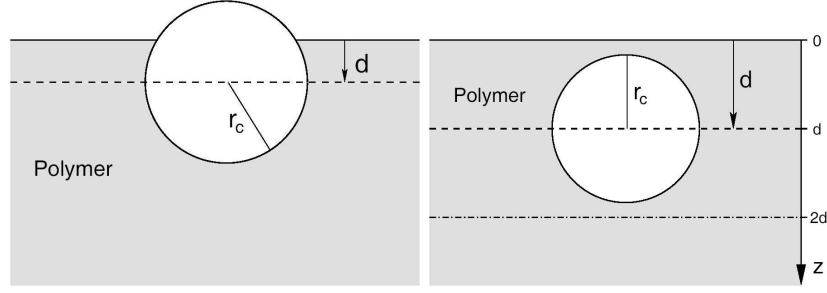


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines sphärischen Goldclusters, der teilweise (links) und vollständig (rechts) ins Polymer eingesunken ist. d bezeichnet die Einbettungstiefe (bezüglich des Clustermittelpunktes) und r_C den Clusterradius. Die van-der-Waals-Kräfte innerhalb der Schicht zwischen der Polymer-Oberfläche und der Linie bei $z = 2d$ heben sich vollständig auf, lediglich die darunterliegende Materie bewirkt eine Nettokraft auf den Cluster.

oberfläche, die aus dem Polymer herausragt G_m , und die Verringerung der reinen Polymeroberfläche G_p darstellen. Diese Energieanteile hängen jeweils von der Größe der entsprechenden Fläche und der dazugehörigen Oberflächenspannung ab:

$$G_{mp} = 2\pi r_C(r_C + d)\gamma_{mp} \quad (3.10)$$

$$G_m = 2\pi r_C(r_C - d)\gamma_m \quad (3.11)$$

$$G_p = \pi(r_C^2 - d^2)\gamma_p. \quad (3.12)$$

Gleichung 3.9 gilt natürlich nur für den Bereich $-r_C < d < r_C$, da der Cluster in allen anderen Fällen vollständig oder gar nicht eingebettet ist und sich die Oberfläche (und damit die Energie) nicht weiter ändert. Für einen nicht eingebetteten Cluster gilt der Grenzfall

$$G_c = G_c(-r_C) = 4\pi r_C^2 \gamma_m, \quad (3.13)$$

befindet er sich vollständig im Polymer, ist

$$G_c = G_c(r_C) = 4\pi r_C^2 \gamma_{mp}. \quad (3.14)$$

Gleichung 3.9 läßt sich umformen zu

$$G_c(d) = \pi\gamma_p \cdot d^2 - 2\pi r_C(\gamma_m - \gamma_{mp}) \cdot d + 2\pi r_C(\gamma_m + \gamma_{mp} - \frac{1}{2}\gamma_p). \quad (3.15)$$

Die Kurve der Gibbs Freien Energie verläuft somit für $|d| < r_C$ parallel zur d -Achse und dazwischen parabelförmig. Für

$$\gamma_m > \gamma_p + \gamma_{mp} \quad (3.16)$$

ist $G_c(d)$ in dem parabelförmigen Bereich zudem monoton fallend, so daß eine vollständige Einbettung der Cluster energetisch am günstigsten ist. Dies gilt unter anderem für alle Metalle

[21, 20], also auch sämtliche in dieser Arbeit untersuchte Proben (sofern die Viskosität des Polymers ein Einsinken zulässt, was nur jenseits der Glasübergangstemperatur möglich ist). Lediglich für einige organische Stoffe gilt

$$\gamma_m > \gamma_p \quad \text{aber} \quad \gamma_m < \gamma_p + \gamma_{mp}, \quad (3.17)$$

woraus eine teilweise Einbettung der Cluster resultiert.

Die Oberflächenspannung von Polystyrol γ_p lässt sich mit Gleichung 3.4 bestimmen, für Gold gilt nach [26] die Beziehung

$$\gamma_{Au} = 1185 \frac{mN}{m} - 0,25 \frac{mN}{m \cdot K} \cdot (T - T_m^{Au}), \quad (3.18)$$

wobei $T_m^{Au} = 1337$ K die Schmelztemperatur von Gold ist.

Für die Grenzflächenenergie zweier Materialien (hier um Beispiel Metall und Polymer) hat Fowkes [11] die Beziehung

$$\gamma_{mp} = \gamma_m + \gamma_p - 2\sqrt{\gamma_m^d \gamma_p^d} \quad (3.19)$$

hergeleitet. Hierin stellen γ_m^d und γ_p^d die jeweiligen Dispersionsanteile der Oberflächenspannung von Metall und Polymer dar. Für Polymere ist dieser identisch mit der „normalen“ Oberflächenspannung, während γ_m über einen dispersiven und einen metallischen Anteil verfügt

$$\gamma_m = \gamma_m^d + \gamma_m^m. \quad (3.20)$$

Unter Vernachlässigung einer Temperaturabhängigkeit kann man $\gamma_{Au}^d \approx 260$ mN/m bestimmen und in Gleichung 3.19 einsetzen. Bei vollständiger Einbettung des Clusters gewinnt das System eine Energie von

$$\Delta G_c = G_c(-r_C) - G_c(r_C) = 4\pi r_C^2 (\gamma_m - \gamma_{mp}). \quad (3.21)$$

Für einen Clusterradius von beispielsweise 10 Å bzw. 25 Å ergeben sich hiermit 13 eV bzw. 81 eV pro Cluster [43].

Ist ein Metallcluster komplett in das Polymer eingesunken, spielt die Oberflächenspannung für ihn keine Rolle mehr, dann kommen allerdings zwei weitere, wesentlich schwächere Einflüsse zum Tragen, die die Gibbs Freie Energie weiter verringern können:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta U_{vdw} - T\Delta S. \quad (3.22)$$

Hier ist ΔG_c die durch die Einbettung gewonnene Energie und ΔU_{vdw} symbolisiert die van-der-Waals-Anziehung des Clusters durch das Polymer. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt ist, heben sich dabei aus geometrischen Gründen innerhalb einer Schicht zwischen der Polymeroberfläche und der doppelten Eindringtiefe $z = 2d$ sämtliche van-der-Waals-Kräfte auf. Lediglich die unterhalb dieser Grenze liegende Materie wirkt effektiv auf den Cluster. Diese nimmt allerdings mit größer werdendem Abstand immer stärker ab und geht bereits nach wenigen r_C gegen Null. Der dritte Term $T\Delta S$ stellt schließlich die Entropieänderung des Polymers durch das Eindringen des

Clusters dar. Die Gravitation spielt im Übrigen für den gesamten Prozeß keine Rolle.

Diese verschiedenen Einflüsse können für die jeweiligen Parameter des Systems (Clustergröße, Temperatur) berechnet werden [43, 19] und führen dazu, daß der Cluster nicht unendlich tief einsinkt, sondern in einer bestimmten Tiefe verbleibt. Für ein weiteres Eindringen in das Polymer ist außerdem die thermische Bewegung (Brownsche Bewegung) der Cluster verantwortlich, die vor allem innerhalb einer Ebene parallel zur Oberfläche, aber auch senkrecht dazu stattfindet.

Schließlich ist noch zu beachten, daß sich die Cluster auch untereinander anziehen. Gerade bei einer hohen Clusterdichte sorgt das für eine gewisse Stabilisierung der Goldschicht, die sich somit auch nach dem Einsinken in einem relativ schmalen z -Bereich befindet. Es läßt sich theoretisch und experimentell zeigen, daß die Gold-Dichteverteilung in z -Richtung ein gaußförmiges Profil hat [43].

4 Experimenteller Aufbau

Bevor die Messungen durchgeführt werden konnten, mußten zunächst umfangreiche experimentelle Vorbereitungen dafür getroffen werden. Kapitel 4.1 beschreibt die Herstellung und Eigenschaften der untersuchten Polystyrol- und Polystyrol-Gold-Proben sowie das Tempern des Polymers. In Abschnitt 4.3 wird die Funktionsweise des D8-Diffraktometers am Dortmunder Lehrstuhl EIa beleuchtet, mit dem eine Voruntersuchung und Charakterisierung der Proben durchgeführt wurde. Die für die XPCS-Messung benötigte und speziell dafür angefertigte Probenzelle wird in Kapitel 4.4 beschrieben. Schließlich gibt Abschnitt 4.5 einen Einblick in den Aufbau und die Funktionsweise der Beamline ID10a an der ESRF in Grenoble, an der die XPCS-Messungen durchgeführt wurden.

4.1 Präparation der Proben

4.1.1 Herstellung der Polymerfilme

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendeten Proben wurden in Dortmund und Kiel hergestellt. Zunächst wurden dazu mittels des Spin-Coating-Verfahrens Polymere verschiedener Molekulargewichte auf einen sauberen, unbehandelten Wafer aufgetragen. Bei diesem Verfahren wird ein Wafer definiert in Rotation versetzt und dann eine kleine Menge Polymerlösung daraufgetropft. Durch die Drehung wird überschüssige Lösung vom Wafer geschleudert und der Rest gleichmäßig darauf verteilt. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, bleibt auf der Probe ein homogener, dünner Polymerfilm zurück, dessen Dicke über die Drehgeschwindigkeit und die Konzentration der Lösung variiert werden kann. Die Wafer wurden dann zur besseren Handhabung mit Hilfe eines Diamantschneiders in kleinere Stücke von etwa $25 \times 25 \text{ mm}^2$ geteilt. Abbildung 4.1 zeigt ein Foto solch einer Probe. Die Farbe der Probe variiert von schwarz nach blau je nach Dicke der Polymerschicht.

4.1.2 Temperung der Proben

Um den Polymerfilm in den Gleichgewichtszustand zu bringen und mögliche Restmengen an Lösungsmittel und Unebenheiten zu entfernen, müssen die Proben oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g für längere Zeit getempert werden.

In Dortmund wurde diese Arbeit im Kristalllabor durchgeführt. Dazu wurden die Proben unter einem Druck von 10^{-6} mbar bis 10^{-5} mbar (zur Vermeidung von Entnetzung) zunächst auf eine Temperatur etwa 10°C unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g gebracht und dann langsam (mit einer Heizrate von etwa $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) auf einen Wert ungefähr 20°C oberhalb von T_g erhitzt.

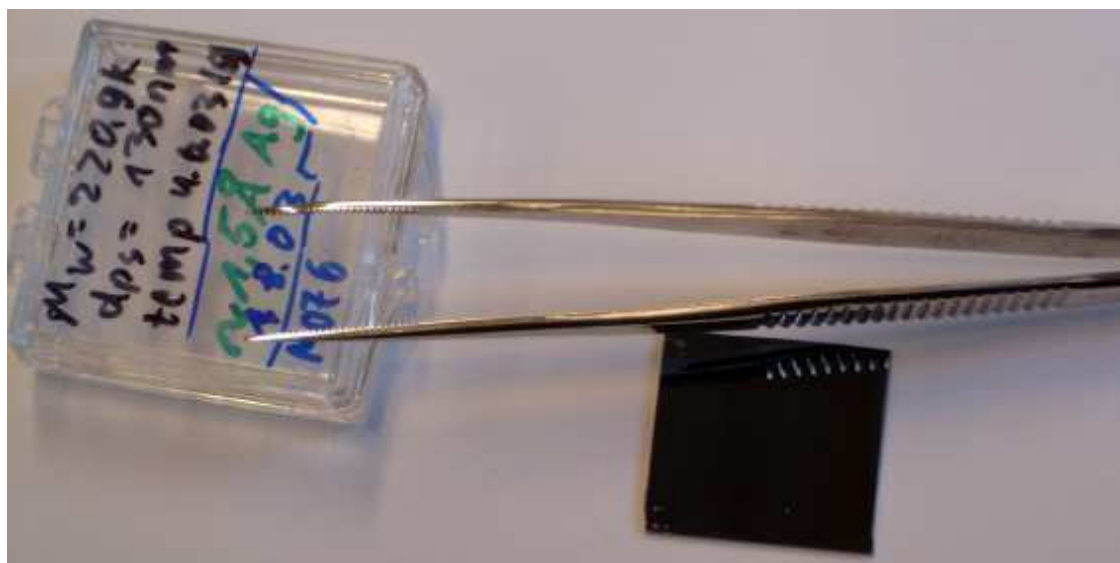


Abbildung 4.1: Foto der Probe M076. Die Dicke der Polymerschicht beträgt etwa 130 nm, das Molekulargewicht des PS ist $M_w = 220$ kg/mol. Die Probe ist getempert aber nicht mit Gold bedampft worden.

Bei dieser Temperatur wurden die Proben dann 6 Stunden belassen und danach langsam (mit $0,33^\circ\text{C}/\text{min}$) wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Temperung in Kiel fand in einer von Rüdiger Weber [43] eigens dafür konstruierten Apparatur bei Drücken von rund 10^{-7} mbar bis 10^{-6} mbar und ähnlichen Temperaturverläufen statt.

4.1.3 Evaporation des Goldes an der Universität Kiel

Zum Aufdampfen des Goldes wurde für die meisten Proben die Präparationskammer (Abb. 4.3) von [43] an der Christian-Albrechts-Universität in Kiel genutzt. In dieser Kammer wurden die Proben unter einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ mbar bei Raumtemperatur mit Gold bedampft. Dazu wurde hochreines Gold (mehr als 99,99%, Firma *Goodfellow*) in einem Molybdän-Tiegel im unteren Teil der Anlage durch induktive Heizung verdampft und so auf die auf einem drehbaren Halter befestigten Proben evaporiert. Mittels eines wassergekühlten Schwingquarzes konnte die aufgedampfte Goldmenge mit einer Genauigkeit von $0,8 \text{ \AA}$ kontrolliert werden. Eine detaillierte Beschreibung der Präparationskammer findet sich in [43].

4.1.4 Evaporation des Goldes an der Universität Dortmund

In Dortmund wurde das Gold (ebenfalls 99,99%, *Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt*) im Präparationslabor mittels einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage BA 510 der Firma *Balzers* (siehe Abb. 4.4) aufgebracht. Vor Beginn der Bedampfung lag in der Apparatur ein Druck von $4 \cdot 10^{-7}$ mbar vor, während des Bedampfungsvorgangs stieg dieser auf 10^{-6} mbar bis 10^{-5} mbar an. Während der Evaporation, die je nach gewünschter Schichtdicke von wenigen Sekunden

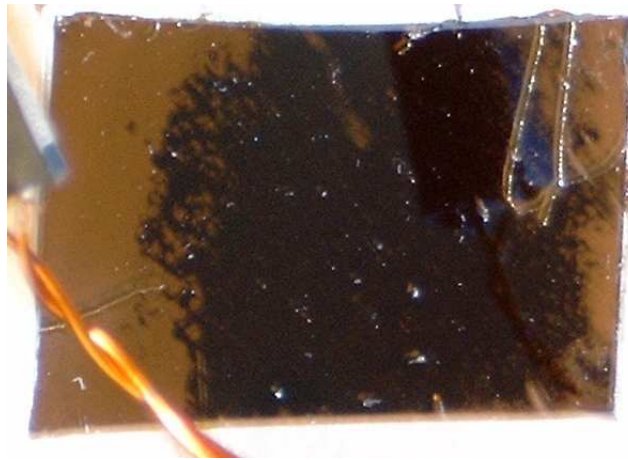


Abbildung 4.2: Foto der entnetzten Probe M042. Wird ein Polymerfilm (zum Beispiel beim Tempern aber auch während des Experiments) auf Temperaturen weit über der Glasübergangstemperatur erhitzt und dann zu schnell wieder abgekühlt, entnetz (de-wets) der Polymerfilm und zieht sich aufgrund der Oberflächenspannung zu einem kleineren Bereich zusammen anstatt die Siliziumoberfläche gleichmäßig zu bedecken. Eine solche entnetzte Probe kann nicht mehr für Messungen verwendet werden.

bis zu etwa 5 Minuten dauerte, stieg die Temperatur in der Anlage nicht wesentlich über die Raumtemperatur, war also deutlich geringer als die Glasübergangstemperatur der Proben.

Das aufzudampfende Gold wurde in einen Verdampfungs-Behälter gegeben, der zwischen zwei Universalklemmköpfe gespannt war, durch die Ströme von mehreren hundert Ampere geleitet wurden, um das Gold zu verdampfen.

Mittels eines Schwingquarzes wurde die aufgedampfte Goldmenge gemessen. Der Schwingquarz ändert bei Gold seine Frequenz um 9 Hz pro Å Schichtdicke, das heißt, die minimal zu messende Aufdampftrate beträgt etwa $ADR_0 = 0,11 \text{ Å/s}$. Vergrößert man den Abstand zwischen Schmelztiegel und zu bedampfender Probe vom Standardwert $d_0 = 25 \text{ cm}$ auf $d = 35 \text{ cm}$ oder $d = 40 \text{ cm}$, läßt sich die meßbare Aufdampftrate nach der Formel $ADR = ADR_0 \cdot \left(\frac{d_0}{d}\right)^2$ auf $ADR = 0,057 \text{ Å/s}$ bzw. $ADR = 0,043 \text{ Å/s}$ verringern.

4.2 Die untersuchten Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Proben untersucht, diese sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Eine schematische Darstellung der Probensysteme und der darin möglichen Veränderungen ist in Abbildung 6.1 zu sehen.

Es wurde Polystyrol mit vier verschiedenen Molekulargewichten verwendet: 3,55 kg/mol, 34,3 kg/mol, 220 kg/mol und 592 kg/mol. Die Proben mit dem höchsten Molekulargewicht ($M_w = 592 \text{ kg/mol}$) lieferten bei den statischen Reflektivitätsmessungen keine zufriedenstellenden Ergebnisse (es waren nur sehr wenige Oszillationen durch die Polymerschicht zu sehen),

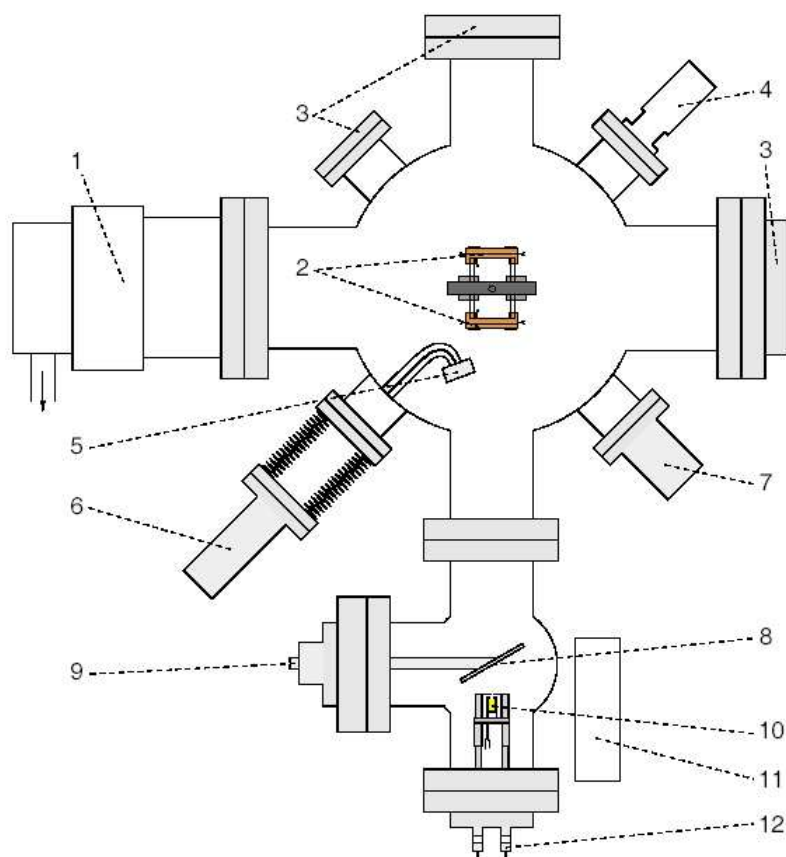


Abbildung 4.3: Die Präparationskammer in Kiel. 1: Turbomolekularpumpe, 2: Probenhalter, 3: Sichtfenster, 4: Stromdurchführung für Probenheizung und Temperaturkontrolle, 5: Schwingquarz, 6: Schwingquarz-Manipulator, 7: Druckmeßkopf, 8: Shutter zum Abschirmen des Probenhalters, 9: Manipulator für den Shutter, 10: Tiegel mit Goldvorrat, 11: Lüfter, 12: Stromdurchführung für den Verdampfer. Der Abstand vom Verdampfer zum Probenhalter beträgt etwa 31 cm. Bild entnommen aus [43].

was darauf hindeutet, daß die bei den anderen Proben angewandte Präparation für dieses Molekulargewicht verändert werden muß, um die gleichen Resultate zu erzielen. Deshalb wurden sie in den weiteren Experimenten nicht mehr verwendet.

Die Dicke des Polystyrolfilms variierte von 6 nm bis 130 nm. In den statischen Messungen wurden sowohl ungetemperte als auch getemperte Proben untersucht, sowie Proben mit und ohne Goldbedeckung. Die nominelle Gold-Schichtdicke der untersuchten Systeme lag im Bereich von 0,8 Å (dünnere Schichten lassen sich nur schwer zuverlässig präparieren) bis 16 Å (bei größeren Dicken tritt eine vollständige Flächenabdeckung mit Gold auf, und es werden keine Cluster mehr gebildet).

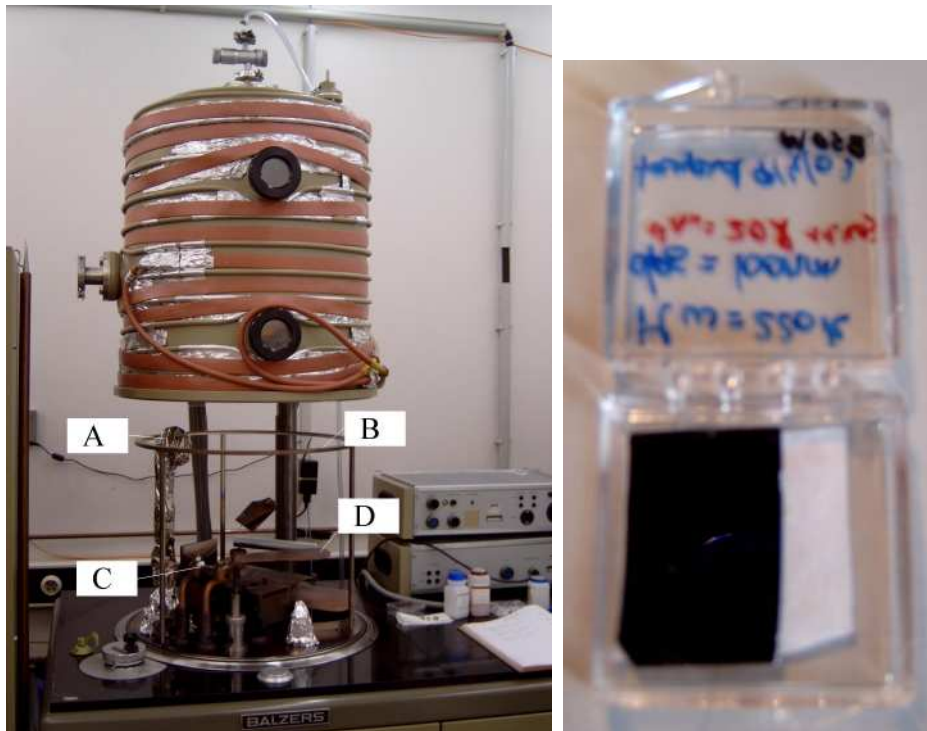


Abbildung 4.4: Links: Die Bedampfungsanlage im Dortmunder Präparationslabor (mit hochgefahrterer Außenhülle). A: Schwingquarz, B: Ring zur Befestigung des Probenhalters, C: Verdampfungs-Behälter mit Hochstrom-Anschlüssen, D: Shutter zum Abschirmen des Probenhalters.

Rechts: Die mit Gold bedampfte Probe M058. Der Polymerfilm ist etwa 100 nm dick, das Molekulargewicht des Polystyrols beträgt $M_w = 220 \text{ kg/mol}$. Die nominelle Schichtdicke des aufgetragenen Goldes beträgt $d_{n,Au} = 16 \text{ \AA}$. Die Goldschicht ist so dünn, daß man sie mit dem bloßen Auge normalerweise nicht erkennen kann.

Probe	M_w (kg/mol)	d_{PS} (nm)	getempert	$d_{n,Au}$ (Å)
M_03nT	34,3	80	—	—
M001	34,3	80	DO	0,8 (DO)
M002	34,3	80	DO	16 (DO)
M003	34,3	80	DO	16 (DO)
M004	34,3	80	DO	1,6
M005	220	100	DO	8,8
M006	220	100	DO	—
M006	220	100	DO	3,2
M007	34,3	80	DO	—
M009	34,3	80	DO	—
M009	34,3	80	DO	8
M011	220	6	DO	—
M013nT	34,3	10	—	—
M013	34,3	10	DO	—
M023	592	100	KI	8
M027	592	100	KI	16
M028nT	592	100	—	—
M034	3,55	100	DO	—
M038	3,55	100	KI	1,6
M039	3,55	100	KI	16
M042	3,55	100	KI	8,8
M049	220	6	DO	3,2
M054	220	6	DO	8
M057	220	100	KI	1,6
M058	220	100	KI	16
M059	220	100	KI	—
M064	34,3	10	KI	—
M066	34,3	80	DO	—
M068	220	100	KI	8

Tabelle 4.1: Die untersuchten Proben: Es bedeuten M_w : Molekulargewicht des verwendeten Polymers, d_{PS} : Dicke des Polymerfilms, $d_{n,Au}$: nominelle Schichtdicke des Goldes (entspricht der Dicke der Goldschicht, die entstünde, wenn die Goldatome gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt würden). Die Temperung fand im Dortmunder Kristallabor (DO) oder in Kiel (KI) statt. Drei der untersuchten Proben sind nicht getempert worden (—). Die Goldevaporation wurde bis auf wenige Ausnahmen in Kiel durchgeführt, nur die mit (DO) gekennzeichneten Proben sind im Dortmunder Präparationslabor hergestellt worden.

