

Strukturelle und magnetische Eigenschaften von selbstorganisierten Mikrobällen

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines
Diplom – Physikers

vorgelegt von

Arnold Schlachter

aus
Temeswar

Durchgeführt an der
Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Physik
Experimentalphysik, AG Farle
der Universität Duisburg-Essen, Campus Duisburg

Duisburg
Januar 2004

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von selbstorganisiert periodisch angeordneten Mikrobällen. Bei den Mikrobällen handelt es sich um Polystyrolkugeln bzw. um Magnetit-Kern-Hülle-Partikeln, und die Anordnung erfolgte auf periodisch strukturiertem PMMA-Lack bzw. auf periodisch angeordneten magnetischen Dots. Die Magnetit-Kern-Hülle-Partikel bestehen aus einer Polystyrolkugel als Kern, die von einer Hülle aus vier Lagen von 12nm im Durchmesser große Magnetitnanopartikel umgeben ist. Des Weiteren wurden die Kern-Hülle-Partikel charakterisiert und magnetische Hohlkugeln hergestellt.

Ziel war es möglichst großflächig periodisch angeordnete Mikrobälle als Monolage auf vorstrukturierten Substraten herzustellen.

Mit Hilfe der Optischen Interferenzlithografie wurde ein topografisch strukturiertes Substrat (Kreuzgitter im PMMA-Lack) hergestellt und mit verschiedenen Methoden der Beschichtung Polystyrolkugeln aufgebracht. Die periodische Anordnung wurde mit dem SEM untersucht.

Die Kern-Hülle-Partikel wurden strukturell und magnetisch untersucht. Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mit dem SEM, dem TEM und dem AFM. Die magnetische Charakterisierung wurde mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt.

Anschließend wurden auch Kern-Hülle-Partikel auf den vorstrukturierten Substraten periodisch angeordnet, wobei die Periodizität der Substrate, die Oberflächeneigenschaften der Kern-Hülle-Partikel und die Substrattemperatur verbessert wurden.

Die Kern-Hülle-Partikel wurden auch auf Substrate aufgebracht, die mit kubisch angeordneten magnetischen Dots (Co/Pt-Multilagen) belegt waren. Die Periodizität des Dotgitters wurde an die Größe der Partikel angepasst.

Die Herstellung von magnetischen Hohlkugeln aus den Magnetit-Kern-Hülle-Partikeln mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas wurde untersucht. Es wurden SEM und EDX-Untersuchungen durchgeführt.

Abstract

The subject of this diploma thesis is the investigation of selforganised periodically arranged microparticles. The microparticles used here were polystyrenebeads and magnetite-core-shell-particles. Magnetic-core-shell-particles consist of a polystyrene spherical core covered with a shell of four layers of 12 nm diameter Fe_3O_4 nanocrystals. The periodic arrangement was done on periodically structured PMMA-substrates and on periodically arranged magnetic dots. Furthermore the magnetic properties of the core-shell-particles and the fabrication of magnetic hollow spheres were studied.

The aim of this thesis is the fabrication of a monolayer of arranged microspheres on structured substrates over a large area.

A topographically structured substrate (cubic grid in a PMMA-substrate) was produced with optical lithography. The microspheres were put onto this substrate with different methods of coverage. The periodic arrangement was investigated with SEM.

The structural and magnetic properties of the core-shell-particles were studied. The structural characterisation was done with the SEM, the TEM and the AFM. The magnetic characterisation was done with the SQUID-Magnetometer.

Afterwards the core-shell-particles were also arranged periodically onto the structured substrates. Therefore the periodicity of the modulation, surface properties of the core-shell-particles and the temperature of the substrate were enhanced.

The core-shell-particles were put onto substrates having cubic periodic arranged magnetic dots (Co/Pt-multilayers) onto it. The periodicity of the dotgrid was adapted to the diameter of the core-shell-particles.

The fabrication of magnetic hollow spheres out of magnetite-core-shell-particles via oxygen plasma was examined. Therefore SEM and EDX-analyse were done.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Selbstorganisation von Polystyrolkugeln	4
2.1. Theorie.....	4
2.1.1. Wechselwirkungspotential.....	4
2.1.2. Brownsche Bewegung.....	7
2.1.3. Sedimentation.....	7
2.1.4. Kapillarkraft.....	8
2.2. Experimentelles.....	10
2.2.1. Herstellung Substrat.....	10
2.2.2. Aufbringen der Polystyrolkugeln.....	12
2.3. Polystyrolkugeln auf vorstrukturierten Substraten.....	17
2.4. Fehlstellenanalyse der kubisch angeordneten Polystyrolkugeln	23
2.5. Zusammenfassung und Ausblick.....	28
3. Selbstorganisation von Magnetit-Kern-Hülle-Partikeln	30
3.1. Kern-Hülle-Partikel.....	30
3.1.1. Herstellung.....	30
3.1.2. Strukturelle und magnetische Eigenschaften.....	31
3.1.3. Wechselwirkungspotential.....	35
3.1.4. Sedimentation.....	36
3.2. Das magnetische Dotgitter.....	37
3.3. Wechselwirkung zwischen Kern-Hülle-Partikel und magn. Dot..	42
3.4. Verfahren zum Aufbringen der Kern-Hülle-Partikel.....	44
3.5. Kern-Hülle-Partikel auf vorstrukturierten Substraten.....	46
3.6. Zusammenfassung.....	53
4. Herstellung magnetischer Hohlkugeln	54
5. Literaturverzeichnis	58
6. Anhang	61
7. Danksagung	64

1. Einleitung

Heute sind wir Physiker immer mehr und mehr in der Lage immer kleinere Strukturen zu untersuchen und vor allem zu manipulieren. In aller Munde ist die Nanophysik, die Physik, die sich mit Nanoteilchen, Teilchen der Größenordnungen von 10^{-9} Metern, beschäftigt. Ein wesentlicher Bestandteil der Manipulation von Teilchen dieser Größenordnung ist die Selbstorganisation. Einzelne Teilchen können mit miniaturisierten Greifarmen (AFM-Spitzen) gezielt an die gewünschte Stelle geschoben werden, doch dies ist für großflächige Anordnung einer großen Anzahl von Partikeln zeitintensiv, kostspielig und die periodische Anordnung ist sogar schlechter als mit der Selbstorganisation.

Als kolloidale Partikel bezeichnet man Partikel der Größe von 1 nm bis $1\mu\text{m}$. Meistens liegen sie als Suspension in Wasser, oder einem anderen Lösungsmittel vor, das für deren Stabilität sorgt. Sobald man diese Teilchen auf ein Substrat aufbringt, ordnen sie sich selbstorganisiert an, und von diesem Prozess hängen die späteren Eigenschaften ab.

Die Selbstorganisation verspricht also die großflächige, schnelle und billige Herstellung neuer Materialien, mit neuen Eigenschaften. Zum Beispiel kann sie zur Herstellung Photonischer Kristalle benutzt werden. Was das für Materialien sind möchte ich kurz erläutern:

Photonische Kristalle sind Materialien mit periodisch angeordneten Bereichen unterschiedlicher Brechungsindizes. Ähnlich wie bei einem Halbleiter das Potential für die Elektronen zu einer energetischen Bandlücke führt, ergibt sich für Licht eine optische Bandlücke aufgrund der Modulation des Brechungsindex. Weiterführende Literatur zur Theorie des Photonischen Kristalls ist unter [Joan1] zu finden. Einen Überblick zum Thema Photonische Kristalle ist außerdem unter [Birn] bzw. [Joan2] zu finden.

Für Photonische Kristalle (PK) gibt es eine Reihe von interessanten Anwendungen. Eindimensionale PK, also Multilagenn werden als Braggspiegel für Röntgenstrahlen benutzt. Weitere Anwendungen sind: Wellenleiter, die Licht auf Mikrometerskala um beliebige Kanten führen, Resonatoren, und für die Zukunft Transistoren für elektromagnetische Wellen, und damit der Prozessor auf der Basis von Licht, statt der Elektronen.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten PK zu realisieren. Eines davon sind die Yablonovite, ein Keramikblock, in den mit einem Bohrer eine diamantähnliche

Struktur gebohrt wurde. Ein PK mit kompletter Bandlücke im Mikrowellenbereich wurde bereits so hergestellt. Das Problem hierbei ist die Miniaturisierung. Eine im Vergleich dazu schnellere und kostengünstigere Realisierung von PK ist der inverse Opal. Hierbei wird die selbstorganisierte periodische Anordnung von Mikrobällen (z.B. Polystyrolkugeln) benutzt. Die Miniaturisierung kann durch die Wahl des Durchmessers der Kugeln bis auf die gewünschte Größe getrieben werden (z.B. Kugeln mit einem Durchmesser von 300 nm). Inverse Opale sind selbstorganisiert periodisch angeordnete Mikrobälle, deren Zwischenräume mit einem Material hoher Dielektrizitätskonstante gefüllt wurden. Es wurde rechnerisch gezeigt, dass ein inverser Opal mit einer fcc-Struktur, zu einem dreidimensionalen Photonischen Kristall führt [Busc], [Ho], [Maka]. Der Brechungsindexkontrast muss mindestens 2,8 sein, um eine komplette Bandlücke zwischen dem 8. und 9. Band zu erhalten [Busc]. Diese Vorhersagen wurden auch experimentell bestätigt [Subr], [Zhou].

Eine weitere Möglichkeit, die in dieser Arbeit verfolgt wurde, einen inversen Opal herzustellen ist, Kugeln, umhüllt mit einem Material mit höherem Brechungsindex (Kern-Hülle-Partikel), periodisch anzuordnen.

Periodische Anordnung kann durch die Wahl eines vorstrukturierten Substrates beeinflusst werden. In diversen Arbeiten wurde die Selbstorganisation von kolloidalen Kugeln auf dem Substrat kontrolliert. Zu erwähnen wäre hier die Selbstorganisation auf einem Liniengitter [Ye1], die Anpassung an geometrische Verhältnisse [Kuma1] und die Vorgabe eines kubischen Gitters [Blaa]. Durch die passende Wahl des vorstrukturierten Substrates kann auch die Gitterstruktur beeinflusst werden. Auf glatten Substraten ordnen sich die Kugeln dichtest gepackt an. Wesentlich ist hierbei die Monodispersität, da sonst Fehlstellen im „Kristall“ entstehen. Mit dem strukturierten Substrat kann auch eine bcc-Struktur der periodisch angeordneten Kugeln erreicht werden, und die Polydispersität der Teilchen hat auch, wie wir später sehen werden, keinen Einfluss auf großflächige periodische Anordnung.

In dieser Arbeit wurde, im Hinblick auf inverse Opale, die selbstorganisierte periodische Anordnung von Magnetit-Kern-Hülle-Partikeln auf vorstrukturiertem Substrat untersucht. Meine Magnetit-Kern-Hülle-Partikel sind Partikel bestehend aus einem Polystyrolkern plus Magnetithülle, also aus zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes ($n_{PS} = 1,6$; $n_{Magnetit} = 2,42$). Diese Teilchen in periodischer Anordnung sind Kandidaten für Photonische

Kristalle (inverse Opale). Kern-Hülle-Partikel haben außerdem den Vorteil in allen Größen herstellbar zu sein, und unterschiedlichste Materialien als Hülle, aber auch als Kern besitzen zu können, so dass durch die Wahl dieser Eigenschaften spätere optische Eigenschaften gezielt erreicht werden können

Zunächst habe ich zum Studium der Selbstorganisation Polystyrolkugeln auf einem topographisch modulierten Substrat aufgebracht. Ich habe versucht eine Monolage kubisch angeordneter Kugeln möglichst großer Fläche herzustellen, und habe dann die strukturellen Eigenschaften untersucht. Anschließend wurden die Magnetit-Kern-Hülle-Partikel auf einem topographisch periodisch modulierten Substrat aufgebracht, und auch, die Eigenschaften von Magnetit ausnutzend, auf magnetisch strukturierten Unterlagen.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgeteilt:

Kapitel 2 beschreibt die Selbstorganisation von Polystyrolkugeln. Zunächst wird in Kapitel 2.1 auf die theoretischen Grundlagen, wie der Wechselwirkung zwischen den Teilchen, oder den Mechanismen der Selbstorganisation eingegangen. Anschließend (Kapitel 2.2) wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Dazu gehört die Beschreibung des Substrates, seine Herstellung und Charakterisierung, außerdem die Durchführung der Experimente. Die Ergebnisse werden anschließend ausgewertet und besprochen (Kap. 2.3, 2.4). Kapitel 3 enthält die Selbstorganisation der Kern-Hülle-Partikel. Als Erstes werden in Kapitel 3.1 die Herstellung und die Eigenschaften der Magnetit-Kern-Hülle-Partikel besprochen. Danach werden die Unterschiede zu den blanken Partikeln, wie z.B. das Wechselwirkungspotential und die Sedimentation erläutert. In Kapitel 3.2 wird die Herstellung der magnetisch modulierten Substrate beschrieben, und diese auch charakterisiert. Anschließend wird die magnetische Wechselwirkung zwischen den Partikeln und einem einzelnen magnetischen Dot betrachtet (Kapitel 3.3). Kapitel 3.4 beschreibt die Verfahren zur Aufbringung der Partikel auf die Substrate und Kapitel 3.5 die Ergebnisse dieser Experimente.

Als Letztes wurden noch weitere Experimente mit den Kern-Hülle-Partikeln durchgeführt, mit dem Ziel der Herstellung von Hohlkugeln durch Entfernung des Polystyrolkerns. Dies ist im Kapitel 4 nachzulesen.

Alle relevanten Zahlenwerte, und die Eigenschaften der benutzten Stoffe wurden im Anhang aufgeführt, so dass man einen bequemen Überblick darüber hat.

2.Selbstorganisation von Mikrobällen auf vorstrukturierten Substraten

2.1.Theorie

Wie der Name schon sagt, heißt Selbstorganisation nichts anderes, als ein Prozess der Anordnung von Teilchen, bei dem man zwar die Parameter, die den Ablauf beeinflussen, gezielt einstellen kann, aber während des Prozesses selber, keine weitere Manipulationsmöglichkeit hat, und die Teilchen „von selbst“ die gewünschten Strukturen entstehen lassen. Wesentlich ist also die passende Wahl der Parameter wie Temperatur, Zeit, Druck, Konzentration, chemische Zusätze, usw., vor dem Prozess. Um diese Parameter gezielt wählen zu können, muss man das Verhalten der Teilchen im System kennen. Es müssen die Kräfte studiert werden, die auf ein Teilchen wirken. Das sind zunächst die Wechselwirkung mit einem anderen Teilchen (Wechselwirkungspotential), das Verhalten im Schwerfeld (Sedimentation) und der Einfluss des Mediums (seitliche Kapillarkraft).

2.1.1.Wechselwirkungspotential

Schauen wir uns zunächst die Wechselwirkung zweier kolloidaler Kugeln an (vgl. auch [Xia]). Da ist zunächst die elektrostatische Abstoßung der Elektronenhüllen der Atome, aufgrund derer sich Körper nicht durchdringen können (Pauli-Prinzip). Ist die Reichweite diese Abstoßung relativ zu der Größe der Kugeln gering, so kann diese mit dem Modell harter Kugeln beschrieben werden. Das Potential ist dann folgendes:

$$U(d) = \begin{cases} \infty; & d \leq 2R \\ 0; & d > 2R \end{cases} \quad (2.1)$$

Hierbei entspricht R dem Teilchenradius und d dem Abstand der Mittelpunkte.

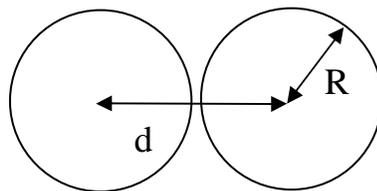


Abb.2.1 Schematische Darstellung zweier Polystyrolkugeln mit Radius R und Abstand der Mittelpunkte d .

Für kleine Abstände dominiert das Van-der-Waals Potential. Dieses Potential wird durch fluktuierende Dipole in den Teilchen hervorgerufen. Für kleine Abstände der Teilchen zueinander ($d-2R \ll R$) erhält man für das van-der-Waals Potential die Formel ([Kral1], S.204):

$$U_{\text{vdW}}(d) = -\frac{A_H \cdot R}{12d} \quad (2.2)$$

Dabei ist A_H die Hamakerkonstante, die von der elektrischen Suszeptibilität des Lösungsmittels und der Partikel abhängt. Für Polystyrol in Wasser ist $A_H=1,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [Sala]. Die Kraft ist attraktiv und Rechnungen ergeben für van-der-Waals Energien einige $10 k_B T$. Wenn keine weiteren Kräfte vorliegen, so führt das zur irreversiblen Agglomeration.

Fast alle Oberflächen, die mit Wasser in Kontakt sind, laden sich elektrisch auf. Bei Polystyrol befinden sich SO_4^- -Gruppen auf der Oberfläche. Sie rühren von der Produktion der Teilchen her [Bem1]. Durch diese Oberflächenladung bildet sich eine Hülle von gerichteten Wassermolekülen um jedes Teilchen aus, da diese elektrische Dipole sind. Diese Ladungsverteilung wird double layer genannt. Außerdem werden bei Änderung des pH-Wertes die im Wasser befindlichen, entgegengesetzt geladene Ionen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung ebenfalls von den geladenen Oberflächen der Kugeln angezogen. Man kann also mit dem pH-Wert die Dicke des double layer beeinflussen.

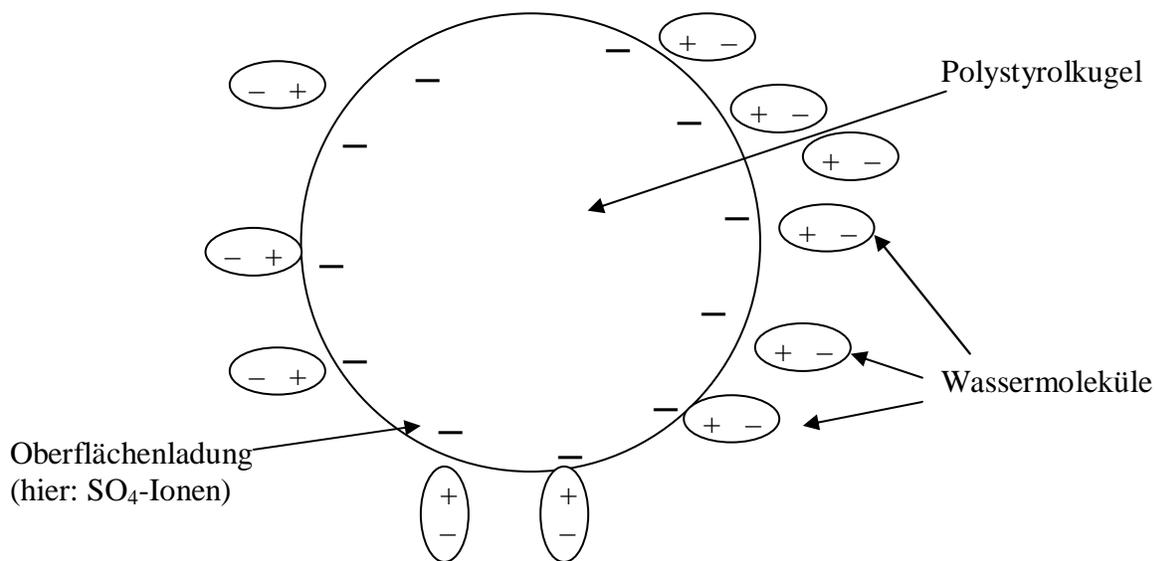


Abb.2.2 Schematische Darstellung der double-layer-Ladungsverteilung.

Die Lösung der Poissongleichung für diese double layer Ladungsverteilung führt auf die Debye-Hückel-Gleichung:

$$U(d)_{\text{DH}} = U_0 \frac{e^{-\kappa d}}{d} \quad (2.3)$$

Dabei ist κ die inverse Debyesche Abschirmlänge. Sie ist ein Maß für die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung und gegeben durch [Xia]:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 (Z \cdot n_p + n_i)}{\epsilon_0 \epsilon k_B T}} \quad (2.4)$$

Die Größen n_p ist die Anzahldichte der Kugeln in der Flüssigkeit. Z ist die Anzahl der negativen Ladungen pro Kugel (hier SO_4 -Ionen). n_i ist Anzahldichte der Ionen in der Flüssigkeit, die über den pH-Wert verändert werden kann. U_0 , das Potential an der Oberfläche der Kugel, ist gegeben durch:

$$U_0 = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \left(\frac{e^{-\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \quad (2.5)$$

Somit ist das Potential zwischen zwei geladenen Kolloiden, die in wässriger Lösung von Gegenionen umgeben sind, gegeben durch die Summe aller dieser Beiträge. Es ist das Derjaguin-Landau-Vervey-Overbeek (DLVO) Potential und wird beschrieben durch:

$$U(d) = \frac{C}{d} - \frac{A_H \cdot R}{12d} + U_0 \frac{e^{-\kappa d}}{d} \quad (2.6)$$

Die Größe C ist eine Konstante und ein Maß für das Potential der sterischen Abstoßung.

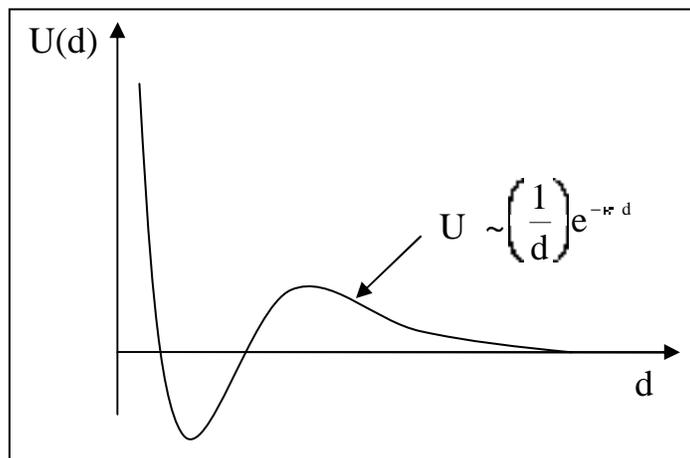


Abb.2.3 Qualitativer Verlauf des DLVO-Potentials

In der Abb.2.3 ist der Verlauf des Potentials qualitativ gezeigt. Werden zwei Partikel angenähert, so erfahren sie zunächst eine elektrostatische Abstoßung

aufgrund des double layer. Werden sie noch mehr angenähert, so fallen sie in ein Energieminimum hervorgerufen durch die van-der-Waals Wechselwirkung. Die sterische Abstoßung, die ebenfalls elektrostatischen Ursprungs ist, verhindert dass sich die Teilchen durchdringen.

Die elektrostatische Barriere verhindert die Agglomeration. Eine Barriere von 15 - 20kT ist ausreichend, um die Stabilität der Teilchen zu gewährleisten [Sala]. Die Höhe der Barriere kann mit dem Potential an der Partikeloberfläche, dem Partikelradius und der Konzentration im Wasser gelöster Ionen kontrolliert werden.

Um quantitative Aussagen über die Konstanten in der obigen Formel machen zu können gibt es mehrere Möglichkeiten. Man kann an den Hebelarm eines AFM ein Kolloid als Sonde befestigen und damit direkt Kräfte auf ein zweites Kolloid messen. Eine weitere Methode ist die TIRM (total internal reflection microscopy) [Bech], [Rudh], welches das Prinzip der evaneszenten Lichtstreuung nutzt.

2.1.2. Brownsche Bewegung

Die Brownsche Bewegung wird durch thermische Energie der Teilchen hervorgerufen. Die thermische Energie $k_B T$ der Teilchen bei Zimmertemperatur beträgt 25 meV. Im optischen Mikroskop ist diese Brownsche Bewegung von Polystyrolkugeln ($\varnothing = 590$ nm) in Wasser gut zu beobachten. Der double layer verhindert dass die Polystyrolkugeln aneinander haften.

2.1.3. Sedimentation

Da die Polystyrolkugeln als Suspension in Wasser vorliegen, muss die Sedimentation der Teilchen berücksichtigt werden. Die maximale Sedimentationsgeschwindigkeit der Kugeln ist durch die sog. Stokes-Geschwindigkeit gegeben [Höfl]:

$$v_s = \frac{2 R^2 \Delta \rho g}{9 \eta} \quad (2.7)$$

Hierbei ist R der Radius der Kugel, $\Delta \rho$ die Differenz zwischen der Teilchendichte und der Dichte des Mediums, g die Gravitationsbeschleunigung und η die Viskosität. Damit erhält man eine maximale Sedimentationsgeschwindigkeit einer Polystyrolkugel mit dem Durchmesser von 590 nm im Medium Wasser (vgl. Tab.6.1 und 6.2) von 10 nm/s. Das Teilchen braucht somit für 4 mm ca. 4,6 Tage.

2.1.4. Kapillarkraft

Die Kapillarkraft ist die dominierende Kraft bei der Selbstorganisation der Teilchen. Solange die Dicke der Wasserschicht größer als der Durchmesser der Kügelchen ist, kann nur die Brownsche Bewegung der Teilchen beobachtet werden.

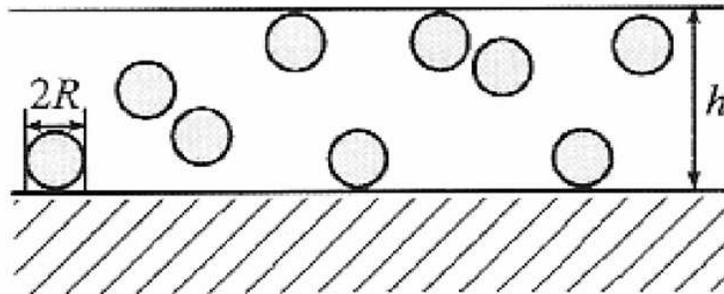


Abb. 2.4 Brownsche Bewegung in einer dicken Schicht. (h = Schichtdicke des Wassers, R = Kugelradius)

Sobald aber infolge der Verdunstung die Schichtdicke des Mediums (Wasser) geringer wird als der Teilchendurchmesser, krümmt sich die Wasseroberfläche und die Kapillarkraft wirkt auf die Teilchen: sie wirkt bezüglich der Teilchen anziehend, der Krümmung der Oberfläche entgegen.

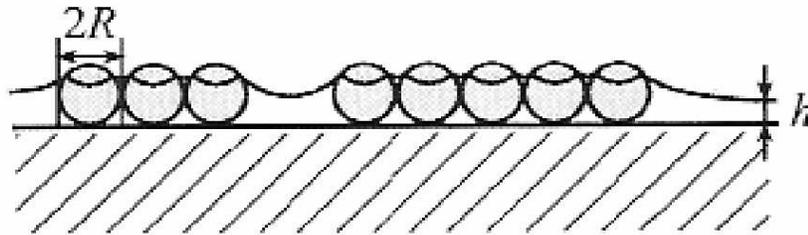


Abb. 2.5 Sobald der Kugeldurchmesser größer als die Schichtdicke des Wasserfilmes wird, wirkt die seitliche Kapillarkraft und die Teilchen ziehen sich an.

