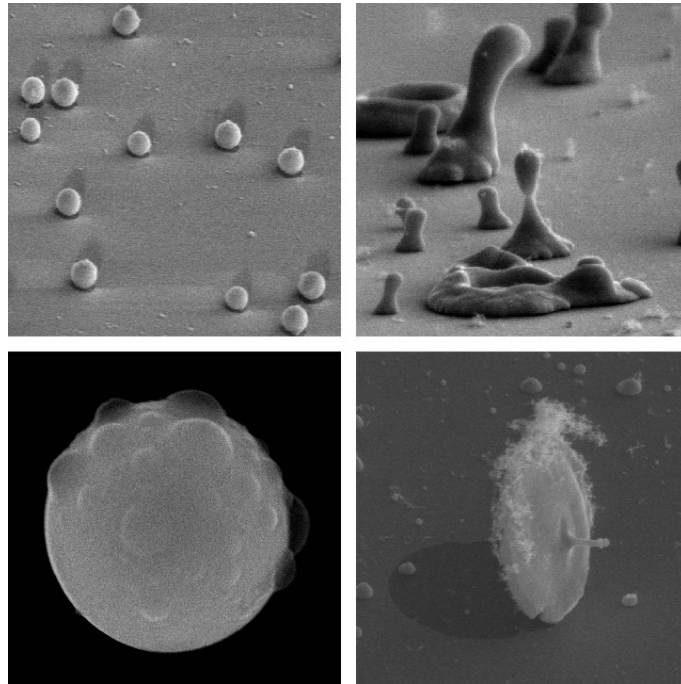


Dynamik metallischer Nanotröpfchen



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Konstanz, Fachbereich Physik

vorgelegt von

Anja Habenicht

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 2007

1. Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer

2. Referent: Prof. Dr. Thomas Dekorsy

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Benetzung	5
2.1.1	Grundlagen der Benetzung	5
2.1.2	Entnetzung von Filmen	6
2.2	Wechselwirkung von Licht mit Festkörpern	7
2.2.1	Allgemeine Grundlagen	7
2.2.2	Optische Eigenschaften von Metallen	9
2.3	Thermische Eigenschaften von Metallen	11
3	Stand der Forschung	13
3.1	Von der Makrowelt in die Nanowelt	14
3.1.1	Makroskopische Tropfen gewöhnlicher Flüssigkeiten	14
3.1.2	Metallische Tropfen	16
3.2	Von fliegenden Dreiecken und umgeformten Kugeln	21
3.3	Dynamik des Aufpralls makroskopischer Tropfen	21
3.3.1	Abhängigkeit des Verhaltens von Versuchsgegebenheiten	21
3.3.2	Energiebetrachtung	22
4	Aufbau und Messmethodik	29
4.1	Präparation der Proben	29
4.2	Streulichtaufbau zur Messung der Fluggeschwindigkeit	34
4.2.1	Aufbau und Justage	34
4.2.2	Intensitätskalibrierung im Streulichtaufbau	36
4.2.3	Abstandskalibrierung	37
4.2.4	Typische Messung	37
4.2.5	Auswertung der Streulichtdaten	38
4.3	Zeitaufgelöste Messung der Reflexion	41
4.3.1	Aufbau und Justage	41
4.3.2	Intensitätskalibrierung im Reflexionsaufbau	42
4.3.3	Auswertung der Messdaten	42
4.4	Methoden zur Intensitätskalibrierung	43
4.4.1	Bestimmung der Intensität für schrägen Einfall	45