4.3 Das Labor-Diffraktometer

4.3.1 Hardware



Abbildung 4.5: Das D8-Diffraktometer im Dortmunder Labor: Links ist die Röntgenröhre zu sehen, in der Mitte der in alle drei Raumrichtungen bewegliche Proben­tisch und rechts der Detektor.

Die statischen Untersuchungen der Proben in dieser Arbeit wurden am D8-Diffraktometer (siehe Abb. 4.5) des Lehrstuhls E1a durchgeführt. Bei dem von der Firma Bruker AXS hergestellten Gerät handelt es sich um ein Θ - Θ -Diffraktometer, bei dem sich Röntgenröhre und Detektor um einen horizontalen Proben­tisch (der in alle drei Raumrichtungen bewegt werden kann) drehen lassen. Als Röntgenquelle dient eine Röhre mit Kupfer-Target, die bei einem Filamentstrom von 40 mA und einer Beschleunigungsspannung von 40 kV betrieben wird. Die erzeugte Röntgenstrahlung trifft dann auf einen sogenannten Göbelspiegel, einen parabelförmigen Vielschichtspiegel, der die Divergenz der Strahlung deutlich reduziert und so die Intensität des nutzbaren Strahls wesentlich erhöht. Gleichzeitig wirkt der Göbelspiegel als Monochromator und selektiert die Kupfer- $K_{\alpha,1}$ -Linie aus dem Spektrum der emittierten Strahlung heraus.

Zwischen Röntgenröhre und Probe befindet sich noch ein automatisch (oder bei Bedarf manuell) gesteuertes Absorberrad, das für die Reduzierung der Strahlintensität verantwortlich ist, um eine Sättigung des Detektors zu verhindern. Zwischen Röhre und Probe befindet sich ein Aperturspalt S_A , zwischen Probe und Detektor ein Streuspalt S_S und ein Detektorspalt S_D (siehe Abbildung 4.6). Diese schränken die vertikale Ausdehnung des Strahlquerschnitts ein, um eine

möglichst genaue Winkelbestimmung zu ermöglichen. In den vorliegenden Messungen wurden als Spaltöffnungen $d(S_A) = 0,2$ mm, $d(S_S) = 0,6$ mm, $d(S_D) = 0,2$ mm verwendet.

Die Intensität der reflektierten Strahlung wird mit Hilfe eines NaJ-Szintillationszählers gemessen. Dieser wurde zum Abschirmen gegen unerwünschte Streustrahlung mit Blei ummantelt. Bei besonders schmalen Proben mußte zudem auch die horizontale Ausdehnung des Streu- bzw. Detektorspalts zur Bleiklebeband verringert werden, um nur das Streusignal der Probe und nicht auch des Probenhalters zu detektieren. In dieser Anordnung wurden im direkten Strahl (und im direkt reflektierten Strahl) Zählraten von $2 \cdot 10^7$ bis $5 \cdot 10^7$ counts/sec detektiert. Die Detektorauflösung (gemessen über die Halbwertsbreite eines Detektorscans im direkten Strahl) liegt bei etwa $\Delta\alpha = 0,06^\circ$ bzw. $\Delta q_z = 0,0085 \text{ \AA}^{-1}$.

4.3.2 Meßgeometrie

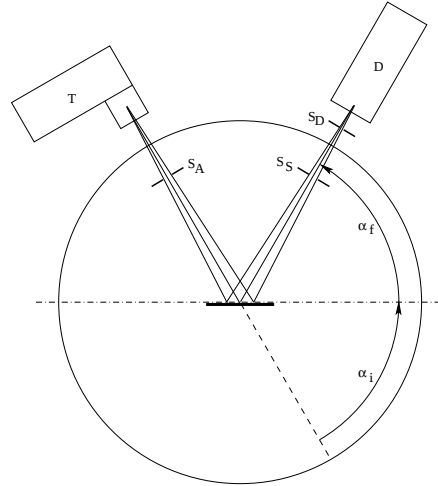


Abbildung 4.6: Streugeometrie am D8-Diffraktometer. Die Strahlung trifft nach Verlassen der Röntgenröhre (Tube) T auf den Aperturspalt S_A , wird dann von der Probe P gestreut und erreicht nach Passieren des Anti-Streuspalts S_S und des Detektorspalts S_D den Detektor D . In den hier durchgeführten Messungen wurden als Spaltöffnungen $d(S_A) = 0,2$ mm, $d(S_S) = 0,6$ mm, $d(S_D) = 0,2$ mm verwendet.

α_i ist der Winkel zwischen Probenebene und eintreffendem Strahl (Einfallswinkel), α_f zwischen Probenebene und Detektor (Austrittswinkel).

Im Steuerprogramm wird allerdings mit den Bezeichnungen θ ($= \alpha_i$) und 2θ ($= \alpha_i + \alpha_f$) gearbeitet, da der Detektor relativ zur Röhre justiert wird.

Die Messungen wurden entweder als Reflektivitätsmessungen oder als longitudinal-diffuse Scans durchgeführt. Im Rahmen der Einjustierung der Proben wurden zudem Rocking-Scans mit der Probe gefahren. In Abbildung 4.7 ist der Verlauf dieser Scans im $q_{x,z}$ -Raum dargestellt.

Durch die Winkel zwischen Röntgenröhre, Probe und Detektor läßt sich der jeweils untersuchte Wellenvektorübertrag (Streuvektor) einstellen. In der hier vorliegenden in-plane-Geometrie

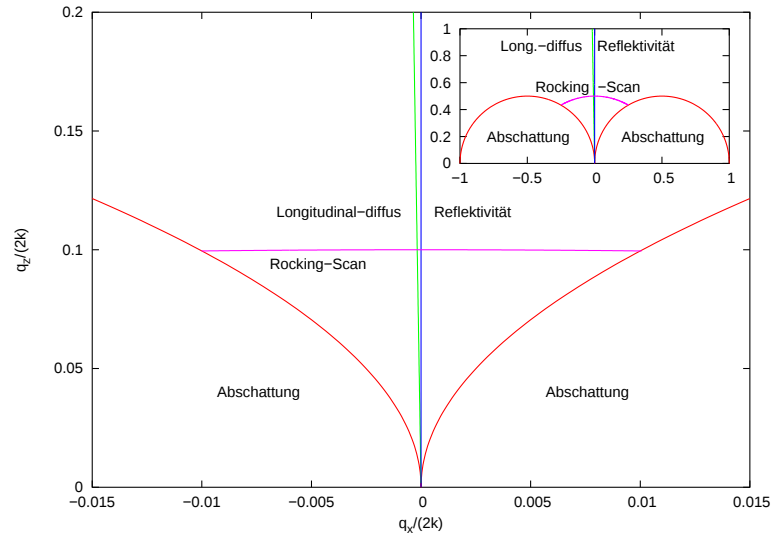


Abbildung 4.7: Darstellung verschiedener Scan-Modi im reziproken Raum. Im großen Bild ist der typischerweise mit Röntgenstreuung zugängliche Bereich dargestellt. Ein Reflektivitäts-Scan beschreibt in dieser Darstellung eine senkrechte Gerade, ein longitudinal-diffuser Scan die Kurve direkt daneben. Ein Rocking-Scan bildet hier eine horizontale Linie.

Im kleinen Bild ist der gesamte q -Raum dargestellt. Man erkennt, daß ein Rocking-Scan eigentlich einen Kreis in der $q_{x,z}$ -Ebene beschreibt.

gilt

$$\vec{q} = k \begin{pmatrix} \cos \alpha_f - \cos \alpha_i \\ 0 \\ \sin \alpha_f + \sin \alpha_i \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Die einzelnen Scan-Arten sind im folgenden beschrieben, der komplette Justagevorgang soll aber hier nicht erläutert werden.

- **Tube-Scan und Detektor-Scan:** Vor Beginn der Messung muß sichergestellt sein, daß sich Röntgenröhre und Detektor genau gegenüberliegen. Dazu wird die Probe aus dem Strahl gefahren und Detektor bzw. Röhre werden an die Position bewegt, an der die gemessene Intensität maximal wird. Im späteren Verlauf werden Detektor und Röhre noch einmal feinjustiert, um auch bei größeren Winkeln die ideale Position zu haben.
- **x-, y- und z-Scan:** Die Probe muß nun an eine Position bewegt werden, an der sie unter allen Einfallswinkeln komplett vom Strahl getroffen wird. Mit einem z-Scan wird zunächst dafür gesorgt, daß der Strahl genau zur Hälfte abgeschattet wird, wenn sich Röhre und Detektor gegenüberliegen. Dann ist gewährleistet, daß der Strahl (bzw. die Mitte des Strahls) bei allen Einfallswinkeln auf die gleiche Stelle der Probe trifft. Dann wird die Probe in y-Richtung (senkrecht zur Strahlrichtung) so positioniert, daß der Strahl sie etwa mittig

trifft. Die x-Position muß so gewählt werden, daß sich die Probe im Zentrum der Rotation befindet (dies wird durch einen Rocking-Scan überprüft).

- **Rocking-Scan:** Beim Rocking-Scan bleibt der Winkel zwischen Röntgenröhre und Detektor konstant ($\alpha_i + \alpha_f = \text{const} =: 2\theta$). Dieser Scan entspricht also dem Fall, daß die Probe bei festen Tube- und Detektorpositionen gedreht würde. Für den Streuvektor gilt beim Rocking-Scan

$$\vec{q} = k \begin{pmatrix} \cos(2\theta - \alpha_i) - \cos \alpha_i \\ 0 \\ \sin(2\theta - \alpha_i) + \sin \alpha_i \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Im reziproken Raum beschreibt $\vec{q}$ einen Kreis um den Ursprung mit Radius $q_z(\alpha_i = \frac{2\theta}{2})$. Für kleine Winkel gilt

$$\vec{q} \approx 2k \begin{pmatrix} \theta \alpha_i - \theta^2 \\ 0 \\ \theta \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

- **Reflektivitätsscan (Bragg-Scan):** Beim Reflektivitätsscan sind Einfallswinkel und Austrittswinkel gleich ($\alpha_i = \alpha_f$). In diesem Fall liegt spekuläre Streuung (Reflexion) vor, und der Streuvektor ist senkrecht zur Probenoberfläche:

$$\vec{q} = k \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \sin \alpha_i \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

- **Longitudinal-diffuser Scan:** Um den Anteil diffuser Streuung im Reflektivitätsscan zu bestimmen, wird zusätzlich noch ein longitudinal-diffuser Scan durchgeführt. Das Reflektivitätsprofil dieses Scans wird dann in die entsprechenden Streuvektoren des Reflektivitätsscan umgerechnet und für die Auswertung von ihm subtrahiert. Beim longitudinal-diffusen Scan wird der Streuwinkel α_f um einen konstanten Offset $\Delta\alpha_i$ (in der Regel $0,1^\circ$, was in etwa der doppelten Halbwertsbreite des vom Detektor gemessenen direkten Strahls entspricht) gegenüber dem spekulären Streuwinkel verschoben ($\alpha'_f = \alpha_i + \Delta\alpha_i$). Hier gilt somit

$$\vec{q} = k \begin{pmatrix} \cos(\alpha_i + \Delta\alpha_i) - \cos \alpha_i \\ 0 \\ \sin(\alpha_i + \Delta\alpha_i) + \sin \alpha_i \end{pmatrix} \approx k \begin{pmatrix} -(\alpha_i \Delta\alpha_i + \frac{1}{2} \Delta\alpha_i^2) \\ 0 \\ 2\alpha_i + \Delta\alpha_i \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

4.3.3 Software

Das gesamte Diffraktometer kann mittels der von der Firma *Bruker* zur Verfügung gestellten Steuerungs-Software von einem PC aus bedient werden. Das Programm XRD-Commander ist für die Steuerung aller Motoren sowie der Röhre und des Detektors verantwortlich. Außerdem

rechnet das Programm automatisch die gemessene Intensität in die tatsächliche (ohne Absorber) um. Zudem ist es möglich, Makros für kompliziertere und längere Meßverläufe (z.B. über mehrere Stunden) zu programmieren. Schließlich wird noch das Programm XCH zur Verfügung gestellt, mit dem sich die Meßergebnisse zur weiteren Auswertung vom programminternen raw-Format in eine ASCII-Tabelle umwandeln lassen.

4.4 Die Probenzelle

Für die XPCS-Messungen mußte eine Probenzelle entworfen und konstruiert werden, die den speziellen Anforderungen des Experiments Rechnung trägt. So mußte die Zelle ein stabiles Vakuum im Millibar-Bereich sichern, um die Streuverluste des Röntgenstrahls zu verringern, vor allem aber, um eine Zerstörung der Probe durch Oxidation bei hohen Temperaturen zu verhindern. Gleichzeitig sollte der Röntgenstrahl mit möglichst geringen Verlusten in die Zelle und wieder heraus gelangen. Außerdem mußte die Probe bis auf etwa 200°C erhitzt werden können und jede gewünschte Temperatur möglichst exakt (ohne ein Überspringen von T) erreicht und über mehrere Stunden sehr stabil gehalten werden.

Die in Abb. 4.8 gezeigte Probenzelle, die im Rahmen dieser Arbeit entworfen und von der mechanischen Werkstatt der Universität Dortmund gefertigt wurde, erfüllt die oben genannten Bedingungen und kam bei den XPCS-Messungen an der ESRF zum Einsatz.

Die Probe wird dabei auf den Aluminiumblock in der Mitte der Zelle gelegt, zusätzlich wird zwischen Probe und Aluminium Wärmeleitpaste aufgetragen, um den Temperaturunterschied zwischen Probe und Aluminiumblock möglichst gering zu halten. Die Zelle kann dann durch Aufschrauben des Deckels geschlossen und evakuiert werden. Mit einer Vorvakuumpumpe kann in der Zelle ein Druck von 10 mbar erreicht werden. Um Vibrationen durch die Pumpe zu verhindern, wird diese nach dem Evakuieren abgeschaltet und durch ein Ventil von der Probenzelle getrennt. Um eine möglichst hohe Druckstabilität zu erzielen, wurde die Zelle aus Stahl gefertigt und zusammengeschweißt, die abnehmbaren Teile (Deckel und Austrittsfenster) werden mit Hilfe eines Gummi-O-Rings dicht mit dem Zellengehäuse verbunden. Um ein Ausdampfen der Verkabelung zu minimieren, wurden statt kunststoffisolierter Kabel Lackdrähte verwendet. Zudem wurde die Zelle mit organischen Lösungsmitteln wie Heptan und Ethanol gründlich gereinigt, um potentielle Ausgasungsquellen zu entfernen. So konnte gewährleistet werden, daß der Druck auch nach ein bis zwei Tagen 20 mbar nicht übersteigt.

Zum Heizen der Probe sind in den Aluminiumblock in der Mitte der Probenzelle zwei parallelgeschaltete 100 Ω -Drahtwiderstände eingebaut, über die der Block problemlos von Raumtemperatur auf bis zu 220°C geheizt werden kann, Temperaturen also, die für die im Rahmen dieser Arbeit benötigten Messungen völlig ausreichend sind. Aluminium wurde als Material für den Heizblock gewählt, da es deutlich leichter als Stahl ist und sich deshalb schneller erhitzen läßt. Außerdem hat es im Bereich der verwendeten Photonenenergien (etwa 8 keV im Labor-Diffraktometer bzw. 10,6 keV) keine Emissionslinie wie zum Beispiel Cu.

Die Parallelschaltung der 100 Ω -Drahtwiderstände (und damit der Gesamtwiderstand von 50 Ω) wurde gewählt, da der verwendete Temperaturcontroller für diesen Widerstand ausgelegt ist. Heizfolien in der hier benötigten Größe waren aber nur mit Widerständen bis 3,9 Ω verfügbar.



Abbildung 4.8: Die im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Probenzelle:

Links: Außenansicht der Probenzelle. Oben ist der Anschluß für die Vakuumpumpe samt Ventil zu sehen, links vorne befindet sich der Vakuumstecker, rechts vorne das Austrittsfenster.

Rechts: Innenansicht der Probenzelle. Rechts ist das Eintritts- und links das Austrittsfenster zu sehen. In der Mitte befindet sich ein beheizbarer Aluminiumblock, die Kante darauf dient zur Ausrichtung der Probe und verhindert ein Verrutschen, wenn die Probenzelle nach links gekippt wird. Die Verdrahtung gehört zu den Heizwiderständen und den Thermoelementen.

Um den Wärmetransport zum Zellengehäuse zu minimieren, ist der Heizblock auf einem Macor-Keramikzylinder befestigt,

Die Stromversorgung der Heizwiderstände wird durch zwei Kabel gewährleistet, die mit Hilfe eines Vakuumsteckers der Firma *Fischer* aus der Probenzelle geführt werden. Durch denselben Vakuumstecker gehen zweimal jeweils vier Anschlußdrähte für Pt100-Keramikthermometer (Firma *Telemeter*), die mittels Vierpunkt-Technik die Temperatur im Heizblock und auf der Probenoberfläche messen. Der Temperaturfühler auf der Probe dient nur der Justierung des Temperaturgefälles zwischen Heizblock und Probe und wird während des eigentlichen Experiments entfernt. Das zweite Thermoelement ist in einer Bohrung im Aluminiumblock angebracht und mißt während des gesamten Experiments die aktuelle Temperatur des Blocks.

Zur Regelung der Temperatur sind die Thermoelemente und die Heizwiderstände mit einem Temperaturcontroller der Marke *Lakeshore 330* verbunden. Wenn man an dem Gerät die passenden Regelparameter manuell einstellt ($P = 70$, $I = 28$, $D = 90$) und bei Temperaturänderungen keine zu steilen Rampen gefahren werden, läßt sich die Proben temperatur mit einer Genauigkeit von $\Delta T = \pm 0,005^\circ\text{C}$ einstellen.

Die Probenzelle verfügt über Ein- und Austrittsfenster aus Kaptonfolie, die die Röntgenstrahlung mit nur geringen Verlusten durchdringen kann. Die Größe der Fenster wurde den experimentellen Anforderungen entsprechend gewählt. Da der Strahl unter einem sehr kleinen Winkel auf

die Probe trifft und auch nur unter einem kleinen Winkel beobachtet wird, hat das quadratische Eintrittsfenster eine Größe von 15×15 mm und das Austrittsfenster von 20×20 mm. Bei einem Durchmesser der Zelle von 80 mm und einer auf halber Fensterhöhe positionierten Probe ergeben sich für den maximalen Einfallswinkel $\alpha_{i,max} \approx 10,6^\circ$ und $\alpha_{f,max} \approx 14,0^\circ$, was für die Experimente völlig ausreicht.

Außerdem kann das Austrittsfenster entfernt werden, um die Zelle über einen Flansch-Anschluß direkt mit einer Flight-Tube zu verbinden. Dadurch wird der Weg des Röntgenstrahls in der Luft verkürzt, und die damit verbundenen unerwünschten Streuverluste werden verringert.

4.5 Die Beamline ID10a an der ESRF, Grenoble

Die XPCS-Messungen wurden an der Beamline ID10a (Troika I) der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble, Frankreich, bei einer Strahlenergie von 10,64 keV ($\lambda = 1,165$ Å) durchgeführt. An dieser Beamline wird partiell kohärente, monochromatische Synchrotronstrahlung ($\Delta E/E = 1,4 \cdot 10^{-4}$) von hoher Brillanz zur Verfügung gestellt. Eine schematische Übersicht der Beamline zeigt Abbildung 4.9.

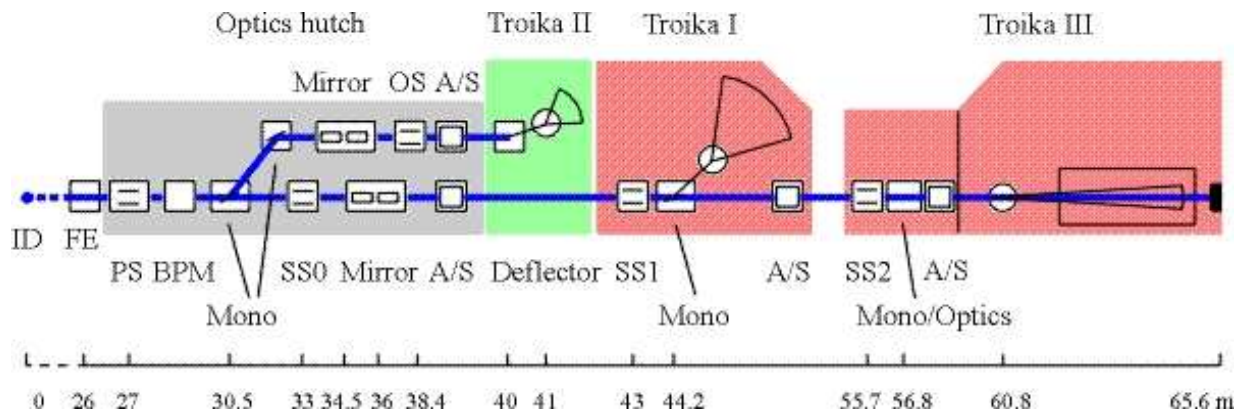


Abbildung 4.9: Schematischer Aufbau der Beamline ID10: Das Experiment wurde in der Experimentierkammer von TROIKA I durchgeführt. Genauere Erläuterungen finden sich im Text. Bild aus [15].

4.5.1 Optik und Diffraktometer

Im vorliegenden Experiment wies der Speicherring einen Strahlstrom von 200 mA bei gleichmäßiger Füllung (Uniform Filling Mode) auf, das heißt, 992 Elektronenbunche waren gleichmäßig über den Umfang des Ringes verteilt. Durch drei Undulator-Segmente erreicht der Photonenstrahl bei 10 keV typischerweise Divergenzen von $28 \mu\text{rad}$ (horizontal) und $17 \mu\text{rad}$ (vertikal).

Das Frontend (FE), das 26 m hinter dem Insertion Device (ID) liegt, verbindet die Beamline mit dem Speicherring und enthält den Haupt-Beamshutter, ein $300 \mu\text{m}$ dickes Diamantfenster und Beryllium-Compound-Brechungslinsen (CRL). In der ersten Sicherheitskammer (Optics-Hutch) sind die Primärspalte (PS), eine Strahl-Diagnose-Vorrichtung (BPM), der TROIKA II

Monochromator (für ID10B), ein Paar Sekundärspalte (SS0), ein Doppelspiegel in vertikaler Reflexions-Geometrie und eine Photon-Absorber/White-Beam-Shutter-Unit (A/S) untergebracht. Der weiße Beam passiert die TROIKA II Experimentierkammer in einem abgeschirmten Rohr und tritt in die Experimentierstation von TROIKA I ein.

Die TROIKA I Experimentierkammer enthält ein zweites Spalt-Modul (SS1), einen Multi-Kristall-Monochromator, einen Dünndraht-XBPM und ein Photon-Absorber/Shutter-Modul (A/S) am Ausgang der Kammer. Der Multi-Kristall-Monochromator befindet sich 44,2 m von der Strahlungsquelle entfernt und enthält vier (in situ auswechselbare) Single-Bounce Monochromatorkristalle, die alle in horizontaler Streugeometrie arbeiten. Ein Transfer-Rohr führt den Strahl in die TROIKA III Station, die über ein Sekundär-Spaltmodul (SS2), einen Si(111) Channel-Cut-Monochromator in vertikaler Streugeometrie und optionale Wide-Bandpass-Optiken verfügt [15].

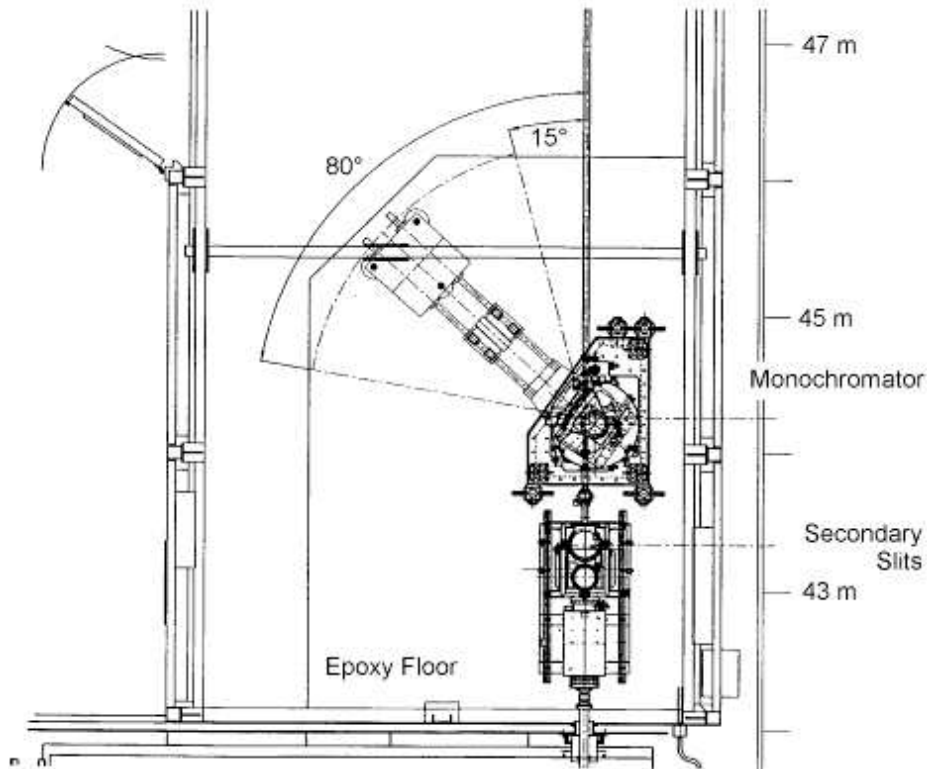


Abbildung 4.10: Aufbau der Experimentierkammer an der Beamline ID10 (Ansicht von oben). In der Mitte ist der Monochromator zu sehen. Bild aus [15].