Diese seitliche Kraft aufgrund der Oberflächenspannung der gekrümmten Wasseroberfläche zwischen zwei Kugeln ist nach Kralchevsky und Nagayama [Kral1] gegeben durch:

$$F(d) = -2\pi\sigma Q^2 q K_1(qd) \quad (2.8)$$

d ist der Abstand zwischen den Zentren der Kugeln, σ ist die Oberflächenspannung des Wassers. K_1 ist die modifizierte Besselfunktion erster Ordnung. Q ist definiert als:

$$Q = r \sin\Psi \quad (2.9)$$

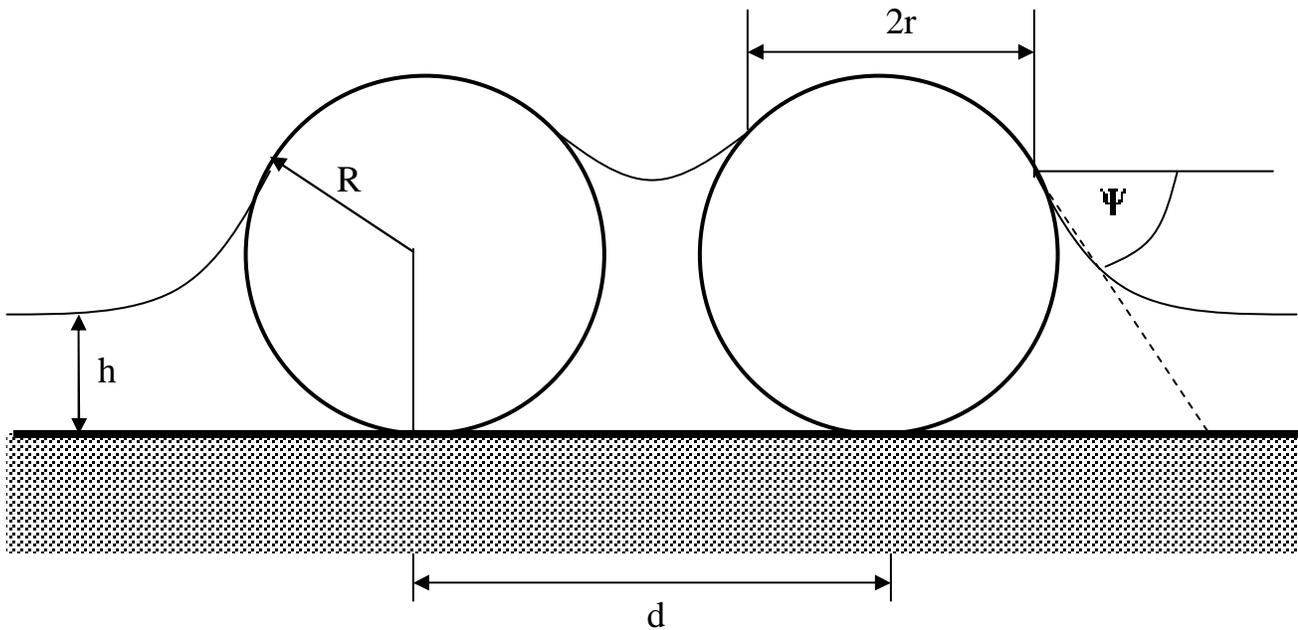


Abb. 2.6 Schematische Darstellung des Flüssigkeitsmeniskus um zwei Kugeln mit dem Radius R , die teilweise in einen Flüssigkeitsfilm getaucht sind. Weit entfernt von den Kugeln hat der Flüssigkeitsfilm die Höhe h . Der Radius der Kontaktlinie ist r , Ψ ist der Winkel des Meniskus.

r ist der Radius der Drei-Phasen-Kontaktlinie Luft-Wasser-Polystyrolkugel, und Ψ ist der Winkel des Flüssigkeitsmeniskus an der Partikeloberfläche; q ist die inverse Kapillarlänge gegeben durch:

$$q = \sqrt{\frac{\Delta\rho g}{\sigma}} \quad (2.10)$$

mit $\Delta\rho$ als der Differenz der Dichten (Wasser - Polystyrol) und g der Gravitation. Die Kapillarlänge q^{-1} ist von der Größenordnung einiger Millimeter; für eine Wasser-Luft-Grenzfläche ist $q^{-1} = 2.7 \text{ mm}$ [Kral2]. Damit erhalten wir für den Fall $r \ll d \ll q^{-1}$:

$$F = - 2\pi \sigma \frac{Q^2}{d}. \quad (2.11)$$

Für die obige Näherung erhält man also eine $1/d$ -Abhängigkeit der seitlichen Kapillarkraft [Burm]. Verglichen mit dem Coulombgesetz kann Q hier als „Kapillarladung“ bezeichnet werden. Eine experimentelle Bestätigung dieser Formel ist unter [Dush] zu finden.

Für den Abstand der Mittelpunkte $d \approx 2R$, einem Winkel Ψ von 60° , für Partikel mit einem Radius von $1 \mu\text{m}$, die in Wasser getaucht sind, und $\Delta\rho=1 \text{ gcm}^{-3}$, erhält man für das Verhältnis der Freien Energie der Kapillarkraft zur

thermischen Energie $\Delta W / kT \approx 10^6$ [Denk]. Dies macht deutlich, dass die seitliche Kapillarkraft die dominierende Kraft und der Grund der Selbstorganisation ist. Sie ist deutlich größer als die van-der-Waals- und elektrostatischen Kräfte. Auf einem glatten Substrat werden die Teilchen sich idealerweise so anordnen, dass sie möglichst dicht gepackt sind. Auf einem vorstrukturierten Substrat, wie in unserem Fall gegeben, wird die Kapillarkraft die Kugeln in die Löcher des Kreuzgitters ziehen.

2.2. Experimentelles

Auf dem Weg zum Photonischen Kristall wurden zunächst auf einem, mit einer lithografischen Methode hergestellten, periodisch strukturierten Substrat, Polystyrolkugeln periodisch angeordnet. Im folgenden Kapitel wird nun kurz beschrieben, wie dieses Substrat hergestellt wurde, aber auch wie die Partikel darauf aufgebracht wurden.

2.2.1. Herstellung Substrat

Die periodische Modulation des Substrates wird mit einer gängigen Lithografiemethode erzeugt. Es handelt sich um die optische Interferenzlithografie. Das Verfahren wurde in einer vorangegangenen Arbeit aufgebaut [Kirs1]. Wie in [Wass] nachzulesen ist, wurde diese Lithografiemethode benutzt, um Masken für die Herstellung magnetischer Dots herzustellen.

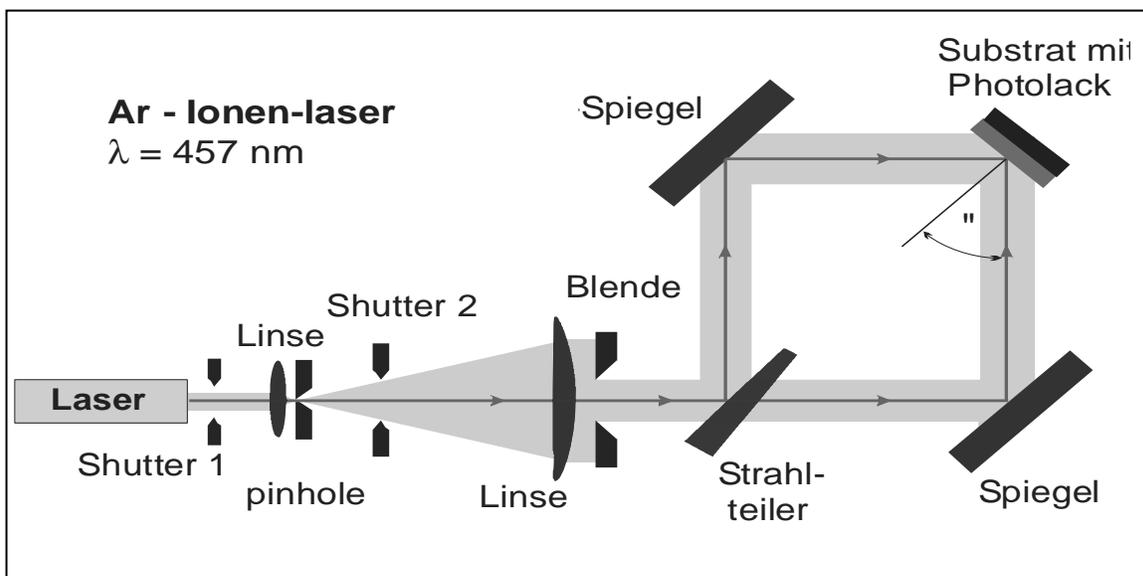


Abb.2.7 Optischer Aufbau zur Interferenzlithografie (mit freundlicher Genehmigung von Dr.A.Carl).

Es wird das Licht eines Ar-Ionen-Lasers mit der Betriebswellenlänge von 457,8 nm genutzt. Nachdem der Strahl mit einem pinhole aufgeweitet wurde und durch den Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgetrennt wurde, werden diese unter dem Winkel ϑ wieder zusammengeführt (vgl. Abb. 2.7). Auf der Oberfläche der Probe kommt es zur Interferenz der beiden Teilstrahlen. So entsteht als Überlagerung zweier ebenen Wellen, als Interferenzmuster, eine Streifenstruktur mit Kosinusprofil. Die Intensitätsfunktion hat für gleiche Intensität der zwei Teilstrahlen I_0 folgende Gestalt:

$$I(x) = 4 I_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi x}{D}\right) \quad (2.12)$$

Die Intensitätsmaxima haben den Abstand D voneinander. Diese Periodizität D ist gegeben durch:

$$D = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \quad (2.13)$$

D. h. sie ist abhängig von der Wellenlänge λ des Lasers und dem Winkel ϑ unter dem die Teilstrahlen auf der Probenoberfläche interferieren. Damit ist auch die minimale Periodizität mit $D = \lambda/2$ für $\vartheta = 90^\circ$ gegeben. Bei unserem Laser wären das theoretisch 229 nm; aufgrund der Ausmaße der optischen Elemente erreichen wir 300 nm als kleinste Periodizität. Wird die Probe nun um 90° gedreht und der Belichtungsprozess wiederholt, so entsteht eine zweidimensionale Belichtungsstruktur mit einer zweidimensionalen \cos^2 – Struktur.

Die darauf folgende Entwicklung führt zur Entfernung der belichteten und damit chemisch veränderten Bereiche im PMMA-Lack. Unten ist die AFM – Aufnahme eines solchen entwickelten, vorstrukturierten Substrates gezeigt. Es wurde ein AFM (Atomic Force Microscope) DimensionTM 3000 SPM von Digital Instruments benutzt

Es ist eine AFM-Aufnahme über $10 \times 10 \mu\text{m}$. Entlang der Schnittlinie kann man die Modulationstiefe von 125 nm ablesen. Die Periodizität entlang dieser Diagonale beträgt 924,5 nm. Dies ist ein typisches Bild für Substrate, die für die Selbstorganisation verwendet wurden.

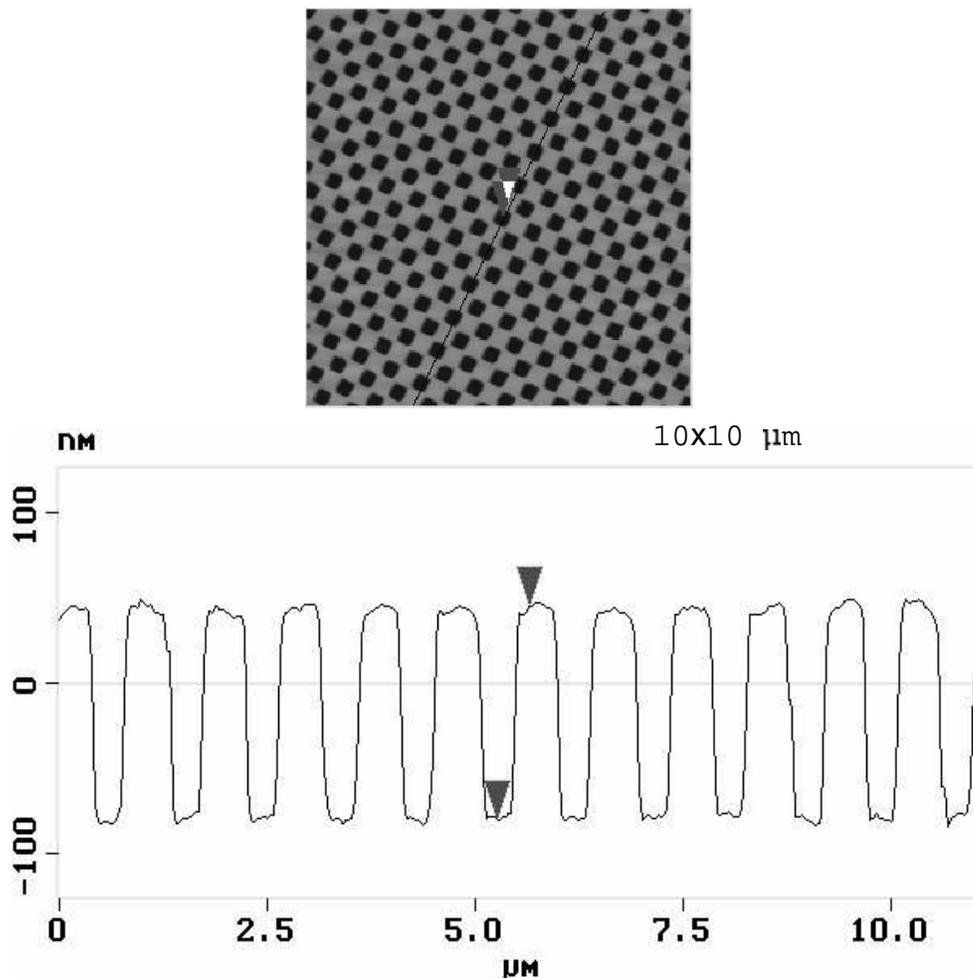


Abb.2.8 AFM-Aufnahme eines typischen PMMA-Substrates nach der Entwicklung der mit einem Kreuzgitter belichteten Stellen und der dazugehörige Linescan.

2.2.2. Verfahren zum Aufbringen der Polystyrolkugeln

Allgemein wurde zur Selbstorganisation von Polystyrolkugeln nur eine Sorte von Kugeln benutzt. Es handelt sich um Kugeln mit einem Durchmesser von 590 nm von der Firma micro particles GmbH (PS-F-3390, 590 nm, PDI=0.07, 10wt%). PDI=0.07 bezeichnet die Polydispersität. Die Polystyrolkugeln liegen als 10-Gewichtsprozentige (10wt%) Suspension in Wasser vor. Zur Änderung der Konzentration wurde stets bidestilliertes Wasser benutzt.

Es wurden drei Verfahren zum Aufbringen der Polystyrolkugeln auf die Substrate angewendet: Tropfenmethode, senkrechte Deposition, schräge Deposition.

a) Tropfenmethode

Die einfachste und schnellste Möglichkeit ein Substrat mit Partikeln aus einer Suspension zu bedecken ist die Tropfenmethode. Dabei wird die Suspension als Tropfen mit einer Pipette auf ein waagrecht liegendes, vorstrukturiertes Substrat getropft. Die Substrate wurden aus den 1"-Wafern auf 4X4 mm große Stücke geschnitten. Es wurden typischerweise einige μl Flüssigkeit aufgetropft und dazu wurde eine Eppendorf-Pipette benutzt. Das Wasser verdampft in ca. 10 bis 20 Minuten. Unten ist diese Methode der Beschichtung mit Mikrobällen skizziert.

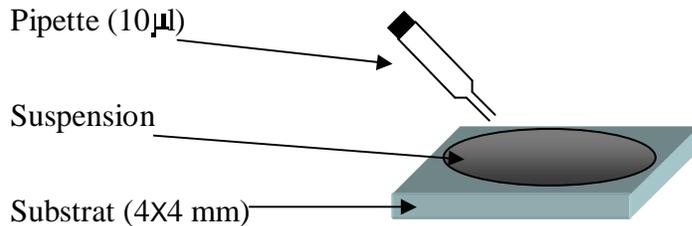


Abb.2.9 Schematische Ansicht zur Tropfenmethode.

Der Tropfen hat in der Mitte etwa eine Dicke von 0,1 mm und der Meniskus an der Grenzlinie Wasser-Luft-Substrat bildet einen Winkel gegeben durch die Oberflächenspannung und dem Luftdruck. Die Kapillarkraft erzeugt im Tropfen einen Fluss, der die kolloiden Polystyrolkugeln, die im Wasser schweben ($\rho_{\text{PS}} - \rho_{\text{Wasser}} = 0.05 \text{ gcm}^{-3}$, maximale Sedimentationsgeschwindigkeit $v_s = 10 \text{ nm/s}$, Kap. 2.1.3), an der Grenzfläche Wasser-Luft von der Mitte zum Rand hin bewegt und an der Grenzfläche Wasser-Substrat vom Rand zur Mitte des Tropfens.

Während des Verdampfens des Wassers sinkt die Höhe des Wassertropfens, bis die Dicke des Wasserfilmes kleiner wird als der Durchmesser der Kugeln. In dieser Zeit lagern sich Kugeln am Rand des Tropfens an, da sie aufgrund ihrer kinetischen Energie die Potentialbarriere des double layer (vgl. Kap. 2.1.1) überwunden haben und durch van-der-Waals Kräfte an das Substrat bzw. an andere Kugeln gebunden werden. Am Rand des Tropfens bildet sich ein Ring aus koagulierten Polystyrolkugeln, ein so genannter Kaffeering.

Die Dicke des Wasserfilmes ist aber nicht gleichmäßig: am Rand ist der Film dünner. Während des Verdampfungsprozesses beobachtet man, wie sich der Tropfen von Außen nach Innen radial zusammenzieht. Am Rand des Tropfens

wirkt die seitliche Kapillarkraft (vgl. Kap. 2.1.4), sobald der Durchmesser der Kugeln größer ist als die Dicke des Wasserfilmes, da sich die Wasseroberfläche wie in Abb. 2.5 bzw. 2.6 krümmt. Auf einer glatten Unterlage werden die Kugeln durch diese Kraft aneinandergedrückt, auf vorstrukturierten Substraten werden sie in die Vertiefungen gezogen. In jede Vertiefung passt genau eine Kugel, weil die Periodizität des Kreuzgitters auf den Durchmesser der Kugeln abgestimmt ist (vgl. Abb. 2.10). Nach dem Verdampfen des sie umgebenden Wassers, sorgt die attraktive van-der-Waals Wechselwirkung, dass sie auf der Unterlage „liegen“ bleiben.

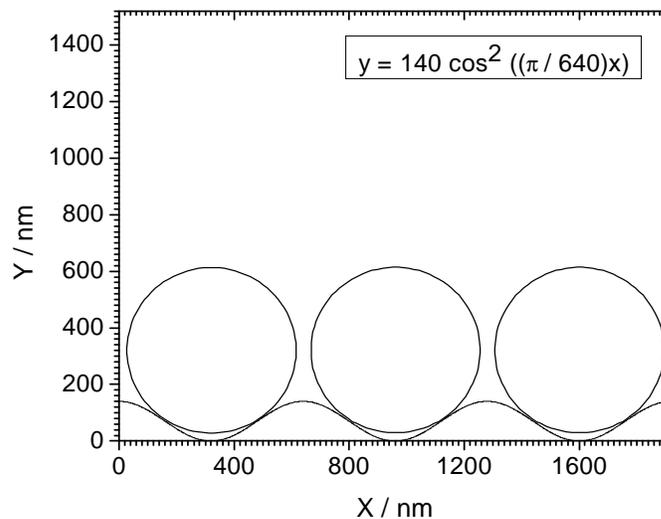


Abb. 2.10 Schematische Darstellung eines Querschnitts durch Kugeln mit dem Durchmesser von 590 nm auf einem Untergrund mit \cos^2 -Profil einer Periodizität von 640 nm und einer Modulationstiefe von 140 nm.

Um sich die Situation räumlich besser vorstellen zu können, wurde in Abb. 2.10 ein Querschnitt durch Kugeln mit einem Radius von 590 nm auf einer strukturierten Unterlage skizziert. Die Unterlage hat ein \cos^2 -Profil mit einer Periodizität von 640 nm und einer Modulationstiefe von 140 nm. Die Durchmesser der von mir benutzten Polystyrolkugeln betragen alle 590 nm, und die Periodizität des Kreuzgitters auf dem PMMA-Lack war 640 nm. Die Modulationstiefe war maximal 140 nm und mindestens 100 nm. Die Schwankung ergibt sich aufgrund der Tatsache, dass die 4X4 mm-Substrate aus einem 1“-Wafer geschnitten wurden. Die Belichtung der Wafer (1“=2,54cm) war nicht über der gesamten Fläche homogen. Der Grund ist zum einen der kleinere Durchmesser der zur Interferenz gebrachten Teilstrahlen, als 1“, zum anderen Beugungseffekte an den Rändern der optischen Elemente. Als Folge

ist am Rand der belichteten Fläche auf dem 1“-Wafer die Modulationstiefe geringer als in der Mitte.

Gut zu erkennen ist, in Übereinstimmung mit Abb. 2.12, der Abstand von 25 nm zwischen den Kugeln.

Eine anschließende Entfernung der Kugeln vom Substrat ist möglich. Dazu reicht es aus das beschichtete Substrat in einen Becher mit destilliertem Wasser zu tauchen und diesen Behälter für eine Minute in ein Ultraschallbad zu halten. Die Kugeln sind vollständig vom Substrat entfernt.

Zur Bestimmung der passenden Konzentration der Suspension wurde folgendermaßen verfahren: da die Periodizität des Kreuzgitters auf dem Substrat 640 nm beträgt und jede Kugel, zur Bildung einer geschlossenen Monolage, in je eine Vertiefung fallen soll, werden pro Tropfen à 10 µl, für ein 4x4 mm großes Substrat, bei Bedeckung der gesamten Oberfläche durch den Tropfen, $3,9 \cdot 10^7$ Kugeln benötigt. In der 10 wt%-Suspension ist die Konzentration der 590 nm großen Kugeln gleich $8,9 \cdot 10^9$ Kugeln pro 10 µl, also wird eine Verdünnung von 1 zu 227 Suspension zu destilliertem Wasser anzufertigen sein.

b) Senkrechte Deposition

Eine weitere Möglichkeit, die Mikrobälle auf das Substrat aufzubringen, ist die senkrechte Deposition. Im Gegensatz zur obigen Anordnung ist das vorstrukturierte Substrat während des Verdampfungsprozesses senkrecht angeordnet. Unten ist die Seitenansicht des Versuchsaufbaus schematisch dargestellt.

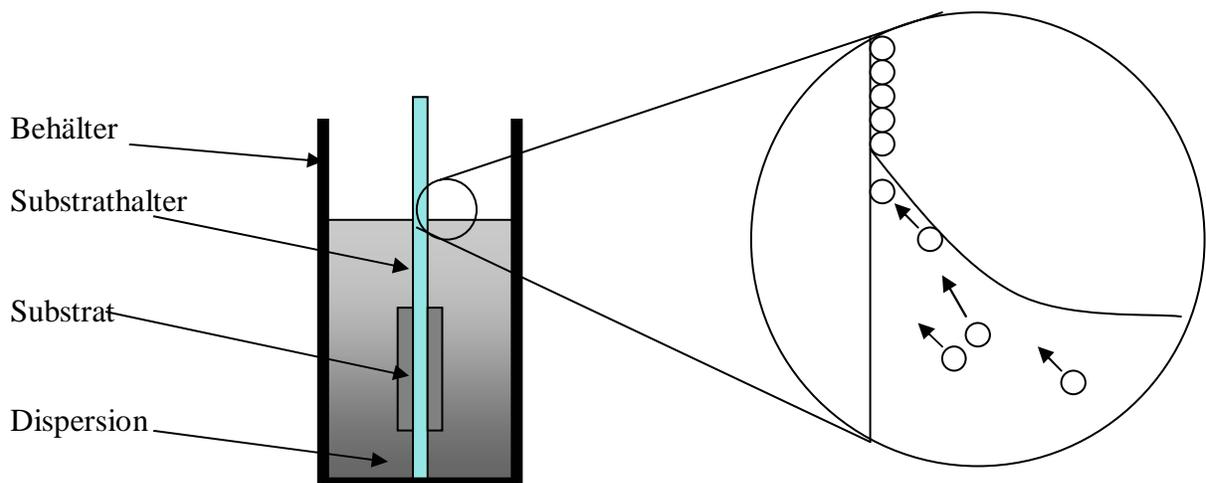


Abb.2.11 Schematische Seitenansicht des Versuchsaufbaus bei senkrecht angeordnetem Substrat und Zoom der Grenze Substrat-Suspension-Luft mit Meniskus und beschleunigten Kugeln.

In einer Eppendorftube für 1,5 ml wurden 10 µl der Suspension (Polystyrolkugeln in Wasser, $\varnothing=590$ nm, 10 wt%) mit 0,5 ml bidestilliertem Wasser verdünnt. Das Substrat mit dem vorstrukturierten PMMA-Lack wurde auf typischerweise 4X8 mm große Stücke gebrochen. Diese wurden mit Doppelklebeband auf den Substrathalter (ein PVC-Spachtel, der genau zwischen die Wände der Tube geklemmt werden kann) geklebt. Die Substrate wurden anschließend (auf jeder Seite des Halters eine) senkrecht in die Suspension getaucht. Die Tube wurde dann senkrecht in eine Umgebung mit der konstanten Temperatur von 30,2°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 51% im Reinraum (Klasse 5 bzw. 10000) zum Verdampfen des Wassers gestellt.

Wie in der Zeichnung angedeutet, werden die Polystyrolkugeln aufgrund der Oberflächenspannung des Wassers durch die Kapillarkraft in den Meniskus, den die Flüssigkeit an der Grenzlinie Substrat-Wasser-Luft bildet, gezogen. Das Wasser verdunstet und der Wasserspiegel sinkt. Der Meniskus läuft nach oben hin in einen immer dünneren Flüssigkeitsfilm aus. Wird die Dicke dieses Wasserfilms kleiner als der Kugeldurchmesser, wirkt die seitliche Kapillarkraft auf die Teilchen (vgl. Kap. 2.1.4) und zieht sie in die Vertiefungen des vorstrukturierten Substrates. Die Bindung an das Substrat geschieht nur an der Grenzlinie Substrat-Wasser-Luft.

Die Trocknung dauerte etwa 24 Stunden. In dieser Zeit sedimentieren die suspendierten Polystyrolkugeln und die Teilchenkonzentration in der Flüssigkeit verringert sich (vgl. Kap.2.1.3).

c) Schräge Deposition

Die letzte Methode die angewandt wurde ist die schräge Deposition. Der Aufbau ist der gleiche wie bei der senkrechten Deposition, nur dass die Tube geneigt wurde. Die Tube wurde genauso hergestellt wie oben (senkrechte Deposition) beschrieben, und statt sie senkrecht zum Verdampfen des Wassers hinzustellen, wurde sie um einen Winkel von 45° gekippt. Damit befindet sich ein Substrat auf der Unterseite des Spachtels und bildet mit der Flüssigkeitsoberfläche einen Winkel von 45°, und das zweite Substrat auf der Oberseite des Substrathalters den Winkel von 135°. Die restlichen Details sind identisch.