5	Dynamik der Metalltröpfchen	47
5.1	Grundlegende Beobachtungen	47
5.1.1	Entnetzung aufgrund von Laserbestrahlung	47
5.1.2	Abhängigkeit von der Geometrie der Nanostruktur	50
5.2	Entnetzungsmodell	50
5.3	Experimentelle Überprüfung von Vorhersagen aufgrund des Entnetzungsmodells	57
5.3.1	Welchen Anteil hat die kinetische Energie?	57
5.3.2	Materialabhängigkeit	57
5.3.3	Fluggeschwindigkeit von Strukturen mit verringerter Oberflächenenergie	60
5.3.4	Beispielhafte Energiebetrachtung	61
5.3.5	Fehlerdiskussion für Modell und Messung	63
5.4	Abhängigkeit von der Intensität des Laserstrahls	64
5.4.1	Einfluss der Wärmediffusion	65
5.4.2	Feldverstärkung bei den Dreiecken	68
6	Landeexperimente	71
6.1	Erzeugung von Kugeln auf beliebigem Substrat	71
6.1.1	Landung polydispenser Tröpfchen	71
6.1.2	Landung monodispenser Tröpfchen	74
6.1.3	Mögliche Dimensionen und Materialien	74
6.2	Temperatur bei der Landung	76
6.3	Flüssigkeitsverhalten auf dem Auffangsubstrat	78
7	Ausblick	81
	Zusammenfassung	85
	Anhang	87
A	Fluggeschwindigkeit von Aluminium	87
B	Anschmelzen an den Ecken	88
C	Landung flüssiger Tröpfchen auf einem dünnen Film	89
D	Struktur erstarrter Tröpfchen	90
E	Abweichung von der Kugelform bei gelandeten Kugeln	91
	Literaturverzeichnis	93

1 Einleitung

Ich gebe dem Tropfen einen Stoß,
er füllt sich mit Wasser und wird dadurch groß.
Er ist so prächtig vollgefüllt,
von einer zarten Haut umhüllt.
Ich möchte sehen wie er fällt,
flugs am Boden nass zerschellt.
Ich sehe ihn schwer am Halme wanken,
ein neuer Stoß bringt ihn ins Schwanken.
Und eh ich es so richtig sah,
er plötzlich schon am Boden war.
Er platzte nicht wie ich gedacht,
er hat sich etwas breit gemacht.

Bernd Rosarius, Auszug aus "Der Tautropfen"

Tropfen - ein Alltagsphänomen und dennoch im Fokus der Wissenschaft. Aufgrund der Vielzahl von Erscheinungsformen und deren Ästhetik haben Tropfen sogar Eingang in die Kunst gefunden.



© Martin Waugh. Mit freundlicher Genehmigung von Martin Waugh.

1 Einleitung

Im Alltag hat man es täglich, ohne sich dessen bewusst zu sein, mit Tropfen und deren Aufprall auf Oberflächen zu tun. Vom Wasserhahn lösen sich Tropfen ab und zerspringen bei der Landung im Becken, Regen klatscht gegen die Scheibe, Tropfen springen aus einer Lache zurück. Kaffee, auf dem Tisch verschüttet, breitet sich zunächst aus, zieht sich teilweise wieder zusammen und es entstehen Kaffeeränder.

Für die Industrie ist die Beeinflussung des Tropfenverhaltens ein reiches Betätigungsfeld um Prozesse und Produkte an die gewünschten Anforderungen anzupassen. Jeder wird schon einmal einen Ausdruck eines Tintenstrahldruckers in der Hand gehalten haben, doch kaum jemand wird über die komplizierten Wechselwirkungen zwischen Tinte, Papier und dem Aufbringungsmechanismus nachdenken und wie diese optimiert werden können, um ein sauberes Druckbild zu erhalten. In der Agrarindustrie werden tagein, tagaus Pflanzen mit Chemikalien besprüht. Haften diese jedoch nicht auf den Blättern, so wird eine erhebliche Menge des Spritzmittels verschwendet und in den Boden eingebracht. Daher wird versucht, die Spritzmittel so zu verändern, dass sie sich nach dem Aufsprühen über die Blätter ausbreiten und haften bleiben. Der umgekehrte Fall, dass eine auftreffende Flüssigkeit wieder abspringt, ist in einigen Industriebranchen gewünscht. Die Bekleidungsindustrie stellt Gewebe her an denen Tropfen abprallen. Wenn Regentropfen gar nicht in das Gewebe eindringen können, werden keine Membranen benötigt um wasserdichte Textilien zu erhalten und Verunreinigungen können leicht abgewaschen werden. Dasselbe gilt für Lacke und Beschichtungen, fast jeder Autofahrer träumt von einem Auto, das immer sauber ist und bei dem die Sicht durch die Scheibe nicht durch Tropfen behindert ist. Der Lotus-Effekt sorgt bei Wandfarben für die selbst-reinigende Eigenschaft und stellt in vielen der dargestellten Fälle den Kontakt zur Forschung und Nanotechnologie dar.