Durch geeignete kollimierende Pinhole-Aperturen (mit einem typischen Durchmesser von $10\mu\text{m}$ bei einem Abstand von $R_S = 46\text{ m}$ von der Quelle der Größe d_S) kann teilweise kohärente Röntgenstrahlung aus der vom Si(111)-Monochromator gelieferten Strahlung erzeugt (ausgeschnitten) werden. Für eine Wellenlänge von $\lambda = 1,165\text{ \AA}$ (10,64 keV) ergibt sich nach Gleichung 2.49 und 2.47 eine transversale Kohärenzlänge von $\lambda R_S / 2d_S \approx 7,8\text{ }\mu\text{m}$ und eine longitudinale Kohärenzlänge von $\lambda^2 / \Delta\lambda \approx 0,83\text{ }\mu\text{m}$. Der Flux durch ein $10\text{ }\mu\text{m}$ Pinhole (Lochblende) betrug im vorliegenden Experiment etwa $1,8 \cdot 10^{10}$ Photonen/Sekunde bei einem Strahlstrom von

200 mA im Speicherring.

Zusätzlich zum Detektor kontrolliert noch ein Monitor zwischen Monochromator und Probe die Intensität des einfallenden Strahls durch Streuung an einer Kaptonfolie. So kann verhindert werden, daß Intensitätsschwankungen der Röntgenquelle fälschlicherweise auf die Probe zurückgeführt werden.

Im vorliegenden Experiment wurde mit Synchrotronstrahlung einer Energie von 10,64 keV gearbeitet, um Strahlenschäden auf der Probe gering zu halten. Der Strahlquerschnitt wurde mit Hilfe der Eintrittsspalte auf $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ reduziert. Um den Detektor an der spekulären Position nicht zu sättigen und um während der Justage die Schädigung der Probe möglichst klein zu halten, können vor der Probe noch verschiedene Absorber in den Strahl gefahren werden, die die Intensität um einen bestimmten Faktor dämpfen. Typische Intensitäten waren an der spekulären Position etwa 1000 counts/sec (das entspricht ungefähr 10^5 counts/sec ohne Absorber) und bei den out-of-plane-Messungen rund 100-200 counts/sec.

Die Experimentierkammer von TROIKA I verfügt über ein horizontales Diffraktometer mit dem die Streuwinkel während des Experiments eingestellt werden können. Die Probe kann in x-, y- und z-Richtung bewegt werden. Der Detektorarm läßt sich sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung bewegen. Alle Bewegungen werden mit Schrittmotoren ausgeführt.

Als Detektor diente ein *BICRON* Szintillationszähler Modell *1XM.040B*, *PMT Typ R580* mit Beryllium-Eintrittsfenster. Dessen Energiebereich erstreckt sich von 3 bis 100 keV bei einer Auflösung von 30% und Zählraten von 0 bis $3 \cdot 10^4$ counts/sec.

Im vorliegenden Experiment wurde unter streifendem Einfall gearbeitet. Das heißt, daß der Strahl immer unter einem sehr kleinen Winkel (hier $0,1^\circ$) auf die Probe traf. Der Szintillations-Detektor kann sowohl innerhalb als auch außerhalb ($\delta \neq 0$) der Einfallsebene messen.

Die Steuerung von Monochromator und Diffraktometer geschieht mittels einer SPEC-Software über ein VME-System.

4.5.2 Autokorrelator und Datenaufnahme

Zeit-Autokorrelationsfunktionen werden durch den Einsatz eines Punkt-Detektors (mit einer typischen Apertur von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$) und eines daran angeschlossenen digitalen Autokorrelators gemessen. Für einen einzelnen q-Wert sind damit Korrelationszeiten von 10^{-8} s bis 1000 s zugänglich. Die Zeitauflösung τ_D des Detektors begrenzt die zeitliche Auflösung der Messung allerdings auf einige ms, für kürzere Zeiten ließen sich keine zuverlässigen Korrelationsmessungen machen. Um in den Bereich bis hinab zu rund 50 ns messen zu können, verfügt die Beamline zusätzlich über einen APD-Detektor (Avalanche Photo Diode), der im vorliegenden Experiment allerdings nicht zum Einsatz kam. Außerdem ist die Intensität der diffus gestreuten Strahlung so gering, daß bei Messungen im Millisekundenbereich jeweils nur vereinzelte Photonen den Detektor erreichen, was den statistischen Fehler deutlich erhöht. Die Aufnahmezeit für eine Messung liegt in der Größenordnung von 20-30 Minuten, bei längeren Messungen würde die Probe zu große Strahlenschäden erleiden, zudem ist bei sehr langen Meßzeiten die Stabilität der Beamline nicht mehr gewährleistet, und die aufgenommenen Daten könnten verfälscht werden.

Eine weitere Schwierigkeit der Korrelationsmessung ist, daß die vom Synchrotron erzeugte Strahlung keine perfekt gleichmäßige Intensität hat, sondern diversen Schwankungen unterwor-

fen ist. Zum einen umrundet jeder Elektronenbunch (mit annähernd Lichtgeschwindigkeit) den Ring in etwa $2,8 \mu\text{s}$, was zu einer Periodizität der Strahlintensität führt. Auch andere periodische Schwankungen (z. B. der Bunchstruktur) spiegeln sich in der Korrelationsmessung wider. Die gemessene Korrelationsfunktion $g^*(t)$ berechnet sich also aus den Korrelationen aufgrund der oben genannten Schwankungen in der Strahlintensität $g_s(t)$ und der Dynamik der Probe $g_p(t)$. Da die beiden Phänomene voneinander unabhängig und deshalb unkorreliert sind, kann man $g^*(t)$ als Produkt der beiden auffassen [39]:

$$g^*(t) = g_s(t) \cdot g_p(t). \quad (4.6)$$

Aus diesem Grunde wird die Strahlintensität auch vor der Probe mit einem Monitor gemessen und mit dem Autokorrelator verarbeitet. Vor der Auswertung wird dann die vom Detektor gemessene Korrelationsfunktion $g^*(t)$ durch die vom Monitor bestimmte $g_s(t)$ geteilt, um die reine Korrelation der Dynamik der Probe zu bestimmen. Beispielsweise wurde bei Zeiten kleiner als 1 s eine schwache Oszillation des Monitorsignals mit einer Periodendauer von etwa 40 ms (d.h. 25 Hz) gemessen, die bei höheren t verschwand. Diese ist wahrscheinlich auf eine Schwingung in der Elektronik zurückzuführen.

Im vorliegenden Experiment wurde ein externer Korrelator vom Typ *Flex01D-08* verwendet, welcher ist ein schneller, hochauflösender Multiple-Tau-Digitalkorrelator mit einer minimalen Sample-Zeit von 8 ns und 1088 Real-Time Kanälen ist. Das Sample Intervall Δt der einzelnen Kanäle steigt mit größerem t an, so daß höherfrequente Oszillationen bei größeren t verschwinden. Die Abhängigkeit der Korrelationsfunktion vom Sample-Intervall des jeweiligen Kanals berechnet sich nach der Formel

$$g_{\Delta t}(t) = \int_{-\Delta t/2}^{\Delta t/2} (\Delta t - |t'|) \cdot g^*(t + t') dt'. \quad (4.7)$$

Die gemessenen Daten können an der Beamline auf Windows-PCs übertragen werden.

4.5.3 Die GISAXS-Geometrie

Die Messungen an der Beamline ID10a wurden in der sogenannten GISAXS-(Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering)-Geometrie (siehe Abbildung 4.11) durchgeführt. Dabei wird unter einem sehr kleinen Einfallswinkel (in diesem Falle $\alpha_i = 0,1^\circ$) gearbeitet, um oberflächensensitive Messungen zu machen. Es wurde in-plane und out-of-plane gemessen. Je nach Einfallswinkel α_i und Austrittswinkel α_f ergeben sich unterschiedliche Werte für die Komponenten des Wellenvektorübertrags $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, die sich nach [41] zu

$$\begin{aligned} q_x &= k(\cos \alpha_f \cos \delta - \cos \alpha_i) \\ q_y &= k \cos \alpha_i \sin \delta \\ q_z &= k(\sin \alpha_i + \sin \alpha_f) \end{aligned} \quad (4.8)$$

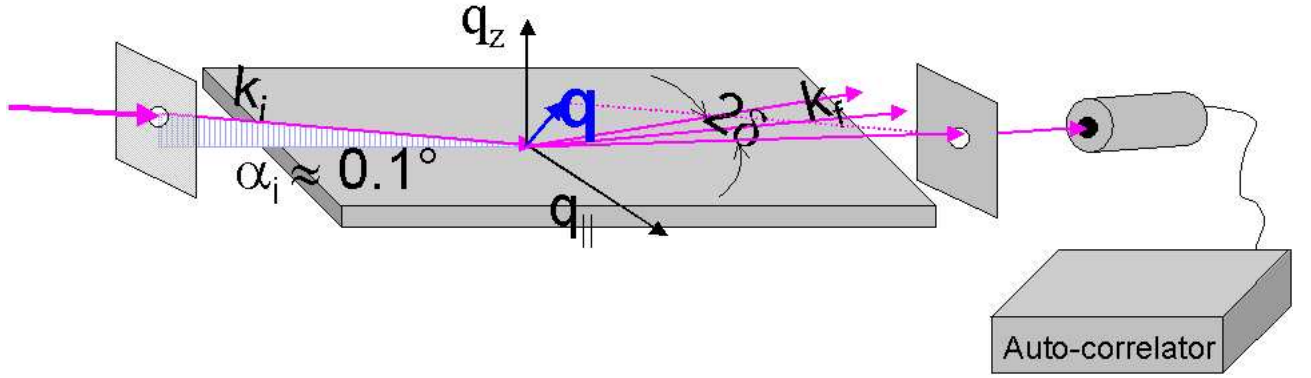


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der GISAXS-Geometrie: Der Röntgenstrahl trifft unter einem sehr kleinen Winkel $\alpha_i < \alpha_c$ auf die Oberfläche und wird nahezu vollständig reflektiert. Aufgrund der nicht perfekt glatten Oberfläche wird die Strahlung aber nicht nur spekulär ($\alpha_i = \alpha_f$) reflektiert, sondern es kann auch out-of-plane (mit einem Winkel δ außerhalb der Einfallsebene) Strahlung detektiert werden. Durch eine Lochblende (Pinhole) wird die Position (und damit auch der entsprechende Wellenvektorübertrag) der reflektierten Strahlung genau bestimmt. Ein Szintillationsdetektor und ein daran angeschlossener Autokorrektor bestimmen dann für die gewählte Position im q -Raum die Korrelationsfunktion.

berechnen. $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist der Wellenvektor und δ der out-of-plane-Winkel des Strahls relativ zur Einfallsebene (siehe Abbildung 2.5 und 4.11).

Der die Dynamik der Oberfläche repräsentierende Wellenvektorübertrag parallel zur Oberfläche ist

$$q_{||} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}. \quad (4.9)$$

Im vorliegenden Fall ($\alpha_i = 0,1^\circ$ und $\delta \approx 0,6^\circ$) ist der Beitrag in Strahlrichtung q_x allerdings mehr als zwei Größenordnungen geringer als q_y . Deshalb gilt in guter Näherung

$$q_{||} = q_y. \quad (4.10)$$

Die Werte von q_y und q_z liegen aber sehr wohl in der gleichen Größenordnung und unterscheiden sich mit

$$q_y = 5,646 \cdot 10^8 m^{-1} \quad \text{und} \quad q_z = 1,882 \cdot 10^8 m^{-1} \quad (4.11)$$

um den Faktor 3. Deshalb ist zu erwarten, daß die gemessene Korrelationsfunktion in einem gewissen Maße die Dynamik sowohl in y-Richtung als auch in z-Richtung widerspiegelt.

4.5.4 Durchführung der Messungen

Nach verschiedenen Justierungsprozeduren und Probemessungen wurde die Probe M039 (Silizium mit einer 100 nm dicken Polymerschicht (Molekulargewicht 3,55 kg/mol) und einer nominalen Gold-Schichtdicke von 20 Å) in der in Kapitel 4.4 beschriebenen Probenzelle bei einem Druck von etwa 15 mbar einjustiert. Mit einem δ -Scan wurde die Position des Nebenmaximums bestimmt und dort eine Korrelationsmessung durchgeführt. Dann wurde die Probe auf verschiedene Temperaturen erhitzt (eine schematische Darstellung des Temperaturverlauf zeigt Abbildung 6.2), und die Korrelationsmessung am Nebenmaximum wurde wiederholt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im Kapitel 6 diskutiert.

5 Voruntersuchung der Proben

Nach der Herstellung der Proben wurden diese bei Raumtemperatur am D8-Diffraktometer mit Reflektivitätsmessungen untersucht. Diese sollten zum einen zeigen, ob die Präparation funktioniert hat (d. h. ob eine ausreichende Menge Gold auf der Probe ist, sich aber keine durchgehende Goldschicht gebildet hat), zum anderen konnten damit die genauen Dicken der einzelnen Schichten bestimmt werden. Insbesondere die Goldschichtdicke kann bei der Herstellung nur sehr grob bestimmt werden. Nach den Ergebnissen der statischen Reflektivitätsuntersuchungen wurden dann die Proben für die weiteren Experimente ausgewählt.

5.1 Statische Messungen

Für die hier diskutierten Messungen wurden die Proben auf einen Aluminiumblock gelegt, der sich auf dem Probentisch des Diffraktometers befand. So konnte die Probe besser abgelegt und wieder aufgenommen werden, als wenn sie direkt auf dem Probentisch gelegen hätte. Da die Probe für die statischen Untersuchungen nicht erhitzt werden mußte, konnte hier auf den Einsatz der Probenzelle verzichtet werden. Zur statischen Untersuchung der Proben wurden diese im D8-Diffraktometer einjustiert, und danach wurde eine längere Reflektivitätsmessung ($\alpha_i = \alpha_f$) durchgeführt. Dazu wurde mittels eines Makros der Bereich von $\alpha_i = 0^\circ$ bis $\alpha_i = 7^\circ$ (d.h. $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ bis $q_z \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$) durchgefahren, wobei in sieben verschiedenen Intervallen, die an den Rändern um $0,1^\circ$ überlappen, gemessen wurde. Bei kleinen Winkeln wurde in sehr kleinen Schritten ($0,002^\circ$) und mit relativ kurzen Meßzeiten ($t = 2 \text{ s}$ pro Meßpunkt) gemessen, da dort die Intensität der reflektierten Strahlung sehr hoch ist. Bei den großen Winkeln mußte aufgrund der geringen Intensität die Meßzeit erhöht werden (50 s pro Schritt), dafür konnte auch die Schrittweite vergrößert werden ($0,04^\circ$), da in diesem Bereich keine sehr feinen Strukturen mehr zu erwarten waren. In den dazwischenliegenden Intervallen werden die Parameter entsprechend angepaßt. Eine solche Reflektivitätsmessung dauerte etwa 5,5 Stunden plus die Zeit für die Bewegung der Motoren.

Im Anschluß an die Reflektivität wurde dann noch die diffuse Streuung gemessen, wobei die gleichen Winkel-Intervalle gefahren wurden, allerdings mit einem leicht veränderten Austrittswinkel von $\alpha_f = \alpha_i + 0,1^\circ$. Zudem wurde wegen der wesentlich geringeren Intensität der diffusen Streuung die Meßzeit entsprechend verlängert (auf 10 s bei kleinen und 100 s bei großen Winkeln). Dadurch ergab sich für die Messung des gesamten Winkelbereichs eine Meßdauer von etwa 9,5 Stunden.

Zur Subtraktion der diffusen Streuung wurden dann die Reflektivitäten für die spekuläre und diffuse Streuung nach Formel 4.8 in die entsprechenden Wellenvektorüberträge umgerechnet und dann voneinander abgezogen. Zur weiteren Bearbeitung mit *LsFit* mußten zudem die Reflekti-

vitäten für sehr kleine Winkel ($\alpha_i < 0,06^\circ$) entfernt werden, da sie durch den direkten Strahl verfälscht sind und zu Normierungsproblemen führen würden. Schließlich wurden auch noch alle Werte für Winkel $\alpha_i > 4^\circ$ abgeschnitten, da das Signal dort nur noch aus Rauschen bestand und keine Informationen mehr über die Probe enthielt.

5.2 Auswertung der Meßdaten mit dem Programm LsFit

Die so überarbeiteten Reflektivitätsdaten wurden nun mit Hilfe des Programms *LsFit* ausgewertet. Dazu wurde zunächst die Annahme einer einfachen Polymerschicht auf einem Siliziumsubstrat gemacht und die Parameter soweit variiert, bis sich der Fit nicht weiter verbessern ließ. Dann wurde für die theoretische Kurve eine Siliziumoxid-Schicht zwischen Substrat und Polymer eingefügt, die eine Verbesserung des Fits erlaubte. Wenn manuelle und automatische Variation der Fit-Parameter keine weiteren Verbesserungen mehr erzielten, war die Anpassungsprozedur für die reinen Polystyrol-Proben (ohne Goldbedeckung) an dieser Stelle beendet.

Für die mit Gold bedampften Proben wurde noch eine dritte Schicht aus Gold über dem Polymer eingefügt. Es stellte sich zudem heraus, daß man für eine gute Anpassung noch eine dünne vierte Schicht (aus Polymer oder einem Material mit ähnlichen optischen Eigenschaften, z.B. Wasser) darüber annehmen muß. Um die berechnete Kurve möglichst gut an die Meßwerte anzupassen, wurden zunächst die Schichtdicken variiert, dann die Rauigkeiten. Zudem konnte die Dispersion δ des Goldes in einem weiten Bereich verändert werden, da keine geschlossene Goldschicht vorlag und deshalb nicht der Literaturwert für δ_{Au} zu erwarten war. Zum Schluß wurden dann noch mit mehreren automatischen Fits alle Dispersionen, Dicken und Rauigkeiten (um geringe Beträge) variiert, um eine zufriedenstellende Anpassung zu erzielen.

5.3 Messungen an reinen Polystyrol-Proben

Die Reflektivitätsmessungen an Polymerproben auf einem Siliziumsubstrat (ohne Goldbedampfung) lieferte in Abbildung 5.1 dargestellten Kurven. Man erkennt, daß man über einen Intensitätsbereich von etwa 6 Größenordnungen ein deutliches Signal erhält, das sich auch gut fiten läßt. Die Intensität der reflektierten Strahlung nimmt mit steigendem Wellenvektorübertrag (bzw. Einfallswinkel) stark ab, da immer mehr Strahlung in die Probe eindringt und nicht mehr reflektiert wird. Unterhalb des kritischen Winkels α_c der verschiedenen Materialien (hier Si und Polystyrol) tritt Totalreflexion auf und die reflektierte Intensität ist nahezu konstant. Der Abfall von $\log(\text{Int})$ zu sehr kleinen Winkeln hin beruht auf der Abschattung des Strahls durch die Probe (siehe Kapitel 4.3). Diese wird von *LsFit* durch einen sogenannten Geometriefaktor im Fit berücksichtigt. Die kurzwelligen Oszillationen in der Reflektivitätskurve (die sogenannten Kiessig-Fringes[17]) werden durch Interferenzeffekte aufgrund der dünnen Polymerschicht hervorgerufen (siehe Kapitel 2.1.2). In den folgenden Abschnitten wird der Einfluß der Polymer-Schichtdicke und des Temperungsvorgangs für die Proben diskutiert.

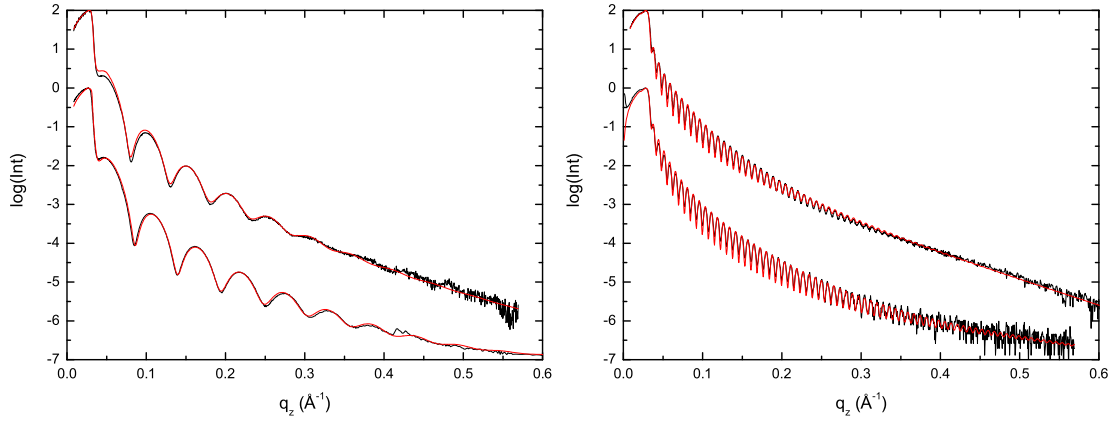


Abbildung 5.1: Vergleich zwischen ungetemperter (unten) und getemperter (oben) Probe. Links: M013nT / M013: $M_w = 34,3 \text{ kg/mol}$, $d_{PS} = 10 \text{ nm}$. Rechts M_03nT / M009: $M_w = 34,3 \text{ kg/mol}$, $d_{PS} = 80 \text{ nm}$. In den Graphen ist der Logarithmus der normierten gemessenen Intensität ($\log \frac{I}{I_0}$) gegen den Wellenvektorübertrag $q_z = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \alpha_i$ (siehe Formel 4.8) aufgetragen. Die Graphen sind aus Gründen der Anschaulichkeit in vertikaler Richtung verschoben.

5.3.1 Einfluß der Temperung und Schichtdicke

Um den Einfluß der Temperung auf die Struktur der Probe zu bestimmen, sind zwei Proben (M013nT / M013: $M_w = 34,3 \text{ kg/mol}$, $d_{PS} = 10 \text{ nm}$ und M_03nT / M009: $M_w = 34,3 \text{ kg/mol}$, $d_{PS} = 10 \text{ nm}$) vor und nach der Temperung in Dortmund mit dem D8-Diffraktometer untersucht worden.

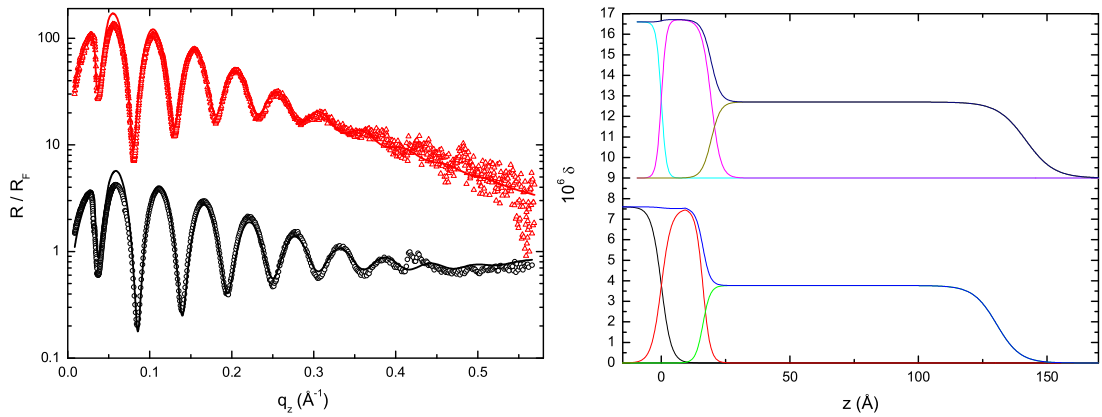


Abbildung 5.2: Vergleich zwischen ungetemperter (unten) und getemperter (oben) Probe M013nT / M013: $M_w = 34,3 \text{ kg/mol}$, $d_{PS} = 10 \text{ nm}$. Die Reflexivität ist auf die Fresnel-Reflexivität einer ideal glatten Siliziumoberfläche normiert. Im rechten Graphen ist das dazugehörige δ -Profil des Schichtsystems dargestellt. Die Kurven sind aus Gründen der Anschaulichkeit in vertikaler Richtung verschoben.