2.3. Polystyrolkugeln auf vorstrukturierten Substraten

Allgemeines

Zunächst einmal möchte ich kurz erläutern, wie die beschichteten Proben untersucht wurden. Nach dem Verdampfen des Wassers der Suspension wurden mit SEM-Aufnahmen die strukturellen Eigenschaften bestimmt. Eine typische Aufnahme von Polystyrolkugeln auf vorstrukturiertem PMMA-Lack ist in der unteren Abbildung zu sehen. Diese Probe wurde mit der senkrechten Deposition hergestellt. Die Polystyrolkugeln haben einen Durchmesser von 590 nm, die Periodizität des Kreuzgitters im PMMA-Lack beträgt 640 nm und die Modulationstiefe 140 nm.

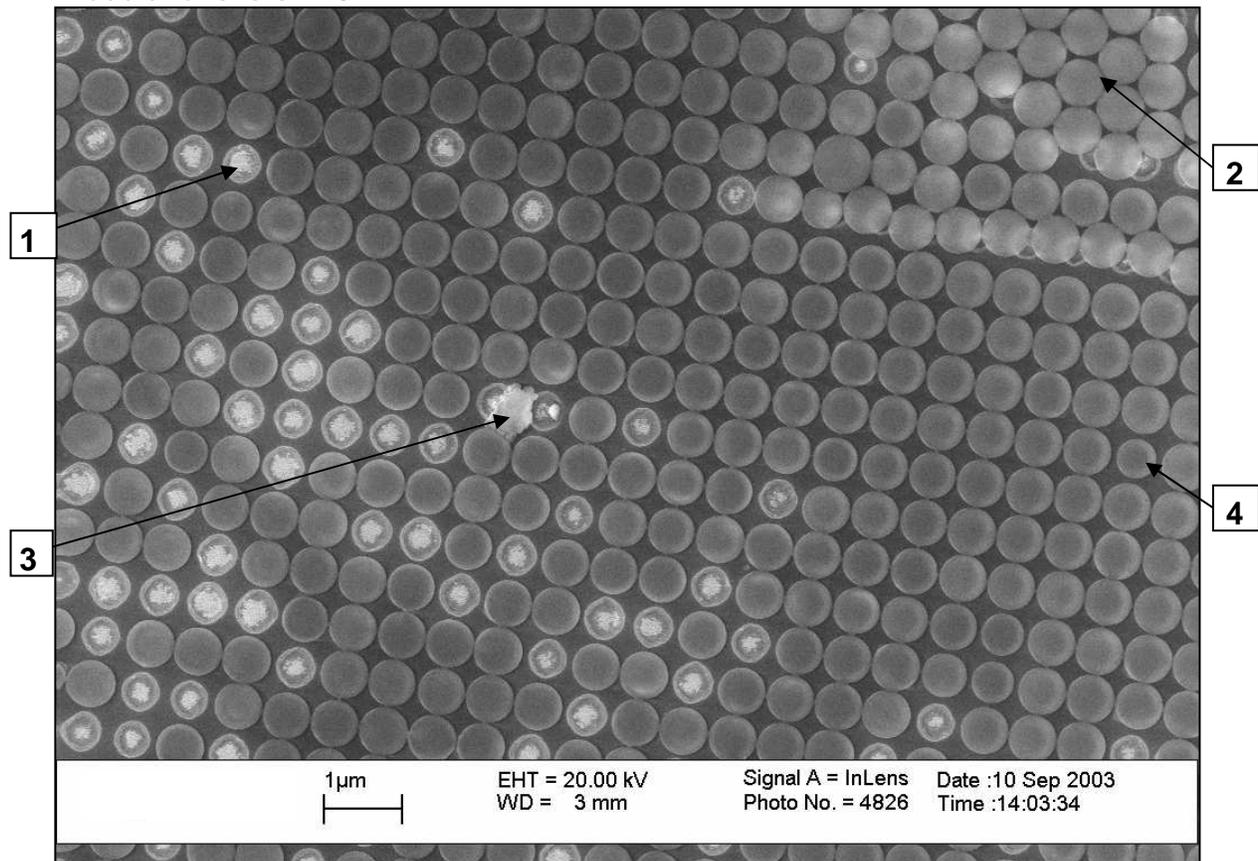


Abb. 2.12 SEM-Aufnahme von periodisch angeordneten Polystyrolkugeln auf einem vorstrukturierten Substrat. 1: leere Mulde im Lack, 2: hexagonal angeordnete Kugeln, 3: Staubkorn, 4: kubisch angeordnete Kugeln.

Das hier benutzte SEM (Scanning Electron Microscope) war: LEO 1530, LEO Electron Microscopy.

Wie an der Leiste unten in Abbildung 2.12 abzulesen ist, ist die Skala, dadurch dass das SEM geeicht ist, automatisch gegeben. EHT gibt die Beschleunigungsspannung der Elektronen an (hier 20 kV) und WD ist die Entfernung der Gun (Elektronenkanone) von der Substratoberfläche (hier 3

mm). Alle SEM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden bei 20 kV gemacht, bei einer Entfernung der Elektronenkanone von der Probe von 2 bis 4 mm. InLens ist die Bezeichnung des hier benutzten Detektors. Das Auflösungsvermögen des benutzten SEM ist 2 nm.

Was kann man aus der Abbildung 2.12 ablesen?

Die Löcher [1] im PMMA-Lack erkennt man daran, dass sie einen hellen Rand haben, dadurch dass dort bei der Bildentstehung mehr Elektronen austreten. Am Boden der leeren Löcher befinden sich bei dieser Probe Verunreinigungen (Korngröße \approx 10 nm), die im Bild heller sind als der Lack. Solche leer gebliebenen Löcher wurden Leerstellen genannt. Man erkennt sehr schön, dass etwa 75% der Löcher mit Kugeln besetzt sind. Aber man sieht hier auch einen Bereich, in dem die Kugeln trigonal angeordnet sind [2], aber auch ein Artefakt von der Größenordnung der PS-Kügelchen [3]. Kugeln mit kleinerem Durchmesser als 590 nm sind ebenfalls im Bild auszumachen [4]. Die Polydispersität ist der Anteil der Kugeln mit von 590 nm abweichendem Durchmesser. In diesem Ausschnitt ist die Polydispersität 0,8%.

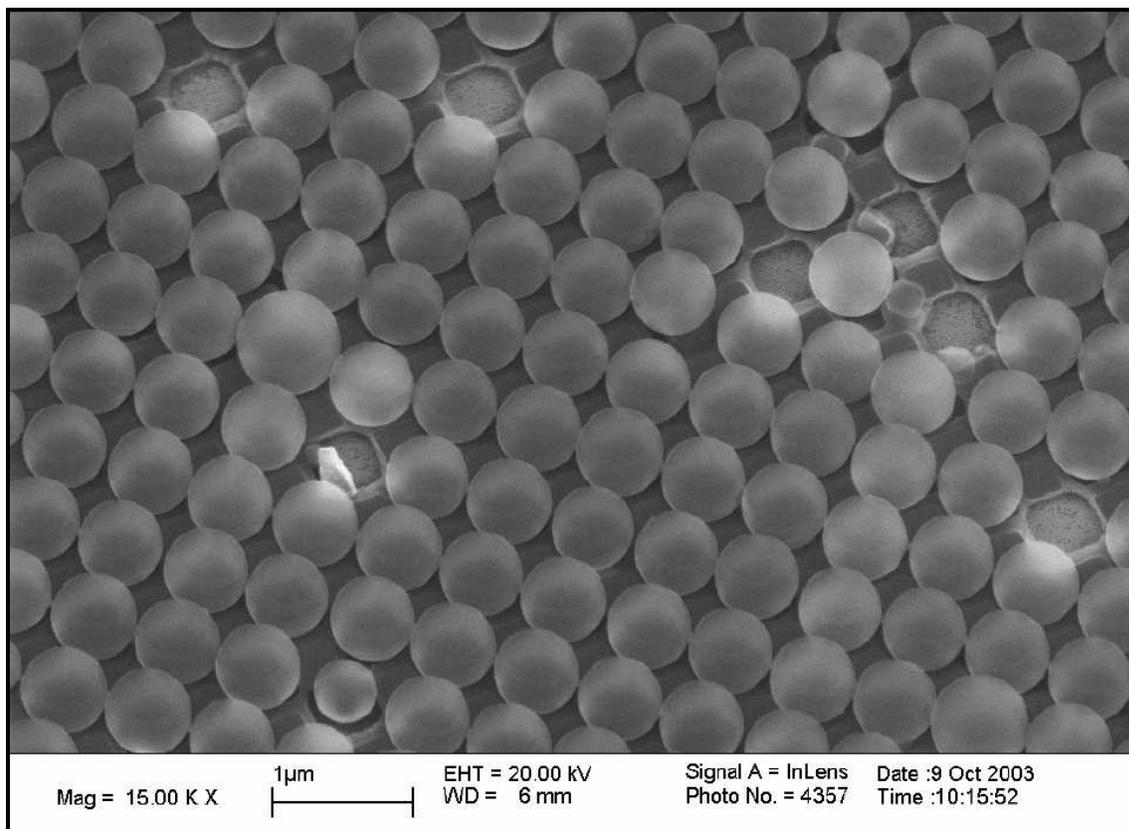


Abb. 2.13 30°- SEM-Aufnahme von periodisch angeordneten Polystyrolkugeln auf einem vorstrukturierten Substrat.

Des Weiteren wurden Aufnahmen im SEM gemacht mit einer um 30° zum einfallenden Strahl verkippten Probe. In Abb. 2.13 ist solch ein Bild zu sehen. Bei dieser Probe sind die Größen (Kugeldurchmesser, Periodizität) die gleichen wie in Abb. 2.12 und die sie wurde ebenfalls mit der senkrechten Deposition hergestellt. Aus dieser Perspektive wird deutlich, welche geringe Oberflächenmodulation schon ausreicht, um die Kugeln in die Löcher zu bewegen.

a) Anordnung bei Verwendung der Tropfenmethode

Als Erstes wurden die Polystyrolkugeln in einem Tropfen als Suspension auf ein waagrecht liegendes vorstrukturiertes Substrat getropft (vgl. 2.2.2.a). Das Wasser verdampft und der Tropfen schrumpft radial von Außen nach Innen. Die Kugeln werden am Rand des Tropfens in die vorgegebenen Löcher gezogen. In der Flüssigkeit gibt es Konzentrationsschwankungen und Fluktuationen, die Verdampfungsrate unterliegt ebenfalls Fluktuationen. Aus diesem Grund erhalten wir nach dem Trocknungsprozess konzentrische Ringe unterschiedlicher Breite, mit unterschiedlichen Leerstellenanteilen und Anordnung der Kugeln. Wir erhalten auch die gewünschte kubische Anordnung, allerdings handelt es sich um sehr kleine Bereiche mit einer Breite von etwa 20 Reihen. In der unteren Abbildung ist solch eine Fläche zu sehen.

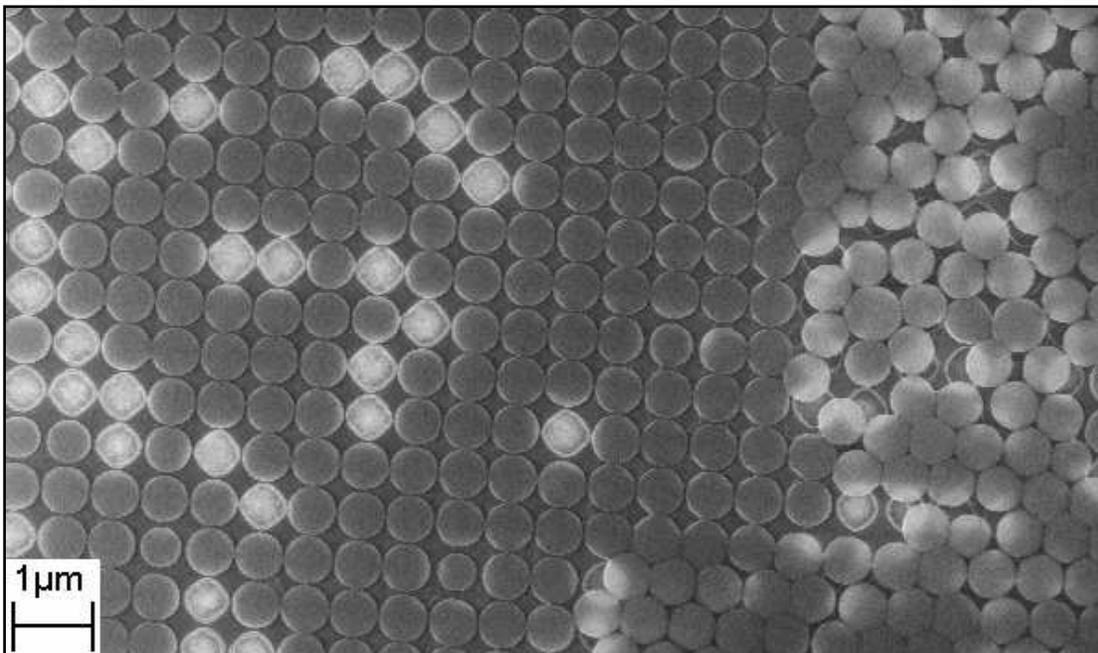


Abb. 2.14 SEM-Aufnahme. Monolage von Mikrobällen auf vorstrukturiertem Substrat mit der Tropfenmethode aufgebracht.

Bei diesem Beispiel wurden 10 µl der 1:200 verdünnten Suspension (590 nm, 10wt%) aufgetropft. Es dauerte 15 Minuten, bis das Wasser verdampft ist. Als sich der Tropfen zusammenzog bewegte sich hier (Abb. 2.14) die Grenzlinie Wasser-Substrat-Luft von rechts nach links. Rechts im Bild ist noch ein ungeordneter Bereich zu sehen, außerdem auch das periodisch vorstrukturierte Substrat. Zwei Drittel des Bildes zeigen eine kubische Anordnung der Mikrobälle. In 86 % der Löcher befindet sich je eine Kugel.

Bei der Beschichtung mit der Tropfenmethode erhält man zwar nur kleine Bereiche mit kubischer Anordnung und am Rand des Tropfens einen sog. Coffeering, aber sonst sind die Kugeln nicht agglomeriert und sie bilden Monolagen. Wie bereits oben beschrieben ist es möglich in einem Ultraschallbad die Kugeln vom Substrat zu entfernen. Eine erneute Beschichtung mit Polystyrolkugeln führte zu dem Ergebnis, dass die Kugeln Agglomerate bildeten und koagulierten. Es wird angenommen, dass die Ursache dafür Ladungen auf dem Substrat sind, die durch die erste und entfernte Schicht von Polystyrolkugeln auf den PMMA-Lack aufgebracht wurden. Die Wiederverwendung von vorstrukturiertem PMMA-Lack ist für meine Zwecke ohne weitere Vorbehandlung nicht möglich.

Da eine großflächige periodische Anordnung gewünscht war, mussten die Kugeln so aufgebracht werden, dass Parameter wie Verdampfungsrate und Konzentration während des Trocknungsprozesses konstant blieben. Was mit der obigen waagerechten Anordnung nicht realisiert werden konnte, wurde mit der senkrechten Anordnung des Substrates besser erreicht.

b) Anordnung bei Verwendung der senkrechten Deposition

Auch hier werden beim Verdampfen des Wassers, die Mikrobälle, an der Grenzlinie Substrat-Wasser-Luft, durch die Kapillarkräfte, in die Mulden des Kreuzgitters gezogen, so dass idealerweise eine kubisch angeordnete Fläche von Polystyrolkugeln entsteht. Ein typisches Bild einer solchen Probe ist in der unteren Abbildung zu sehen (hier probe02 aus Abb. 2.17).

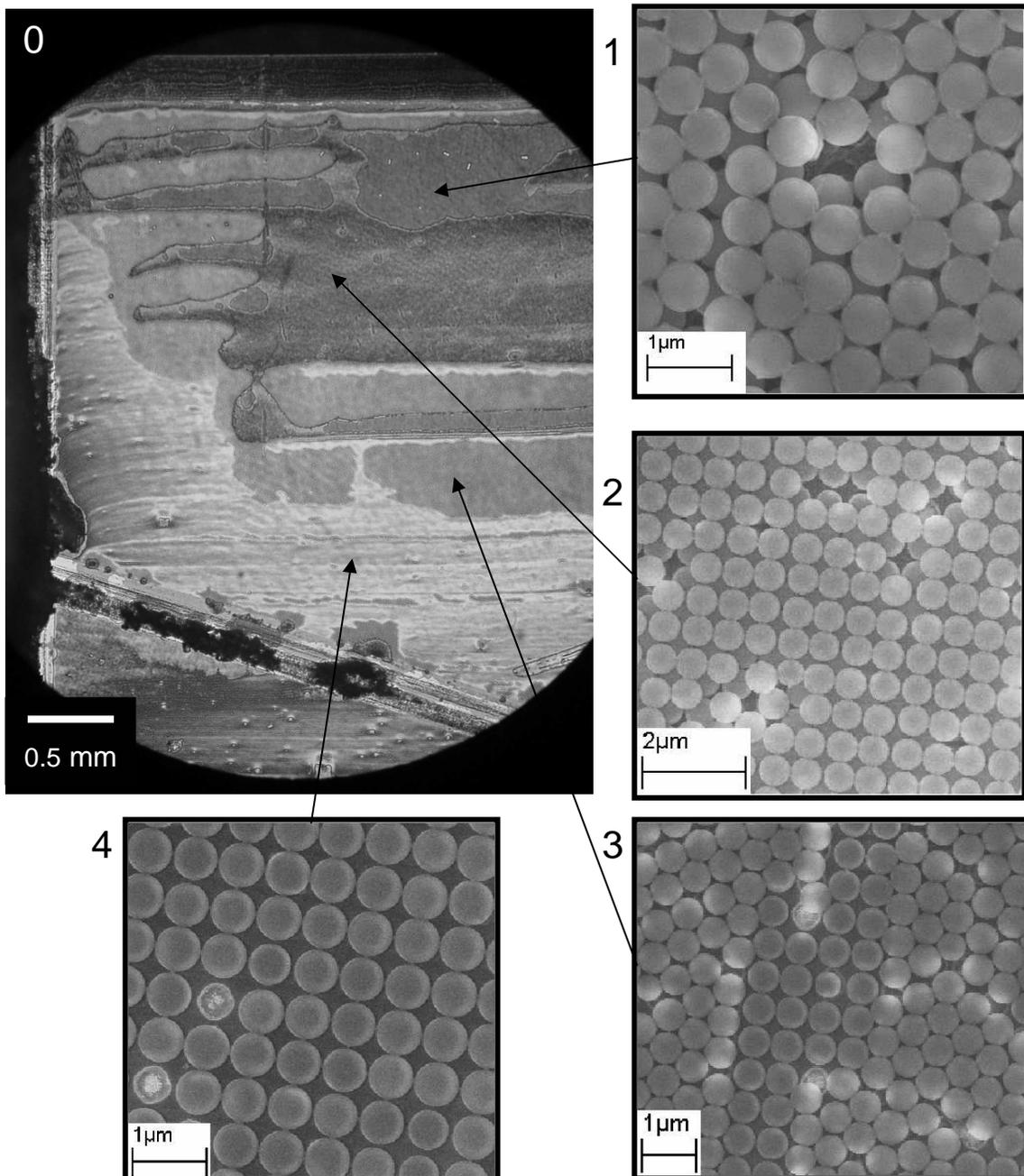


Abb. 2.15 0) Aufnahme mit dem optischen Mikroskop eines beschichteten Substrates.
1 - 4: SEM-Aufnahmen an verschiedenen Stellen der Probe.

Hier handelt es sich um ein mit der senkrechten Deposition beschichtetes Substrat. Details zur Beschichtung sind unter 2.2.2.b) zu finden. Das Substrat ist 4X8 mm groß.

Es sind farbige Streifen zu sehen, die senkrecht zur Bewegungsrichtung der Grenzlinie Wasser-Substrat-Luft (hier von oben nach unten) sind. Innerhalb der farbigen Streifen ist die Anordnung der Kugeln gleich. Hier sind die Streifen sehr viel breiter (Millimeterbereich), als die entsprechenden Ringe bei der Beschichtung mit der Tropfenmethode (Mikrometerbereich) (s. Kap. 2.3.a).

Bei dem Bild 2.15.0 handelt es sich um eine Aufnahme mit dem optischen Mikroskop (Axiotech, Zeiss), wobei die verschiedenen Farben auf verschiedene Anordnung der Kugeln schließen lassen. Wie die Kugeln in den verschiedenen Bereichen angeordnet sind, ist in den vier SEM-Aufnahmen zu sehen. Bild 2.15.1 zeigt zwei Lagen von trigonal angeordneten Kugeln, und damit auf den grünen Flächen keine Anpassung an die Substratstrukturierung. In der Mitte des Bildes ist eines der Löcher im Substrat zu erkennen. Im Bild 2.15.2 sieht man ebenfalls eine Doppellage, aber kubisch angeordnet, also eine optimale Anpassung an die Substratvorgabe. Bild 2.15.3 zeigt die Anordnung der Kugeln auf der Fläche, die im optischen Mikroskop die Farbe lila hat. Dort haben wir eine Monolage von Kugeln. Die Kugeln sind ungeordnet (abwechselnd kubisch – trigonal). Die Anordnung der weißen Flächen ist in Bild 2.15.4 zu sehen. Hier sind die Kugeln in einer Monolage kubisch angeordnet.

Der Füllfaktor pro Fläche ist für trigonale Anordnung gleich 0,91 und für kubische Anordnung ist er 0,79. Damit nimmt die Belegungsdichte pro Fläche von oben nach unten hin ab. Da die Polystyrolkugeln während des Verdampfungsprozesses sedimentierten, nahm in dieser Zeit die Konzentration im Flüssigkeitsmeniskus (vgl. Kap. 2.2.2.b) von oben nach unten hin ebenfalls ab. Es gibt also einen Zusammenhang zwischen der Anordnung der Kugeln auf dem Substrat und der Konzentration der Teilchen in der Flüssigkeit. Dieser Zusammenhang wird weiter unten (Kap.2.4) genauer behandelt.

c) Anordnung bei Verwendung der schrägen Deposition

Bei dieser Methode der Deposition hatten die Substrate beim Trocknungsprozess einen Winkel von 45° bzw. 135° zur Flüssigkeitsoberfläche (vgl. Kap. 2.2.2.c). Insgesamt wurden je 3 Proben hergestellt.

Allgemein stellte sich heraus, dass die periodische Anordnung auf den Substraten auf der Unterseite des Probenhalters, bessere Ergebnisse lieferte. Es ist sehr schwierig dies in Zahlen auszudrücken. Verglichen werden kann der

jeweilige Leerstellenanteil an den Stellen der Substrate, wo die Anpassung an die Substratmodulation am erfolgreichsten war. Dort komme ich zu dem Ergebnis, dass der Leerstellenanteil der Proben auf der Unterseite des Probenhalters verglichen mit den entsprechenden Proben auf der Oberseite des Probenhalters stets um ca. 70% geringer war. Außerdem sind die Flächen mit kubischer Anordnung auf der Unterseite stets größer als auf der Oberseite.

Die größte Kraft bei der Selbstorganisation von Polystyrolkugeln ist die seitliche Kapillarkraft. Wegen der Krümmung der Wasseroberfläche an der Grenze Wasser-Substrat-Luft werden stets Partikel aus der Suspension in diesen Grenzbereich hin beschleunigt. Wegen der größeren Krümmung der Wasseroberfläche auf der Unterseite des Probenhalters, ist dort die seitliche Kapillarkraft größer als auf der Oberseite und sorgt für eine bessere Anpassung an die Substratstrukturierung. Außerdem sind bei dem Prozess der Selbstorganisation Turbulenzen in der Flüssigkeit hinderlich. Und diese sind auf der Oberseite des Probenhalters größer als auf der Unterseite.

2.4. Fehlstellenanalyse der kubisch angeordneten Polystyrolkugeln

Hier wurde der Zusammenhang zwischen Fehlstellen und Polydispersität, bzw. zwischen Fehlstellen und Partikelkonzentration in der Suspension untersucht.

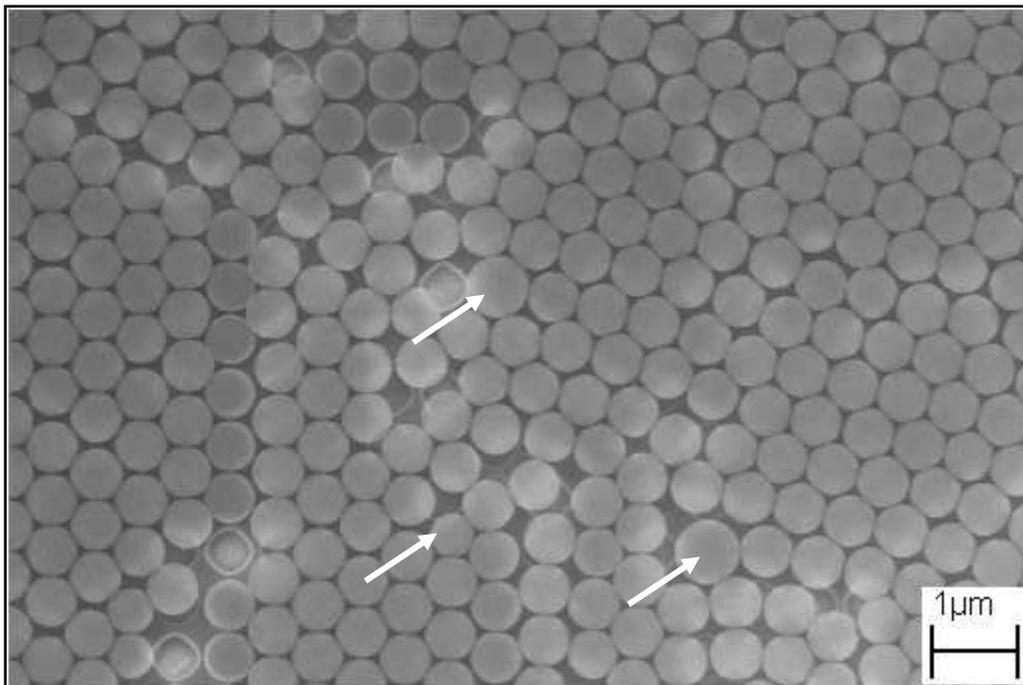


Abb. 2.16 SEM-Aufnahme einer Stelle auf der Probe, wo die Anpassung an die Vorstrukturierung nicht erfolgreich war. Die Kugeln sind hexagonal angeordnet. Pfeile: polydisperse Kugeln.

Bei der Selbstorganisation von Polystyrolkugeln auf unstrukturiertem Substrat erhält man eine hexagonale Anordnung der Kugeln, da die Kapillarkraft dazu führt, dass sie sich dichtest gepackt anordnen. Polydisperse Kugeln stören die periodische Anordnung und führen zu Versetzungen. Ich habe keine Polystyrolkugeln auf unstrukturierten Substraten untersucht, aber die Analyse einer Fläche mit Kugeln, die sich an die Vorstrukturierung nicht angepasst haben, und hexagonal angeordnet sind, verdeutlicht in Abbildung 2.16 diese Tatsache. Die hier gezeigte Probe wurde mit der Tropfenmethode hergestellt (Kugeldurchmesser = 590nm).

Die Frage ist: gibt es einen Zusammenhang zwischen Polydispersität und Anzahl der Leerstellen bei der kubischen Anordnung der Kugeln auf vorstrukturiertem Substrat?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden hier nur Proben analysiert, die mit der senkrechten Deposition (vgl. 2.2.2.b) hergestellt wurden. Es wurden 8 Proben mit dieser Methode hergestellt. Auf jeder Probe wurden mehrere Stellen mit kubisch angeordneter Monolage (vgl. Abb. 2.15.4) ausgewertet. Dazu wurden 3 bis 6 SEM-Aufnahmen für jede Probe gemacht (vgl. Abb. 2.12). Bei jedem dieser Bilder wurde eine Fläche von ca. 30X30 „Gitterplätze“ ausgewertet. Sowohl die Anzahl der freien Mulden (Leerstellen), als auch die Polydispersität der Kugeln, also der Anteil der von dem angegebenen Durchmesser (590nm) um mehr als 90 nm abweichende Kugeln, wurde untersucht.

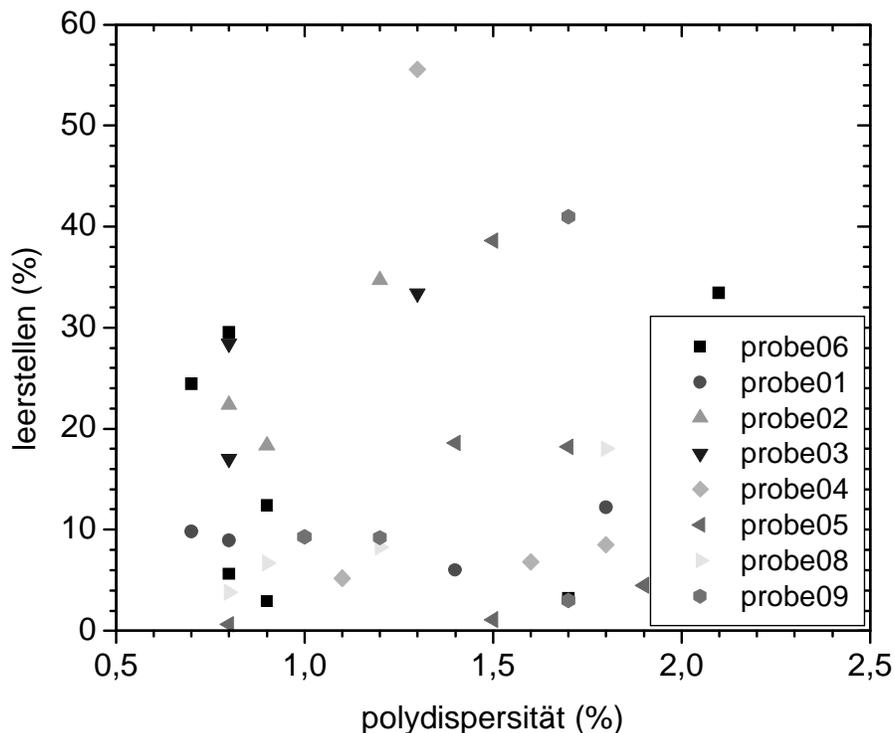


Abb. 2.17 Leerstellenanteil über die Polydispersität für die 8 Proben, die mit der senkrechten Deposition hergestellt wurden.

Oben sind für die 8 untersuchten Proben die Leerstellen gegen die Polydispersität in jedem einzelnen SEM-Bild aufgetragen.

0,7% ist in der oberen Abbildung die untere Grenze für den Anteil der Kugeln mit anderem Durchmesser als 590 nm. Die Polydispersität, vom Hersteller der Kugeln auf 0,7% angegeben, nimmt Werte zwischen 0,7% bis 2,1% an. Die Polydispersität hat in diesem Bereich keinen Einfluss auf die Anzahl der leer gebliebenen Mulden im Kreuzgitter.

Damit ist gezeigt, dass von der durchschnittlichen Größe abweichende Kugeln keinen Einfluss auf die kubische Anordnung auf vorstrukturierten Substraten haben, wie dies z.B. bei einer hexagonalen Anordnung der Fall ist (Abb. 2.16).

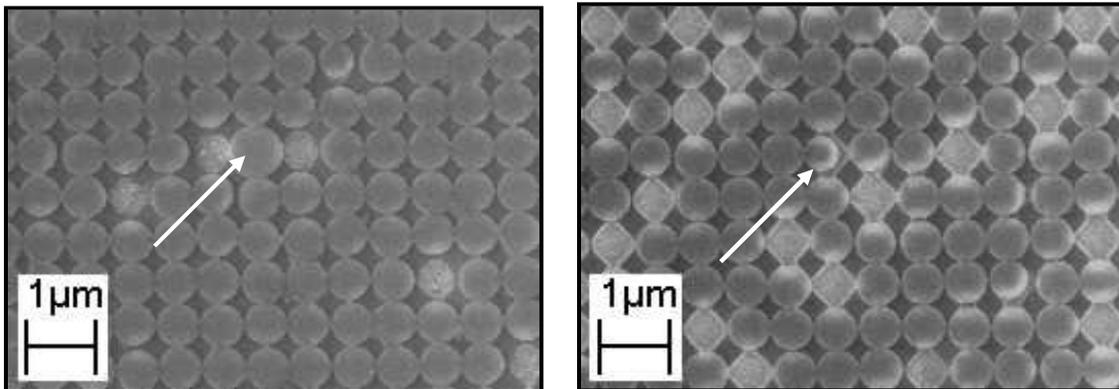


Abb. 2.18 Kugeln mit stark vom mittleren Durchmesser ($\varnothing = 590$ nm) abweichende Durchmesser. Links: größerer Durchmesser (720 nm). Rechts: kleinerer Durchmesser (490 nm).

Bild 2.18 zeigt SEM-Aufnahmen von Bereichen mit kubischer Anordnung der Kugeln auf Proben, die mit der senkrechten Deposition beschichtet wurden. Es wurden zwei Kugeln markiert (die eine mit größerem, die andere mit kleinerem Durchmesser als 590 nm), die die sie umgebenden Kugeln bei der selbstorganisierten Anpassung an die Substratvorgabe nicht stören. Man sieht, dass keine Störung der kubischen Anordnung aufgrund dieser Kugeln besteht.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Konzentration der Kugeln in der Flüssigkeit eine wichtige Rolle bei der Selbstorganisation spielt. Sie wird aufgrund der Sedimentation mit der Zeit immer kleiner und hat Einfluss auf die Anzahl der Kugeln pro Fläche auf dem beschichteten Substrat.

Um dies zu untersuchen wurde für eine beliebige Probe, die mit der senkrechten Deposition hergestellt wurde (hier probe06 aus Abb. 2.17), von oben nach unten, also in Bewegungsrichtung des Wasserspiegels, über mehrere Millimeter hinweg der Leerstellenanteil bestimmt. Unten ist dies dann

grafisch dargestellt. Man kann erkennen, dass es eine lineare Abhängigkeit des Leerstellenanteils vom Ort gibt.

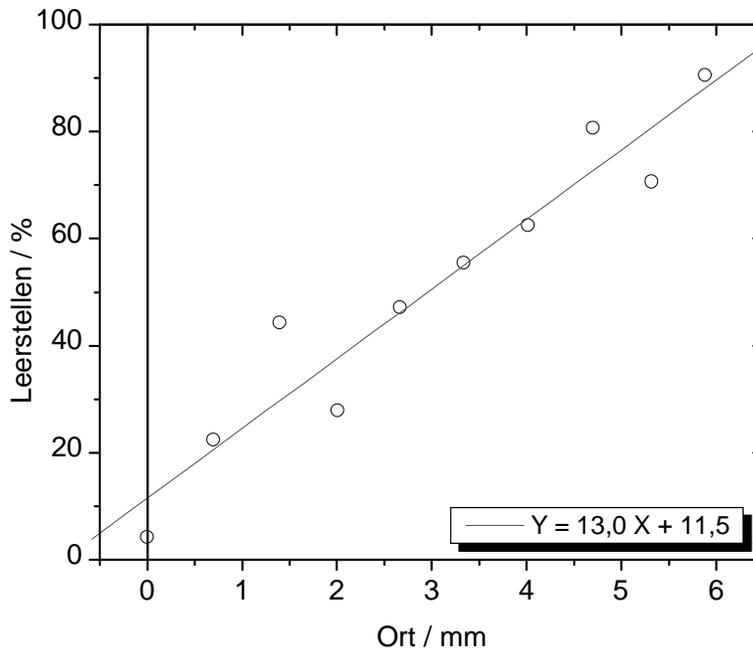


Abb. 2.19 Anteil der Leerstellen über den Ort.

Eine Extrapolation auf $-0,5$ mm ergibt einen Leerstellenanteil von 5%. Wie man in Abb. 2.17 sehen kann gibt es für diesen Leerstellenanteil eine Häufung.

Ein Leerstellenanteil von 0% erhält man für $x = -0,88$ mm. Die Konzentration in der Suspension, die zu diesem Zeitpunkt in der Flüssigkeit gegeben war, wäre die optimale für meine Selbstorganisation. Im Rahmen dieser Arbeit konnte aber die Konzentration selber nur für den Ausgangspunkt des Prozesses der senkrechten Deposition bestimmt werden. Dort hatten wir eine Konzentration von $1,74 \cdot 10^{10}$ Teilchen pro ml (vgl. Kap. 2.2.2.b).

Auf den mit Kugeln belegten Substraten sind verschieden große Flächen zu sehen (vgl. Abb. 2.15.0), die für sich die gleiche Anordnung der Kugeln haben. In den 4 SEM-Aufnahmen sind vier verschiedene Anordnungen gezeigt. Ich habe nur die Flächen mit kubischer Anordnung nach ihrer Größe und Anzahl untersucht. Dies ist in Abb. 2.20 aufgetragen.

Man erkennt, dass es wenige Flächen der Größe eines Quadratmillimeters gibt, aber die meisten Flächen haben eine Größe von $10^4 \mu\text{m}^2$.

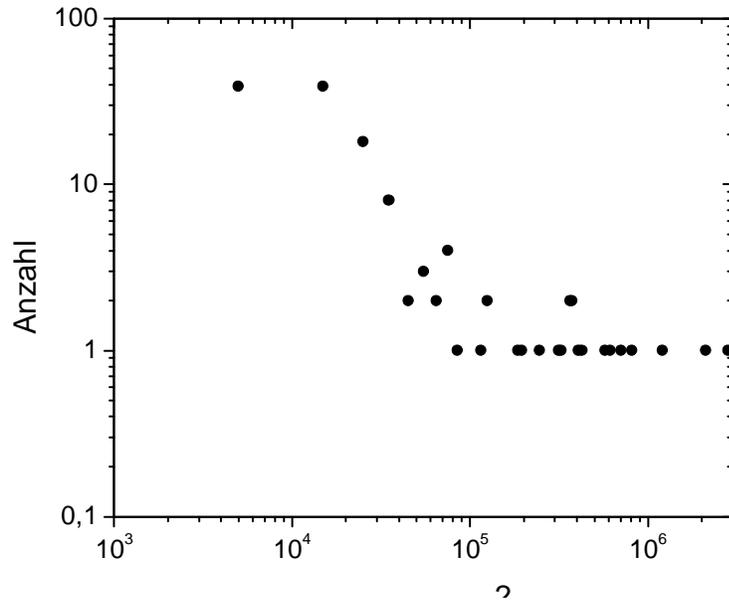


Abb. 2.20 Analyse der Flächen mit kubischer Anordnung der Kugeln.

Die untersuchten SEM-Bilder, die zur Abb. 2.16 führten, ergaben verschiedene Polydispersitäten zwischen 0,7 % und 2,1 % (vgl. Abb. 2.21). Das heißt, die mit der senkrechten Deposition auf vorstrukturierte Substrate abgeschiedenen Polystyrolkugeln sind bis zu 97,9% monodispers. Das liegt zum einen an der Güte der Suspension vom Hersteller her, aber es ist auch zu bedenken, dass Kugeln mit größerem Radius schneller sedimentieren ($v_s \sim R^2$, vgl. (2.7), Kap. 2.1.3). Dadurch ist deren Konzentrationsabnahme im Flüssigkeitsmeniskus größer, als für durchschnittliche Kugeln.

Im unteren Bild ist die Anzahl der jeweiligen Polydispersität aufgetragen. Es stellt sich heraus, dass auf den meisten Flächen eine Polydispersität zwischen 0,7 % und 0,8% beobachtet worden ist.

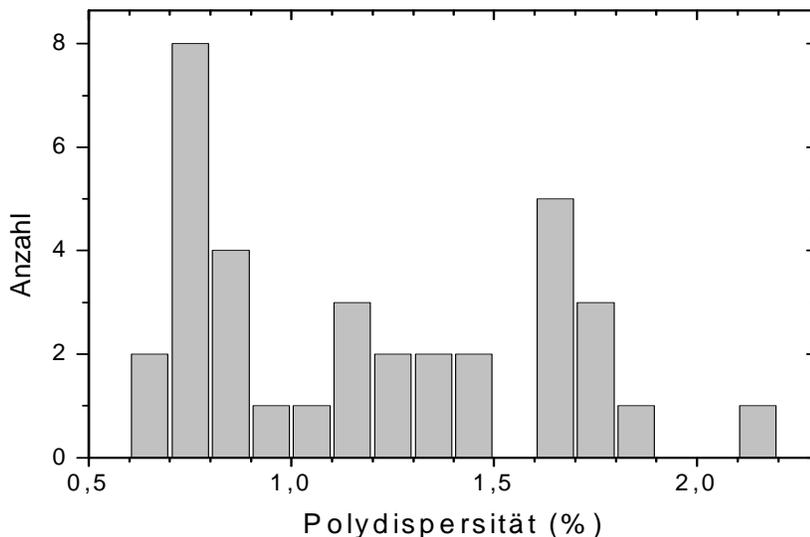


Abb. 2.21 Die Polydispersität der Polystyrolkugeln.

Veränderung der Oberflächenspannung

Die wichtigste Kraft bei der Selbstorganisation, die Kapillarkraft, hängt von der Oberflächenspannung des Wassers ab. Tenside sind Chemikalien, die die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Bildung von Adsorptionsschichten an den Grenzflächen vermindern ([Dörf], S.329ff). Dadurch können die Benetzungseigenschaften verbessert werden. In der Arbeit [Kemp] wurde z.B. das Tensid Dodecylsulfat Natriumsalz (vgl. Tab. 6.5) zur Selbstorganisation von Polystyrolkugeln auf unstrukturiertem Substrat eingesetzt.

Auch hier wurden der wässrigen Suspension mit den Polystyrolkugeln Tenside beigemischt. Es wurde eine Konzentration von $4 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ benutzt. (Ab einer Konzentration von $8 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ Dodecylsulfatnatrium bilden sich in der Flüssigkeit Mizellen aus ([Dörf] S. 378)). Das war nicht gewünscht. Lediglich die Bildung von Adsorptionsschichten zur Veränderung der Oberflächenspannung sollte gegeben sein.

Die Beimischung von Tensiden hat hier aber keine wesentliche Verbesserung der Ergebnisse gebracht (hier nicht weiter gezeigt). Allerdings könnte die Menge der zugefügten Tenside optimiert werden, so dass noch bessere Ergebnisse erreicht werden können, was hier aus Zeitgründen nicht realisiert werden konnte.

2.5.Zusammenfassung und Ausblick

Die besten Ergebnisse bei der periodischen Anordnung von Polystyrolkugeln auf vorstrukturierten Substraten wurden mit der senkrechten Anordnung des Substrates erreicht. Diese Ergebnisse sind reproduzierbar.

Es gibt Flächen auf denen 99,5% der Kugeln kubisch angeordnet sind, die allerdings nur maximal $0,01 \text{ mm}^2$ groß sind. Es gibt auch größere Flächen von 1 mm^2 allerdings sind dort nur rund 80% der Kugeln in den Mulden des Kreuzgitters.

Der Grund dafür, dass die senkrechte Deposition die beste ist, ist der lange Zeitraum über den dieser Prozess ablaufen konnte und die Konstanz aller Parameter während der Verdampfung des Wassers. Im Vergleich zur waagerechten Anordnung des Substrates stellt sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen Substrat und Suspension ein, während bei Ersterem Fluktuationen die Selbstorganisation stören. Außerdem haben wir bei der senkrechten Deposition eine stärkere Krümmung der Wasseroberfläche an der

Grenze Substrat-Wasser-Luft, so dass die Kapillarkräfte hier größer sind als bei der waagerechten Deposition (Tropfenmethode). Der einzige Parameter, der sich kontinuierlich ändert ist die Konzentration der Kugeln im Wasser. Dieser Sedimentation kann entgegengewirkt werden, indem der Prozess beschleunigt wird, also z.B. der Substrathalter aus der Suspension gezogen wird (dip coating), oder die Temperatur der Flüssigkeit erhöht wird, so dass die Verdunstungsrate steigt. Das war hier aus Zeitgründen nicht möglich.

Die Selbstorganisation hängt von vielen Parametern ab, und um bessere Ergebnisse zu erhalten, können diese optimiert werden.

Ein Substrat mit tieferen Löchern würde die Kraft auf die Kugeln, die diese in die Löcher zieht (seitliche Kapillarkraft) vergrößern. Allerdings sollte vorher mit einem Querschnitt (vgl. Abb. 2.10) geklärt werden, ob so tiefe Löcher gewünscht sind. Z.B. führen Löcher der Tiefe eines Durchmessers einer Kugel dazu, dass sich benachbarte Kugeln nicht berühren können. Die maximale Modulationstiefe des PMMA-Lackes war hier 140 nm. Tiefere Löcher könnte man z.B. nasschemisch mit dem anisotropen KOH-Ätzen in Siliziumwafer erhalten.

Von der Periodizität des Kreuzgitters hängt der Abstand der Kugeln untereinander nach der Deposition ab. Hier wurden nur solche Substrate benutzt, bei denen das Verhältnis Durchmesser zu Periodizität gleich 0,92 war. Eventuell gibt es ein optimales Verhältnis, nach dem hier aber aus Zeitgründen nicht gesucht wurde.

Eine optimale Konzentration der Kugeln kann aus Abb. 2.19 extrapoliert werden. Dip coating bei dieser Konzentration könnte das Problem der Sedimentation überwinden und Flächen mit kubischer Anordnung der Kugeln mit minimiertem Leerstellenanteil liefern.

Als Letztes möchte ich erwähnen, dass eventuell eine optimalere Temperatur für die senkrechte Deposition gefunden werden könnte (hier fanden alle Experimente bei 30,2°C statt). (vgl. auch [Ye2]).

3. Selbstorganisation von Magnetit-Kern-Hülle-Partikeln

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit der Selbstorganisation von Magnetit-Kern-Hülle-Partikeln auf periodisch vorstrukturierten Substraten. Was Kern-Hülle-Partikel sind ist bereits in der Einleitung gesagt worden: es sind Partikel mit einem Kern und einer Hülle aus unterschiedlichen Materialien. Wie genau die Hülle aufgebracht wird und um welche Materialien es sich bei meinen Kern-Hülle-Partikeln handelt möchte ich kurz erläutern.

3.1.Kern-Hülle-Partikel

3.1.1.Herstellung der Kern-Hülle-Partikel

Die Kern-Hülle-Partikel wurden nach der Layer-by-Layer (LbL)-Methode hergestellt. Es basiert auf der elektrostatischen Anziehung abwechselnd positiv-negativ geladener Schichten. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung dieser Teilchen ist unter [Caru] zu finden. In Kürze: negativ geladene Polystyrolkugeln werden mit 3 Schichten - positiv, negativ, positiv geladene - Polyelektrolyte (PDADMAC bzw. PSS, vgl. Abb. 6.4 und 6.5) beschichtet und dazu wird eine Suspension mit negativ geladenen Magnetitnanopartikeln gegeben. Elektrostatische Anziehung sorgt dafür, dass die Magnetitnanopartikel auf der Oberfläche haften bleiben. Sukzessive können so noch weitere Schichten aufgebaut werden. Die letzte Schicht Magnetitnanopartikel wird mit positiven Polyelektrolyten stabilisiert. Ein Querschnitt durch solch ein Partikel zeigt die untere Abbildung.

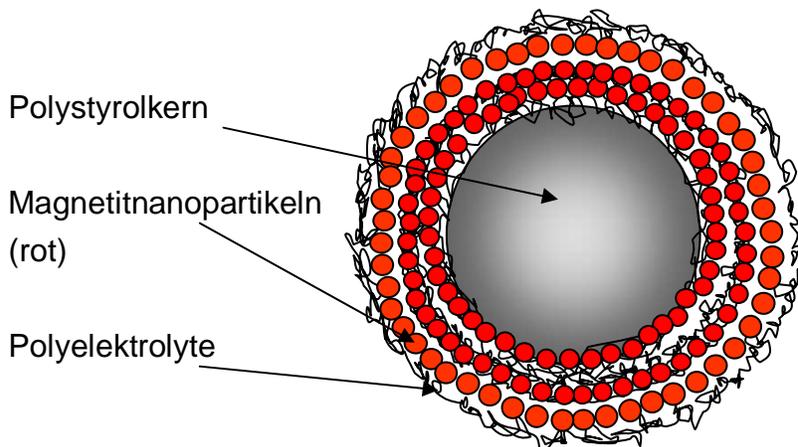


Abb.3.1 Schematische Darstellung des Querschnitts durch ein Kern-Hülle-Partikel.

Die Möglichkeiten den Radius und das Material der Hülle eines Kern-Hülle-Partikels zu variieren sind fast unbegrenzt. In dieser Arbeit wurde aber nur eine

Sorte von Kern-Hülle-Partikel benutzt. Diese Partikel wurden in der Arbeit [Sala] untersucht. Es handelt sich um Teilchen mit einem Kern aus Polystyrol mit dem Durchmesser von 640 nm und vier Lagen Fe_3O_4 -Nanopartikeln. Die Magnetitnanopartikel haben einen Durchmesser von 12 ± 3 nm. Der Gesamtdurchmesser der relativ runden Kugel beträgt 940 ± 30 nm (vgl. Abb. 3.2). Die einzelnen Lagen enthalten also nicht nur eine Monolage aus den Fe_3O_4 -Nanopartikeln. Außerdem befinden sich zwischen den einzelnen Schichten positive bzw. negative Polyelektrolyte. Sie sorgen aufgrund elektrostatischer Kräfte für die Stabilität und Gleichmäßigkeit der Schichten.

3.1.2. Strukturelle und magnetische Eigenschaften der Kern-Hülle-Partikel

Die Kern-Hülle-Partikel wurden auf ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften hin analysiert. Dazu wurden sie mit dem SEM, dem AFM, dem TEM und dem SQUID untersucht. In Abb.3.2 ist eine SEM-Aufnahme zu sehen. Die einzelnen Magnetitnanopartikel ($\varnothing = 12 \pm 3$ nm) sind zu erkennen.

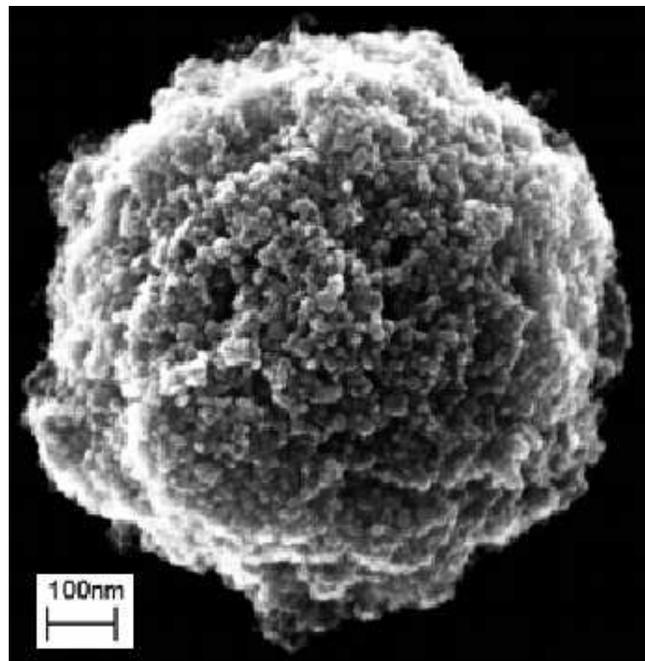


Abb.3.2 SEM-Aufnahme eines Kern-Hülle-Partikels. Der Durchmesser des Polystyrolkerns ist 640 nm, der Gesamtdurchmesser beträgt 940 ± 30 nm. Man erkennt die einzelnen Magnetitnanopartikel, die einen Durchmesser von 12 ± 3 nm haben.

Es wurde auch mit einem AFM über ein Kern-Hülle-Partikel gescannt.

Die Bildentstehung bei dem AFM beruht auf der Kraft zwischen der Probe und der Sonde, dem so genannten cantilever. Der cantilever ist ein Hebelarm, an dessen Ende sich eine Siliziumspitze befindet. Der cantilever schwingt mit der

Frequenz f_0 während er über die Probenoberfläche geführt wird. Aufgrund der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche gibt es eine Phasenverschiebung dieser Schwingung. Diese Phasenverschiebung wird durch eine Höhenverstellung des cantilever mit einem Piezoelement ausgeglichen. Der Strom am Piezoelement ist ein Maß für die Topografie der Probe. Unten ist eine Seitenansicht einer AFM-Sonde über Kern-Hülle-Partikeln skizziert:

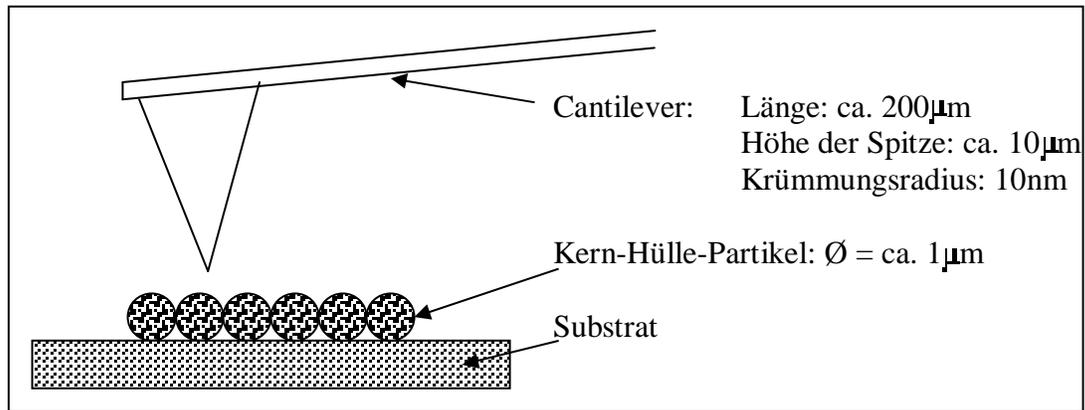


Abb.3.3 Schematische Darstellung eines cantilever über einem Substrat mit Kern-Hülle-Partikeln.