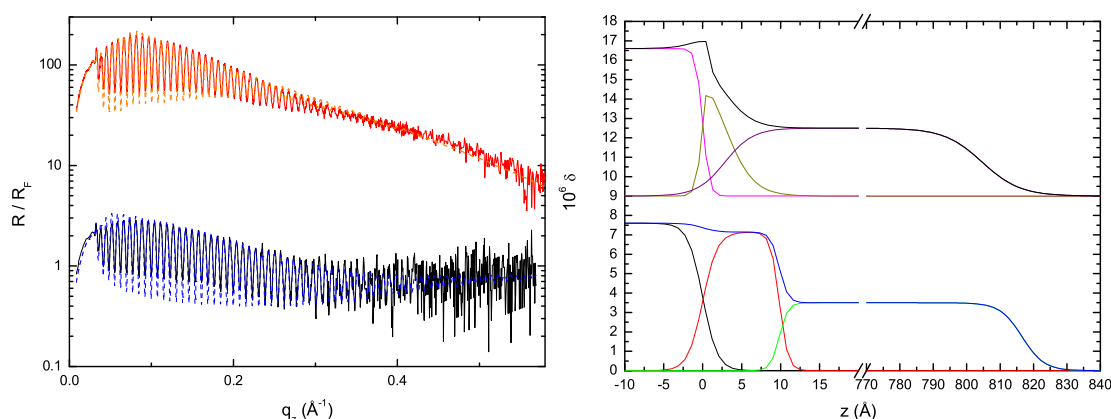


Abbildung 5.3: Vergleich zwischen ungetemperter (unten) und getemperter (oben) Probe M_03nT / M009: $M_w = 34,3$ kg/mol, $d_{PS} = 80$ nm. Die Reflektivität ist auf die Fresnel-Reflektivität einer ideal glatten Siliziumoberfläche normiert. Im rechten Graphen ist das dazugehörige δ -Profil des Schichtsystems dargestellt. Die Kurven sind aus Gründen der Anschaulichkeit in vertikaler Richtung verschoben.

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 sind die Meßergebnisse für die Proben mit Molekulargewicht $M_w = 34,3$ kg/mol und einer nominellen Polymer-Schichtdicke von 10 nm bzw 80 nm dargestellt. Hierbei ist die auf die Fresnel-Reflektivität des Siliziums normierte Reflektivität gegen den Wellenvektorübertrag q_z aufgetragen. Außerdem ist das jeweils aus der Reflektivität bestimmte δ -Profil des Schichtsystems dargestellt. Man erkennt, daß die Kurven der getemperten Proben für hohe q_z -Werte stark abfallen, die der ungetemperten Proben jedoch nicht. Der Grund dafür könnte die durch die Temperung erhöhte Rauigkeit (s.u.) sein.

Die Auswertung der in Tabelle 5.1 aufgelisteten Fit-Parameter ergab, daß die Dicke der SiO_2 -Schicht bei der Probe M013nt/M013 im Rahmen eines gewissen Fehlers konstant geblieben ist. Die PS-Schicht dieser Probe ist aber etwas dicker geworden (von 11,4 nm auf 12,2 nm). Dahingegen hat sich die Dicke der Polymerschicht der Probe M_03/M009 fast nicht geändert. Hier erkennt man im δ -Profil allerdings eine starke Veränderung der SiO_2 -Schicht. Diese könnte aber auf die Anpassungsprozedur von *LsFit* zurückzuführen sein, das die Si- und SiO_2 -Schicht möglicherweise nicht richtig getrennt hat. Ähnliche Ursachen könnte die bei beiden getemperten Proben auftretende leichte Erhöhung des δ -Profils im Übergangsbereich zwischen Si und PS haben.

Die Rauigkeit des Siliziums σ_{Si} hat sich nicht signifikant geändert (wenn man bedenkt, daß das Si-Substrat eine Dicke von etwa 1 mm hat), die des Siliziumoxids und der Polymerschicht ist jedoch um etwa 1-2 Å bzw. 2-4 Å größer geworden. Die Vergrößerung der Rauigkeit ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das Polymer beim Tempern auf relativ hohe Temperaturen gebracht wird und sich beispielsweise Kapillarwellen bilden können, die dann beim Abkühlen „einfrieren“ würden. Bei der Herstellung des Polystyrolfilms wird bei wesentlich niedrigen Temperaturen gearbeitet, das Polymer wird hier durch ein Lösungsmittel und nicht durch Erhitzen verflüssigt, wodurch sich offensichtlich ein glatterer Film erzielen läßt. Obwohl die Rauigkeit der Probenoberfläche durch das Tempern nicht reduziert, sondern sogar etwas erhöht worden

Probe		M013nT	M013	M_03nT	M009
M_w (kg/mol)		34,3	34,3	34,3	34,3
Si	$10^6 \delta$	7,60	7,60	7,60	7,60
	σ (Å)	3,50	1,75	1,70	0,75
SiO ₂	$10^6 \delta$	7,51	7,71	7,14	7,14
	σ (Å)	2,58	3,32	1,00	3,23
	d (Å)	16,18	19,36	9,83	2,86
PS	$10^6 \delta$	3,77	3,70	3,50	3,50
	σ (Å)	8,23	9,96	6,00	10,34
	d (Å)	114,23	122,35	806,74	801,77

Tabelle 5.1: Parameter der Fits für die Proben ohne Gold, jeweils vor und nach der Temperung. Die Proben mit dem Kürzel nT sind nicht, die ohne das Kürzel sind getempert. Die tabellierten Werte sind mit dem Programm *LsFit* durch möglichst gute Anpassung einer theoretischen Kurve an die Meßwerte gewonnen worden. M_w symbolisiert das Molekulargewicht des jeweiligen Polymers, δ die Dispersion, σ die Rauigkeit und d die Dicke der jeweiligen Schichten im theoretischen Modell.

ist, kann auf diesen Präparationsschritt nicht verzichtet werden, da dadurch mögliche Reste an Lösungsmitteln entfernt werden.

Bei Messungen an weiteren Proben wurde zudem noch eine geringe Molekulargewichts- und Dickenabhängigkeit der Rauigkeit festgestellt. So nimmt die Rauigkeit der Polystyrolschicht mit niedrigerem Molekulargewicht M_w und mit steigender Schichtdicke d_{PS} zu, was man nach Gleichung 3.7 auch erwarten würde.

5.3.2 Präparation in Dortmund und Kiel

Der größte Teil der untersuchten Proben ist im Dortmunder Kristalllabor getempert worden. Die Ausnahmen, die in Kiel präpariert worden sind, sind in Tabelle 4.1 mit (KI) gekennzeichnet. Für die in Kiel getemperten Proben konnte kein direkter Vergleich zwischen der Reflektivität vor und nach der Temperung durchgeführt werden. Allerdings können zwei Paare nominell identischer Proben, die in Dortmund bzw. Kiel getempert wurden, verglichen werden:

$$\text{M013 bzw. M064} : M_w = 34,3 \text{ kg/mol}, d_{PS} = 10 \text{ nm}$$

$$\text{M006 bzw. M059} : M_w = 220 \text{ kg/mol}, d_{PS} = 100 \text{ nm}.$$

Dabei stellt sich heraus, daß die Rauigkeiten der Si- und SiO₂-Schichten jeweils im Rahmen des Fehlers identisch sind, die des Polystyrols bei den Dortmunder Proben aber etwa 50% bis 150% größer ist. Für die Rauigkeiten des Polystyrols ergab sich

$$\begin{aligned} \sigma_{PS}(\text{M013}) &= 9,96 \text{ Å} \quad \text{und} \quad \sigma_{PS}(\text{M064}) = 6,47 \text{ Å} \\ \sigma_{PS}(\text{M006}) &= 15,00 \text{ Å} \quad \text{und} \quad \sigma_{PS}(\text{M059}) = 5,98 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Die Kieler Apparatur scheint also für das Tempern dieser Proben (für das sie auch konstruiert wurde) geeigneter zu sein.

5.4 Messungen an Metall-Polymer-Systemen

Bis auf wenige Ausnahmen wurden alle Proben im Kieler Evaporator mit Gold bedampft. Nur die in Tabelle 4.1 mit (DO) gekennzeichneten Proben sind im Dortmunder Präparationslabor hergestellt worden. Die Probe M_03 bzw. M009 ist in allen drei Stadien der Präparation unter-

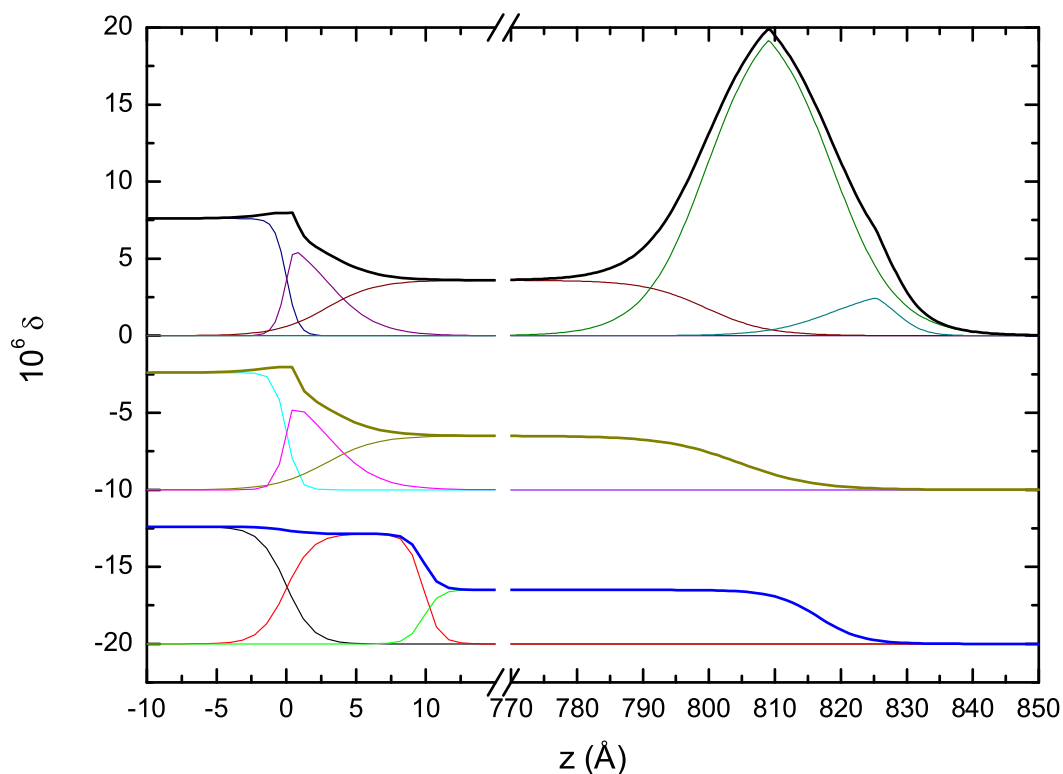


Abbildung 5.4: Veränderung des δ -Profils der Probe M_03 bzw M009 (34,3 kg/mol, 10 Å Gold; siehe auch Abbildung 5.6) während der Präparation. Im unteren Graphen ist die Probe im ungetemperten Zustand untersucht worden. Nach der Temperung (mittlerer Graph) hat die PS-Rauhigkeit zugenommen, was man an dem schwächeren Gefälle im rechten Bereich der Kurve erkennt. Nach der Evaporation bildet sich ein sehr deutlicher Gold-Peak auf der Polymeroberfläche und daneben ein kleinerer Peak für die obere PS- oder Wasserschicht.

sucht worden. Die Veränderung der Probenstruktur lässt sich gut am δ -Profil erkennen, das mit dem Programm *LsFit* erstellt worden ist (siehe Abbildung 5.4). Im unteren Graph ist die Probe im ungetemperten Zustand untersucht worden. Nach der Temperung (mittlerer Graph) hat die PS-Rauhigkeit zugenommen, was man an dem kleineren Gefälle im rechten Bereich der Kurve

erkennt. Nach der Evaporation bildet sich ein sehr deutlicher Gold-Peak auf der Polymeroberfläche und daneben ein kleinerer Peak für die obere PS- oder Wasserschicht.

5.4.1 Flächenabdeckung

Für die Reflektivität ist weniger die gesamte aufgedampfte Goldmenge entscheidend als die Flächenabdeckung mit Gold-Clustern, also der prozentuale Anteil der Proben-Oberfläche, der mit Gold bedeckt ist und deshalb wesentlich stärker reflektiert als das Polymer.

Aus den Messungen von [43] kann näherungsweise ein Zusammenhang zwischen der nominell aufgetragenen Schichtdicke an Gold $d_{n,Au}$ (bis zu Dicken von etwa 20 Å) und der prozentualen Flächenabdeckung f bestimmt werden (siehe Anhang B.1) nach dem sich die empirische Formel

$$f \approx 1,52 + 4,75d_{n,Au} - 0,11d_{n,Au}^2 \quad (5.1)$$

ergibt. Unter der Annahme kugelförmiger Goldcluster kann nun aus Flächenabdeckung und nomineller Gold-Schichtdicke (die proportional zur aufgetragenen Goldmenge ist) der Clusterradius r_C zu

$$r_C = \frac{3}{4} \frac{d_{n,Au}}{f/100} \quad (5.2)$$

bestimmt werden.

5.4.2 Einfluß verschiedener Goldmengen

Im Rahmen dieser Arbeit sind Proben mit drei verschiedenen Polystyrol-Molekulargewichten ($M_w = 3,55$ kg/mol; 34,3 kg/mol; 220 kg/mol) und verschiedenen nominellen Goldschichtdicken untersucht worden. Die Dicke der Polymerschicht betrug 80 nm bzw. 100 nm. Alle in diesem Kapitel diskutierten Proben sind in Kiel mit Gold bedampft worden. Die mit *LsFit* ermittelten Fit-Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Die Proben sind je nach Goldschichtdicke in drei Gruppen unterteilt worden: geringe Bedeckung ($d_n = 1,6 - 3,2$ Å, das liegt im unteren Bereich der zuverlässig durchzuführenden Evaporations-Schichtdicken), Bedeckung mit mittlerer Goldschichtdicke ($d_n = 8 - 8,8$ Å) und hohe Bedeckung ($d_n = 16$ Å, bei größeren Werten bildet sich eine durchgehende Goldschicht und keine Cluster mehr).

5.4.3 Geringe Bedeckung

In Abbildung 5.5 sind die Reflektivitätskurven (samt Fit) für drei verschiedene Proben mit geringer Goldbedeckung dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem noch die Reflektivitätskurve einer Probe ohne Goldbedeckung eingefügt. Man sieht, daß die Streuintensität bei Wellenvektorüberträgen kleiner als etwa $0,3 \text{ Å}^{-1}$ durch das Gold um mehr als eine Größenordnung zunimmt. Außerdem lassen sich die kurzwelligen Oszillationen (die auf Interferenzeffekten aufgrund der Polymer-Schichtdicke beruhen) über einen wesentlich größeren q_z -Bereich beobachten.

Weiterhin erkennt man eine Modulation der Schwingungsamplituden (die auf das Gold zurückzuführen ist) mit einer Periode von etwa $0,3 \text{ Å}^{-1}$, und es ist festzustellen, daß der Bereich

Probe		M004	M057	M006	M009	M005	M042	M039	M058
M_w (kg/mol)		34,3	220	220	34,3	220	3,55	3,55	220
$d_{n,Au}$ (Å)		1,6	1,6	3,2	8	8,8	8,8	16	16
Si	$10^6 \delta$	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60
	σ (Å)	1,24	1,70	0,06	0,75	3,40	0,11	0,18	6,30
SiO ₂	$10^6 \delta$	7,39	7,04	7,33	7,14	7,14	7,53	7,50	6,66
	σ (Å)	3,08	2,67	3,15	3,23	2,86	1,64	1,64	2,53
	d (Å)	14,48	3,88	4,19	2,86	5,66	13,46	13,17	5,02
PS	$10^6 \delta$	3,47	4,01	3,70	3,60	3,70	3,68	3,58	3,82
	σ (Å)	7,09	9,22	6,91	8,49	8,54	9,93	10,95	11,80
	d (Å)	804,50	801,18	750,93	796,70	745,06	1051,57	1040,72	755,93
Au	$10^6 \delta$	8,75	7,71	14,80	21,71	22,53	15,65	20,90	21,87
	σ (Å)	6,07	9,18	7,81	8,70	10,02	11,20	13,66	15,92
	d (Å)	15,20	19,30	14,33	19,22	22,89	24,98	28,71	39,89
Top	$10^6 \delta$	2,09	1,51	0,84	3,08	2,66	2,68	12,52	1,84
	σ (Å)	3,47	4,06	2,85	3,81	3,91	6,77	13,67	12,60
	d (Å)	7,04	9,05	10,56	9,44	10,50	10,24	14,92	40,43

Tabelle 5.2: Parameter der Fits für die mit Gold bedampften Proben. Die tabellierten Werte sind mit dem Programm *LsFit* durch möglichst gute Anpassung einer theoretischen Kurve an die Meßwerte gewonnen worden. M_w symbolisiert das Molekulargewicht des jeweiligen Polymers, $d_{n,Au}$ die nominell aufgetragene Goldschichtdicke, δ die Dispersion, σ die Rauigkeit und d die Dicke der jeweiligen Schichten im theoretischen Modell.

mit einem deutlichen Signal vom oberen zum unteren Graphen zunimmt. Dies deckt sich mit den Fit-Parametern in Tabelle 5.2, bei denen die Dispersion δ der Goldschicht ebenfalls zunimmt. Die gemessene Dispersion ist deutlich kleiner als der in Tabelle 2.1 angegebene Wert für eine reine Goldschicht ($\delta_{Au} = 47,10 \cdot 10^{-6}$), da die Cluster ja nicht die gesamte Oberfläche bedecken. Somit kann δ_{exp} auch als Maß für die prozentuale Flächenabdeckung gesehen werden. Diese stimmt für alle in diesem Kapitel diskutierten Messungen recht gut mit der nach Formel 5.1 berechneten überein.

Die Dispersion der obersten Schicht ist bei allen Proben kleiner als der theoretische Wert für PS oder Wasser, auch hier scheint keine vollständige oder gleichmäßige Abdeckung vorzuliegen.

5.4.4 Mittlere Bedeckung

Bei mittleren Schichtdicken (siehe Abbildung 5.6) tritt die Modulation der Intensität durch das Gold noch wesentlich deutlicher hervor, ihre Periode liegt nun im Bereich von $0,2 \text{ Å}^{-1}$. Die gemessene Dispersion der Goldschicht ist hier wesentlich größer als bei den geringen Goldbedeckungen. Auch die Rauigkeit und Schichtdicke des Goldes sind größer, was nicht nur auf eine Verbreiterung der Goldschicht hindeutet, sondern auch auf eine weniger starke Lokalisierung der

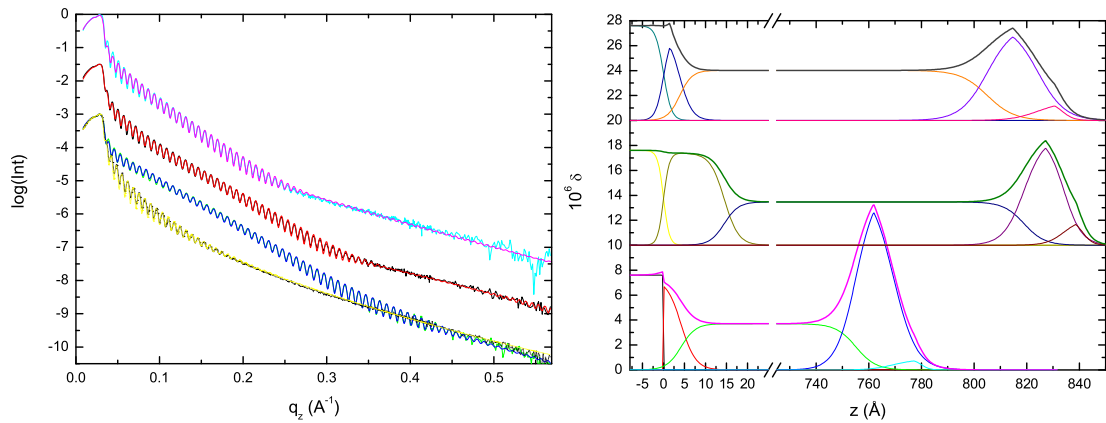


Abbildung 5.5: Links: Gemessene Reflektivitätskurven und Fits für dünne Goldschichten. Rechts: Räumliches Profil der Dispersion δ . Von oben nach unten: Probe M057 (220 kg/mol, 1,6 $\text{\AA}$ Gold), M004 (34,3 kg/mol, 1,6 $\text{\AA}$ Gold), M006 (220 kg/mol, 3,2 $\text{\AA}$ Gold). Ganz unten ist die entsprechende Reflektivitätskurve für die Probe M006 ohne Goldbedeckung schattiert dargestellt.

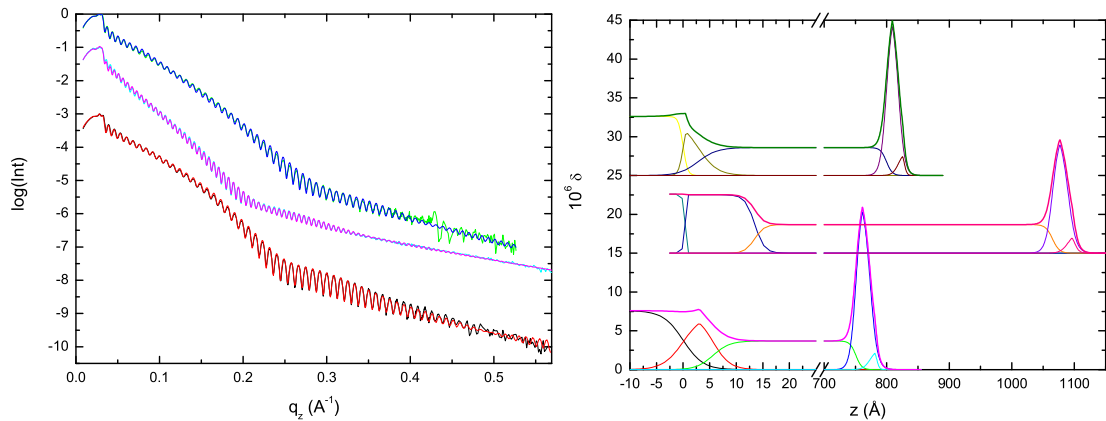


Abbildung 5.6: Links: Gemessene Reflektivitätskurven und Fits für Goldschichten mittlerer Dicke. Rechts: Räumliches Profil der Dispersion δ . Von oben nach unten: Probe M009 (34,3 kg/mol, 8 $\text{\AA}$ Gold), M042 (3,55 kg/mol, 8,8 $\text{\AA}$ Gold), M005 (220 kg/mol, 8,8 $\text{\AA}$ Gold).

Goldcluster in einer Ebene.

Schließlich fällt noch eine Molekulargewichtsabhängigkeit der Schwingungsamplituden auf. Mit sinkendem M_w nimmt diese ab, was ein Indiz dafür sein könnte, daß die Goldcluster bei der Präparation (unterhalb der Glasübergangstemperatur) eher in die Masse des kurzkettigen Polymers eindringen können und somit weniger zur Reflektivität beitragen.

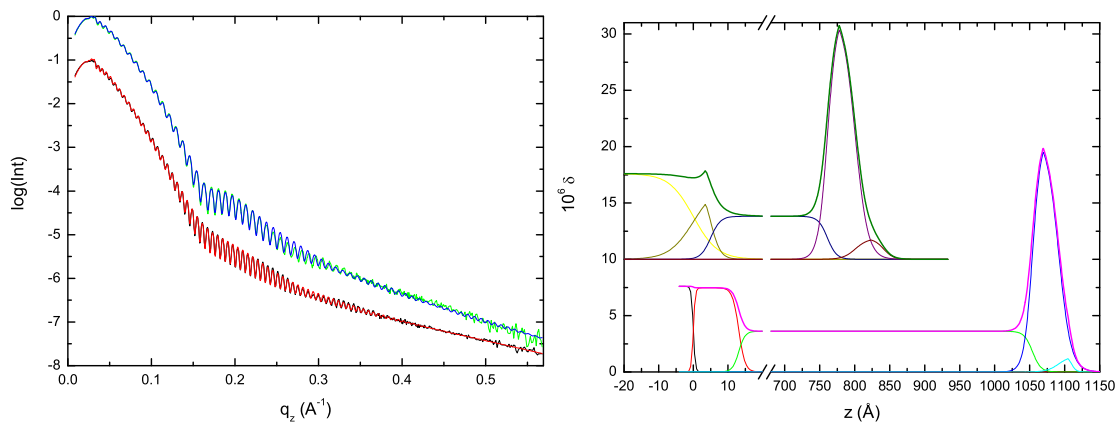


Abbildung 5.7: Links: Gemessene Reflektivitätskurven und Fits für dicke Goldschichten. Rechts: Räumliches Profil der Dispersion δ .
 Von oben nach unten: Probe M058 (220 kg/mol, 16 $\text{\AA}$ Gold), M039 (3,55 kg/mol, 16 $\text{\AA}$ Gold).

5.4.5 Hohe Bedeckung

Ein ähnlicher Effekt ist auch bei den Proben mit hoher Bedeckung zu erkennen, außerdem sieht man in Abbildung 5.7 deutlich den Unterschied der PS-Schichtdicke. Bei den hier dargestellten Graphen beträgt die Periode der durch das Gold hervorgerufenen Modulation etwa $0,15 \text{\AA}^{-1}$. Die sehr unterschiedliche Form der Kurven ist wahrscheinlich im wesentlichen auf die verschiedenen SiO_2 -Schichten zurückzuführen.

6 XPCS-Messungen zur Untersuchung der Dynamik

Mit der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Methode könnte man prinzipiell auch einige dynamische Eigenschaften des Systems untersuchen, indem man die Probe erhitzt und nach bestimmten Zeitintervallen die Reflektivitätsmessungen wiederholt. So kann zum Beispiel das Einsinken der Goldcluster in das Polymer beobachtet werden [43], ebenso wie andere Nichtgleichgewichtsdynamiken wie die Verbreiterung der Goldschicht oder auch einige Auswirkungen von Strahlenschäden. Auf eine Gleichgewichts-Dynamik wie die Kapillarwellenbewegung des Polymers oder die thermische Diffusion (Brownsche Bewegung) der Goldcluster, bei der deren Abstand im Mittel konstant bleibt, ist diese statische Meßmethode aber nicht sensitiv. Erst eine Methode wie die Röntgen-Photonenkorrelationsspektroskopie (XPCS) ermöglicht einen Zugang auch zu Gleichgewichtsdynamiken bei niedrigen Frequenzen und kleinen Längenskalen [36].