Die untere Abbildung 3.4 zeigt die AFM-Aufnahme eines Kern-Hülle-Partikels, das von weiteren Kern-Hülle-Partikeln umgeben war. Die Aufnahme wurde im Tapping Modus gemacht, d.h. die Sonde berührt während der Untersuchung die Probenoberfläche nur schwach und kurzzeitig. Die Lifthöhe betrug hier 200 nm.

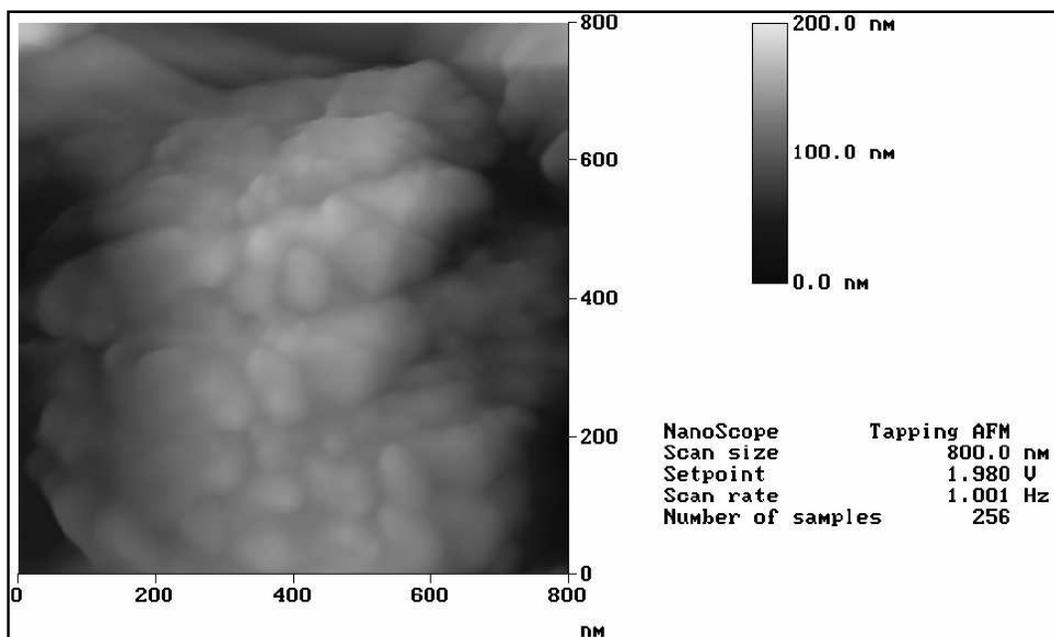


Abb.3.4 AFM-Aufnahme eines Kern-Hülle-Partikels.

Man sieht die gekrümmte Oberfläche des Kern-Hülle-Partikels. Der Kontrast ist aber schlechter, als im SEM-Bild (Abb. 3.2) und die Strukturen, die man auf der Oberfläche sieht, stammen nicht von einzelnen Magnetitnanopartikeln her.

Durch die Breite der Spitze muss man damit rechnen, dass bei schmalen Vertiefungen in der Probe die Wechselwirkung der Spitze mit der Probe nicht an der untersten Stelle der Spitze ist, sondern weiter oben.

Das AFM eignet sich sehr gut zur Schichtdickenbestimmung (vgl. Kap. 3.2.b), bei stark gekrümmten Oberflächen jedoch gibt es Schwierigkeiten.

Eine TEM-Aufnahme von einem Kern-Hülle-Partikel ist in Abb. 3.5 zu sehen. Die Aufnahme wurde mit einem TEM Philips CM 12 gemacht.

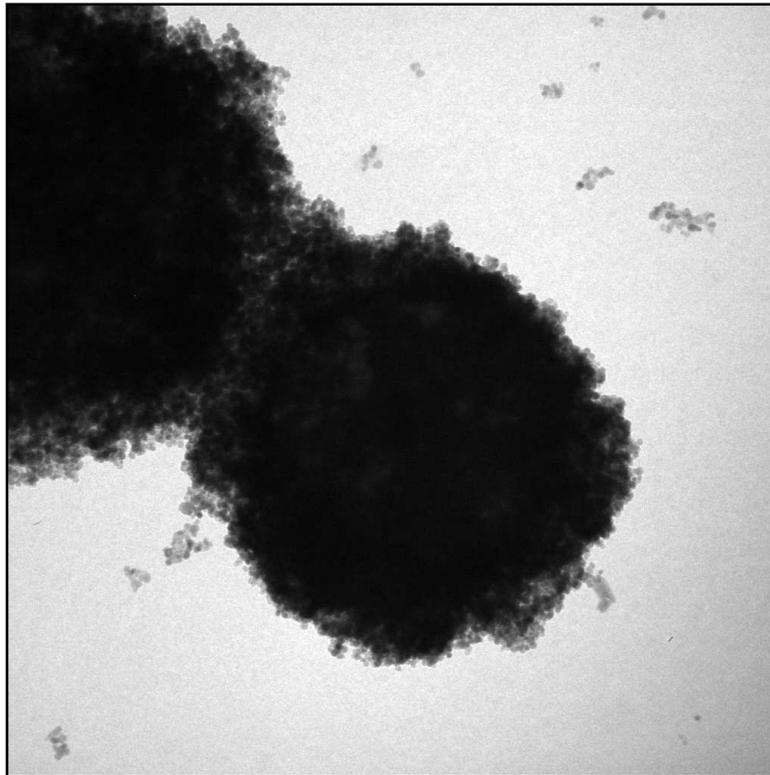


Abb.3.5 TEM-Aufnahme eines Kern-Hülle-Partikels.

Dazu wurden die Teilchen auf einen SiO_2 -TEM-grid aufgebracht. Die Elektronen hatten eine Energie von 120 keV.

Die Elektronen können nur einen kleinen Bereich am Rand der Teilchen durchdringen. Den vollen Durchmesser von ca. 1 μm können sie nicht durchdringen. Deswegen sind nur am Rand die Magnetitnanopartikel zu sehen. Auch auf der Unterlage sind diese Nanopartikel zu sehen, die von den Schalen abgebröckelt sind. Mit solchen Messungen wurde der Durchmesser dieser Magnetitnanopartikel auf 12 ± 3 nm bestimmt.

Zur Bestimmung des magnetischen Momentes wurden Kern-Hülle-Partikel einer bekannten Anzahl (hier $1,8 \times 10^6$ Teilchen) auf ein 4×4 mm Siliziumwafer (0,5 mm dick) aufgebracht und mit dem SQUID Magnetometer gemessen. Das benutzte Gerät war: Quantum Design MPMS XL. Die Messung wurde bei 300 K durchgeführt. Vor der Messung mit den Partikeln wurde das reine Substrat vermessen, um dessen diamagnetischen Beitrag abziehen zu können.

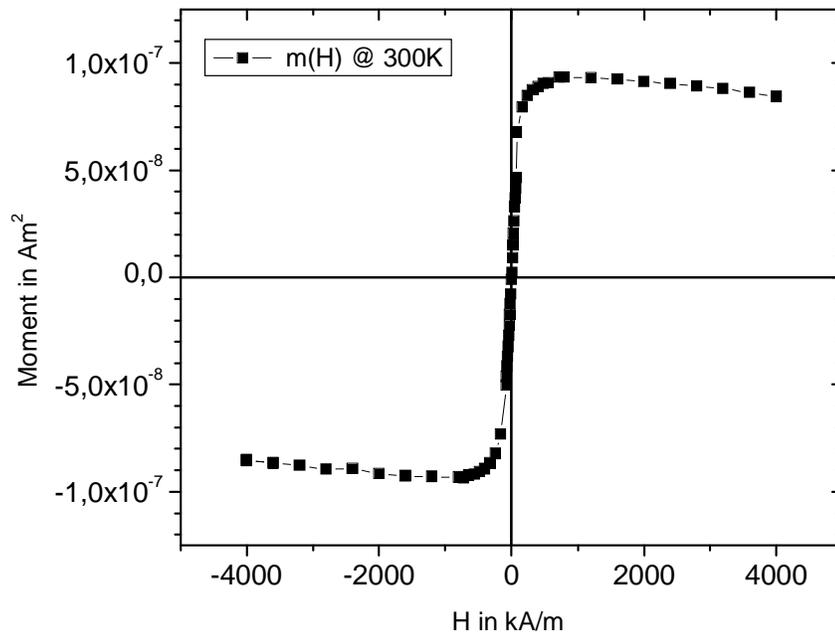


Abb.3.6 Magnetisierungskurve der Kern-Hülle-Partikel.

In Abb. 3.6 ist die Magnetisierungskurve ohne diamagnetischen Substratbeitrag dargestellt. Nach der Sättigung hat die Kurve eine negative Steigung, die vom diamagnetischen Beitrag der Polystyrolkerne aber auch von den Polyelektrolyten in den Schalen herrührt.

Die negative Steigung in der Sättigung wurde auf $-3,14 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3$ bestimmt.

Als Volumen des diamagnetischen Materials ($1,8 \cdot 10^6$ Polystyrolkerne mit dem Radius von 320 nm) erhält man $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$.

Damit ergibt sich eine magnetische Suszeptibilität von: $\chi_{\text{dia}} = -1,3 \cdot 10^{-2}$.

Der Literaturwert der Suszeptibilität von Polystyrol ist: $\chi_{\text{dia}} = -8,21 \cdot 10^{-6}$ [Wata].

Der hier berechnete Wert ist um $1,5 \cdot 10^3$ größer als dieser Literaturwert. Der Grund dieser Abweichung ist, dass das Volumen um eine Größenordnung von 1000 zu klein bestimmt wurde. Die Schwierigkeit besteht vor allem in der Bestimmung der genauen Anzahl der Partikel, die im SQUID Magnetometer vermessen wurden. In dieser Hinsicht wurde folgendermaßen verfahren: zunächst wurde eine stark verdünnte Lösung der ursprünglichen Suspension hergestellt. Danach wurde ein Tropfen davon auf ein Siliziumwafer getropft und nach der Trocknung aus einem SEM-Bild die Dichte pro Fläche bestimmt. Aus

der gesamten Fläche die von Partikeln bedeckt war, konnte die Anzahl der Teilchen im Tropfen bestimmt werden. Da die Verdünnung bekannt war, konnte die Anzahl der Partikel im Magnetometer berechnet werden. Eine weitere Ursache, warum das Volumen zu gering berechnet wurde ist die Vernachlässigung der Polyelektrolyte in der Schale.

Aus der Magnetisierungskurve kann auch das magnetische Moment in der Sättigung aller Kern-Hülle-Partikel, die im SQUID Magnetometer waren, auf $9,3 \cdot 10^{-8} \text{Am}^2$ bestimmt werden. Nimmt man eine Anzahl von $1,8 \cdot 10^6$ Teilchen an, so erhält man ein Moment pro Partikel von $5,6 \cdot 10^9 \mu_B$. Berechnet man aber die Anzahl der Teilchen so, dass die diamagnetische Suszeptibilität der Polystyrolkerne mit dem Literaturwert übereinstimmt, so erhält man eine Anzahl von $2,8 \cdot 10^9$ Partikel und ein Moment pro Partikel von: $3,6 \cdot 10^6 \mu_B$.

In einer anderen Messung [Spas] wurde das Moment pro Partikel mit $7,5 \cdot 10^7 \mu_B$ angegeben. Dieser Wert ist 20,8 Mal größer als der zuletzt bestimmte Wert von $3,6 \cdot 10^6 \mu_B$.

3.1.3. Wechselwirkungspotentiale der Kern-Hülle-Partikel

Die Wechselwirkungspotentiale von Polystyrolkugeln wurden bereits in Kapitel 2.1.1 ausführlich besprochen. Im Folgenden wird auf die veränderte Situation für die Kern-Hülle-Partikel eingegangen.

Der Verlauf des Potentials nach der DLVO-Theorie macht für Polystyrolkugeln in Wasser deutlich, warum diese stabil sind. Dort haben wir die Bildung des „double layer“, der die Koagulation verhindert. Auch bei den Kern-Hülle-Partikeln haben wir die Bildung des double layer. Im Unterschied zu den Polystyrolkugeln sind die Kern-Hülle-Partikel aber von Polyelektrolyten (vgl. Abb. 6.4 und 6.5 und Kap. 3.1.a) umgeben. Es wurden stets 3 Schichten von Polyelektrolyten aufgebracht (positiv/negativ/positiv geladene), und als letzte Schicht über die negativ geladenen Magnetitnanopartikeln eine Schicht von positiv geladenem PDADMAC (vgl. Abb. 6.5). Es wird aber angenommen, dass sich auf der Oberfläche der Kern-Hülle-Partikel positive und negative Ionen nebeneinander befinden. Entgegengesetzt geladene Ionen von benachbarten Kern-Hülle-Partikeln ziehen sich an und können Ionenbindungen zwischen sich annähernden Partikeln ausbilden. Ähnliche Annahmen wurden bereits in [Kuma2] gemacht. Dort wurden nur mit Polyelektrolyten umhüllte Polystyrolkugeln untersucht.

Untersuchungen mit dem SEM zeigen, dass sich zwischen den Teilchen Häuse ausbilden (Abb.3.7). Diese Häuse haben einen Durchmesser von bis zu 500 nm.

Die Ursache für die Entstehung dieser Hälsen sind Ionenbrücken, entstanden aufgrund der attraktiven elektrostatischen Wechselwirkung von positiv und negativ geladenen Polyelektrolyten auf der Oberfläche benachbarter Kugeln. Diese Wechselwirkung stört, wie wir später sehen werden, die Anpassung an die vorgegebene Strukturierung der Unterlage. Die meisten Partikel in der Suspension waren nicht koaguliert. Aber es gab Partikel, die bereits vor dem vollständigen Verdampfen des Wassers Agglomerate aus mehreren Kugeln gebildet hatten. Die Ursache dafür ist ebenfalls die Wechselwirkung zwischen den Polyelektrolyten.

In der Arbeit [Kuma2] wurden zur Behebung dieses Problems die Kugeln mit einer weiteren Schicht eines Copolymers umhüllt [Bem2], was dazu führte, dass aufgrund der sterischen Abstoßung die Teilchen auf Abstand gehalten wurden.

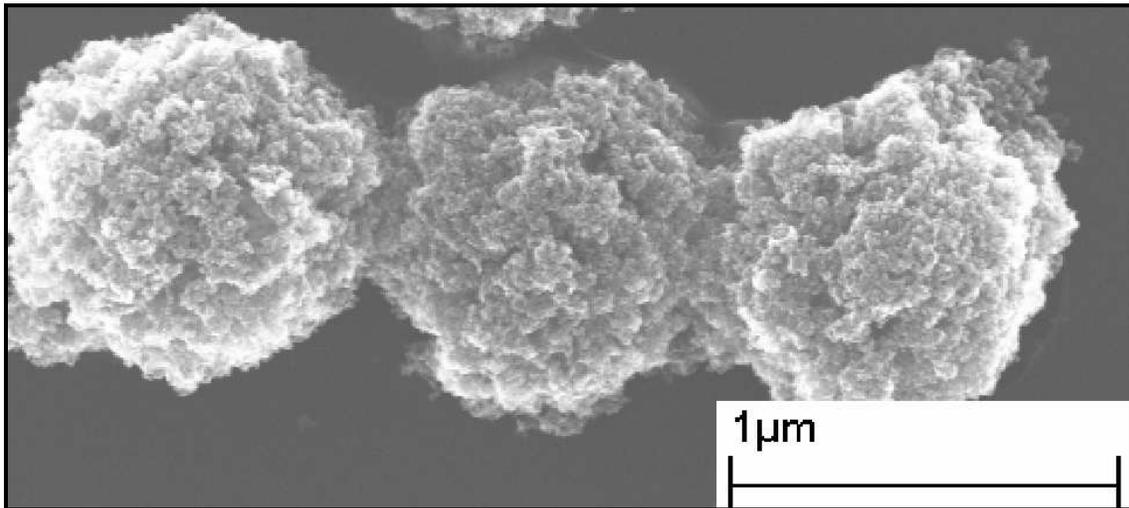


Abb.3.7 SEM-Aufnahme. Ausbildung von Hälsen zwischen Kern-Hülle-Partikel. (vgl. auch Abb.3.4).

Auch hier wurde dieses Copolymer eingesetzt. Ohne Copolymeren ist das van-der-Waals-Minimum des Potentials (vgl. Abb.2.3) durch zusätzliche Anziehung der Ionenpaare weiter abgesenkt. Die Copolymere verschieben die sterische Wechselwirkung weiter nach rechts und verhindern so, dass sich die Kugeln zu nahe kommen.

3.1.4.Sedimentation der Kern-Hülle-Partikel

Die veränderte Dichte der Teilchen führt auch zu einer Veränderung der Sedimentationsgeschwindigkeit. Die allgemeine Beobachtung im optischen Mikroskop ist, dass nach dem Auftropfen eines Tropfens aus der Partikelsuspension, alle Teilchen nach ca. 2 Minuten bereits sedimentiert sind. Konkret wurde die maximale Sedimentationsgeschwindigkeit nach der Formel

(2.7) auf $v_s = 0,45 \mu\text{m/s} \pm 44,6 \%$ berechnet. Dazu wurde für ein Magnetit-Kern-Hülle-Partikel mit 4 Schichten Magnetitnanopartikeln ein Radius von $(470 \pm 15) \text{ nm}$ angenommen (vgl. 3.1.1., [Sala]). Bei einem Polystyrolkern mit dem Radius von 320 nm und einem Füllfaktor für das Volumen der Schale mit Magnetit von $45 \pm 10 \%$, erhält man ($\rho_{\text{Magnetit}} = 5,18 \text{ g/cm}^3$) für ein Kern-Hülle-Partikel eine Dichte von $(1,93 \pm 0,4) \text{ g/cm}^3$. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist damit für die beschichteten Partikeln 45 Mal größer als für die Polystyrolkugeln mit dem Durchmesser von 590 nm (vgl. 2.1.3.). Ein Teilchen braucht nach dieser Rechnung für $0,1 \text{ mm}$ etwa $(3,7 \pm 1,7) \text{ Minuten}$. Das stimmt gut der grob beobachteten Sedimentation überein.

3.2. Das magnetische Dotgitter

Da Kern-Hülle-Partikel superparamagnetische Magnetitnanopartikel enthalten, wurde nicht nur versucht diese auf topografisch moduliertem Substrat anzuordnen, sondern auch auf magnetisch modulierten Flächen. Bei den Ersteren handelt es sich um Substrate, wie sie im Kapitel 2.2.1 beschrieben werden. Hier wurde lediglich die Periodizität der Oberflächenmodulation an die Größe der Teilchen angepasst. Bei den magnetischen Substraten handelt es sich um Siliziumwafer belegt mit einem magnetischen Dotgitter aus Co-Pt-Multilagen. Diese haben bei passender Schichtdicke die Eigenschaft eine senkrechte magnetische Anisotropie zu besitzen.

In der unteren Abbildung ist schematisch eine Seitenansicht der periodisch angeordneten magnetischen Dots und der Kern-Hülle-Partikel gezeigt. Das Streufeld eines Dots, das näherungsweise als Dipol betrachtet werden kann, induziert in einem Partikel ein Dipolmoment. Die Wechselwirkung mit dem Dipol des Dots führt dazu, dass von jedem Dot ein Kern-Hülle-Partikel angezogen wird. Die Periodizität ist auf den Kugeldurchmesser abgestimmt.

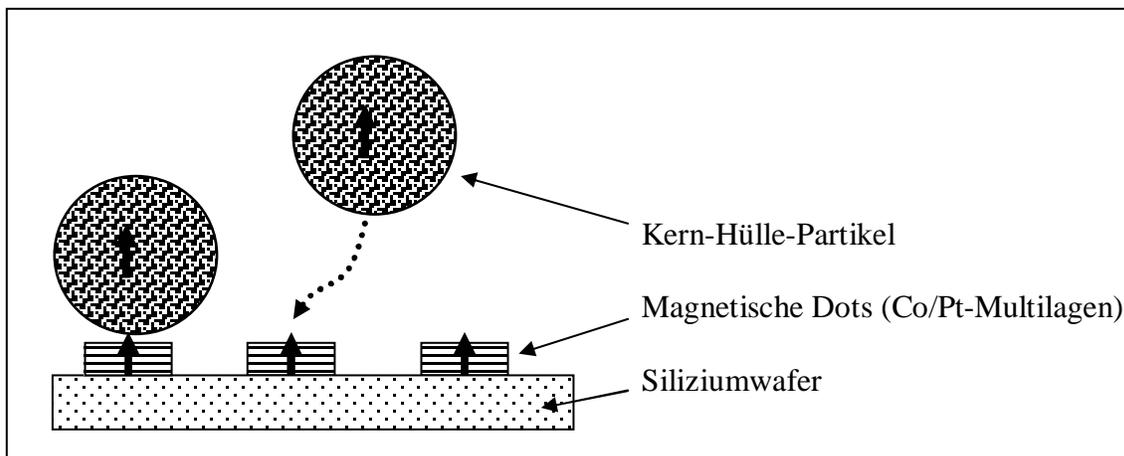


Abb.3.8 Seitenansicht zur Selbstorganisation auf periodisch angeordneten magnetischen Dots. Das Streufeld eines Dots induziert in einem Partikel ein Dipolmoment. Idealerweise wird aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung je eine Kugel von einem Dot angezogen.

Es wurden zwei verschiedene Substrate mit magnetischem Dotgitter hergestellt. Die Periodizität des Dotgitters war jeweils gleich (etwa $1\ \mu\text{m}$). Die Substrate unterscheiden sich im Durchmesser der Dots und geringfügig in der Dicke der Kobaltschicht. Die zwei Substrate wurden Substrat 1 bzw. Substrat 2 genannt.

a) Herstellung und Charakterisierung von Substrat 1

Zur Herstellung von Substrat 1 wurde die Elektron Beam Lithography (EBL) angewandt. Als Erstes wurden die gereinigten Siliziumwafer von $4 \times 4\ \text{mm}$ mit zwei Lacken mit unterschiedlicher Empfindlichkeit durch spincoating beschichtet. Die Wahl der passenden Lackschichtdicken und Empfindlichkeiten sorgt dafür, dass mit dem Elektronenstrahl Strukturen mit einem unterkehligem Profil eingeschrieben werden können. Weitere Details sind in [Stah] zu finden.

Mit dem Elektronenstrahl wurde dann der Lack so belichtet, dass nach der Entwicklung eine Dotgittermaske vorlag. Anschließend wurden Multilagen aufgedampft, und zwar in folgender Abfolge: ein Pt-bufferlayer von $15\ \text{nm}$, 10 Mal jeweils $0,3\ \text{nm}\ \text{Co}$ und $1\ \text{nm}\ \text{Pt}$ und zum Schluß ein caplayer von $1\ \text{nm}\ \text{Pt}$. Insgesamt hat die Schicht eine Dicke von $29\ \text{nm}$.

Nach dem Lift-Off-Prozess in Aceton wurde der unbelichtete Lack und mit ihm nur das darauf liegende Co-Pt-Material entfernt. Anschließend wurde das Substrat im SEM untersucht. Die Aufnahme ist in Abb.3.9 zu sehen. Die Dots haben einen Durchmesser von $100\ \text{nm}$ und einen Abstand von $1\ \mu\text{m}$ voneinander. Im Querschnitt sind die Dots leicht konisch, was daher rührt, dass die Löcher in der Maske infolge des Aufdampfens von Material immer enger werden.

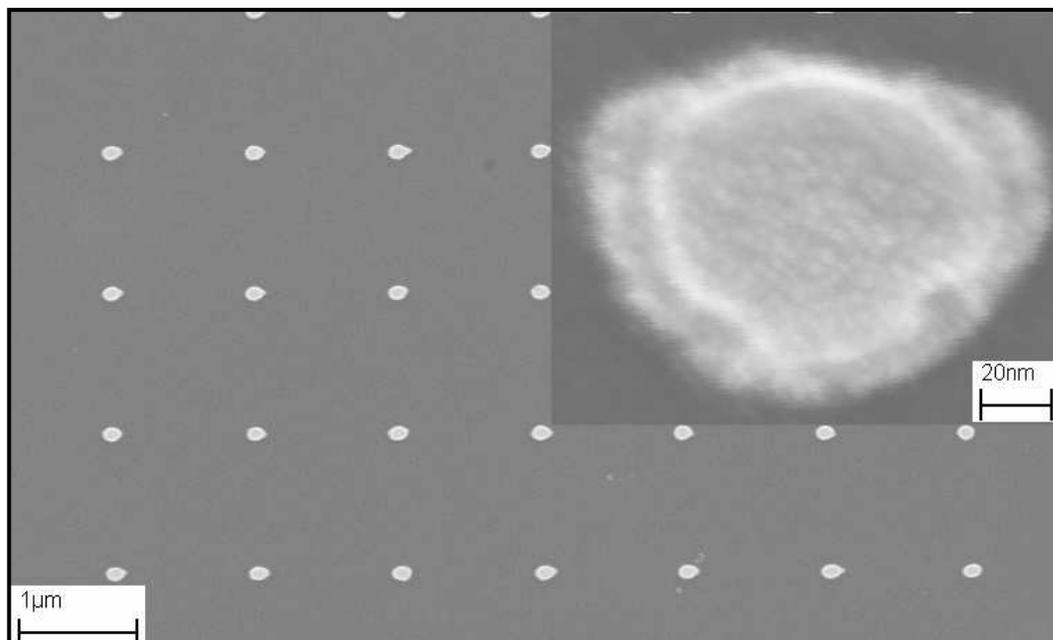


Abb.3.9 SEM-Aufnahmen vom Substrat 1 (Co/Pt-Multilagen, Zylinder mit $\varnothing = 100\ \text{nm}$, Höhe $H = 29\ \text{nm}$, im Abstand $P = 1\ \mu\text{m}$). Rechts oben: einzelner Dot. (Bilder freundlicherweise zur Verfügung gestellt von B.Stahlmecke).

b) Herstellung und Charakterisierung von Substrat 2

Zur Herstellung von Substrat 2 wurde die Lackmaske mit der Optischen Interferenzlithografie moduliert. Es wurde ein periodisch modulierter PMMA-Lack hergestellt (vgl. Kapitel 2.1.1). Dann wurde das Substrat einer reaktiven Ionenätzung mit Sauerstoffionen ausgesetzt (vgl. [Wass]). Das Ziel war, die Löcher im Lack bis auf das Substrat (Silizium) herunterzuätzen. Anschließend konnten die Multilagen aufgedampft werden. Es handelte sich um eine UHV-Aufdampfanlage bei der das gewünschte Material mit einem Elektronenstrahl verdampft wird. Weitere Details der Aufdampfanlage sind unter [Wein] zu finden.

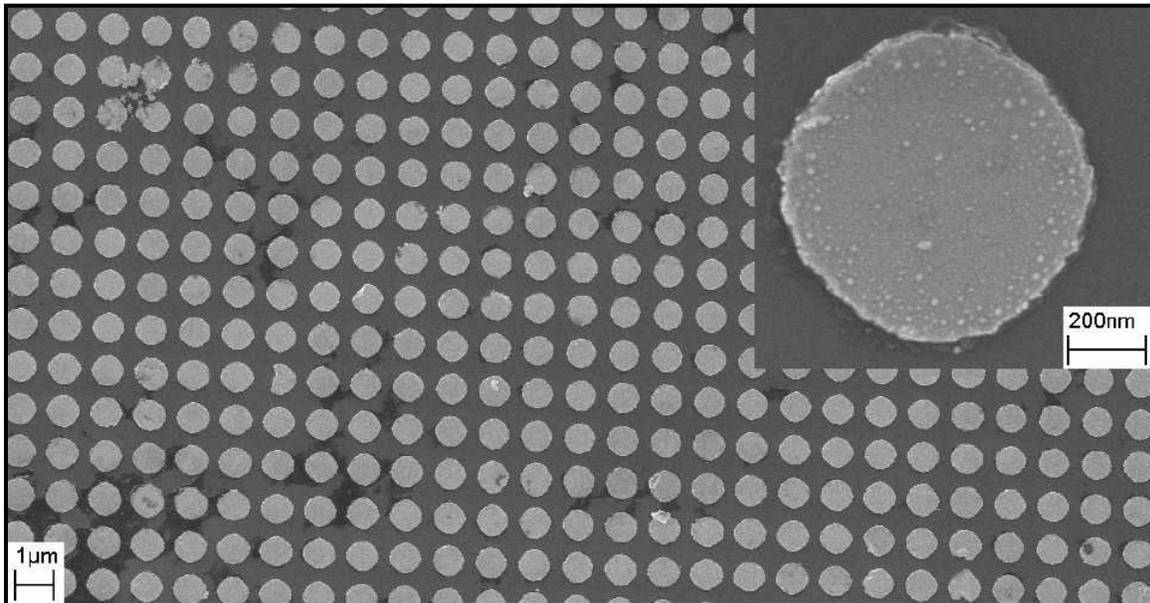


Abb.3.10 SEM-Aufnahmen vom Substrat 2(Co/Pt-Multilagen, Zylinder mit $\varnothing = 800$ nm, Höhe $H = 28,5$ nm, im Abstand $P = 1073$ nm). Rechts oben: einzelner Dot.

Es wurden folgende Schichten aufgedampft: das erste bufferlayer bestand aus Pt mit einer Dicke von 15 nm. Danach wurden 10 Mal Schichten von $2,5\text{\AA}$ Co und 10\AA Pt aufgedampft. Zum Schluss wurde noch ein caplayer von 10\AA Pt aufgebracht. Insgesamt haben die Dots eine Höhe von 28,5 nm (d.h. es handelt sich eher um Scheiben oder „Pfannkuchen“).

Nach dem Lift-Off-Prozess wurde das Substrat 2 im SEM untersucht (vgl. Abb. 3.10). Substrat 2 enthält Dots mit dem Durchmesser von 800 nm. Die Periodizität der magnetischen Strukturierung beträgt 1073 nm. Einige Dots sind zwar beschädigt, aber sonst ist das Kreuzgitter homogen (auf Bereichen von leider nur 1X1 mm).

Ähnliche Substrate, lediglich mit einer anderen Periodizität und unterschiedlichen Schichtdicken wurden in der Arbeit [Kirs2] hergestellt und charakterisiert.

Zusätzlich wurde Substrat 2 mit dem AFM untersucht. In der unteren Abb. 3.11 sind AFM-Aufnahmen von Substrat 2 zu sehen.

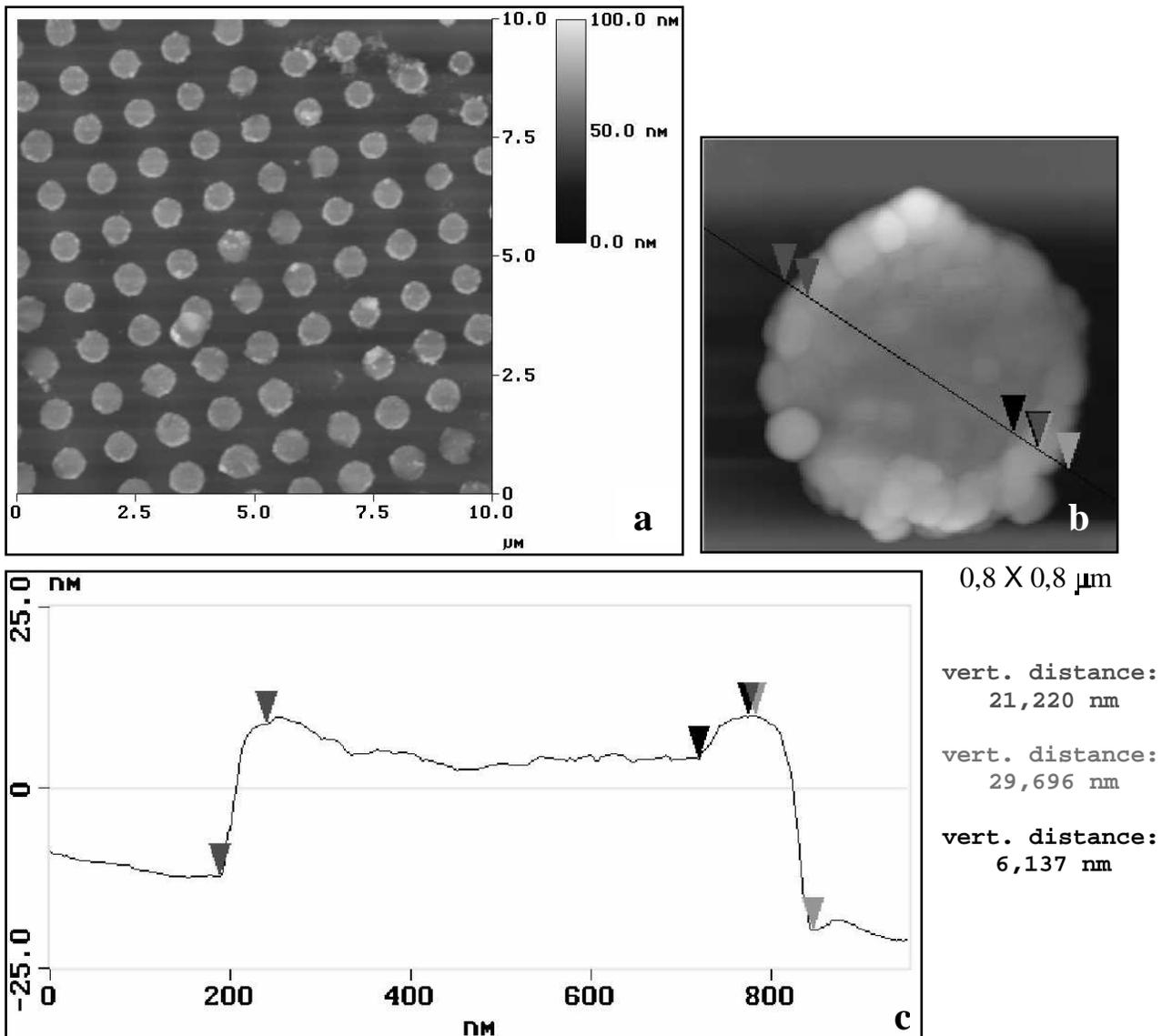


Abb.3.11 AFM-Aufnahme vom Substrat 2. a:Dotgitter. b: einzelner Dot. c: Linescan.

Bild 3.11.a zeigt einen größeren Ausschnitt des Substrates. Es ist zu sehen, dass Dots fehlen. Sie wurden im Lift-Off-Prozess zerstört. Ein Dot ist vom Aceton weggeschwemmt worden, ist aber wieder zurück auf das Substrat gefallen. In Bild 3.11.b ist ein einzelner Dot zu sehen (Bildausschnitt $0,8 \times 0,8 \mu\text{m}$). Man sieht zwar weniger Details als im SEM-Bild, aber dafür kann man die Höhe der Kante und der Grate bestimmen. Am Linescan 3.11.c kann man eine Höhe von 21 nm eines Dots ablesen. Das AFM eignet sich sehr gut zur Schichtdickenbestimmung. Am Linescan kann man auch die Höhe des Grates ablesen, hier 6 nm. Diese Form der Dots ist für meine Anwendung sogar vorteilhaft, weil sie die Feldlinien bündelt.

Zur magnetischen Charakterisierung von Substrat 2 wurde eine Referenzprobe auf Quarz hergestellt und mit dem MOKE untersucht. Die Referenzprobe bestand aus einem bufferlayer von 15 nm Pt, 10 Mal abwechselnd 2,5Å Co, 10Å Pt und ein caplayer von 10Å Pt. Die Daten wurden aus 30 Loops gemittelt. Bei dieser Messung wird der Magneto-optische Kerr-Effekt benutzt, um Aussagen über die Magnetisierung einer Probe zu machen. Bestimmt werden kann mit dieser Messung für das hier benutzte Material die Koerzitivfeldstärke und das Verhältnis M_R/M_S . Über die Magnetisierung kann quantitativ keine Aussage gemacht werden, weil der Winkel, um den die Polarisierung gedreht wird, auch noch von weiteren Parametern, wie z.B. der Reflektivität abhängt. Wir erhalten ein Koerzitivfeld von 0,64 kOe. Und ein Verhältnis M_R/M_S von 0,98.

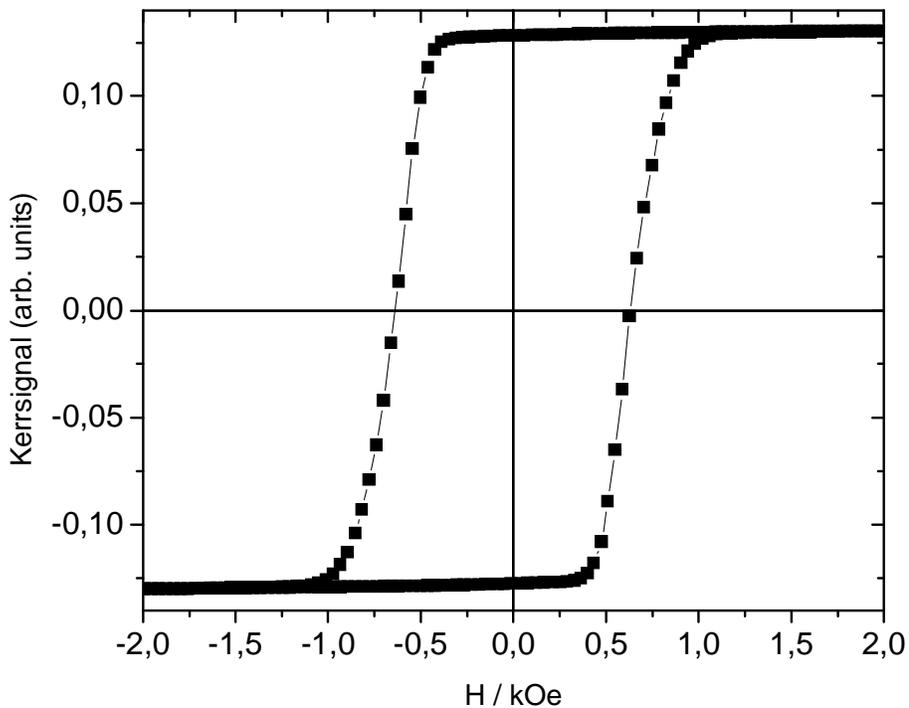


Abb.3.12 Moke-Messung an Substrat 2. (Daten freundlicherweise zur Verfügung gestellt von M. Brands).

Damit ist gezeigt, dass die Referenzprobe die gewünschte Eigenschaft der senkrechten magnetischen Anisotropie hat. Das Substrat 2, also das Dotgitter selber wurde nicht weiter mit dem MOKE untersucht. Die Schichtdickenbestimmung mit dem AFM ergab eine um 7 nm kleinere Dothöhe als der Sollwert. Trotzdem wurde das Dotgitter aus Zeitgründen in einem out-of-plane-Feld von $B = 1$ T aufmagnetisiert und als magnetisch strukturiertes Substrat benutzt.

3.3. Magnetische Dipolwechselwirkung zwischen Kern-Hülle-Partikel und magnetischem Dot

Das Material der Hülle der Kern-Hülle-Partikel besteht aus superparamagnetischen Magnetitnanopartikeln mit einem Durchmesser von 12nm. In vorangehenden Arbeiten [Sala] wurden die magnetischen Eigenschaften untersucht. Ohne äußeres Magnetfeld ist das gesamte magnetische Moment eines Kern-Hülle-Partikels gleich Null.

Bringt man die Suspension in ein homogenes Magnetfeld, so kann die Ausbildung von Ketten entlang der Feldlinien des Magnetfeldes beobachtet werden (Stichwort magnetorheologische Fluide, [Phul], [Gind]). Auch das Streufeld eines magnetischen Dots [vgl. Kirs2], induziert in ein Kern-Hülle-Partikel ein magnetisches Moment.

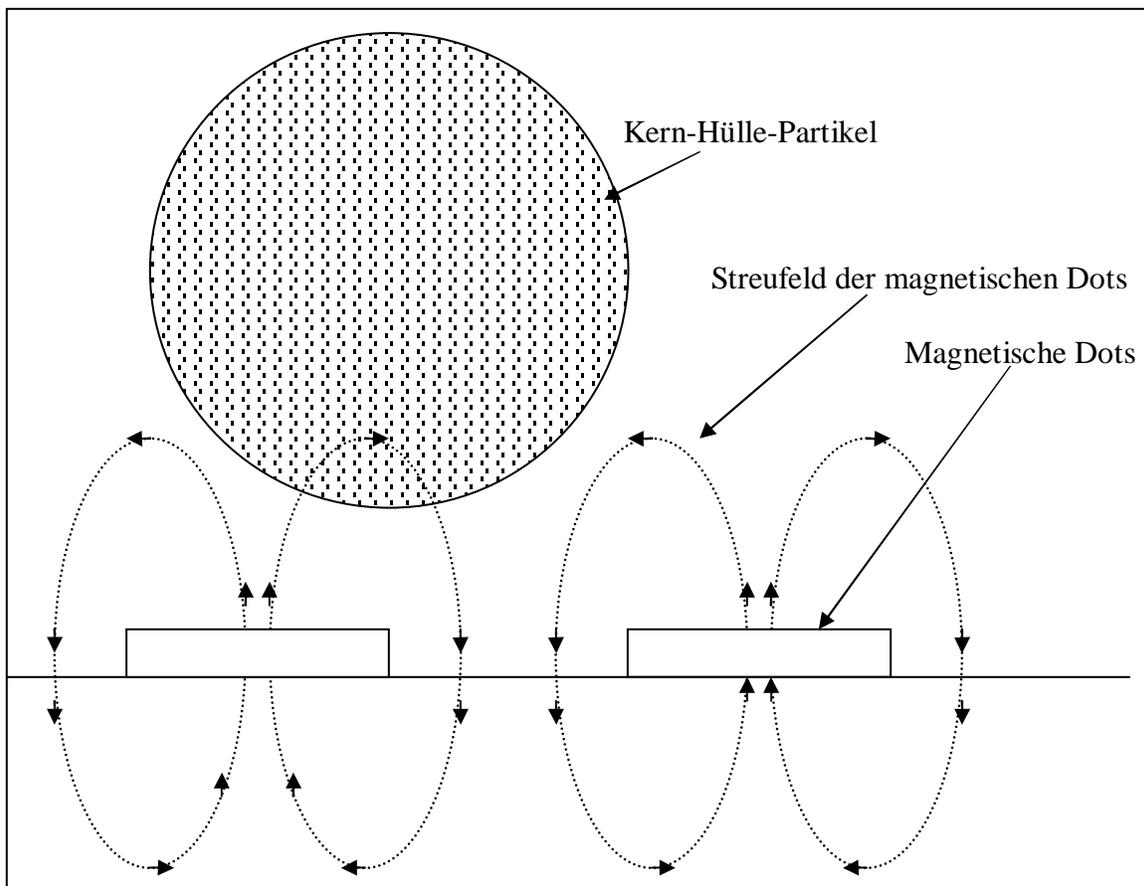


Abb.3.13 Schematische Darstellung des Streufeldes der magnetischen Dots. Die Magnetisierungsverteilung wird als „fower“-Zustand bezeichnet [Kirs2].

Für die Selbstorganisation auf den magnetischen Dotgittern möchte ich die Wechselwirkung zwischen einem Partikel und einem magnetischen Dot betrachten. Dabei kann ein Dot näherungsweise als ein Dipol angenommen werden. Die hier benutzten Dots haben eine senkrechte magnetische out-of-

plane-Anisotropie. Mit einer angenommenen remanenten Magnetisierung $M_R = 300 \text{ kA/m}$ [Kirs2], einem Dotradius von 400 nm und 10 Kobaltschichten à 2,5 Å, ergibt sich in erster Näherung für das magnetische Moment:

$$m_{\text{Dot}} = M_R \cdot V = 3,8 \cdot 10^{-16} \text{ Am}^2.$$

Das Streufeld senkrecht über diesem Dipol in Richtung parallel zum Moment ist:

$$B(r) = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{m_{\text{Dot}}}{r^3} \quad (3.1)$$

Damit ist das Feld im Abstand von $r = 5 \text{ }\mu\text{m}$ senkrecht oberhalb des Dots gleich: $B(5\mu\text{m}) = 6,1 \cdot 10^{-7} \text{ T}$. Das Erdmagnetfeld ist $4 \cdot 10^{-6} \text{ T}$. Damit ist die magnetische Induktion des Dots in 5 μm Entfernung senkrecht über seinem Mittelpunkt 6,6 Mal kleiner als das Erdmagnetfeld.

Bei einer Entfernung von 1 μm ist die magnetische Induktion des Dots etwa 20 Mal größer als das Erdmagnetfeld. Im Medium Wasser ist die magnetische Feldstärke des Dipols gleich: $H = 59,7 \text{ A/m}$.

Dieses Feld induziert im Kern-Hülle-Partikel ein Dipol. Das Moment kann der Magnetisierungskurve für Kern-Hülle-Partikel der SQUID-Messung (Abb. 3.6) entnommen werden. Für $H = 59,7 \text{ A/m}$ hat ein Partikel etwa ein Moment von: $m_{\text{KHP}} = 1,5 \cdot 10^{-20} \text{ Am}^2$ (dabei wurde eine Anzahl von $2,8 \cdot 10^9$ Teilchen im SQUID Magnetometer angenommen). Mit der Wechselwirkungsenergie zweier paralleler Dipole von:

$$U_{\text{mag}} = \frac{\mu_0}{2\pi} \cdot \frac{m_{\text{Dot}} m_{\text{KHP}}}{r^3} \quad (3.2)$$

kann die Energie der magnetischen Wechselwirkung zwischen Dot und Partikel auf $U_{\text{mag}} = 1,2 \cdot 10^{-31} \text{ J}$ bestimmt werden. Verglichen mit der thermischen Energie bei Zimmertemperatur $E_{\text{therm}}(300\text{K}) = 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, ist die Energie der magnetischen Wechselwirkung $3 \cdot 10^{10}$ Mal kleiner.

Die Freie Energie der Kapillarkraft für 1 μm große Polystyrolkugeln in Wasser, ist im Verhältnis zur thermischen Energie 10^6 Mal größer (vgl. Kap.2.1.4). Für Kern-Hülle-Partikel ist die Oberflächenspannung des Wassers nicht bekannt. Dieses Verhältnis ist für 10 nm große Polystyrolkugeln in Wasser gleich 10^2 [Denk]. Die Kern-Hülle-Partikel sind von 12 nm großen Magnetitnanopartikeln umhüllt. Das Verhältnis der Freien Energie der Kapillarkraft zur thermischen Energie müsste also zwischen 100 und 10^6 liegen.

Angenommen die Kern-Hülle-Partikel werden aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den magnetischen Dots noch in der Flüssigkeit auf ein Dot

gezogen, so besteht die Gefahr, dass beim Trocknen des Wassers die Kapillarkraft zerstörend auf diese Ordnung wirkt.

Es ist aber zu befürchten, dass die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Dots und den Kern-Hülle-Partikel nicht ausreicht, um diese jeweils genau übereinander zu platzieren.

3.4. Verfahren zum Aufbringen der Kern-Hülle-Partikel

Die im Kapitel 2.2.2 beschriebene senkrechte Anordnung des Substrates ist hier ungeeignet. Das dort erfolgreiche periodische Anordnen der Polystyrolkugeln kann für Kern-Hülle-Partikel wegen der sehr viel schnelleren Sedimentation (vgl. Kap.3.1.4) nicht angewandt werden.

a) Tropfenmethode

Die einfachste Möglichkeit die Partikel auf das Substrat aufzubringen besteht darin, einen Tropfen der Suspension auf ein waagrecht liegendes Substrat trocknen zu lassen (vgl. Kap. 2.2.2). Die Konzentration der hier benutzten Suspension wurde auf $2,4 \cdot 10^6$ Teilchen/ μl bestimmt. Bestimmt wurde diese Konzentration, indem erst eine Lösung der ursprünglichen Suspension mit bekannter Verdünnung der Partikel hergestellt wurde. Dann wurde ein Tropfen dieser Lösung auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht und trocknen gelassen. Mit Hilfe eines SEM-Bildes konnte die Anzahl der Teilchen in dem Tropfen bestimmt werden, und auf die anfängliche Konzentration geschlossen werden.

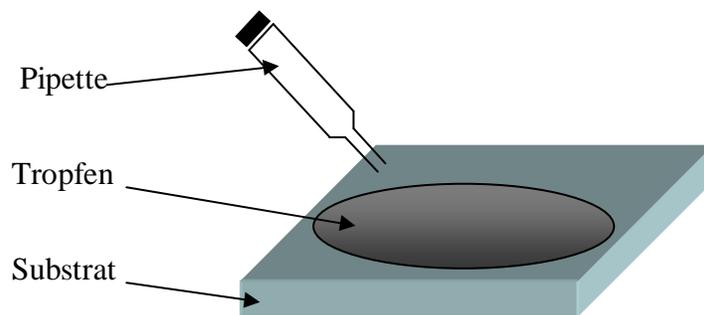


Abb.3.14 Schematische Darstellung zur Aufbringung der Kern-Hülle-Partikel auf ein Substrat.

In Abb. 3.14 ist die Tropfenmethode schematisch gezeigt. Es wurden typischerweise $2 \mu\text{l}$ der Suspension aufgebracht. Die Substrate hatten eine Größe von $4 \times 4 \text{ mm}$.

b) O-Ring-Methode

Auch hier ist das Substrat waagrecht angeordnet. Nur ist die Fläche auf dem Substrat, auf dem die Suspension aufgebracht wird, mit einem Ring aus Teflon ($\varnothing = 3.5 \text{ mm}$) begrenzt (vgl. Abb.3.15). Der Ring ist 1 mm hoch. Dieser wird mit einer Klemme (jeweils 5 cm lang, 1 cm breit, 1 mm hoch) mit zwei Schrauben an das Substrat fest angedrückt. Die Klemme ist aus Messing, das unmagnetisch ist, und die Möglichkeit liefert, die Temperatur des Substrates zu erhöhen. Die obere Klemme hat ein Loch ($\varnothing = 4 \text{ mm}$), damit der Tropfen in den Ring getropft werden kann.

Bei diesem Aufbau besteht die Möglichkeit das Ganze auf den Kopf zu drehen. Die Ergebnisse aus der schrägen Deposition (vgl. Kap. 2.2.2 und 2.3) führten zu dieser Idee. Dort ergaben stets die Substrate auf der Unterseite des Halters die besseren Ergebnisse. Durch den hängenden Tropfen wird verhindert, dass die Partikel auf dem Substrat sedimentieren. Sie sind an der Grenzfläche Wasser-Luft und werden nur von der Kapillarkraft auf das Substrat hin bewegt.

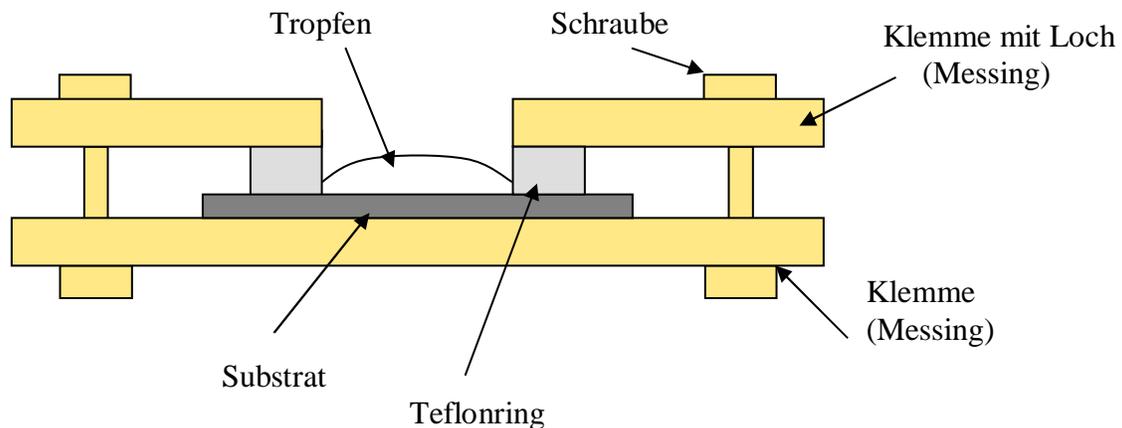


Abb.3.15 Schematische Darstellung zur Aufbringung der Kern-Hülle-Partikel auf ein Substrat.

3.5.Kern-Hülle-Partikel (K-H-P) auf vorstrukturierten Substraten

a) K-H-P auf topografisch modulierte Substrate

Zunächst wurden die Kern-Hülle-Partikel auf ein PMMA-Kreuzgitter aufgebracht. Die vorhandene Suspension mit den Kugeln hatte eine Konzentration von $2,4 \times 10^6$ Teilchen/ μl . Es wurde eine 1:1-Verdünnung mit Wasser hergestellt, um möglichst auf der Fläche des Tropfens nur eine Monolage der Partikel zu erhalten. Wegen der Krümmung der Tropfenoberfläche wirken Kapillarkräfte an der Oberfläche des Tropfens. Die Kugeln werden zum Rand hin beschleunigt, wo sie sich anlagern. Nach dem Verdampfen des Wassers erhalten wir also keine homogene Schicht, sondern es bildet sich ein sog. Coffering, während in der Mitte dann die Dichte der Teilchen zu gering ist. Es gab keine großflächige, periodische Anordnung. Einzelne Teilchen, ohne Nachbarn sind in die vorgegebenen Löcher gezogen worden. Hatten Teilchen einen Nachbarn, so ist die Wechselwirkung mit diesem größer, als die mit dem Substrat und sie sind nicht in die vorgegebenen Löcher gefallen. Das ist in Abb. 3.16 gut zu erkennen. Bei dieser Probe wurde 1,5 μl der 1:1 mit Wasser verdünnten Suspension aufgetropft.