Die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Korrelationsmessungen wurden an der ESRF mit einer Photonenenergie von 10,64 keV (d.h. einer Wellenlänge von $\lambda = 1,165 \text{ \AA}$) durchgeführt. Damit ergibt sich bei einem out-of-plane-Winkel von $\delta = 0,6^\circ$ aus Gleichung 4.8 ein Wellenvektorübertrag von $q_{\parallel} = 0,05646 \text{ nm}^{-1}$. Damit sind Längenskalen bis etwa

$$l = \frac{2\pi}{q_{\parallel}} = 111 \text{ \AA} \quad (6.1)$$

für die Messung zugänglich. Dieser Wert ist deutlich niedriger als die Schichtdicke der untersuchten Probe von etwa 1100 Å. Es müssen also nicht die Annahmen für dünne Schichten gemacht werden. Dies zeigt sich auch in Formel 6.14, in der der Faktor F_1/F_2 , der die Besonderheiten einer dünnen Schicht modelliert, für die in dieser Messung auftretenden Parameter zu 1 wird.

In Abbildung 6.1 sind die Dynamiken des Probensystems dargestellt, die oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erwarten sind. So findet auf der Polymeroberfläche eine Kapillarwellenbewegung statt, die auch Auswirkungen auf die Goldcluster haben sollte. Außerdem führen die Goldcluster auch eine thermische Diffusion, die sogenannte Brownsche Bewegung, auf und in dem Polymer in alle Raumrichtungen aus. Schließlich werden die Cluster jenseits des Glasübergangs in das Polymer einsinken, es findet als eine Bewegung senkrecht zur Oberfläche statt. Zusätzlich zu diesen Bewegungen wird die Probe nach einiger Zeit durch die intensive Strahlung Schaden nehmen (siehe Abbildung 6.7) und sich verändern. Dies ist keine Dynamik im eigentlichen Sinne, da durch diese Strahlenschäden aber das gemessene Signal verändert wird, müssen sie bei der Interpretation der Meßwerte beachtet werden.

Die Messungen der Korrelationsfunktion wurden nicht wie bei [4, 18, 8] mit einer CCD-

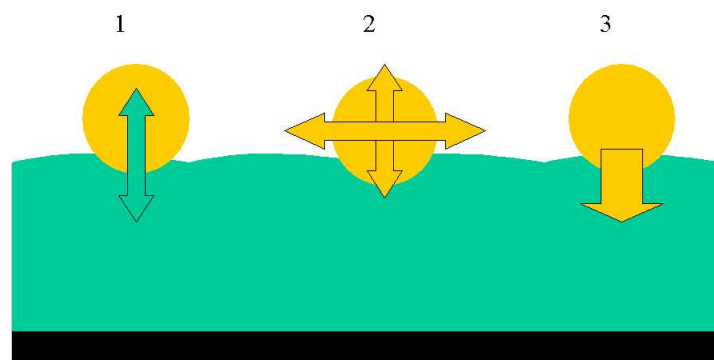


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Probe und der möglichen Dynamiken: Auf einem Silizium-Substrat ist eine Polystyrolschicht aufgebracht, auf die Gold evaporiert wird. Bei hinreichend niedrigen Aufdampfraten bilden die Gold-Atome näherungsweise kugelförmige Cluster.

1: Durch Kapillarwellen des Polystyrols bewegen sich auch die Cluster auf dem Polystyrol.

2: Die Goldcluster diffundieren mittels Brownscher Bewegung durch das Polystyrol (horizontal und vertikal).

3: Wird die Probe auf Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers erhitzt, sinken die Goldcluster ein und verbleiben schließlich einige Å unterhalb der Oberfläche. Das Einsinken ist auf Differenzen in der Oberflächenspannung und nicht auf die Gravitation zurückzuführen. Deshalb sinken die Cluster in der Regeln nicht sehr tief in das Polymer (siehe Kapitel 3.2).

Außerdem verursacht intensive Röntgenstrahlung (nach einiger Zeit) Strahlenschäden auf der Probe (siehe Abbildung 6.7), die deren Eigenschaften ebenfalls verändern. Dies ist keine Dynamik im eigentlichen Sinne, muß bei der Interpretation der Meßwerte aber beachtet werden.

Kamera, sondern mit einem Szintillationszähler aufgenommen. Dieser mißt an einer bestimmten Position im q -Raum die Intensitätskorrelation, aus der dann Informationen über die Dynamik des Systems im Realraum abgeleitet werden können.

6.1 Temperaturabhängige Messung der Korrelationsfunktion

An verschiedenen Stellen des q -Raumes wurden Autokorrelationsfunktionen aufgenommen. Dabei bestimmte ein Autokorrelator die Korrelationen zwischen den vom Detektor gemessenen Intensitäten zur Zeit $t = t_0$ und zur Zeit $t = t_0 + \tau$ für $0 < t_0 < t_{end}$. Für jedes τ ergibt sich also ein Wert $g(\tau)$, der über alle t_0 gemittelt ist. Für große τ liegen wegen der begrenzten Meßzeit t_{end} deshalb natürlich weniger Meßwerte vor, so daß der statistische Fehler mit wachsendem τ größer wird. Auch für sehr kleine τ wird der Fehler wieder größer. Dies liegt zum einen an der Begren-

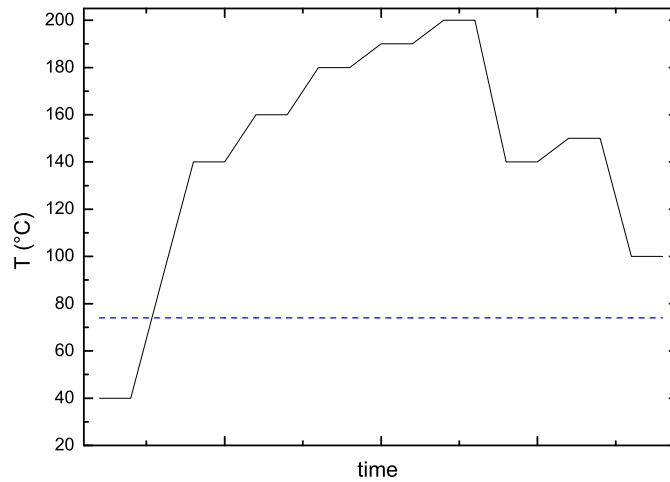


Abbildung 6.2: Durchgezogene Linie: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs bei der XPCS-Messung. Auf den Plateaus wurden Korrelationsmessungen durchgeführt. Gestrichelte Linie: Glasübergangstemperatur des verwendeten Polystyrols.

zung der zeitlichen Auflösung des Detektors, zum anderen ist bei den niedrigen Zählraten von wenigen hundert Counts pro Sekunde der statistische Fehler bei sehr kurzen Zeiten entsprechend höher.

Die im folgenden gezeigten Messungen wurden, wie schon in Abschnitt 4.5.4 diskutiert worden ist, out-of-plane bei einem Winkel von $\delta = 0,6^\circ$ durchgeführt.

Mißt man die Intensität der reflektierten Strahlung außerhalb der Einfallsebene, findet man neben dem direkten Strahl ein weiteres Maximum bei einem Winkel von $\delta \approx 0,6^\circ$ bzw. einem Wellenvektorübertrag $q_y \approx 0,056 \text{ \AA}^{-1}$. Eine Wiederholung des δ -Scans bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g , bei 21°C bzw. 40°C lieferte ein praktisch identisches δ -Profil (siehe Abbildung 6.3). Wird die Probe allerdings deutlich über T_g erhitzt (auf 160°C), verändert sich die Struktur des Peaks. Das Maximum liegt aber weiterhin bei $\delta \approx 0,6^\circ$, dem Wert bei dem sämtliche im folgenden diskutierten Korrelationsmessungen durchgeführt wurden.

Dieses Nebenmaximum entspricht dem Nebenmaximum, das auch schon mit CCD-Aufnahmen in GISAXS-Geometrie an anderen Gold-Polymer-Proben aufgenommen worden ist [4] und durch die statische Korrelation der Goldcluster hervorgerufen wird. Eine typische CCD-Aufnahme ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Der Abstand der Nebenmaxima entspricht dem typischen Clusterabstand auf der Probe.

An der Beamline ID10a wurde für eine Probe (M039) die Korrelationsfunktion g_2 für verschiedene Temperaturen weit unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g gemessen. Deutlich unterhalb von T_g war g_2 konstant für alle Zeitskalen, das heißt, das in dem glasartigen System keine Dynamik gemessen werden konnte.

Bei wesentlich höheren Temperaturen als T_g beobachtet man jedoch ein temperaturabhängiges Verhalten der Korrelationsfunktion, das in Figur 6.5 (bzw. in Figur 6.6 in einer vergrößerten Ansicht der kurzen Zeitskalen) dargestellt ist. Die Meßdaten lassen sich mit Hilfe der Formel

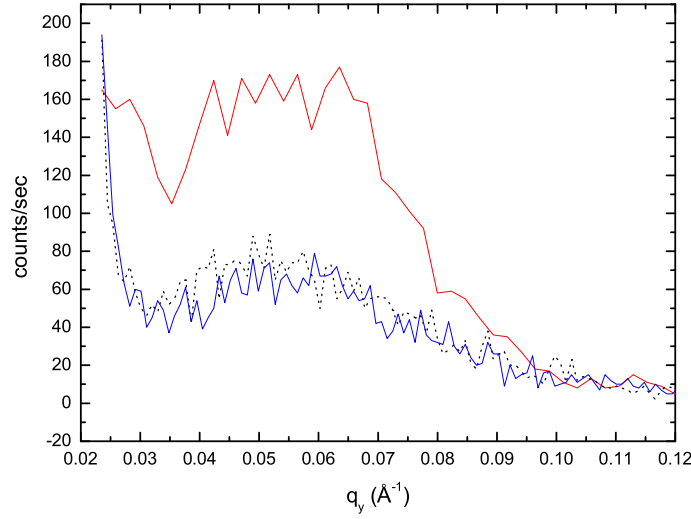


Abbildung 6.3: δ -Scans bei verschiedenen Temperaturen: Dargestellt ist das nach Gleichung 4.8 aus δ berechnete q_y . Die beiden unteren Kurven sind bei 21°C (gestrichelte Linie) bzw. 40°C (durchgezogene Linie) aufgenommen worden. Man sieht, daß unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g keine Veränderung auftritt. Wird die Probe allerdings deutlich über T_g erhitzt (auf 160°C, obere Kurve) erscheint der obere Bereich des Peaks verbreitert. Die Höhe der in dieser Abbildung gezeigten Peaks ist nicht direkt vergleichbar, da schon minimale Veränderungen während des Experiments die Intensität der gestreuten Strahlung verändern können. Es ist aber zu erkennen, daß das Maximum bei allen drei Messungen weiterhin bei einem q_y -Wert von etwa $0,55 \text{ \AA}^{-1}$ (bzw. $\delta \approx 0,6^\circ$) liegt.

2.71 bzw. 2.72 anpassen, allerdings muß in dieser Formel für jede Messung die Basislinie von 1 auf einen etwas niedrigeren Wert E gesetzt werden, um einen zufriedenstellenden Fit zu erreichen. Dies ist auf die Normierungsprozedur des Autokorrelators zurückzuführen, hat aber keinen weiteren Einfluß auf die Meßergebnisse. Die beiden Gleichungen schreiben sich damit als

$$g_2 = E + |\beta_1 \exp(-\frac{\tau}{\tau_1}) + \beta_2 \exp(-\frac{\tau}{\tau_2})|^2 \quad (6.2)$$

$$g_2 = E + B_1 \exp(-\frac{2\tau}{\tau_1}) + B_3 \exp(-\frac{2\tau}{\tau_3}). \quad (6.3)$$

Wegen potentieller Strahlenschäden konnten die Korrelationsmessungen nicht so lange durchgeführt werden, daß eine deutliche Basislinie erscheint, da dies erst bei mehreren Stunden Meßzeit der Fall wäre, was man an der logarithmischen Zeitskala der Graphen erkennt. So mußte der Wert E der Basislinie allein aus dem Fit an die Korrelationsfunktion ermittelt werden und stellt keine unabhängige Meßgröße dar. Die Kontrastfaktoren β stellen hier ebenfalls Fitparameter dar, mit deren Hilfe eine Gleichung bestimmt wurde, deren Graph möglichst gut mit dem Meßwerten übereinstimmt. Aus dieser Fitgleichung konnten dann die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 bestimmt werden, die in Tabelle 6.1 aufgelistet sind.

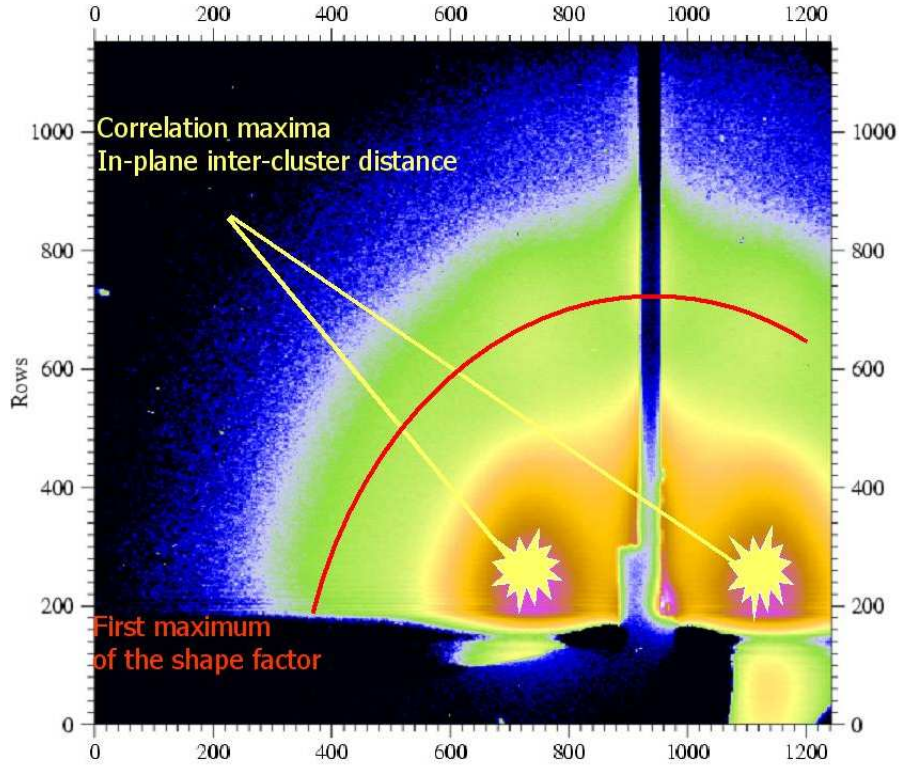


Abbildung 6.4: CCD-Aufnahme einer Gold-Polystyrol-Probe ($M_w = 3,8 \text{ kg/mol}$, $d_{PS} = 800 \text{ \AA}$, $d_{n,Au} = 20 \text{ \AA}$) in GISAXS-Geometrie bei einer Strahlenergie von 18 keV. Der direkte Strahl ist durch einen Beamstop in der Mitte ausgeblendet. Die markierten Korrelationsmaxima entsprechen den Nebenmaxima der δ -Scans in Abbildung 6.3. Die horizontale und vertikale Achse des CCD-Bildes stellen den Wellenvektorübertrag in y - und z -Richtung dar. Bild aus [4].

6.2 Interpretation der Meßergebnisse

6.2.1 Dynamik in der Ebene und senkrecht dazu

Im vorliegenden System können sich die Goldcluster in der Ebene der Clusterschicht als auch senkrecht dazu bewegen. Beide Bewegungen können prinzipiell in der Messung beobachtet werden, da $\vec{q}$ Anteile sowohl in z - als auch in y -Richtung hat (siehe Kapitel 4.5.3). Die gesamte Korrelationsfunktion kann somit geschrieben werden als

$$g_2 = | \langle \vec{q} \cdot \vec{u}(0) \cdot \vec{q} \cdot \vec{u}(t) \rangle_t |^2 \quad (6.4)$$

$$= | \langle (q_z u_z(0) + q_y u_y(0)) \cdot (q_z u_z(t) + q_y u_y(t)) \rangle_t |^2 \quad (6.5)$$

$$= | \langle q_z^2 u_z(0) u_z(t) \rangle_t + \langle q_y q_z u_z(0) u_y(t) \rangle_t + \langle q_y q_z u_y(0) u_z(t) \rangle_t + \langle q_y^2 u_y(0) u_y(t) \rangle_t |^2, \quad (6.6)$$

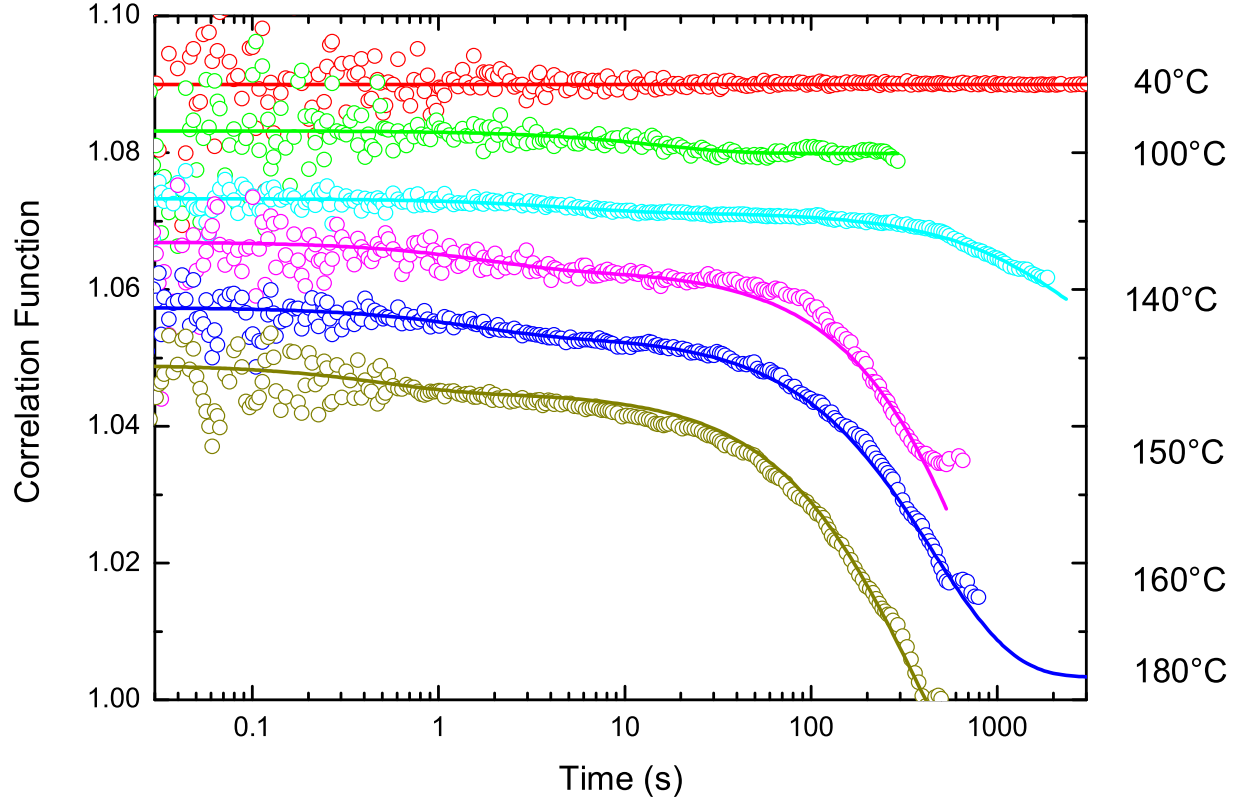


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktion. Man erkennt, daß die Relaxationszeit τ_2 (siehe Tabelle 6.1), bei der der Graph stark abfällt, mit steigender Temperatur geringer wird. Die Graphen sind aus Gründen der Anschaulichkeit in vertikaler Richtung verschoben.

wobei $\langle \dots \rangle_t$ eine zeitliche Mittelung symbolisiert. q_y und q_z sind nicht zeitabhängig, u_y und u_z hängen von der Zeit ab, sind aber unkorreliert, so daß der zweite und dritte Summand im zeitlichen Mittel verschwinden. Es folgt damit

$$g_2 = | \langle q_z^2 u_z(0) u_z(t) \rangle_t + \langle q_y^2 u_y(0) u_y(t) \rangle_t |^2 \quad (6.7)$$

$$= q_z^4 \langle u_z(0) u_z(t) \rangle_t^2 + 2 q_y^2 q_z^2 \langle u_y(0) u_y(t) \rangle_t \langle u_z(0) u_z(t) \rangle_t + q_y^4 \langle u_y(0) u_y(t) \rangle_t^2. \quad (6.8)$$

Modelliert man die Korrelationsfunktion nun durch eine Exponentialfunktion

$$\langle u_z(0) u_z(t) \rangle_t^2 = \beta_z \cdot \exp(-\Gamma_z t) \quad (6.9)$$

wie in Gleichung 2.67 (analog für u_y), ergibt sich

$$g_2 = q_z^4 \beta_z^2 \exp(-2\Gamma_z t) + q_y^4 \beta_y^2 \exp(-2\Gamma_y t) + 2 q_y^2 q_z^2 \beta_y \beta_z \exp(-(\Gamma_y + \Gamma_z) t). \quad (6.10)$$

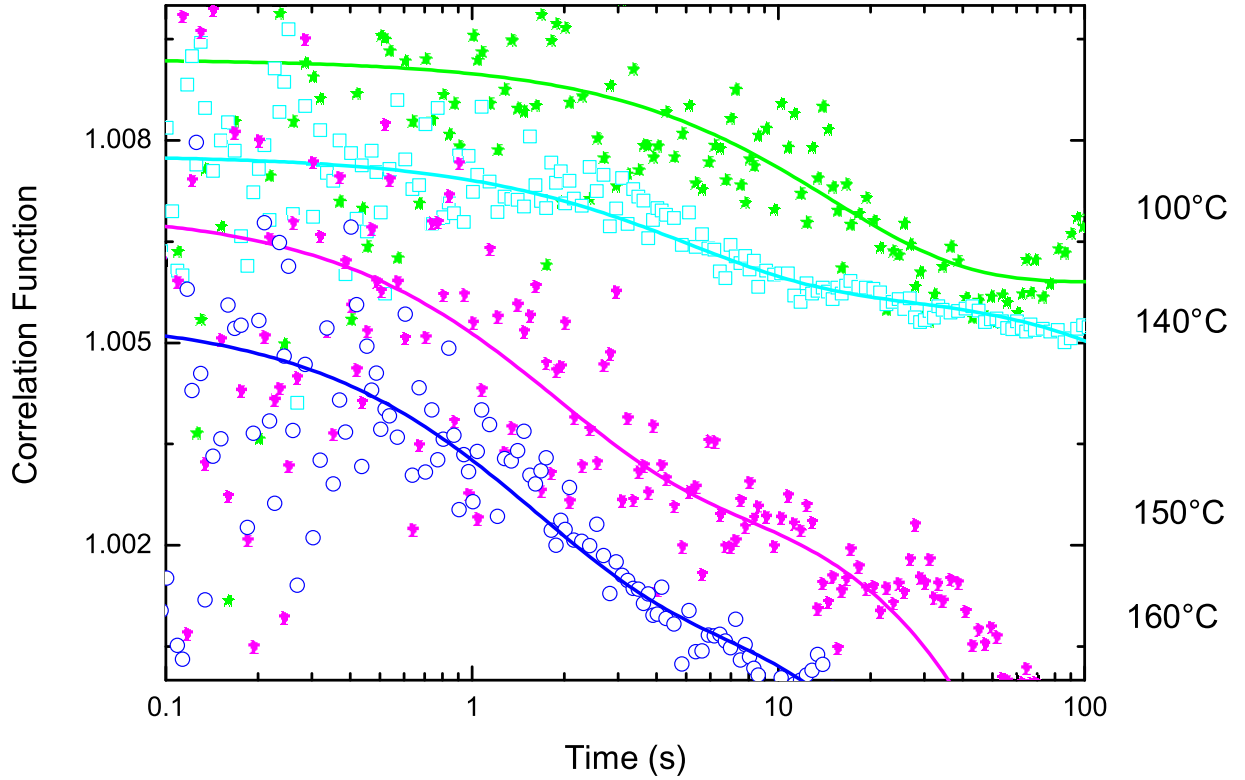


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktion bei kurzen Zeiten. Man sieht, daß auch die kurzen Relaxationszeiten τ_1 (siehe Tabelle 6.1) mit steigender Temperatur geringer werden. Die Graphen sind aus Gründen der Anschaulichkeit in vertikaler Richtung verschoben.