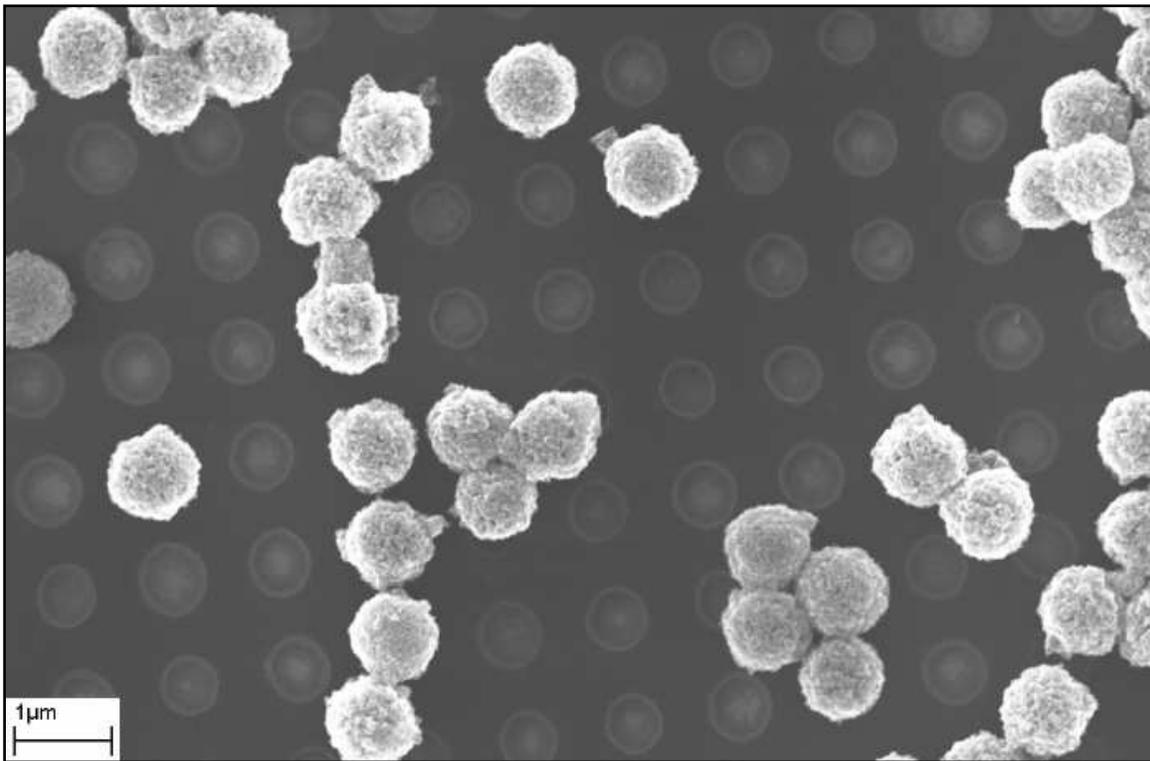


Abb.3.16 SEM-Aufnahme nach dem Aufbringen von Kern-Hülle-Partikel auf vorstrukturiertem Substrat.

b) Einsatz der Copolymere

Um die Wechselwirkung zwischen den Teilchen zu modifizieren, wurden die Kugeln mit Copolymeren beschichtet. Dazu wurde die von der Firma Huntsman Chemicals freundlicherweise zur Verfügung gestellte Copolymerlösung erst verdünnt. Es wurden 3 g des PEO-Copolymers (Jeffamine M-2070, Huntsman Chemicals - ein Copolymer mit einer hydrophoben Kette, die durchschnittlich 70% Polyethylenoxid (PEO) und 30% Polypropylenoxid enthält und einem hydrophilen Kopf, eine einfach positiv geladene Aminogruppe enthaltend, mit einer durchschnittlichen molaren Masse von 2000 g mol^{-1} ; vgl. auch Tab. 6.6) mit 10 ml bidestilliertem Wasser verdünnt. Nun wurde die Suspension 1:1 mit der PEO-Lösung vermischt, 15 Minuten lang geschüttelt, 1 Stunde liegen gelassen, 10 Minuten lang bei 1000 U/min zentrifugiert, die Flüssigkeit im oberen Bereich entfernt, auf 1 ml mit H_2O dest. wieder aufgefüllt, erneut zentrifugiert, und die Flüssigkeit entfernt. Dadurch kann das überschüssige PEO entfernt werden. Zuletzt wurden 0,5 ml Wasser dazugegeben. Von dieser Lösung wurde ein Tropfen von $1 \mu\text{l}$ auf ein waagrecht liegendes Substrat aufgebracht und anschließend im SEM untersucht.

Auch hier gelang keine großflächige periodische Anordnung. Das Bild mit der besten Anordnung ist in Abb. 3.17 zu sehen.

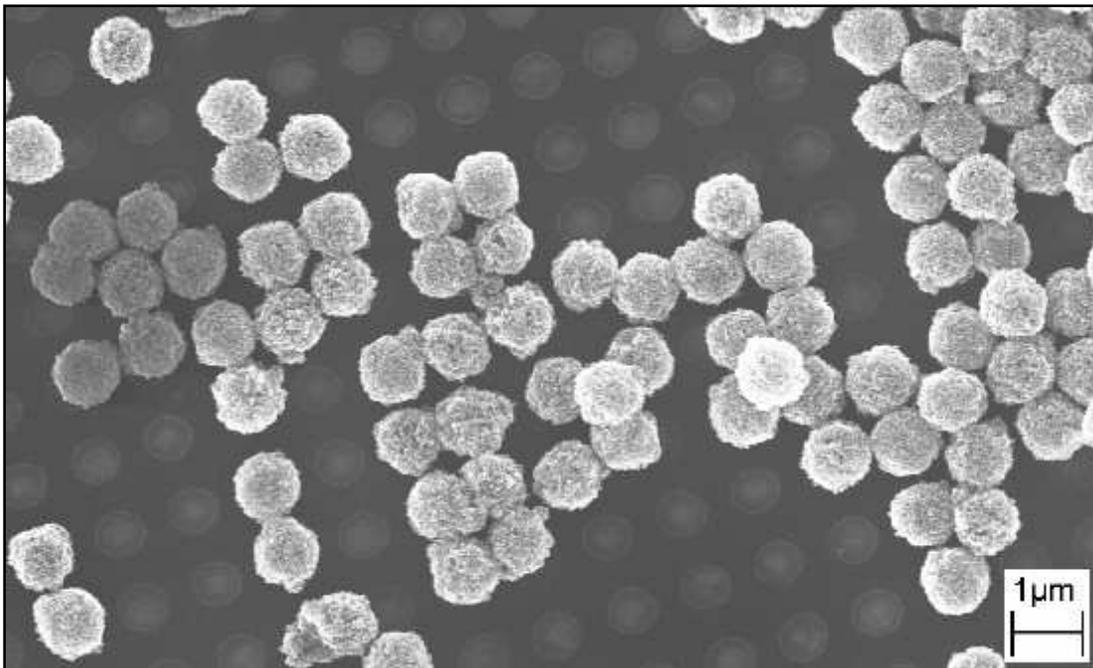


Abb.3.17 SEM-Aufnahme. Mit Copolymeren umhüllte Kern-Hülle-Partikel auf vorstrukturiertem PMMA-Lack.

Es haben sich aber auch hier Agglomerate gebildet und es gibt immer noch Kugeln, die von ihren Nachbarn gehindert werden in die Löcher zu fallen.

c) Selbstorganisation bei Variation der Temperatur

In einer Arbeit zur Herstellung Photonischer Kristalle stellte sich heraus, dass die Temperatur bei dem Prozess der selbstorganisierten Anordnung eine wichtige Rolle spielt. Eine optimale Temperatur wurde gefunden [Ye2]. Auch in meiner Arbeit wurde die Temperatur beim Trocknungsprozess verändert. Dazu wurde der Halter mit dem Substrat auf eine Heizplatte gelegt. Es wurde die Temperatur von 30° bis 55° in 5°-Schritten geändert. Es ergab sich allerdings keine wesentliche Verbesserung der periodischen Anordnung. Im Bild unten ist eine SEM-Aufnahme der besten Stelle auf einer Probe bei 50°C. Eine der Kugeln scheint zerstört zu sein. Der Schmelzpunkt von Polystyrol beträgt 180°C. Der Kern ist noch intakt. Nur die Hülle hat sich vom Kern abgelöst und befindet sich jetzt auf dem Substrat. Bei der hier gezeigten Probe wurden 3 μl der 1:1 mit Wasser verdünnten Suspension auf das Substrat getropft. Es wurde ein Teflonring benutzt und die Probe beim Trocknen auf den Kopf gedreht.

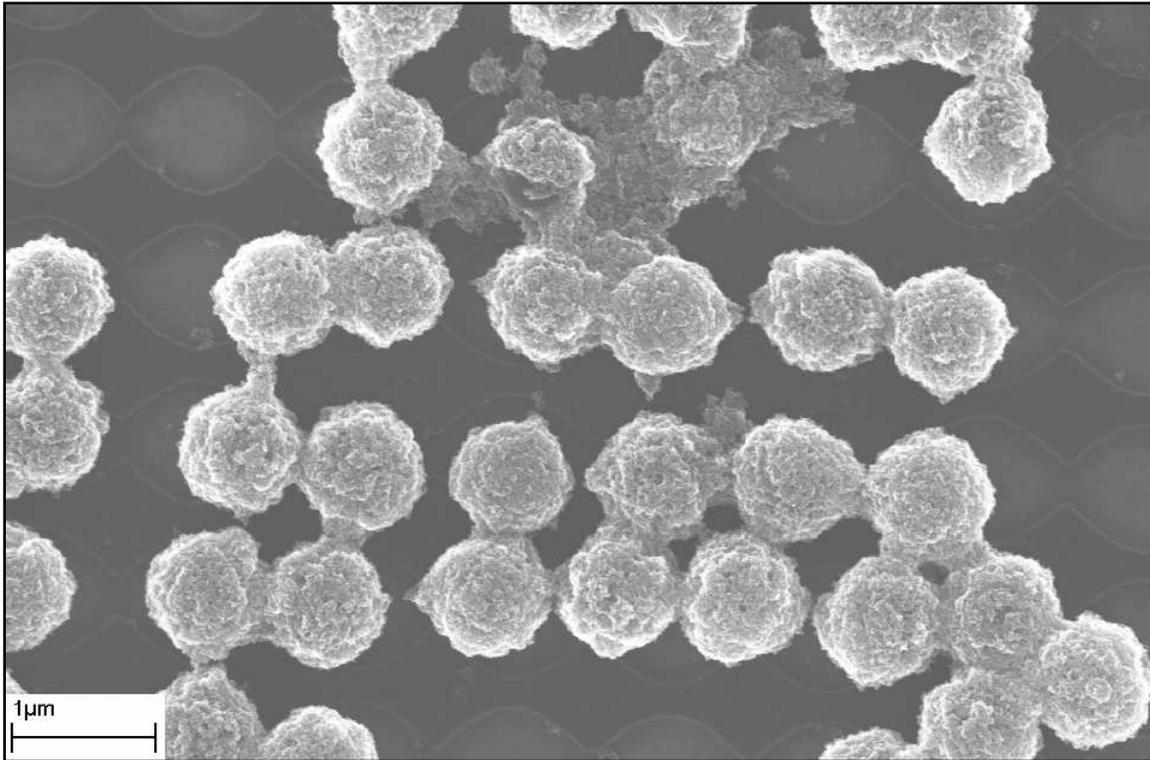


Abb.3.18 SEM-Aufnahme. Kern-Hülle-Partikel auf vorstrukturiertem Substrat. Die Substrattemperatur bei diesem Beispiel betrug 50°C.

d) Anpassung der Periodizität an die Partikeldurchmesser

Die Analyse von Aufnahmen wie in Abb.3.17 ergab, dass der mittlere Abstand zwischen Partikeln, die sich berührten, etwa 950 nm betrug. Die bisherigen Substrate hatten eine Periodizität von 1070 nm. Deswegen wurde ein neues Substrat hergestellt, mit einer Periodizität von 970 nm.

Es wurden 3 μl der 1:1 mit Wasser verdünnten Suspension aufgetragen. Ein Teflonring wurde benutzt und das Substrat auf den Kopf gedreht. Die Substrattemperatur war 50°C.

Eine SEM-Aufnahme ist in Abb. 3.19 zu sehen. Es ist die beste Stelle auf der ganzen Probe. Hier befinden sich die Partikel in den vorgesehenen Löchern. Zwischen den Kugeln haben sich Hälse gebildet.

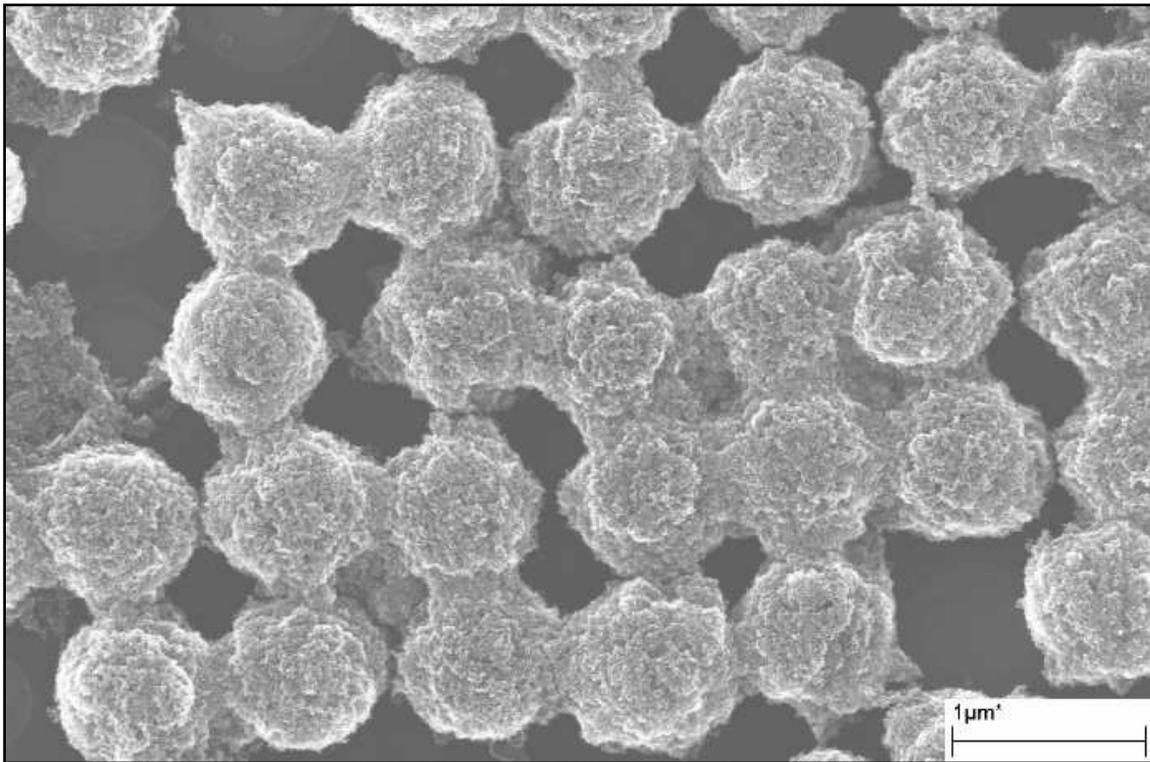


Abb.3.19 SEM-Aufnahme. Periodisch angeordnete Kern-Hülle-Partikel auf einem Kreuzgitter mit der Periodizität von 970 nm.

e) Selbstorganisation der K-H-P auf Substrat 1

Das in Kapitel 3.2.a) beschriebene Substrat 1 wurde zunächst in einem Magnetfeld von 1 T aufmagnetisiert und anschließend mit Kern-Hülle-Partikel belegt. Es wurden 2 μl der 1:1 mit Wasser verdünnten Suspension aufgetropft. In Abb. 3.20 ist eine SEM-Aufnahme der Probe zu sehen. Die periodische Anordnung ist nicht gelungen. Die Dots beeinflussen die Anordnung der Kugeln nicht. Nicht einmal Kugeln, die einzeln sind, befinden sich genau über einem Dot.

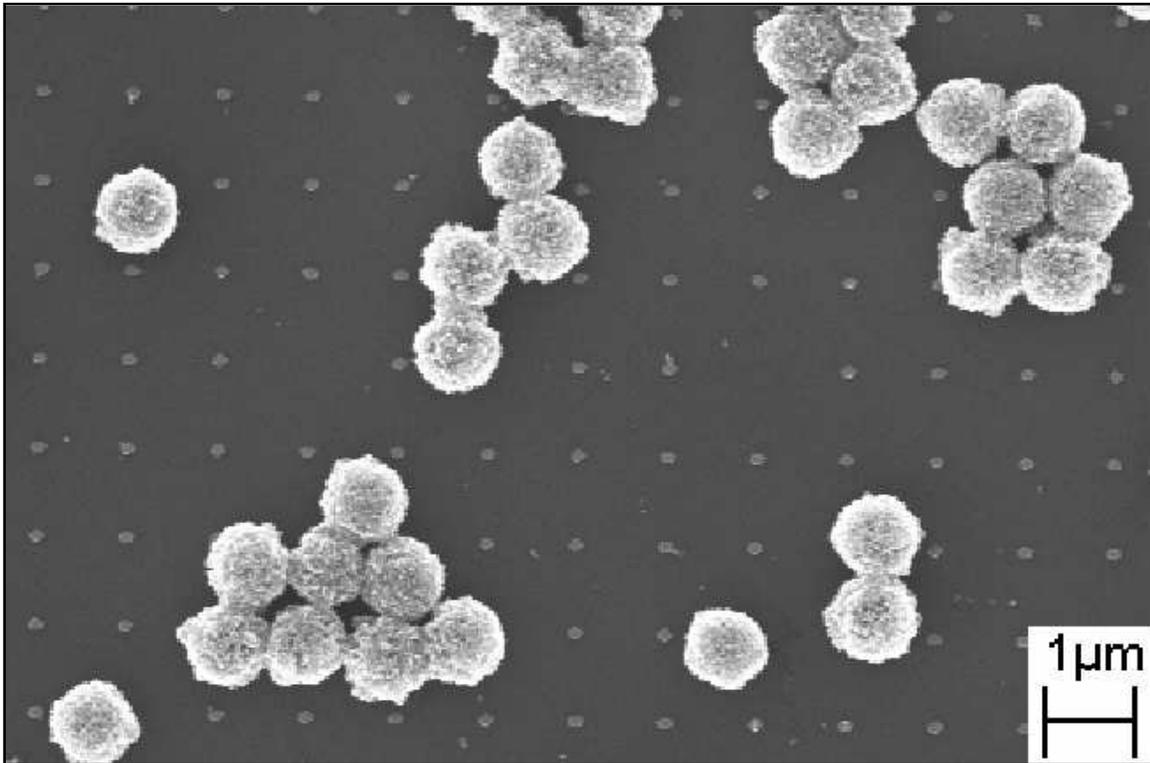


Abb.3.20 SEM-Aufnahme von Kern-Hülle-Partikeln auf magnetischem Dotgitter (Substrat 1).

f) Selbstorganisation der K-H-P auf Substrat 2

Auch Substrat 2 wurde in einem out-of-plane-Magnetfeld von 1 T aufmagnetisiert. Danach wurde ein Tropfen von 2 μl mit der 1:1 mit Wasser verdünnten Suspension auf das waagrecht liegende Substrat getropft. Die Trocknungszeit betrug 4 Minuten. Anschließend wurden die Proben im SEM untersucht. Abb. 3.21-Links zeigt das Ergebnis. Die Partikel sind am Rand des Tropfens koagulierte, so dass die Belegungsdichte in dem hier gezeigten Ausschnitt zu gering war, um eine komplette Monolage auszubilden. Die Anpassung an die Substratvorgabe ist schlecht. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist größer als die mit der Unterlage.

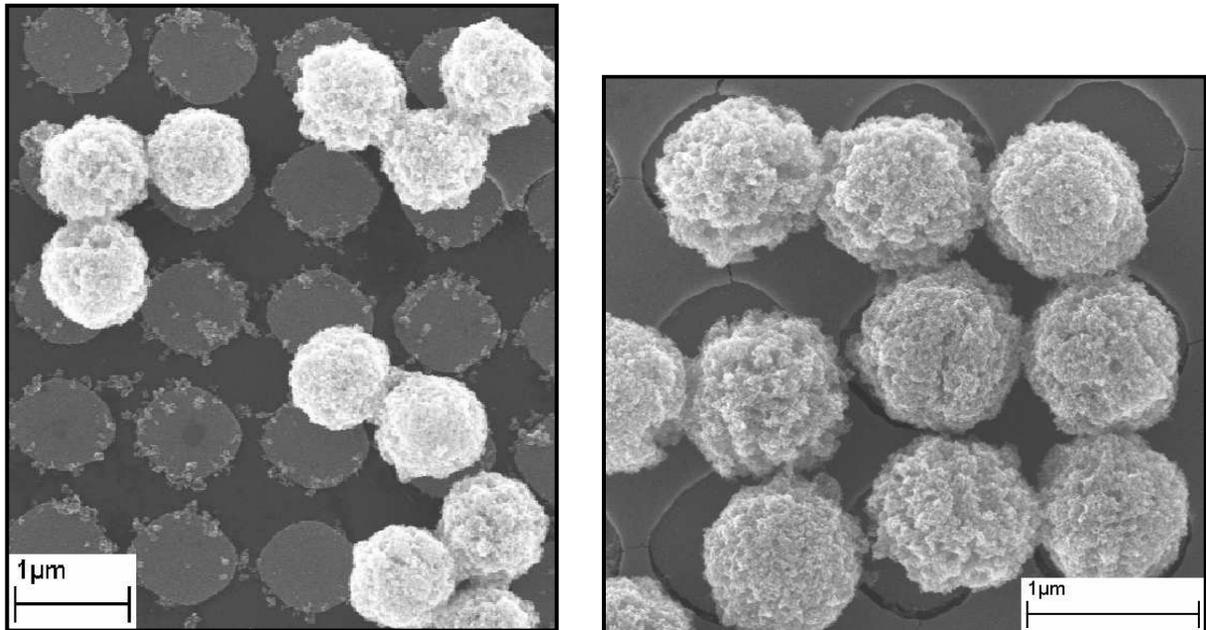


Abb.3.21 SEM-Aufnahme von Kern-Hülle-Partikeln auf magnetischem Dotgitter (Substrat 2). Links: Dotgitter; Rechts: topografisch strukturierte magnetische Unterlage.

Am Rand der magnetischen Dots sind von den Kern-Hülle-Partikel abgefallene Magnetitnanopartikel zu sehen. Da diese superparamagnetisch sind, lagern sie sich dort an, wo der größte Gradient des magnetischen Feldes ist: am Rand der magnetischen Dots.

Auf dem Substrat 1 gibt es auch Bereiche auf denen der Lift-Off-Prozess nicht erfolgreich war (Abb. 3.21-Rechts). Dort haben die Co-Pt-Multilagen die topografische Modulation des Lackes beibehalten. In diesen Bereichen war die periodische Anordnung erfolgreicher als auf dem Dotgitter. Die Kern-Hülle-Partikeln werden aufgrund der seitlichen Kapillarkraft in die Vertiefungen im Substrat gezogen.

Eine Untersuchung der Ränder zwischen Dots und noch mit Multilagen bedecktem Lack zeigt im Prinzip das gleiche Ergebnis, wie für Magnetitnanopartikeln an den Rändern der einzelnen Dots, nur dass es sich hier um Kern-Hülle-Partikel handelt. In der Abb. 3.22 ist solch eine Situation abgebildet. Zu sehen ist, dass die Kern-Hülle-Partikel vornehmlich an den Rand der oben erwähnten Bereiche sich anlagern. Die Ursache dafür ist ebenfalls die, dass die aus superparamagnetischen Magnetitnanopartikeln bestehende Hülle dorthin gezogen wird, wo der Gradient des magnetischen Feldes am größten ist.

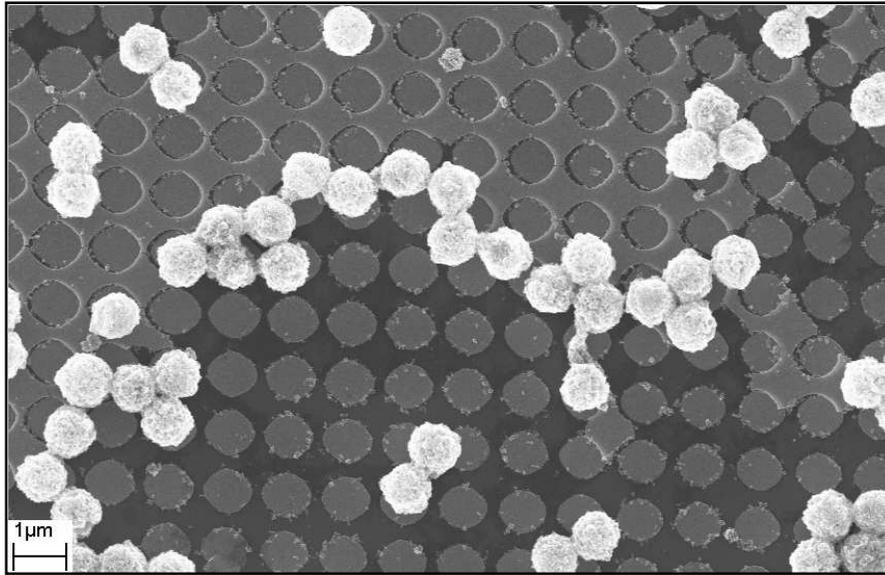


Abb.3.22 SEM-Aufnahme von Kern-Hülle-Partikeln auf Substrat 2. Oben ist ein Bereich mit misslungenem Lift-Off; unten sind magnetische Dots zu sehen.

Die Ausnutzung dieses Effektes könnte auf einem Substrat mit invertierten magnetischen Dots eine bessere Anpassung an die Vorstrukturierung ergeben.

3.6. Zusammenfassung

Die großflächige selbstorganisierte periodische Anordnung der Kern-Hülle-Partikel war nicht so erfolgreich wie bei den Polystyrolkugeln.

Die Schwierigkeit bei den mit Magnetit umhüllten Kugeln ist erstens die veränderte Oberfläche. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen stört die Selbstorganisation. Dass die Kapillarkraft wie bei den Polystyrolkugeln für uns positiv wirkt, zeigt z.B. die Abbildung 3.16. Einzelne Partikel befinden sich stets in den Vertiefungen des Substrats. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen muss verändert werden.