Aus Gleichung 4.11 ergibt sich, daß in der vorliegenden Messung $q_y = 3q_z$ gilt. Gleichung 6.10 vereinfacht sich durch Einsetzen und Dividieren durch q_z^4 (das nur einen konstanten Faktor darstellt)

$$g_2 = \beta_z^2 \exp(-2\Gamma_z t) + 81\beta_y^2 \exp(-2\Gamma_y t) + 18q_y^2 q_z^2 \beta_y \beta_z \exp(-(\Gamma_y + \Gamma_z)t). \quad (6.11)$$

Die Kapillarwellendynamik findet nur innerhalb der Ebene statt, da die Auslenkung des Polymers in z -Richtung im zeitlichen Mittel verschwindet. Als Gesamt-Korrelationsfunktion ergibt sich somit

$$g_2 = \beta_z^2 \exp(-2\Gamma_z t) + 81\beta_y^2 \exp(-2\Gamma_y t) + 18\beta_y \beta_z \exp(-(\Gamma_y + \Gamma_z)t) + \beta_{cw}^2 \exp(-2\Gamma_{cw} t). \quad (6.12)$$

Schließlich ergibt sich bei der weiteren Näherung $\Gamma_y = \Gamma_z$ die Beziehung

$$g_2 = (\beta_z^2 + 81\beta_y^2 + 18\beta_y \beta_z) \exp(-2\Gamma_y t) + \beta_{cw}^2 \exp(-2\Gamma_{cw} t). \quad (6.13)$$

$T(^{\circ}\text{C})$	$\tau_1(s)$	$\sigma_{\tau,1}(s)$	$\tau_2(s)$	$\sigma_{\tau,2}(s)$
100	30,00	5,00		
140	5,25	0,45	5950	250
140	5,50	1,00	2700	100
150	1,78	0,28	2000	100
160	1,60	0,30	900	30
180	0,45	0,10	685	45

Tabelle 6.1: Die in den XPCS-Messungen gemessenen und über den Fit bestimmten Relaxationszeiten (samt Fehler) bei verschiedenen Temperaturen. Bei $T = 140^{\circ}\text{C}$ sind zwei Messungen durchgeführt worden, vor und nach dem Erhitzen der Probe auf Temperaturen bis 200°C .



Abbildung 6.7: Foto der Probe M058 mit Strahlenschäden. Wenn die Probe zu lange dem direkten Strahl (ohne Absorber) ausgesetzt ist, wird sie durch die Strahlung verändert und schließlich lokal zerstört, wie auf diesem Bild gut zu erkennen ist. Aus diesem Grund wurde die Probe nach jeder Korrelationsmessung um 0,5 mm bis 1 mm senkrecht zum Strahl verschoben, um immer eine möglichst unbeschädigte Stelle der Probe zu untersuchen.

6.2.2 Die dynamische Viskosität

Die zwei verschiedenen Zeitkonstanten lassen sich auf unterschiedliche Dynamiken zurückführen. Das kleinere τ rührt von der Kapillarwellenbewegung an der Oberfläche des Polystyrols her. Aus dieser Relaxationszeit läßt sich nach Formel 2.63 die dynamische Viskosität des Polymers berechnen:

$$\eta \approx \frac{\tau \gamma q_{\parallel} F_1}{2F_2} \quad (6.14)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} F_1 &= \sinh(q_{||}d_{PS}) \cosh(q_{||}d_{PS}) - q_{||}d_{PS} \\ F_2 &= \cosh^2(q_{||}d_{PS}) + q_{||}^2 d_{PS}^2 \end{aligned} \quad (6.15)$$

und der Dicke d_{PS} und Oberflächenspannung γ des Polymerfilms.

Die zweite Dynamik im vorliegenden System stellt die Brownsche Bewegung der Goldcluster dar. Nach Gleichung 2.69 und 2.68 läßt sich daraus ebenfalls die dynamische Viskosität berechnen:

$$\eta = \frac{k_B T q_{||}^2 \tau}{6\pi R_h}. \quad (6.16)$$

Darin symbolisiert k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur des Systems, $q_{||}$ den Wellenvektorübertrag parallel zur Oberfläche und R_h den hydrodynamischen Radius des Clusters, der hier zunächst mit dem aus Formel 5.2 bestimmten Radius $r_C = 24,6 \text{ \AA}$ gleichgesetzt wird. Stellt man die mit beiden Formeln berechneten Viskositäten in einem Diagramm dar (Figur 6.8), erkennt man für beide Viskositäten eine ähnliche Temperaturabhängigkeit und auch eine relativ gute quantitative Übereinstimmung der Werte. Da die sich bewegenden Goldcluster beim Aufeinandertreffen noch koaleszieren und auch an dem Gold haftende Polymer-Moleküle seinen effektiven Durchmesser vergrößern, kann durchaus ein größerer hydrodynamischer Radius angesetzt werden als der berechnete Wert. Wird beispielsweise $R_h = 3r_C = 87 \text{ \AA}$ abgeschätzt, liegen die Punkte beider Kurven näherungsweise auf einer Geraden. In jedem Fall könnte eine Abweichung um einen Faktor 3 schon durch die zahlreichen mit Fehlern behafteten Parametern in der Berechnung der Viskositäten erklärt werden.

Es stellt sich allerdings heraus, daß die Viskosität deutlich (um mehrere Größenordnungen) höher ist, als sie in anderen Arbeiten [30, 43] für das reine Polymer bestimmt wurde (siehe Abbildung 6.9). Die Goldcluster scheinen also einen starken Einfluß auf die Beweglichkeit der Polymerketten zu haben.

6.2.3 Einfluß von Strukturfaktor und hydrodynamischer Wechselwirkung

Die Gleichung 2.69 für die Diffusionskonstante gilt nur im Grenzfall unendlich verdünnter Lösungen. Bei der untersuchten Probe ist die Goldmenge aber so hoch, daß man für die Diffusionskonstante D nach [27] den Ansatz

$$D = \frac{H(q)}{S(q)} D_0 = \frac{H(q) k_B T}{6S(q) \pi \eta r_C} \quad (6.17)$$

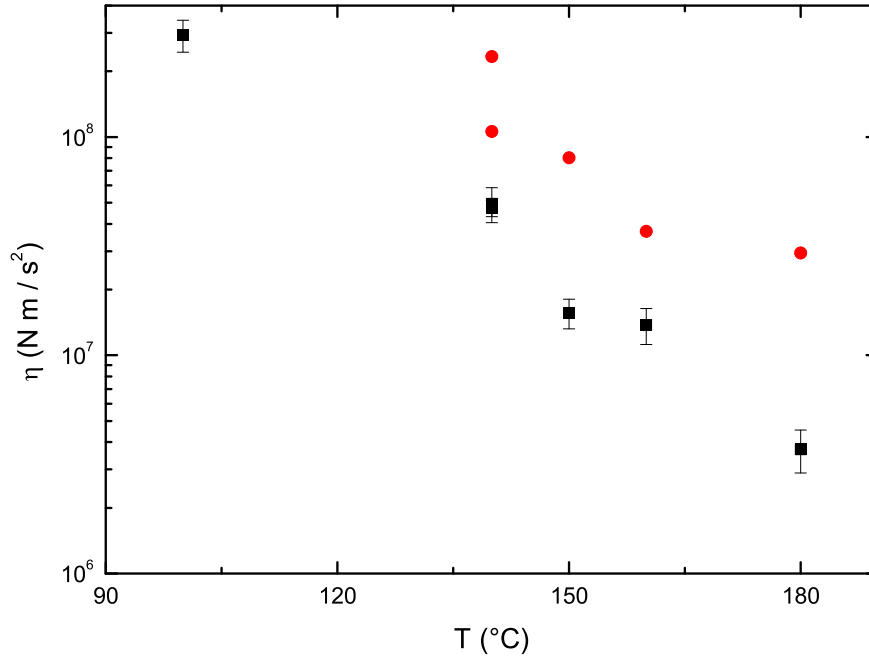


Abbildung 6.8: Viskosität des Probensystems, über Kapillarwellen (Quadrate, CW) und Brownsche Bewegung (Kreise, BM) berechnet. Ersetzt man in Formel 6.16 $R_h = r_C$ durch $R_h = 3r_C$, liegen die Meßpunkte der aus Kapillarwellen und Brownscher Bewegung bestimmten Viskositäten sogar annähernd auf einer Geraden.

verwenden muß, mit einem Ausdruck $H(q)$ für die hydrodynamische Wechselwirkung der Partikel und dem statischen Strukturfaktor $S(q)$ der Goldcluster. Dieser berechnet sich nach

$$\frac{1}{S(q)} = 1 + \frac{24\phi}{u^3} (A + B + C), \quad (6.18)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} A &= a(\sin u - u \cos u) \\ B &= b \left[\left(\frac{2}{u^2} - 1 \right) u \cos u + 2 \sin u - \frac{2}{u} \right] \\ C &= \frac{\phi a}{2} \left[\frac{24}{u^3} + 4 \left(1 - \frac{6}{u^2} \right) \sin u - \left(1 - \frac{12}{u^2} + \frac{24}{u^4} \right) u \cos u \right] \\ u &= 2qr_C \\ a &= (1 + 2\phi)^2 (1 - \phi)^{-4} \\ b &= -\frac{3}{2} \phi (\phi + 2)^2 (1 - \phi)^{-4}. \end{aligned}$$

Hierbei ist ϕ der Volumenanteil der betrachteten Partikel. Im vorliegenden Fall berechnet sich ϕ aus dem Volumenanteil, den die kugelförmigen Goldcluster in einer quaderförmigen Schicht

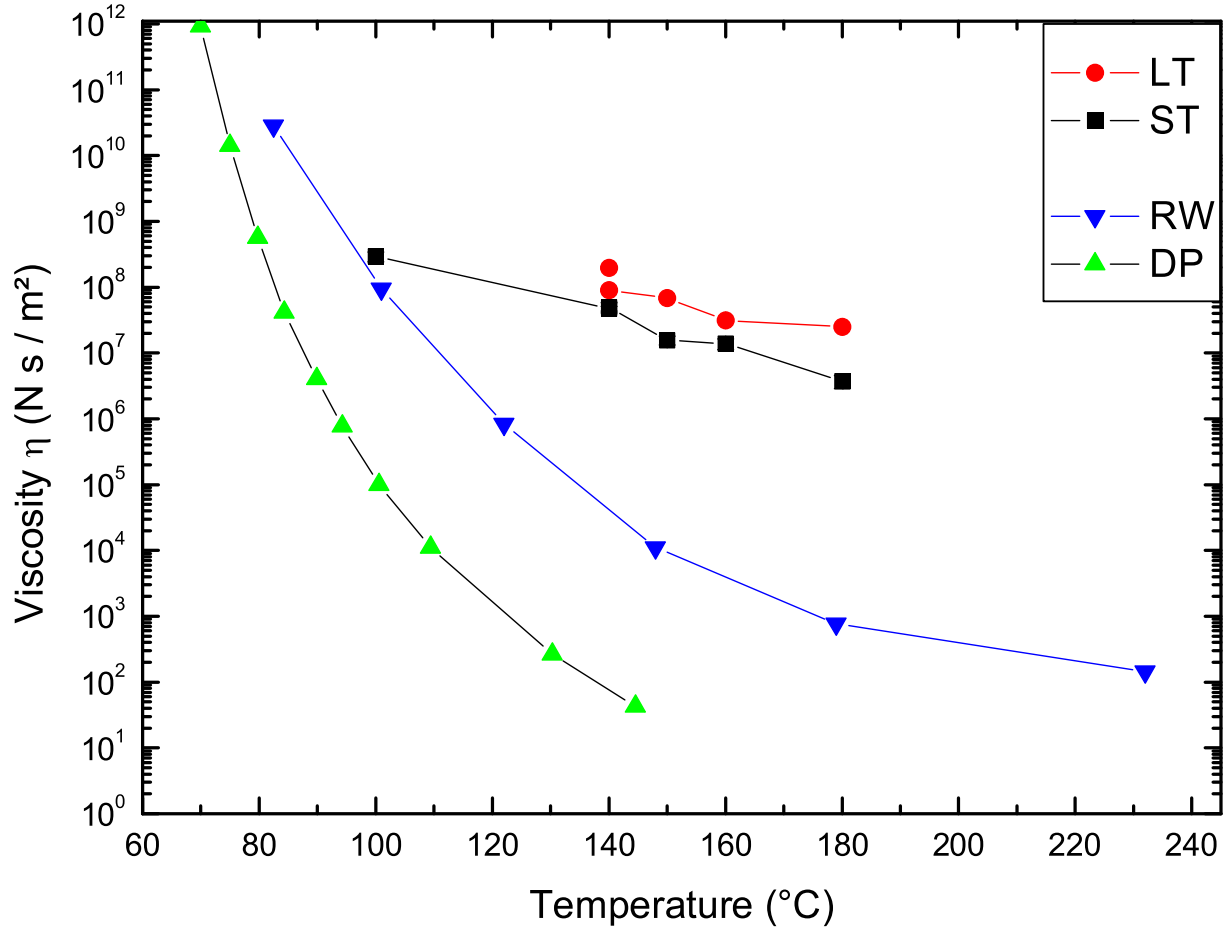


Abbildung 6.9: Viskosität von Polystyrol nach verschiedenen Quellen:

DP: Messungen von Donald Plazek et al. [30] an PS mit $M_w = 3,4$ kg/mol.

RW: Berechnungen von Rüdiger Weber [43] für PS mit $M_w = 3,7$ kg/mol.

LT und ST: Berechnete Viskositäten aus den langen und kurzen Relaxationszeiten, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden (siehe auch Abb. 6.8).

einnehmen, wie in Abb. 6.10 in einer Seitenansicht dargestellt ist. Durch sterische Hinderung in der schmalen Schicht steht den Clustern für die Bewegung aber nur ein kleineres Volumen als das tatsächlich freie zur Verfügung, sie müssen in diesem Fall als Zylinder betrachtet werden (siehe Kästchen um die Kugeln in Abb. 6.10).

Von oben betrachtet hat man nun eine Fläche A , die teilweise mit den Kreisen der Goldcluster bedeckt ist. Der effektive Volumenanteil des Goldes entspricht deshalb genau der Flächenabdeckung f aus Gleichung 5.1

$$\phi = f \approx 1,52 + 4,75d_{Au} - 0,11d_{Au}^2. \quad (6.19)$$

Die untersuchte Probe hatte eine nominelle Gold-Schichtdicke von $20 \text{ \AA}$. Als Flächenabdeckung (und damit auch Volumenanteil) ergibt sich aus Formel 5.1 der Wert $\phi = 0,48$, der entsprechende

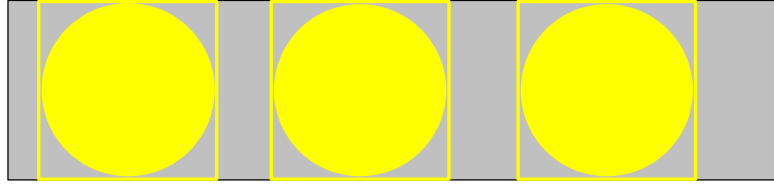


Abbildung 6.10: Die zweidimensionale Schicht der Goldcluster in Seitenansicht: In z-Richtung ist die Schicht etwa so dick wie ein Clusterdurchmesser, deshalb ist nicht das gesamte Polymervolumen für die Cluster zugänglich. Ein kugelförmiger Cluster besetzt so effektiv ein zylindrisches Volumen (Kästchen in der Zeichnung).

Clusterradius beträgt $24,6 \text{ \AA}$, als hydrodynamischer Radius sei $R_h \approx 50 \text{ \AA}$ angenommen.

Mit diesen Parametern ergibt sich aus Gleichung 6.18 der in Figur 6.11 gezeigte Strukturfaktor. Dieser stimmt qualitativ recht gut mit dem bei 160°C an der Probe gemessenen Intensitäts-Scan bei verschiedenen δ -Winkeln überein, der ebenfalls in Figur 6.11 dargestellt ist. Das Intensitätsmaximum bei niedrigen Winkeln im δ -Scan ist auf den Primärstrahl zurückzuführen, der in die theoretische Kurve nicht eingeht. Und das Nebenmaximum in der Kurve des Strukturfaktors läßt sich experimentell schwer nachweisen, da die Intensität bei hohen Winkeln exponentiell abfällt. Ohnehin dürfen der - für das Volumen - berechnete Strukturfaktor und der - an der Oberfläche gemessene - δ -Scan nicht quantitativ verglichen werden. Es zeigt sich aber dennoch eine Übereinstimmung in der Position der Hauptmaxima.

Aus Graph 6.11 erkennt man, daß der Strukturfaktor S im Maximum den Wert 3,5 erreicht. Aus [30] kann man für die vorliegende Temperatur eine Viskosität von $\eta_0 = 12,26 \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$ bestimmen, experimentell wurde in dieser Arbeit $\eta = 3,14 \cdot 10^7 \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$ gefunden. Somit würde sich eine hydrodynamische Wechselwirkung nach Formel 6.17 von

$$\frac{1}{H(q)} = \frac{D_0}{D \cdot S(q)} = \frac{\eta}{\eta_0 \cdot S(q)} = 6,69 \cdot 10^5 \quad (6.20)$$

ergeben. Typischerweise (beispielsweise bei Silica-Kugeln in Alkohol [32]) liegen die Werte für $1/H(q)$ aber im Bereich von 1 bis 10. Dies deutet darauf hin, daß die hohe gemessene Viskosität nicht allein auf eine einfache hydrodynamische Wechselwirkung zurückzuführen ist, beziehungsweise läßt sich das vorliegende System nicht mit dem simplen Modell einer verdünnten Lösung beschreiben.

6.2.4 Einfluß des Clusterabstands auf die Viskosität

Für die in der XPCS-Messung verwendete Probe M039 enthalten sowohl die Au- als auch die Top-Schicht größere Mengen an Gold, deshalb muß für Dicke der die Goldcluster umfassenden Schicht die Summe der beiden Schichtdicken angenommen werden. Hinzu kommen noch die Grenzbereiche zum Polymer und zur Luft, σ_{PS} und σ_{Top} , die jeweils zur Hälfte eingehen. Somit ergibt sich nach den Werten aus Tabelle 5.2 als Dicke des für die Clusterdynamik relevanten Bereiches der Wert $d_{Au} = 55,94 \text{ \AA}$. Der Clusterradius nach Formel B.7 ist $r_C = 24,6 \text{ \AA}$ und die

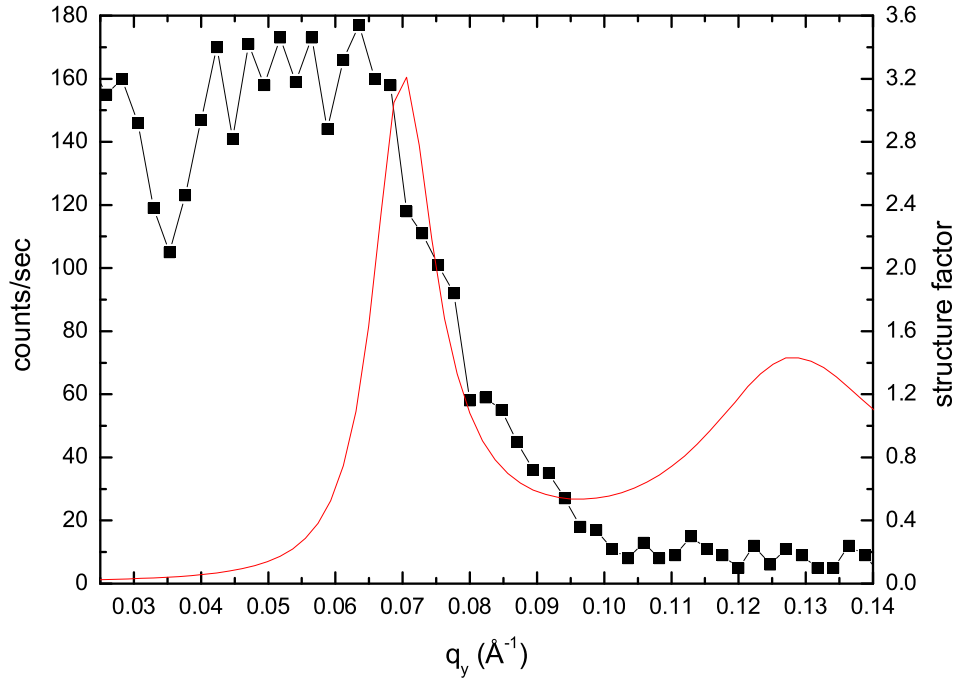


Abbildung 6.11: Vergleich zwischen berechnetem Strukturfaktor S (durchgezogene Linie) und experimentellem δ -Scan bei 160°C (Meßpunkte) für einen Wellenvektorübertrag von $0,025 \text{ \AA}^{-1}$ bis $0,14 \text{ \AA}^{-1}$ (bzw. Winkel δ von $0,25^\circ$ bis $1,4^\circ$). Der für das Volumen berechnete Strukturfaktor und der an der Oberfläche gemessene δ -Scan können nicht quantitativ verglichen werden. Es zeigt sich aber dennoch eine Übereinstimmung in der Position der Hauptmaxima.

nominelle Goldschichtdicke $d_{n,Au} = 16 \text{ \AA}$.

Mit geometrischen Überlegungen (siehe Anhang B.2) kann man für den mittleren Abstand der Cluster in einer zweidimensionalen Schicht die Beziehung

$$L = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{d_{n,Au}}} \cdot r_C^{\frac{3}{2}}. \quad (6.21)$$

herleiten bzw. für drei Dimensionen die Gleichung

$$L = \left(\frac{4\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\pi d_{Au}}{d_{n,Au}}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot r_C. \quad (6.22)$$

Der Abstand der Clusteroberflächen berechnet sich daraus zu

$$L_C = L - 2r_C. \quad (6.23)$$

Nach Gleichung 6.21 (2D) bzw. 6.22 (3D) folgt für die verwendete Probe ein mittlerer Teil-

chenabstand von $L = 67,1 \text{ \AA}$ ($L_C = 17,9 \text{ \AA}$) bzw. $L = 67,6 \text{ \AA}$ ($L_C = 18,4 \text{ \AA}$). Dieser Abstand ist deutlich kleiner als der mittlere End-zu-End-Abstand des verwendeten Polymers von $28,74 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 3.1). Die die verschiedenen Goldcluster umgebenden Polymerketten sollten deshalb stark miteinander wechselwirken (durch Verhakungen und Verschlaufungen), was auch in ähnlichen Systemen beobachtet worden ist [6].

Cole et al. [6] haben in ihrer Arbeit mittels Rutherford-Rückstreuungs-Spektroskopie nachgewiesen, daß der effektive hydrodynamische Radius der Goldcluster in einem Polymer in Gleichung 2.69 um mehrere Größenordnungen größer ist als der tatsächliche Clusterradius. Dieser nimmt nach [24] auch bei längeren Messungen und höheren Temperaturen nur vergleichsweise wenig zu. In Formel 6.16 wurde allerdings mit dem tatsächlichen Clusterradius r_C statt mit R_h gerechnet, was entsprechend in einer (um mehrere Größenordnungen) höheren dynamischen Viskosität resultiert, wie sie in dieser Arbeit auch gemessen wurde.

Auch auf die Kapillarwellen des Polymers haben die Goldcluster einen Einfluß. Die Wellenlängen der betrachteten Kapillarwellen liegen nach Abschnitt 6 im Bereich von $100 \text{ \AA}$, der oben berechnete Clusterabstand von rund $70 \text{ \AA}$ liegt in der gleichen Größenordnung, deshalb kann die Kapillarwellenbewegungen von den Clustern nicht völlig ungestört sein, sondern sollte Abweichungen von den Messungen an reinem Polystyrol [18] aufweisen. Wie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen, tritt offensichtlich für beide Dynamiken eine deutliche Erhöhung der Viskosität auf.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Struktur und Dynamik von Polymer-Metall-Grenzflächen mit Hilfe verschiedener Röntgenstreuungsmethoden untersucht. Dazu wurden zunächst Silizium-Substrate mit 10 - 130 nm dicken Polystyrolfilmen überzogen, wobei Polystyrole verschiedener Molekulargewichte von 3,55 kg/mol bis 592 kg/mol verwendet wurden. Diese Filme wurden dann mit verschiedenen Mengen an Gold bedampft, das wegen seiner hohen Oberflächenspannung auf dem Polystyrol näherungsweise sphärische Cluster bildet. Aufgrund seines hohen Streuvermögens sollte das Gold vor allem im diffusen Streubereich als Markierung für das schwach streuende Polystyrol dienen.

Diese so erzeugten Polymer-Metall-Systeme wurden zunächst mittels Röntgenreflektivitätsmessungen untersucht, um Informationen über die Schichten zu erhalten, aus denen sich die Probe zusammensetzt. So konnten durch Anpassung theoretischer Kurven an die gemessenen Reflektivitätskurven die Dicken und Rauigkeiten der einzelnen Schichten sowie Elektronendichteprofile der gesamten Probensysteme bestimmt werden. Daraus wurde dann die Qualität der präparierten Probensysteme abgeschätzt, um eine Auswahl an Proben für die späteren XPCS-Messungen zu treffen. Zudem konnte, beispielsweise durch Auftreten der sogenannten Top-Schicht oberhalb des Goldes, gezeigt werden, daß die Struktur der Proben konsistent ist mit schon in anderen Arbeiten [43] untersuchten Gold-Polymer-Systemen. Außerdem wurde die Präparation an zwei verschiedenen Orten (Universität Dortmund und Universität Kiel) verglichen.

Für die XPCS-Messungen wurde außerdem eine Probenzelle entworfen und konstruiert, die den experimentellen Anforderungen gerecht wird. So kann die Zelle evakuiert werden und sichert auch nach Abschalten der Pumpe für mehrere Tage ein Vakuum im Bereich von 20 mbar. Zudem kann in der Zelle eine Probe auf bis zu 220°C erhitzt und diese Temperatur für längere Zeit sehr stabil gehalten werden.

Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Röntgen-Photonenkorrelationsspektroskopie (XPCS) wurden mehrere Proben auf verschiedene Temperaturen oberhalb des PS-Glasübergangs erhitzt, um die Oberflächendynamik auf der Probe zu untersuchen. Dazu wurden mit Hilfe eines Szintillationsdetektors außerhalb der Einfallsebene (out-of-plane) Korrelationsmessungen durchgeführt.