Der genaue Verlauf des Wechselwirkungspotentials zwischen zwei Partikeln müsste quantitativ erfasst werden und die Auswirkung von Copolymeren, Tensiden, Polyelektrolyten darauf bestimmt werden.

Außerdem sind die Teilchen nicht mehr so monodispers wie die Polystyrolkugeln.

Das größere Gewicht führt zu einer schnelleren Sedimentation, d.h. die im Kapitel 2 fruchtende Methode, das Substrat senkrecht in die Suspension zu tauchen, kann nicht angewandt werden.

Es gäbe die Möglichkeit die Verdampfung des Wassers aus dem Tropfen zu verzögern (übersättigte Atmosphäre), und gleichzeitig den Partikeln Energie zuzuführen in Form von mechanischem Schütteln oder magnetischen Wechselfeldern. Allerdings besteht hier die Gefahr störende Fluktuationen in der Flüssigkeit zu erzeugen.

Bessere Ergebnisse könnten erreicht werden, indem das vorstrukturierte Substrat stärker moduliert werden würde. Es gibt z.B. die Möglichkeit der nasschemischen Ätzung in Silizium mit KOH. Dabei wird ausgenutzt, dass die Ätzrate anisotrop ist ($R(100)/R(111) = 49,8$) ist. Selbstorganisation von blanken Polystyrolkugeln auf nasschemisch erzeugten, vorstrukturierten Substraten wurde bereits in [Yin] realisiert.

4. Herstellung magnetischer Hohlkugeln

Die dreidimensionale periodische Anordnung von Kern-Hülle-Partikeln ist eine Möglichkeit einen inversen Opal zu realisieren (vgl. Kap. 1). Damit ein inverser Opal mit einer fcc-Struktur eine komplette Bandlücke zwischen dem 8. und 9. Band ausbildet ist ein Brechungsindexkontrast von mindestens 2,8 erforderlich. [Busc], [Maka] Der Brechungsindex von Magnetit ist 2,42. Der Brechungsindexkontrast eines Kern-Hülle-Partikels mit einem Kern aus Polystyrol ($n_{PS} = 1,6$) ist somit 1,51. Das ist zu wenig, um eventuell einen Photonischen Kristall mit kompletter Bandlücke zu erhalten, aber es ist denkbar, noch eine weitere Schicht, z.B. aus Goldnanopartikeln (wegen dem höheren Brechungsindex), als weitere Hülle um die Kugeln anzubringen (vgl. [Caru2]). Die Magnetitnanopartikeln würde man dann nur wegen der magnetischen Eigenschaften für eine periodische Anordnung benötigen.

Das Verhältnis kann aber auch zu höheren Werten hin verändert werden, indem der Polystyrolkern entfernt wird. Der Kern - bestehend aus Luft - hätte dann den Brechungsindex $n_{Luft} = 1$. Dies wurde bereits durch Kalzination realisiert. Dazu wurden die Teilchen in Sauerstoffatmosphäre über 8 Stunden bei 500 °C gebacken. Der Polystyrolkern ist verdampft und Hohlkugeln sind zurückgeblieben. Dies konnte dann mit einem TEM nachgewiesen werden [Caru1].

Eine weitere Anwendung für magnetische Hohlkugeln wäre eine medizinische. Mit Medikamenten gefüllte Hohlkugeln könnten in der Blutbahn mit einem Permanentmagneten von Außen an die gewünschte Stelle im Körper dirigiert werden.

Diese zwei Anwendungsmöglichkeiten, aber auch die Herstellung von physikalisch interessanten Mikrohohlkugeln mit einer Schale aus superparamagnetischem Material, waren die Motivation die Erzeugung von Hohlkugeln, von Kern-Hülle-Partikeln ausgehend, zu untersuchen.

Hier wurden zur Herstellung von Hohlkugeln die Kern-Hülle-Partikel einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Dazu wurden die Partikel zunächst auf ein Siliziumsubstrat aufgebracht. Die Vakuumkammer wird bis auf 0,1 mbar evakuiert. Anschließend wird Sauerstoff bis auf einen Druck von 200 mbar eingelassen und mit einem Butterflyventil dieser Druck konstant gehalten. Dann wird durch ein Wechselfeld mit einer Leistung von 150 W das Plasma gezündet (es leuchtet und hat im Reinraum bei Gelblicht eine blaue Farbe). Da der Probenteller gleichzeitig eine Elektrode ist, gibt es zusätzlich noch die

Möglichkeit die Sauerstoffionen durch Anlegen einer Spannung auf die Probe hin zu beschleunigen. Diese Anlage für Reaktives Ionenätzen ist ein Eigenbau.

Nach dem Ätzen wurden die Proben mit dem SEM untersucht. Abb. 4.1 zeigt ein Partikel, das für 20 Minuten in das Sauerstoffplasma gehalten wurde. Offensichtlich fehlt der obere Teil der Schale, und man kann direkt in eine Hohlkugel blicken: der Polystyrolkern wurde oxidiert (vgl. Tab. 6.2) und als CO_2 und H_2O abgepumpt.

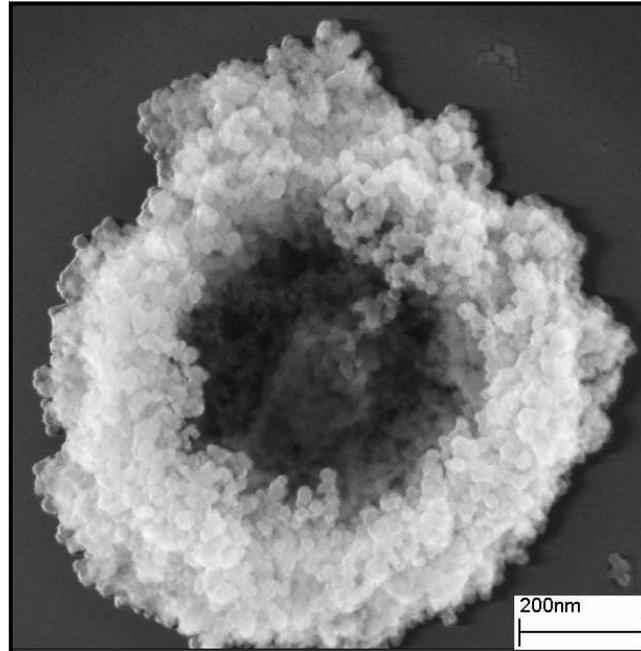


Abb.4.1 SEM-Aufnahme eines Kern-Hülle-Partikels nach der Plasmabehandlung.

Aber nicht bei allen Kugeln war ein Teil der äußeren Magnetithülle so beschädigt, dass man ins Innere der Hohlkugeln blicken konnte (vgl. Abb.4.2). Es müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um sicher sagen zu können, ob diese Kugeln tatsächlich hohl sind.

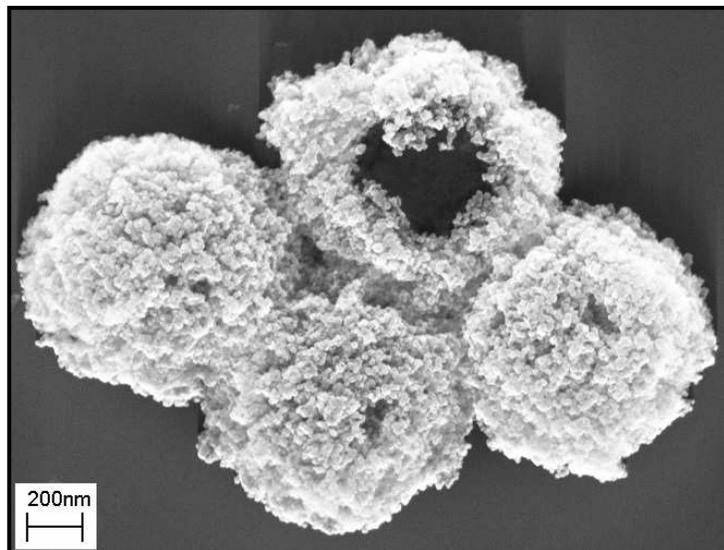


Abb.4.2 SEM-Aufnahme von mehreren Kern-Hülle-Partikeln nach der Plasmabehandlung.

Deswegen wurden die Partikel auch mit EDX untersucht.

Dazu wurden diese auf ein SiO_2 -TEM-grid aufgebracht. Vor dem Ätzen wurde nun ein Linescan über eine Kugel gemacht. Die charakteristische Röntgenstrahlung von Kohlenstoff (K-Linie: 0,277keV), Sauerstoff (K-Linie: 0,525keV), Silizium (K_{α} -Linie: 1,739keV) und Eisen (K_{α} -Linie: 6,398keV) wurde untersucht. Die Energie des Elektronenstrahls zur Erzeugung von Röntgenstrahlung betrug 120 keV. In Abb. 4.3 ist das Ergebnis zu sehen. Die Zahlen neben den Elementsymbolen geben das jeweilige Maximum in den Teilbildern an.

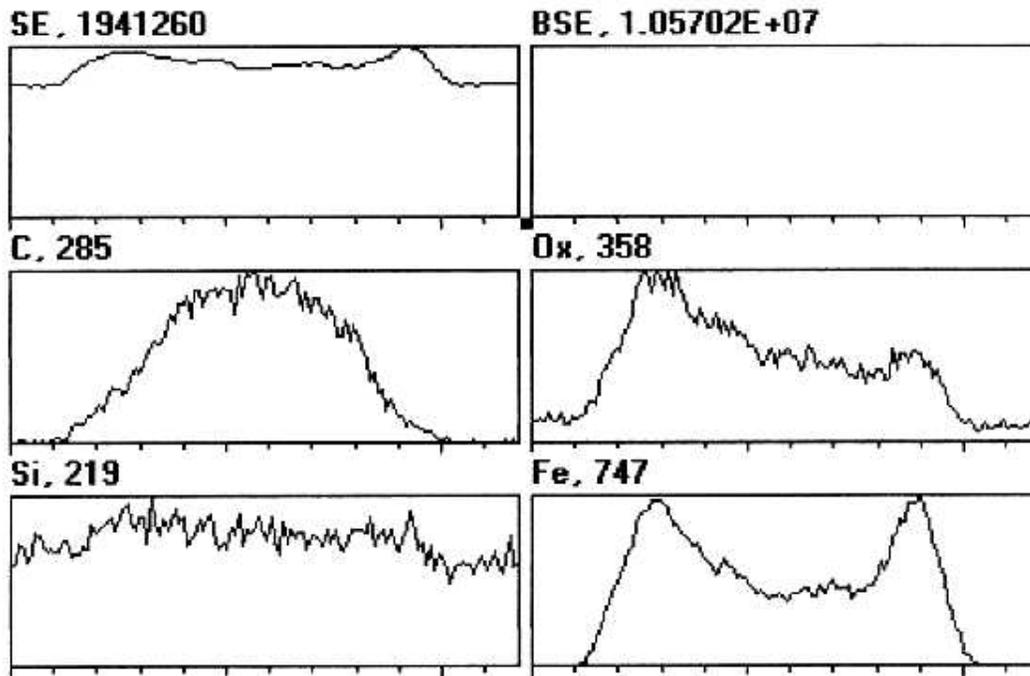


Abb.4.3 Linescan über ein Kern-Hülle-Partikel vor der Plasmabehandlung.

Das Signal im Kästchen SE gibt das Signal der Sekundärelektronen wieder. Am Ort der Kugel steigt das Signal an. Es ist sogar ein Kontrast zwischen Hülle und Kern zu sehen, der von den unterschiedlichen Materialien und Dicken von Kern und Hülle herrührt.

Aus dem Signal für Eisen (u. re.) kann man den Durchmesser der Teilchen bestimmen, denn das Substrat enthält kein Eisen. Man sieht in der Mitte des Teilchens eine Absenkung des Signals. Das rührt daher, dass die Elektronen, die von oben kommen hier weniger Magnetit der Hülle sehen, als am Rand. Dort sind die Signale auch symmetrisch. Links und rechts der Kugel ist das Signal Null. Dort befindet sich auch kein Magnetit.

Das Signal für Kohlenstoff (m. li.) zeigt für die Mitte der Kugel ein Maximum. Die Ursache dafür ist der Polystyrolkern. Aber auch in der Hülle befindet sich noch Kohlenstoff, der in den Polyelektrolyten enthalten ist. Man erkennt eine geringfügige Asymmetrie des Signals in den Bereichen der Schale.

Im Sauerstoffsignal (m. re.) ist links und rechts des Partikels das Signal nicht Null. Es kommt vom Sauerstoff im Substrat (SiO_2). Das Signal steigt steil an und in der Mitte sinkt es genauso wie beim Eisen wieder ab: ein Effekt der Magnetithülle. Aber die Maxima aufgrund der Schale sind nicht symmetrisch. Zur Überprüfung wurde der Linescan auch von links nach rechts durchgeführt und das Signal war spiegelverkehrt das gleiche (das Verhältnis der Maxima war in beiden Messungen 1,8). Das bedeutet, die Asymmetrie entsteht aufgrund von mehr Sauerstoff auf einer Hälfte des Kern-Hülle-Partikels. Es ist noch nicht geklärt wieso dort mehr Sauerstoff ist. Eventuell wurde das Eisen asymmetrisch weiter zu Fe_2O_3 oxidiert.

Für das Signal vom Siliziumpeak wurde erwartet, dass dieses in der Mitte des Partikels ein Minimum hat. Aber es ist am Ort der Kugel sogar eine minimale Zunahme des Signals zu beobachten. Die Ursache ist folgende: fällt der Elektronenstrahl auf das SiO_2 des Substrates, so gibt es hauptsächlich Vorwärtsstreuung. Fällt der Strahl auf das Partikel, so werden auch Röntgenstrahlen auf das Substrat emittiert. Ist diese Strahlung energiereicher als die beobachtete charakteristische Strahlung des Si, so bekommt man ein Signal im Detektor. Dieser Effekt scheint hier so groß zu sein, dass er zu der kleinen Zunahme des Signals am Ort der Kugel führt.

Die Untersuchung der plasmabehandelten Partikel ist noch nicht abgeschlossen. Es wurden lediglich Kugeln auf einem SiO_2 -TEM-grid vor und nach einer 20-minütigen Ätzung im SEM untersucht (vgl. Abb. 3.2 und 4.1). Eventuell werden weitere TEM-Untersuchungen zeigen, dass länger geätzt werden muss, um den ganzen Kern auch bei Partikeln mit noch unbeschädigten Schalen zu entfernen. Die bisherige Ätzung wird nur die Polyelektrolyte oxidiert haben. Leider konnte die Untersuchung nicht abgeschlossen werden, weil der EDX-Detektor kaputt ging.

Literaturverzeichnis

- [Bech] C.Bechinger, H.-H.v.Grünberg, P.Leiderer, Physikalische Blätter, 55, (1999), 53
- [Bem1] Bei der Herstellung der Polystyrolkugeln wird einer Lösung aus Styrol, Methanol und Wasser eine Lösung von Kaliumpersulfat ($K_2O_8S_2$) in Wasser beigemischt. Das Ergebnis der Polymerisation unter Stickstoffatmosphäre sind Polystyrolkugeln mit einer negativen Oberflächenladung aufgrund von SO_4^- -Ionen.
- [Bem2] Das in [Kuma2] benutzte Copolymer war das Copolymer Jeffamine 2070 (vgl. Tab. 6.6).
- [Birn] A.Birner, K.Busch, F.Müller, Physikalische Blätter, 55, (1999), 27
- [Blaa] A.v.Blaaderen, R.Ruel, P.Wiltzius, Nature, 385, (1997), 321
- [Burm] F.Burmeister, J.Boneberg, P.Leiderer, Physik. Bl., 56, (2000), 49
- [Busc] K.Busch, S.John, Physical Review E, 58, (1998), 3896
- [Caru1] F.Caruso, et al, Chem. Mater., 13, (2001), 109
- [Caru2] F.Caruso, M.Spasova, V.Salgueirino-Maceira, L.M.Liz-Marzan, Advanced Materials, 13, (2001), 1090.
- [Denk] N.D.Denkov, et al, Langmuir, 8, (1992), 3183
- [Dörf] H.-D-Dörfler, Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, 1.Auflage, Springer, 2002
- [Dush] C.D.Dushkin, et al, Physical Review Letters, 75, (1995), 3454
- [Gind] J.M.Ginder, MRS Bulletin, 23, (1998), 26
- [Ho] K.M.Ho,C.T.Chan,C.M.Soukoulis, Physical Review Letters, 65, (1990), 3152

- [Höfl] K.Höfler, Simulation and Modeling of Mono- and Bidispers Suspensions
<http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2000/663/>
- [Joan1] J.D.Joannopoulos, R.D.Meade, J.N.Winn, Photonic Crystals, 1.Auflage, Princeton University Press, New Jersey 1995
- [Joan2] J.D.Joannopoulos, P.R.Villeneuve, S.Fan, Nature, 386, (1997), 143
- [Kemp] K.Kempa, et al, Nano Letters, Vol.3, No.1, (2003), 13
- [Kirs1] S.Kirsch: "Herstellung magnetischer Nanostrukturen mittels holographischer Lithographie", Diplomarbeit, Uni Duisburg,(1996)
- [Kirs2] S.Kirsch: „Magnetische Eigenschaften nanostrukturierter dots in periodischen magnetischen dot-Gittern“, Dissertation, Uni Duisburg,(2003)
- [Kral1] P.A.Kralchevsky, K.Nagayama, Particles at Fluids Interfaces and Membranes, 1. Auflage, Elsevier, 2001
- [Kral2] P.A.Kralchevsky, K.Nagayama, Langmuir, 10, (1994), 23
- [Kuma1] E. Kumancheva, et al, Advanced Materials, 14, (2002), 221
- [Kuma2] G.Kumaraswamy, A.M.Dibaj, F.Caruso, nicht veröffentlichter Artikel
- [Maka] T.Maka, et al, Progress in Electromagnetics Research, (PIER), 41, (2003), 307
- [Phul] P.P.Phulé, MRS Bulletin, 23, (1998), 23
- [Rudh] D.Rudhardt, C.Bechinger, P.Leiderer, Physical Review Letters, 81, (1998), 1330

- [Sala] E.-L.Salabas, "Structural and Magnetic Investigations of Magnetic Nanoparticles and Core-Shell Colloids", Dissertation, Uni Duisburg-Essen, (2003)
- [Spas] M.Spasova, unveröffentlichte Messung
- [Stah] B.Stahlmecke:"Strukturelle und magnetische Eigenschaften nanostrukturierter Systeme", Diplomarbeit, Uni Duisburg,(2002)
- [Subr] G.Subramanian, et al, Physical Review B, 63, (2001), 235111
- [Wata] H.Watarai, M.Namba, Analytical Sciences, 17, (2001), 1233
- [Wass] E.F.Wassermann, et al, J. Appl. Phys., 83, (1997), 1753
- [Wein] H.Weinforth, Dissertation, Uni Duisburg
- [Xia] Y.Xia, B.Gates, Y.Yin, Y.Lu, Adv. Mater., 12, (2000), 693
- [Ye1] Y.-H.Ye, et al, Applied Physics Letters, 79, (2001), 872
- [Ye2] Y.-H.Ye, F.LeBlanc, A.Haché, V.-V.Truong,
Applied Physics Letters, 78, (2001), 5
- [Yin] Y.Yin, Y.Lu, B.Gates, Y.Xia, J.Am.Chem.Soc., 123, (2001), 8718
- [Zhou] J.Zhou, et al, Applied Physics Letters, 76, (2000), 3513

6.Anhang

Wasser:

Summenformel	H ₂ O
Dichte (20°C)	0,99821 g/cm ³
Viskosität (η @20°C))	1002 μ Pa s
Oberflächenspannung (σ @20°C)	72 · 10 ⁻³ N m ⁻¹

Tab.6.1 Eigenschaften von Wasser.

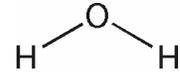


Abb.6.1 Wassermolekül

Polystyrol:

Bezeichnung	Polystyrol
Summenformel	(C ₈ H ₈) _n
Dichte	1,05 g cm ⁻³
Schmelztemperatur	180 °C
Brechungsindex	1,6

Tab.6.2 Eigenschaften von Polystyrol.

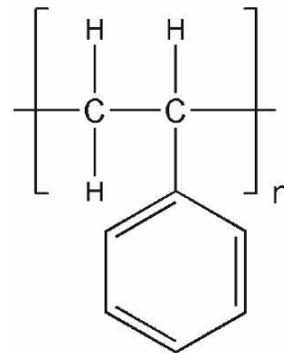


Abb. 6.2 Polystyrol-Monomer

Photolack: HPR 504, Olin

Bezeichnung	PMMA-poly(methylmethacrylat)
Summenformel	C ₅ H ₈ O ₂
Dichte	1,18 g cm ⁻³

Tab.6.3 Eigenschaften von PMMA.

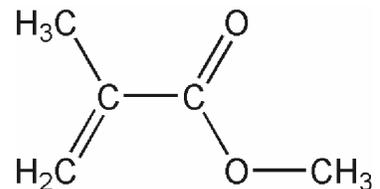


Abb. 6.3 Methacrylsäure-methylester

Eisenoxide:

Bezeichnung	Magnetit	Maghemit
Summenformel	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃
Farbe	schwarz	rötlich-braun

Dichte	5,18 g cm ⁻³	4,87 g cm ⁻³
Magnetismus	ferrimagnetisch	ferrimagnetisch
Sättigungsmagnetisierung	92-100 Am ² /kg	60-80 Am ² /kg
Brechungsindex	2,42	

Tab.6.4 Eigenschaften von Magnetit und Maghemit.

Polyelektrolyte:

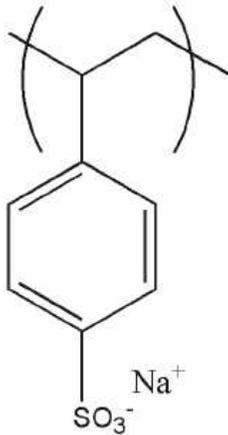


Abb.6.4 PSS-poly(styrenesulfonate)
(negativ geladen)

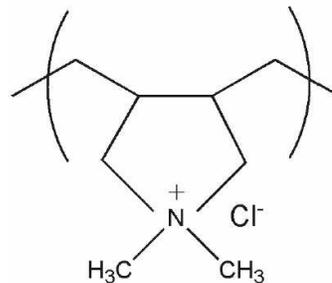


Abb. 6.5 PDADMAC-
poly(dimethyldiallylammoniumchloride)
(positiv geladen)

Tensid:

Bezeichnung	Dodecylsodiumsulfate
Summenformel	C ₁₂ H ₂₅ O SO ₃ Na
Dichte	1,1 g cm ⁻³
Molare Masse	288,4 g mol ⁻¹

Tab.6.5 Eigenschaften des benutzten Tensids.

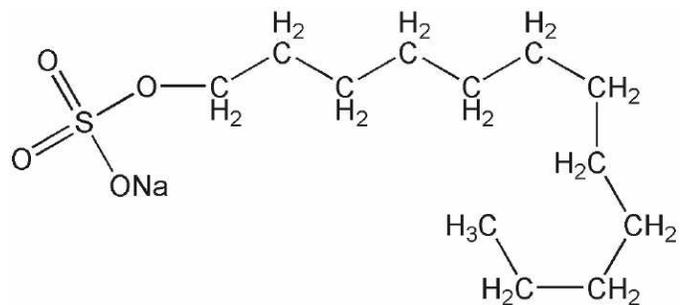


Abb. 6.6 Dodecylsulfat Natriumsalz

Copolymer:

Handelsnamen	Jeffamine 2070
Firma	Huntsman Chemicals
Bezeichnung	Methoxypoly(oxyethylen/oxypropylen)-2-propylamin

Summenformel	$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2\text{CHOCH}_3)_n-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3-\text{NH}_2$; $m/n = 70/30$
Dichte	$1,08 \text{ g cm}^{-3}$
Molare Masse	2000 g mol^{-1}

Tab.6.6 Eigenschaften des benutzten Tensids.

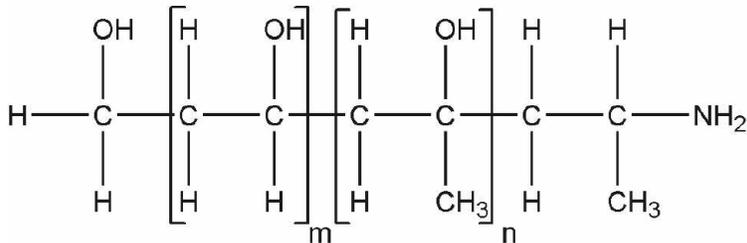


Abb. 6.7 Das Copolymer Jeffamine 2070

Hamaker Konstante für Polystyrol in Wasser, A_H	$1,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
Elementarladung, e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Boltzmannkonstante, k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ KJ}^{-1}$
Magnetische Feldkonstante, μ_0	$4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$
Bohrsches Magneton, μ_B	$9,274 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$

Tab.6.7 Sonstige in der Arbeit vorkommende Konstanten.

Benutzte Geräte:

Optisches Mikroskop	Axiotech, Zeiss
SEM (Scanning Electron Microscope)	LEO 1530
AFM (Atomic Force Microscope)	Dimension 3000 SPM, Digital Instruments Inc.
TEM (Transmission Electron Microscope)	Philips CM 12
SQUID Magnetometer	Quantum Design MPMS XL

Tab.6.8 In dieser Arbeit benutzte Geräte.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. M. Farle herzlich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Unterstützung dieser Arbeit bedanken.

Besonderer Dank geht an Herrn Dr. S. Kirsch für die Einweisung in die Optische Interferenzlithografie und der Rasterkraftmikroskopie, mit der diese Arbeit anfang.

Bedanken möchte ich mich auch bei Frau Dr. M. Spasova und Frau Dipl. Phys. L. Salabaš für die Einführung in die Handhabung der Kern-Hülle-Partikel und die Diskussionsbereitschaft in Bezug auf diese Arbeit.

Herrn Dipl. Phys. B. Stahlmecke möchte ich für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie, sowie für die Herstellung von Substraten danken. Herrn Dipl. Phys. M. Brands danke ich ebenfalls für die Herstellung von Substraten.

Frau Dipl. Chem. A. Terheiden möchte ich für die Diskussionsbereitschaft und Anregungen in Bezug auf die Tenside danken.

Besonderer Dank geht auch an Herrn H. Zähres für die TEM – Messungen und für die Hilfestellungen.

Herrn Dr. M. Cerchez danke ich für die zahlreichen magnetischen Diskussionen.

Bei Herrn D. Schädel möchte ich mich bedanken für die schnell und zuverlässig ausgeführten Werkstattarbeiten und Herrn Dipl.-Phys.-Ing. M. Vennemann danke ich für die Hilfe bei allen technischen Fragen und Problemen.

Allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern, die mir während des Studiums stets mit voller Unterstützung zur Seite standen.