Es stellte sich heraus, daß so zwei verschiedene temperaturabhängige Dynamiken (charakterisiert durch zwei verschiedene typische Zeitkonstanten) auf einer Längenskala von rund 10 nm beobachtet werden können, bei denen es sich offensichtlich um die Kapillarwellenbewegung des Polymers und die Brownsche Bewegung der Goldcluster handelt. Aus diesen Zeitkonstanten läßt sich über zwei unterschiedliche hydrodynamische Modelle jeweils die dynamische Viskosität des Systems berechnen, die in beiden Fällen näherungsweise die gleichen Werte und dasselbe temperaturabhängige Verhalten zeigt.

Im Vergleich mit anderen Messungen, die an reinem Polystyrol und im Volumen (nicht wie

hier an der Oberfläche) gemacht wurden, ist die in dieser Arbeit gemessene Viskosität allerdings um mehrere Größenordnungen zu groß, und auch die Temperaturabhängigkeit der beobachteten Viskosität entspricht nicht den Ergebnissen der Volumenmessungen. Erweiterte Modelle unter Berücksichtigung von Strukturfaktor und hydrodynamischer Wechselwirkung vermögen die große Abweichung nicht plausibel zu erklären. Die Wechselwirkung zwischen Gold und Polymer ist also nicht vernachlässigbar.

Geometrische Betrachtungen des typischen Clusterabstands legen die Vermutung nahe, daß zumindest bei der betreffenden Probe die Goldcluster so eng beieinander liegen, daß sie schon über einen einzigen Polymerstrang wechselwirken könnten. Ihre Bewegung wäre also stark voneinander abhängig, und die Beweglichkeit der einzelnen Cluster offensichtlich stark verringert, was sich in einer deutlich erhöhten Viskosität niederschlagen würde. Da es sich offensichtlich nicht mehr um eine verdünnte Lösung handelt, ist es ohnehin fraglich, ob hydrodynamische Modelle für ein solches System noch schlüssig sind. Nichtsdestotrotz war es aufgrund des hohen Streuvermögens des Goldes möglich, im diffusen Streubereich zu großen Wellenvektorüberträgen zu gehen und so Dynamiken bis hinab in den Nanometerbereich zu untersuchen.

In Anbetracht der Tatsache, daß die Goldcluster in der mit XPCS untersuchten Probe die Dynamik des ganzen Systems stark beeinflussen haben, würde es sich für die Zukunft anbieten, die XPCS-Messungen mit Proben geringerer Goldbedeckung zu wiederholen und herauszufinden, ob die gemessene Viskosität im Grenzfall unendlich kleiner Goldbedeckungen in die Werte für reines Polystyrol übergeht. Auch Untersuchungen des gleichen Systems mit einem Polystyrol von anderem Molekulargewicht oder eventuell auch mit einem anderen Polymer wären denkbar.

Die durch die Goldcluster ermöglichte Untersuchung der Dynamik auf Nanometerskala legt nahe, diese Marker auch in anderen Systemen zu verwenden. Mit einer Sandwichstruktur, bei der das Gold zwischen zwei verschiedenen Polymerschichten eingebettet ist, ließe sich möglicherweise die Dynamik der Polymer-Grenzschicht beobachten, die aufgrund des geringen Elektronendichtekontrastes der Polymere ohne das Gold nicht zugänglich wäre.

Schließlich wäre es noch interessant herauszufinden, ob die dynamische Viskosität bei sehr kleinen Längenskalen eine q -Abhängigkeit aufweist, wie dies zum Beispiel bei der Oberflächenspannung der Fall ist. Dazu müßten Probensystem und Meßmethode optimiert werden, um über einen ausreichend großen q -Bereich ein genügend starkes (diffuses) Streusignal zu erzielen.

A Simulation des Probensystems

A.1 Simulation der Goldcluster-Verteilung

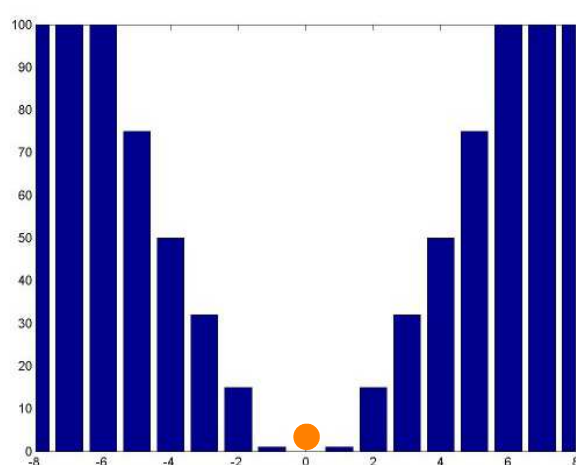


Abbildung A.1: Wahrscheinlichkeitsverteilung um einen Goldcluster in der Simulation. Direkt neben einem Goldcluster ist die Wahrscheinlichkeit, einen weiteren Cluster anzutreffen, sehr gering (1% des Wertes für eine freie Fläche). Die Wahrscheinlichkeit nimmt mit steigendem Abstand kontinuierlich zu und erreicht im Abstand von 5 Clusterdurchmessern wieder den Wert auf einer freien Fläche. Liegen sich zwei Cluster relativ nahe (im Abstand von weniger als 10 Clusterdurchmessern), überlagern sich ihre Wahrscheinlichkeitsverteilungen entsprechend.

Um vor dem Experiment Vorhersagen treffen zu können, wurde mit der Software *MatLab* ein Programm geschrieben (Programmcode siehe Anhang C), das die räumliche Verteilung der Goldcluster auf einer (hier eindimensionalen) Probenoberfläche simulieren soll.

Dazu wird ein Feld (die Probenoberfläche) in eine Anzahl n Zellen unterteilt sowie die Größe eines Clusters (in Einheiten von Zellen) vorgegeben. Für eine gewünschte prozentuale Flächenabdeckung berechnet das Programm dann die Anzahl der zu verteilenden Goldcluster. Diese werden nacheinander zufällig auf der Fläche verteilt. Dazu existiert für jede Zelle eine prozentuale Wahrscheinlichkeit, daß dort ein Cluster abgelegt werden kann. Diese Wahrscheinlichkeit wird zu Beginn für alle Zellen auf 100% gesetzt.

Wird nun ein Cluster auf einer Zelle positioniert, bewirkt er in seiner Umgebung eine Verringerung der Wahrscheinlichkeit für das Positionieren weiterer Cluster (siehe Abbildung A.1). Dies trägt der Tatsache Rechnung, daß sich das Gold (bei ausreichend kleiner Aufdampftrate) in

der Form einzelner Cluster sammelt und nicht in großflächigen Bereichen anordnet. An der Position des Clusters ist die Wahrscheinlichkeit zur Deposition eines weiteren Clusters trivialerweise gleich 0, in einem Umkreis der Größe des Clusterdurchmessers beträgt sie 1%, mit steigendem Abstand nimmt sie kontinuierlich zu und erreicht im Abstand von 5 Clusterdurchmessern wieder den Wert 100%, der auch auf einer freien Fläche gilt. Liegen sich zwei Cluster relativ nahe (im Abstand von weniger als 10 Clusterdurchmessern), überlagern sich ihre Wahrscheinlichkeitsverteilungen entsprechend, so daß die Wahrscheinlichkeit für einen Cluster dazwischen noch geringer wird.

Es stellt sich heraus, daß schon mit dieser einfachen Annahme Clusterverteilungen entstehen, die den experimentell bestimmten sehr ähnlich sind. In Abbildung A.2 sind die Paarkorrelationsfunktionen (Cluster-Cluster-Abstandskorrelationen) der simulierten Verteilung experimentellen Ergebnissen aus [43] für drei verschiedene Flächenabdeckungen gegenübergestellt. Die Berechnung der Paarkorrelationsfunktionen wird in Abschnitt A.2 erläutert.

A.2 Funktionsweise des Simulationsprogramms

Das Simulationsprogramm wird durch Eingabe des Befehls *distribution4* auf der Kommandozeile im Programm *MatLab* gestartet. Zunächst fragt das Programm folgende Parameter ab:

- *Length of a single cell, in Angstrom*: Größe einer einzelnen Zelle des simulierten Systems.
- *Length of the sample, in Angstrom*: Größe der simulierten Probe (daraus berechnet sich durch Division durch die Zellengröße die Anzahl der Zellen des Systems).
- *Diameter of 1 cluster, in Angstrom*: Clustergröße (ein Cluster sollte aus einer ungeraden Anzahl von Zellen bestehen, damit eine mittlere Zelle als Clustermittelpunkt definiert werden kann).
- *Percentage of gold covering*: Prozentuale Flächenabdeckung mit Gold (zur Orientierung ist für einige nominelle Schichtdicken die entsprechende Flächenabdeckung angegeben).
- *Maximal range of correlation, in Angstrom*: Maximaler Clusterabstand, bis zu dem die Korrelation berechnet werden soll.
- *Number of calculations*: Anzahl an Durchläufen der Simulation, über deren Korrelationsfunktionen dann gemittelt wird.

Zu jedem Parameter wird auch ein default-Wert angegeben, der übernommen wird, wenn der Nutzer keine Zahl eingibt. Nach dem Abfragen der Parameter wird die Simulation durchgeführt. Dazu werden die Goldcluster nach dem oben beschriebenen Verfahren verteilt. Die Proben werden dann als ASCII-Zeichen dargestellt (mit einem Punkt für eine Polymerzelle und einem O bzw. o für eine Zelle mit Gold).

Aus dieser Verteilung wird nun die Korrelationsfunktion g bestimmt, indem für jeden Clusterabstand R (bis zu einem maximalen Abstand, der oben erwähnten *Maximal range of correlation*)

die relative Häufigkeit berechnet wird. Dabei wird die Probe periodisch erweitert, das heißt, daß nach der letzten Zelle wieder die erste folgt. Das ist nötig, um Randeffekte zu verhindern, da sonst für kurze Korrelationslängen deutlich mehr „Paare“ vorliegen als für große Längen.

Die berechneten Korrelationen g werden dann in einem Säulendiagramm angezeigt. Dabei wird der Clusterabstand R auf den Clusterdurchmesser normiert und g so, daß es im Mittel 1 ergibt.

Zum Schluß kann die berechnete Korrelationsfunktion noch gespeichert werden. Dazu legt das Programm in der Datei *G.txt* die Funktionswerte und in der Datei *Param.txt* die gewählten Parameter ab. Der Graph selbst kann im *MatLab*-Dateimenü in verschiedenen Formaten abgespeichert werden.

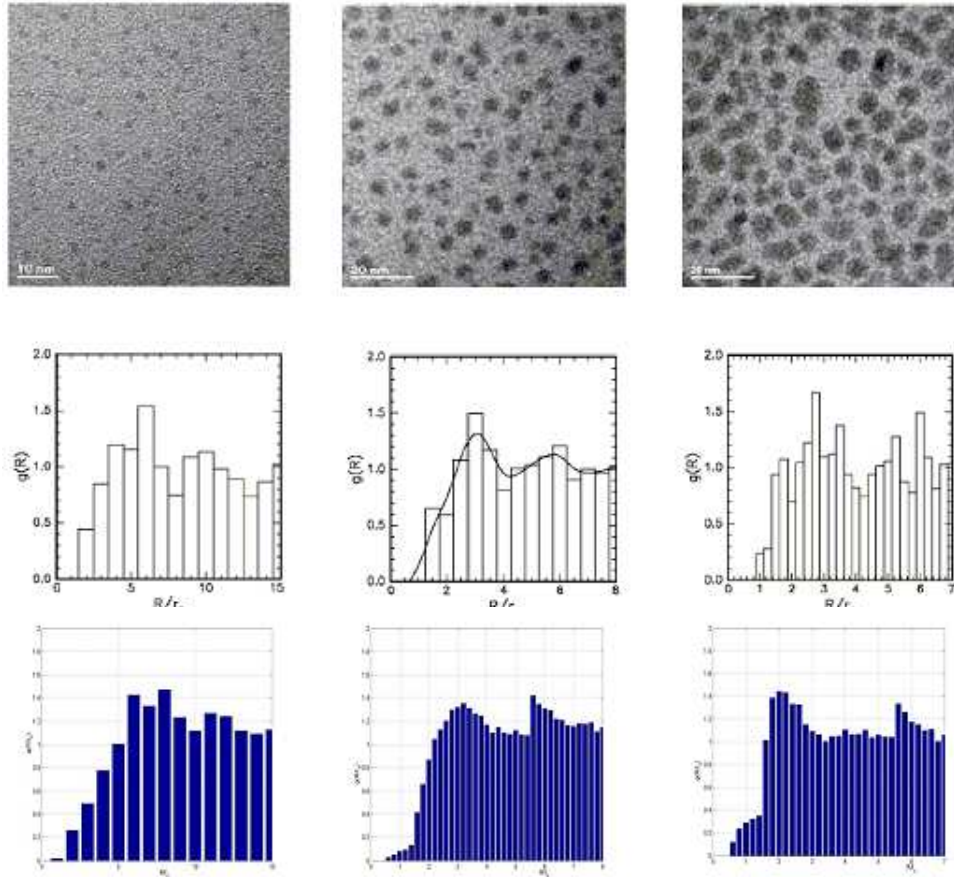


Abbildung A.2: Verteilung der Goldcluster:

Oben: TEM-Aufnahmen von drei verschiedenen mit Goldclustern bedeckten Polystyrol-Oberflächen. Die nominellen Schichtdicken sind (von links nach rechts) 1 Å, 6,5 Å und 12,6 Å. Dies entspricht einer prozentualen Flächenabdeckung von 6%, 28% und 43%.

Mitte: Aus den TEM-Bildern ermittelte Paarkorrelationsfunktionen. Bilder aus [43].

Unten: Aus der Simulation ermittelte Paarkorrelationsfunktionen für die gleichen Parameter.

B Mathematische Überlegungen

B.1 Berechnung der Flächenabdeckung und Clusterradien

Zur Berechnung der prozentualen Flächenabdeckung der Probenoberfläche durch das Gold wurde für eine größere Anzahl an Proben aus [43] die Flächenabdeckung f (in Prozent) gegen die nominell aufgedampfte Gold-Schichtdicke $d_{n,Au}$ (in Å) aufgetragen. Es stellte sich heraus, daß der Zusammenhang

$$f_{\%} = 100 \cdot f \approx 1,52 + 4,75d_{n,Au} - 0,11d_{n,Au}^2 \quad (\text{B.1})$$

besteht. Diese Formel ist rein empirisch, liefert aber bis zu Dicken von etwa $d_{n,Au} = 20$ Å zufriedenstellende Ergebnisse.

Die nominell aufgedampfte Gold-Schichtdicke $d_{n,Au}$ ist proportional zur Goldmenge

$$V_{Au} = d_{n,Au}A = nV_C \quad (\text{B.2})$$

(A : bedampfte Probenfläche; n : Anzahl Cluster; V_C : Volumen eines Clusters). Unter der Annahme kugelförmiger Cluster berechnet sich V_C nach

$$V_C = \frac{4\pi}{3}r_C^3. \quad (\text{B.3})$$

Zur Berechnung der Flächenabdeckung nimmt man an, daß alle Cluster in einer dünnen Schicht liegen, das heißt, daß keine Cluster hintereinander angeordnet sind, sondern mit ihrem gesamten Querschnitt zur Flächenabdeckung beitragen. Somit gilt

$$f = \frac{n\pi r_C^2}{A}. \quad (\text{B.4})$$

Damit folgt

$$f = \frac{\frac{d_{n,Au}A}{V_C}\pi r_C^2}{A} = \frac{d_{n,Au}\pi r_C^2}{\frac{4\pi}{3}r_C^3} = \frac{3d_{n,Au}}{4r_C}, \quad (\text{B.5})$$

$$(\text{B.6})$$

und es ergibt sich der in Gleichung 5.2 gesuchte Clusterradius

$$r_C = \frac{3d_{n,Au}}{4f}. \quad (\text{B.7})$$

B.2 Berechnung des mittleren Clusterabstands

B.2.1 1-dimensional

In einem eindimensionalen System der Gesamtlänge L_g mit n Clustern ist die Teilchendichte

$$\rho_n = \frac{n}{L_g} \quad (\text{B.8})$$

und der mittlere Teilchenabstand

$$L = \frac{1}{\rho_n} = \frac{L_g}{n}. \quad (\text{B.9})$$

B.2.2 2-dimensional

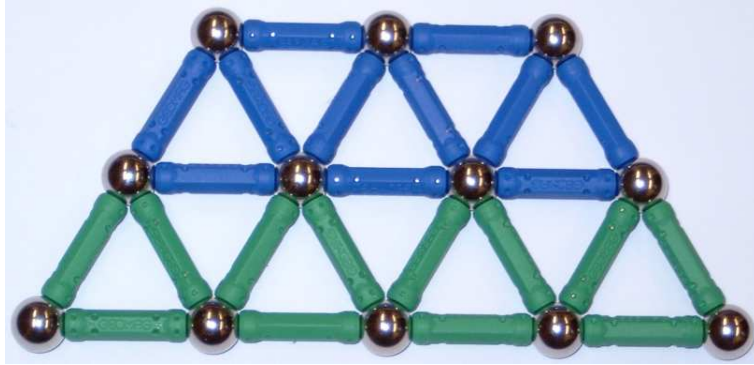


Abbildung B.1: Clusterabstand in 2d: Im Mittel ordnen sich die Cluster in einer Dreiecksstruktur an, das heißt, sie liegen auf den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreiecks. So ist ihr Abstand maximal.

In einen zweidimensionalen System ordnen sich die Cluster im Mittel in einer Dreiecksstruktur an (siehe Abbildung B.1), das heißt, die Cluster liegen jeweils auf den Eckpunkten eines gleichseitigen Dreiecks mit Seitenlänge L . Somit liegen auf einem Dreieck der Fläche

$$A_{\Delta} = \frac{1}{2}Lh_{\Delta} = \frac{1}{2}L\sqrt{\frac{3}{4}}L = \frac{\sqrt{3}}{4}L^2 \quad (\text{B.10})$$

genau

$$n = 3 \times \frac{1}{6} = \frac{1}{2} \quad (\text{B.11})$$

Cluster. Dies ergibt eine Teilchendichte von

$$\rho_n = \frac{n}{A_\Delta} = \frac{2}{\sqrt{3}L^2}. \quad (\text{B.12})$$

Daraus berechnet sich die prozentuale Flächenabdeckung zu

$$f = \rho_n A_C = \frac{2\pi r_C^2}{\sqrt{3}L^2} \quad (\text{B.13})$$

mit der Fläche $A_C = \pi r_C^2$ eines Clusters mit Radius r_C . Diese muß identisch sein mit der in Formel B.1 berechneten Flächendichte

$$f = \frac{3d_{n,Au}}{4r_C}, \quad (\text{B.14})$$

wobei $d_{n,Au}$ die nominelle Goldschichtdicke darstellt. Somit ergibt sich

$$\frac{3d_{n,Au}}{4r_C} = \frac{2\pi r_C^2}{\sqrt{3}L^2} \quad (\text{B.15})$$

$$L = \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{d_{n,Au}}} \cdot r_C^{\frac{3}{2}}. \quad (\text{B.16})$$

B.2.3 3-dimensional

Wenn die Goldcluster in einer Schicht der Dicke $d_{Au} \gg 2r_C$ verteilt sind, muß der Teilchenabstand anders berechnet werden. Zur Berechnung der Clusterdichte stellt man sich zunächst die Cluster wie in einer hcp-Kristallstruktur angeordnet vor. Vier Cluster bilden jeweils die Eckpunkte eines regelmäßigen Tetraeders mit Seitenlänge L . Betrachtet man nun zwei aufeinanderliegende Schichten (siehe Abbildung B.2), kann man eine Einheitszelle in Form eines Dreiecksprismas definieren, mit der sich der gesamte Raum füllen läßt. Für die darüberliegende Schicht ist die Anordnung spiegelverkehrt. Jedes Prisma enthält

$$n = 3 \times \frac{1}{12} + 1 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{4} \quad (\text{B.17})$$

Cluster. Das Volumen des Prismas berechnet sich zu

$$V_P = A_\Delta h_P = A_\Delta h_T \quad (\text{B.18})$$

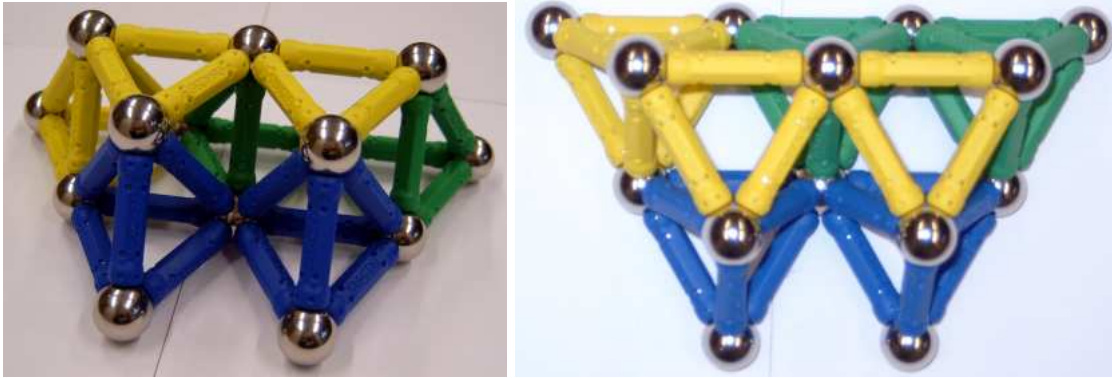


Abbildung B.2: Clusterabstand in 3d: Um den Abstand der Cluster zu maximieren, müssen sie wie in einer hcp-Kristallstruktur angeordnet sein. Jeweils 4 Cluster liegen dann auf den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders mit der Seitenlänge L . Zur Berechnung der Clusterdichte stellt man sich ein Dreiecksprisma vor, das den Tetraeder ganz umschließt. Die unteren drei Cluster liegen auf den Ecken der unteren Prisma-Grundfläche (und teilen sich auf jeweils 12 Prismen auf), der vierte Cluster liegt genau in der Mitte der oberen Grundfläche (jeweils zur Hälfte in zwei aufeinanderstehenden Prismen). Neben jedem Prisma mit dem in der oberen Grundfläche eingeschlossenem Cluster liegt noch jeweils eines ohne Tetraeder. Zu diesem tragen nur die 3 Cluster der Grundfläche bei.

mit der Höhe h_T eines Tetraeders. Aus geometrischen Überlegungen folgt

$$A_{\Delta} = \frac{\sqrt{3}}{4} L^2 \text{ (siehe Gleichung B.10)} \quad (\text{B.19})$$

$$h_T = \sqrt{\frac{2}{3}} L \quad (\text{B.20})$$

$$V_P = \frac{L^3}{2\sqrt{2}}. \quad (\text{B.21})$$

Damit berechnet sich die Teilchendichte zu

$$\rho_{n,1} = \frac{n}{V_P} = \frac{3\sqrt{2}}{2L^3}. \quad (\text{B.22})$$

Neben jedem Prisma mit eingeschlossenem Tetraeder liegt aber noch jeweils ein weiteres ohne Tetraeder. Zu diesem tragen nur die 3 Cluster der unteren Grundfläche bei. Seine Teilchendichte ist damit

$$\rho_{n,2} = \frac{n}{V_P} = \frac{3/12}{L^3/2\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2L^3}, \quad (\text{B.23})$$

und die Teilchendichte des gesamten Systems ist

$$\rho_n = \rho_{n,1} + \rho_{n,2} = \frac{\sqrt{2}}{L^3}. \quad (\text{B.24})$$

Die prozentuale Volumenfüllung durch kugelförmige Cluster ist

$$f_V = \rho_n V_C = \frac{4\pi \cdot \sqrt{2}}{3} \frac{r_C^3}{L^3}. \quad (\text{B.25})$$

Außerdem gilt

$$f = \frac{d_{n,Au}}{d_{Au}}. \quad (\text{B.26})$$

Daraus folgt dann sofort der mittlere Teilchenabstand

$$L = \left(\frac{4\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{\pi d_{Au}}{d_{n,Au}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot r_C. \quad (\text{B.27})$$

B.2.4 Abstand der Cluster-Außenflächen

Tatsächlich sind die Cluster natürlich nicht punktförmig, sondern haben eine räumliche Ausdehnung. Vor allem bei hohen Teilchendichten und großen Clustern muß daher nicht der Abstand der Clustermittelpunkte L betrachtet werden, sondern der Abstand zwischen den Oberflächen der Cluster, der sich nach

$$L_C = L - 2r_C \quad (\text{B.28})$$

berechnet.

C MatLab-Programmcodes

Die im Rahmen dieser Arbeit geschriebenen Programme wurden für die Software *MatLab* programmiert, da diese darauf ausgelegt ist, große Zahlenmengen in Matrixform zu bearbeiten. Da die *MatLab*-interne Programmiersprache anderen Compilersprachen wie *Pascal* oder *C++* sehr ähnelt, können diese Programme natürlich leicht in das entsprechende Format umgeschrieben werden.

C.1 Simulation der Goldcluster-Verteilung

Die Funktion *distrib4.m* bestimmt für vorgegebene Parameter eine Matrix, die eine eindimensionale Probe darstellt, die teilweise mit Clustern bedeckt ist.

```
function [flaeche] = distrib4(GoldAnteil,AnzZellen,ClusterG)
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%  
% Au on PS distribution function 4                                     %  
% Markus Krämer, 23.07.2003                                           %  
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% to be used with Surface1.m or distribution.m  
% fill the matrix flaeche (length: AnzZellen)  
% with 1 (PS) or 2 (Au)  
% distribute exactly GoldAnteil percent  
% cluster size can be more than 1 cell  
  
% improvement compared to distrib3:  
% flaeche can be periodically continued  
% (if you leave on the right side, you arrive at the left end)
```

```
% Required Values:  
% GoldAnteil: Percentage of gold covering  
% flaeche: Matrix of PS/AU to be filled  
% AnzZellen: Length of flaeche  
% ClusterG: Number of cells per Cluster
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
% fill matrix first with PS and WMatrix with relative
% probabilities to deposit gold clusters for each cell

for z=1:AnzZellen
    flaeche(z)=1;
    WMatrix(z)=100;
end

% Matrix for probability variation for Au neighbouring cells
% VMatrix0 = [0 9 32 46 57];
VMatrix0 = [1 15 32 50 75];
% probability for direct neighbour=5%, 2nd neighb.=10% ...
VCoherence = 5;
    % length of neighbouring influence of Au clusters
z1=1;
VMatrix=0;

for n0=VCoherence:-1:1 % linear interpolation of probabilities
    if n0==1
        stp=VMatrix0(n0)/ClusterG;
    else
        stp=(VMatrix0(n0)-VMatrix0(n0-1))/ClusterG;
    end
    for n1=0:(ClusterG-1)
        VMatrix(z1) = VMatrix0(n0) - (stp*n1);
        z1=z1+1;
    end
end

for n1=1:ClusterG
    VMatrix(z1)=0;
    z1=z1+1;
end

for n0=1:VCoherence % linear interpolation of probabilities
    if n0==1
        stp=VMatrix0(n0)/ClusterG;
    else
        stp=(VMatrix0(n0)-VMatrix0(n0-1))/ClusterG;
    end
    for n1=(ClusterG-1):-1:0
```

```
        VMatrix(z1) = VMatrix0(n0) - (stp*n1);
        z1=z1+1;
    end
end

VMatrixLaenge = length(VMatrix);

AnzGold = 0;
while AnzGold < (AnzZellen*GoldAnteil/100)
    W100Total = sum(WMatrix);
    W100 = rand*W100Total;
    total=0;
    z=0;

    while total<W100
        % increases number of cell
        % until it finds the randomly selected one
        total = total+WMatrix(z+1);
        z=z+1;
    end;
    for n1=(z-fix(ClusterG/2)):(z+fix(ClusterG/2))
        % distribute Au atoms on the whole size of the cluster
        if and((n1>=1),(n1<=AnzZellen))
            n2=n1;
        end
        if (n1<1)
            n2=n1+AnzZellen;
        end
        if (n1>AnzZellen)
            n2=n1-AnzZellen;
        end
        if flaeche(n2)==1
            flaeche(n2)=2;
            AnzGold=AnzGold+1;
        end
    end
    flaeche(z)=2.1;      % center of cluster = 2.1

% modify probability matrix
for n0=1:(ClusterG*(VCoherence*2+1))
```

```
n1=(z-fix(ClusterG/2)-(ClusterG*VCoherence))-1+n0;
if (n1<1)
    n1=n1+AnzZellen;
end
if (n1>AnzZellen)
    n1=n1-AnzZellen;
end
WMatrix(n1)=WMatrix(n1)*VMatrix(n0)/100;

end

end    % while AnzGold

% plot Au/PS distribution
%scrsz=get(0,'ScreenSize');    % (left, bottom, width, height)
%BildPosition=[1 scrsz(4)/4*3 scrsz(3) scrsz(4)/8];
    % upper quarter of the screen
%figure('Name','Au-Verteilung','Position',BildPosition);

%bar(1:AnzZellen,flaeche(1:AnzZellen));
%xlabel('Zelle Nr. ');
%ylabel('1=PS 2=Au');

% just to control the proportion of gold clusters compared
% to the total number of cells
% because of the distribution the percentage may vary,
% but with higher number of cells it should be fine

% pre-set proportion of Au in %
GoldAnteil;
% real proportion of Au in %
GoldAnteilReal=(sum(flache)-AnzZellen)/AnzZellen*100;
```

C.2 Abfrage der Parameter und Berechnung der Paarkorrelationsfunktionen

Das Programm *distribution3.m* läßt den Benutzer die Parameter für eine zu simulierende Probe eingeben, bestimmt daraus mit Hilfe der Funktion *distrib4.m* die entsprechende Probe und

C.2. ABFRAGE DER PARAMETER UND BERECHNUNG DER PAARKORRELATIONSFUNKTIONEN

berechnet dafür die Paarkorrelationsfunktion.

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Au cluster distribution main file                                     %
% Markus Kraemer, 23.07.2003                                         %
% Version 3                                                           %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% new: cluster size >= cell size                                     %
% new: correlation on periodically continued sample                 %
%       to have equal chances for all correlation lengths          %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

clear;
close all;
clc;

% PARAMETERS %
pfad='c:\markusuni\mfiles\surface\save\';

format long;           % number format with approx 12 digits
format compact;        % less linefeeds for answers

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% PROPERTIES OF THE SAMPLE %%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

'Properties of the sample:'
r0 = input('Length of a single cell, in Angstrom (default=2)');
if isempty(r0)
    r0 = 2
end

Parameter = ['Cell Size: ' num2str(r0) 'A _____'];

r0 = r0 * 1e-10;        % meter, size of one single cell

Laenge = input('Length of the sample,
                in Angstrom (default=10000)');
if isempty(Laenge)
```

```
    Laenge = 10000
end

Parameter = [Parameter 'Sample Size: '
              num2str(Laenge) 'A _____ '];

Laenge = Laenge * 1e-10;
    % meter, length of the sample/footprint

AnzZellen = round(Laenge/r0);           % number of cells

Parameter = [Parameter '# of cells: '
              num2str(AnzZellen) ' _____ '];

'[diameter / Cell Size should be an odd number]'
ClusterG = input('Diameter of 1 cluster,
                  in Angstrom (default=10)');
if isempty(ClusterG)
    ClusterG = 10
end

Parameter = [Parameter 'Cluster Size: '
              num2str(ClusterG) 'A _____ '];

ClusterG = round(ClusterG/(r0*1e10));
    % size of cluster in cells

'1A = 6% ; 6,5A = 28% ; 12,5A = 43%'
GoldAnteil = input('Percentage of gold covering (default=10)');
if isempty(GoldAnteil)
    GoldAnteil = 10           % percentage of gold covering
end

Parameter = [Parameter 'Gold Coverage: '
              num2str(GoldAnteil) '% _____ '];

MaxCorr = input('Maximal range of correlation,
                  in Angstrom (default = 10 * cluster diameter)');
```

C.2. ABFRAGE DER PARAMETER UND BERECHNUNG DER PAARKORRELATIONSFUNKTIONEN

```
if isempty(MaxCorr)
    MaxCorr = 10*ClusterG * (r0*1e10)
    % maximal range of correlation
end

Parameter = [Parameter 'Max. Correlation Length: '
              num2str(MaxCorr) 'A _____ '];

MaxCorr = MaxCorr / (r0*1e10);

G=0;
for n=1:MaxCorr
    G(n)=0;
end

AnzFkt = input('Number of calculations (default=20)');
if isempty(AnzFkt)
    AnzFkt = 20
end

Parameter = [Parameter '# of calculations: ' num2str(AnzFkt)];

for n=1:AnzFkt % make average of AnzFkt corr. functions

% fill the matrix flaeche (length: AnzZellen)
% with 1 (PS) or 2 (Au)
flaecheK = distrib4(GoldAnteil,AnzZellen,ClusterG);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% ASCII-OUTPUT %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

% create output matrix of '0' (center of gold cluster),
% 'o' (gold cluster) and ' ' (no gold)
% create flaeche-matrix without '2.1' in the center of clusters

for n1=1:AnzZellen
    if flaecheK(n1)==2.1
```

```

        flaeche(n1)=2;
    else
        flaeche(n1)=1;
    end

    if flaecheK(n1)==2
        symb='o';                                % Au
    elseif flaecheK(n1)==2.1
        symb='O';                                % center of Au cluster
    elseif flaecheK(n1)==1
        symb='.';                                % no Au
    end;

% displays an ASCII-Version of the Au clusters distribution
%
% if flaeche(n1)==2
%     symb='O';
% else
%     symb='.';
% end;

    FlMatrix(n,n1)=symb;
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% CORRELATION FUCTION %%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

R=0;
g=0;

for z=1:MaxCorr    % maximal correlation length
    R(z)=r0*z;
    mWert=0;
    for z1=1:AnzZellen
        j=z1+z;
        if (j>AnzZellen)
            j=j-AnzZellen;
        end
        if (j<1)

```

```
        j=j+AnzZellen;
    end
    if (flaecheK(z1)+flaecheK(j))==4.2 % Au at both positions
        mWert = mWert + 1;
    end
end

% g(z) = mWert;                % g for one sample
g(z) = mWert;

    G(z) = G(z) + g(z);        % G for all samples
end

end    %of for n=1:AnzFkt

% normalization of G
summe=sum(G);
pause;
for n=1:MaxCorr
    G(n)=G(n)/summe*MaxCorr;
    % average G(n) should be 1, sum(G(n)) should be 1*MaxCorr
end

% output of Au distribution
FlMatrix


% output of correlation function

scrsz=get(0,'ScreenSize');
    % screen size (left, bottom, width, height)
BildPosition=[1 1 scrsz(3) scrsz(4)/4*3];
    % the 3 lower quarters of the screen
figure('Name','Correlation Function','Position',BildPosition);

bar(R/(r0*ClusterG),G)
grid on;
```

```
xlabel('R/r_c');
ylabel('g(R/r_c)');

G=G';
for n=1:MaxCorr
    Gsave(n,1)=R(n);
    Gsave(n,2)=G(n);
end

% save data
Datei = input('Save? 1=yes / 0=no (default = no)');
if Datei==1
    save([pfad 'Param.txt'], 'Parameter');
    save([pfad 'G.txt'], 'Gsave', '-ASCII');
end

% 'Data was not saved!'
% else
%     save([pfad Datei 'Par.txt'], 'Parameter', '-ASCII');
%     save([pfad Datei 'G.txt'], 'G', '-ASCII');
```

Literaturverzeichnis

- [1] F. Abelès
Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces
Annales de Physique (Paris) 12 (1950), Nr. 5, S. 596-640, 706-782
- [2] M. Born, E. Wolf
Principles of Optics
Pergamon, Oxford (1993)
- [3] J. M. Brandon
Chemtech, 24:42 (1994)
- [4] V. Chamard, R. Weber, J. Stettner, T. H. Metzger, R. Fendt, M. Sprung, C. Gutt, J. Erichsen, F. Faupel, M. Tolan
In-Situ Study of Gold Clusters on Polymer Thin Films near the Glass Transition
noch nicht veröffentlicht
- [5] Center of X-Ray Optics Website
X-Ray Interactions with Matter - The Index of Refraction for a Compound Material
http://cindy.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html
- [6] Douglas H. Cole, Kenneth R. Shull, L. E. Rehn and P. Baldo
Metal-Polymer Interactions in a Polymery/Metal Nanocomposite
Phys. Rev. Letters, 78:5006-5009 (1997)
- [7] C. J. Drummond and D. Y. C. Chan
Theoretical Analysis of the Soiling of „Nonstick“ Organic Materials
Langmuir, 12:3356 (1996)
- [8] Eric Dufresne
What is X-Ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS)?
<http://www-personal.umich.edu/~dufresne/xpcs.html>
- [9] Jörg Fitter
Vorlesung Kriticallographie I
http://www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten_jf/Krist_I_5.pdf

- [10] J. A. Forrest, R. A. L. Jones; A. Karim, S. Kumar (editors)
Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films
World Scientific, Singapore (2000)
- [11] F. M. Fowkes
Attractive Forces at Interfaces
Ind. Eng. Chem., 56:40 (1964)
- [12] G. Grübel
Korrelationsspektroskopie mit kohärenter Röntgenstrahlung
Phys. Bl., 54:1036 (1998)
- [13] C. Gutt, T. Ghaderi, V. Chamard, A. Madsen, T. Seydel, M. Tolan, M. Sprung, G. Grübel
and S.K. Sinha
Observation of Heterodyne Mixing in Surface XPCS Experiments
Phys. Rev. Lett., 91:76104 (2003)
- [14] 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)
- [15] Beamline ID10a, ESRF, Grenoble
Beamline Description
<http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/SCMatter/ID10A/BeamlineDescription/>
- [16] J. N. Israelachvili
Intermolecular and Surface Forces
Academic Press, London, 2nd edition (1992)
- [17] H. Kiessig
Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten
Ann. Phys., 10:769 (1931)
- [18] Hyunjung Kim; A. Rühm; L. B. Lurio; J. K. Basu; J. Lal; D. Lumma; S. G. J. Mochrie; S.
K. Sinha
Surface Dynamics of Polymer Films
Phys. Rev. Lett., 90:68302 (2003)
- [19] 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)

- [20] 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)
- [21] G. J. Kovacs and P. S. Vincett
Subsurface Particle Monolayer and Film Formation in Softenable Substrates: Techniques and Thermodynamical Criteria
Thin Solid Films, 111:65 (1984)
- [22] Horst Kuchling
Taschenbuch der Physik, 16. Auflage
Fachbuchverlag Leipzig (1996)
- [23] G. Kumar, M. Sasi-Raja and S. Parthasarathy
Electrochim. Acta, 40:285 (1995)
- [24] Martin S. Kunz, Kenneth R. Shull and Andrew J. Kellock
Morphologies of Discontinuous Gold Films on Amorphous Polymer Substrates
J. Appl. Phys., 72:4458 (1992)
- [25] D. G. Legrand and G. L. Gaines
The Molecular Weight Dependence of Polymer Surface Tension
J. Coll. Inter. Sci., 31:162 (1969)
- [26] D. L. Lide, Ed.
Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press, Boca Raton, 73rd edition (1992)
- [27] D. Lumma, L. B. Lurio, M. A. Borthwick, P. Falus and S. G. J. Mochrie
Structure and Dynamics of Concentrated Dispersions of Polystyrene Latex Spheres in Glycerol: Static and Dynamic X-Ray Scattering
Phys. Rev. E, 62:8258-8269 (2000)
- [28] L. G. Parrat
Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays
Physical Reviews, 95:359-369 (1954)
- [29] V. A. Parsegian and G. H. Weiss
Spectroscopic Parameters for Computation of van der Waals Forces
J. Coll. Inter. Sci., 81:285 (1981)
- [30] Donald J. Plazek and V. Michael O'Rourke
Viscoelastic Behavior of Low Molecular Weight Polystyrene
Journal of Polymer Science, Part A-2, Vol.9, 209-243 (1971)

- [31] C. I. Poser and I. C. Sanchez
Surface Tension Theory of Pure Liquids and Polymer Melts
J. Coll. Int. Sci, 69:439 (1979)
- [32] Dirk O. Riese, Willem L. Vos, Gerard H. Wegdam and Frank J. Poelwijk; Douglas L. Abernathy and Gerhard Grübel
Photon Correlation Spectroscopy: X Rays versus Visible Light
Phys. Rev. E, 61:1676-1680 (2000)
- [33] R. J. Roe
Parachor and Surface Tension of Amorphous Polymers
J. Phys. Chem., 69:2809 (1965)
- [34] I. C. Sanchez
Physics of Polymer Surfaces and Interfaces
Butterworth-Heinemann, Boston 1992
- [35] Oliver Seeck u.a.
LsFit
Least-Square Fit-Programm für Reflektivitätskurven von Schichtsystemen
- [36] Tilo Seydel, Anders Madsen, Metin Tolan, Gerhard Grübel and Werner Press
Capillary Waves in Slow Motion
Phys. Rev. B, 63:73409 (2001)
- [37] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff and H. B. Stanley
X-Ray and Neutron Scattering from Rough Surfaces
Phys. Rev. B, 38:2297-2311 (1988)
- [38] Jochim Stettner
Charakterisierung von rauhen MBE-CoSi₂/Si-Schichtsystemen mittels Röntgenstreuung
Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1999)
- [39] T. Thurn-Albrecht, G. Meier, P. Müller-Buschbaum, A. Patkowski and W. Steffen; G. Grübel, D. L. Abernathy, and O. Diat; M. Winter, M. G. Koch, and M. T. Reetz
Structure and Dynamics of Surfactant-Stabilized Aggregates of Palladium Nanoparticles under Dilute and Semidilute Conditions: Static and Dynamic X-Ray Scattering
Phys. Rev. E, 59:642-649 (1999)
- [40] T. Thurn-Albrecht, W. Steffen, A. Patkowski, G. Meier and E. W. Fischer; G. Grübel and D. L. Abernathy
Photon Correlation Spectroscopy of Colloidal Palladium using a Coherent X-Ray Beam
Phys. Rev. Lett., 77:5437 (1996)
- [41] Metin Tolan
X-Ray Scattering from Soft Matter Thin Films -Materials Science and Basic Research-
Springer-Verlag Berlin (1999)

- [42] M. Vollmer and A. Weber
Keimbildung in übersättigten Gebieten
Z. Phys. Chem, 119:277 (1926)
- [43] Rüdiger Weber
Oberflächenempfindliche Röntgenstreuung an Polymer-Metall-Grenzflächen: Strukturelle Eigenschaften und thermisches Verhalten
Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2002)
- [44] C. P. Wong, Ed.
Polymers for Electronic and Photonic Applications
Academic Press, Boston (1993)
- [45] Y. Yoneda
Anomalous Surface Reflection of X-Rays
Phys. Rev. 131, 2010-2013 (1963)
- [46] 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)

Index

- Absorber, 40
- Atomformfaktor, 4
- Aufdampfen des Goldes, 35
- Autokorrelationsfunktion, 19
- Autokorrelator, 48

- Beamline, 46
- Beamline, Aufbau, 46
- Bornsche Näherung, 14
- Bragg-Scan, 43
- Brechungsindex, 4
- Brechungsindex-Profil, 11
- Brillanz, 18, 46
- Brillouinstreuung, 16
- Brownsche Bewegung, 22
- Bunch, 46, 49

- Clusterabstand, vi
- Clusterradius, v

- D8, 40
- dünne Schichten, 22
- Detektor, 48
- Detektor-Scan, 42
- Detektorauflösung, 20
- Dichtekontrast, 20
- Dichteprofil, 15
- Diffraktometer, 40, 48
- Diffusion, 22
- Dispersion δ , 5, 6
- Distorted Wave Born Approximation, 14
- Divergenz, 46
- DWBA, 14
- Dynamik, 21

- Effektive-Dichte-Modell, 11
- Elektronendichte, 20
- Energie, 48
- Entnetzung, 34, 36
- ESRF, 46
- Evaporation, 35

- Flächenabdeckung, v
- Fleckenmuster, 17
- Flux, 47
- Frequenzbereich, 16
- Fresnelkoeffizienten, 5
- Fresnelkoeffizienten, modifizierte, 11
- Fresnelreflektivität, 7

- Göbelspiegel, 40
- Gauss'sche Fluktuationen, 20
- GISAXS, 49
- Glasübergang, 26, 34
- Glasübergangstemperatur, 34
- Gold-Schichtdicke, v, 37
- Goldcluster-Verteilung, i

- Heizrate, 34
- Heizung, 44
- Helmholtzgleichung, 4
- heterodyn, 20
- Hochvakuum-Bedampfungsanlage, 35
- homodyn, 20
- hydrodynamischer Radius, 23

- ID10A, 46
- in-plane, 41, 49

- Intensitäts-Intensitäts-Autokorrelationsfunktion, 19
- Kapillarwellen, 21
 überdämpfte, 21
- Kiel, 34, 35
- kinematischen Viskosität, 21
- Kohärenz, 18
- Kohärenzlänge, 18
- Kontrast, 20
- Korrelationsfunktion, 14, 19
- Korrelationsfunktionen
 Koppelung der, 23
- Kupfer- $k_{\alpha,1}$ -Linie, 40
- Längenskalen, 62
- Lösungsmittel, 34
- Lichtstreuung, 16
- Lochblende, 17
- longitudinal-diffuser Scan, 43
- LsFit, 9
- Meßgeometrie, 41
- Mehrschichtsysteme, 7
- Molekulargewicht, 36
- Monitor, 48, 49
- Monochromator, 47
- Neutronen-Spin-Echo-Verfahren, 16
- Neutronenstreuung, 16
- Nuclear Forward Scattering (NFS), 16
- off-specular, 13
- out-of-plane, 13, 49
- Parratt, 8
- PCS, 16
- Phase, 20
- Pinhole, 17, 47
- Polymerfilm, Herstellung, 34
- Polymerlänge, 26
- Polystyrol-Molekül, Struktur, 25
- Präparation der Proben, 34
- Präparationskammer, 35
- Probenzelle, 44, 51
- propagierende Wellen, 21
- Röntgenstreuung
 diffuse, 13
 nicht-spekuläre, 13
 spekuläre, 3
- Ramanstreuung, 16
- Rauhe Schichten, 9
- Rauhigkeit, 29
- Rauhigkeit, rms-, 10, 14
- Referenzstrahl, 20
- Reflektivitätsmessung, 43
- Relaxationszeit, 21
- rms-Rauhigkeit, 10, 14
- rms-roughness, 10, 14
- Rocking-Scan, 43
- Scan
 Bragg-, 43
 longitudinal-diffus, 43
 Rocking-, 43
- Scanmodi, 42
- Schwingquarz, 35, 36
- Siebert-Relation, 20
- Simulation, i
- Snellius'sches Brechungsgesetz, 5
- Speckle Pattern, 17
- Spin-Coating-Verfahren, 34
- Spin-Echo-Verfahren, 16
- Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient, 22
- Strahlenergie, 46
- Strahlstrom, 46
- Streuethoden, 16
- Streuvektor, 16, 41
- Synchrotronstrahlungsquelle, 18
- Szintillationszähler, 41, 48
- Temperaturverlauf, 71
- Temperung, 34
- Totalreflexion, 5
- Troika, 46
- Tube-Scan, 42
- Undulator, 46

Uniform Filling Mode, 46

Viskosität

kinematischen, 21

Wellen

propagierende, 21

Wellenvektor, 4

Wellenvektorübertrag, 41

x-y-z-Scan, 42

XPCS, 16

Yoneda-Peaks, 15

Danksagung

Zum Schluß möchte ich noch jenen Personen danken, ohne die diese Diplomarbeit nicht entstanden wäre:

Prof. Dr. M. Tolan für die Aufnahme in seine ganz besondere Arbeitsgruppe, für die Möglichkeit zu dieser Diplomarbeit, für seine Unterstützung in zahlreichen physikalischen und nichtphysikalischen Bereichen, und für die musikalische Gestaltung der Meßzeit in Grenoble.

Dr. Virginie Chamard für die intensive Betreuung und fachlichen Beistand in allen (wissenschaftlichen) Lebenslagen, die sie auch nach ihrer Rückkehr nach Frankreich auf elektronischem und telefonischem Wege fortgesetzt hat.

Dr. Christian Gutt der auf alle meine Fragen eine Antwort hatte und vor allem in den letzten Monaten der Diplomarbeit ein Ansprechpartner vor Ort war.

Dr. Rüdiger Weber von der Christian-Albrechts-Universität Kiel für seine fachliche Unterstützung in allen Fragen zu den Probensystemen und dafür, daß wir an seinem Evaporator in Kiel die Proben präparieren konnten.

Dr. Michael Sprung für die Unterstützung in physikalischen und technischen Fragen.

Dipl. Phys. Robert Fendt, der gerade in Computerfragen immer die passende Antwort wußte.

Thorsten Witt, dessen Elektronikkenntnisse mir oft geholfen haben.

Dipl. Phys. Tuana Ghaderi für eine Einführung in die Bedienung unseres Labor-Diffraktometers.

Simone Streit, die immer ein Lächeln auf den Lippen hat und als überzeugte Teetrinkerin mit mir der Kaffee-Lobby des Lehrstuhls trotzte.

Dipl. Phys. Thomas Irawan, der mit mir das Büro teilte, für computertechnische Unterstützung und aktuelle Informationen über neue High-Tech-Produkte, „die man nicht unbedingt braucht, aber trotzdem haben muß“.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls EIa für die einzigartige Atmosphäre an diesem Lehrstuhl, und

Danksagung

für das regelmäßige Kuchenessen.

Dipl. Phys. Jörn Erichsen von der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel für die Herstellung der Polystyrolfilme auf den Silizium-Wafern.

Frau S. Fricke und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt der Universität Dortmund für nützliche Hinweise und die Konstruktion der Probenzelle.

Herrn K. Widynski vom Kristallabor Dortmund für das Tempern der Polymer-Proben.

Dirk Schemioneck und Gisela Pike aus dem Dortmunder Präparationslabor für die Präparation der Metall-Polymer-Proben.

Dr. Anders Madsen für die vielen Stunden, die er uns an der Beamline ID10a unterstützt hat.

Dr. Jochim Stettner von der Christian-Albrechts-Universität Kiel für seine Hilfe in Kiel und während der Meßzeit in Grenoble.

Jens Damerau und Alex Greilich, mit denen im Studium etliche Stunden beim Lösen der Übungsblätter verbracht habe.

Dr. H. Wulff und Dr. W. Mai vom Gymnasium Altlünen, die in mir das große Interesse an Physik und Mathematik geweckt haben.

Meinem Großvater Matthäus Ockenfels, dem ich am meisten verdanke, daß ich bin wie ich bin.

Meiner Freundin Lisa Kirchner, für all die Dinge, die - neben der Physik - das Leben lebenswert machen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß die vorliegende Diplomarbeit - abgesehen von der Beratung durch meine wissenschaftlichen Betreuer - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt.

Dortmund, Dezember 2003

.....
(Markus Krämer)