Die Nanotechnologie ist ein Feld, das in den letzten Jahren einen rasanten Aufschwung genommen hat. An vielen Stellen in der Industrie, beispielsweise bei elektronischen Bauteilen, steht der Wunsch die Strukturen zu verkleinern. Bei irgendeiner Größe wird man jedoch an prinzipielle Grenzen stoßen, so ist die Speicherdichte nicht beliebig zu steigern, und es sind neue Konzepte gefragt. Was die Natur kann, kann der Mensch erst recht - und schaut sich aus der Natur Lösungen ab. Das Paradebeispiel für die Biomimetik ist der schon genannte Lotus-Effekt, bei dem Wassertropfen aufgrund natürlicher Nanostrukturierung von einem Blatt abperlen. Werden künstliche Oberflächen geeignet auf der Nanometer-Skala strukturiert, so können Tropfen und Verunreinigungen auf Textilien oder Lacken nicht haften.

Aus diesen Gründen sind das Verhalten von Flüssigkeitstropfen und die Nanostrukturierung von Oberflächen ein "heißes" Thema in der angewandten Forschung. Jedoch gibt es auch zahlreiche Fragen von grundlegender Natur: Wann tritt Benetzung, Zerspritzen oder Zurückspringen eines Tropfens auf? Wovon hängen diese Verhalten ab und wie sind sie beeinflussbar? Ändert sich etwas, wenn man sehr kleine Tropfen verwendet, benötigt man dann ein anderes Konzept zu deren Beschreibung?

In dieser Arbeit werden ebenfalls Tröpfchen untersucht. Allerdings haben diese einen Durchmesser im Bereich von wenigen Hundert Nanometer. Da derart kleine Tröpfchen aus Wasser aufgrund des erhöhten Dampfdrucks nicht stabil sind, wird mit metallischen Tröpfchen gearbeitet. Diese haben den zusätzlichen Reiz, dass sie nach dem Erstarren in Ru-

he nach Beendigung des Experiments untersucht werden können, denn Hochgeschwindigkeitskameras, mit denen das Aufprallverhalten makroskopischer Tropfen untersucht wird, fehlt das Auflösungsvermögen für derart kleine Tröpfchen. Zur Herstellung der metallischen Nanotröpfchen werden flache Nanostrukturen mit einem intensiven, kurzen Laserpuls aufgeschmolzen. Dieser Zustand der ausgedehnten Flüssigkeit ist nicht stabil und die Nanostruktur zieht sich zu einer Kugel zusammen, vergleichbar mit einem Wassertropfen in einer teflonbeschichteten Pfanne. Dabei steigt allerdings der Schwerpunkt so schnell, dass das Tröpfchen vom Substrat abspringt. Die Fluggeschwindigkeit wird gemessen und erlaubt Rückschlüsse auf Einfluss nehmende physikalische Effekte. Die fliegenden Tröpfchen werden auf einem Substrat aufgefangen und es wird untersucht, ob sie dort als feste Kugeln oder als flüssige Tröpfchen landen. Wie können das Verhalten beim Wegspringen und bei der Landung beeinflusst werden? Spielt das Material und die Größe der Strukturen eine Rolle?

Gliederung dieser Arbeit

Im ersten Kapitel werden zunächst die Grundlagen erläutert, um die Wechselwirkung zwischen dem Laser und der metallischen Nanostruktur verstehen zu können. Anschließend wird der Stand der Forschung im Bereich des Aufpralls von makroskopischen Tropfen, und wie dieser beeinflusst werden kann, vorgestellt (Kapitel 3). Die Tropfengröße wird über die Mikrometer- auf die Nanometer-Skala reduziert und Experimente dazu dargestellt. In dem Kapitel 4 "Aufbau und Messmethodik" wird gezeigt, wie die metallischen Nanostrukturen erzeugt werden und mit welchen Experimenten das Wegspringen vom Substrat untersucht wird. Die Ergebnisse sind in zwei Kapitel gegliedert: Zunächst wird die Dynamik des Wegspringens untersucht (Kapitel 5) und im Anschluss daran die Landung auf einem Substrat (Kapitel 6). Ein Ausblick zeigt Möglichkeiten für weitere Experimente, mit denen offene gebliebene Fragen beantwortet werden könnten. Eine Zusammenfassung schließt die Arbeit ab.

2 Grundlagen

In der vorliegenden Arbeit wird mit einem Laserpuls so viel Energie in eine Nanostruktur gebracht, dass diese schmilzt und anschließend entnetzt. Für das Verständnis dieser Vorgänge sind grundlegende Kenntnisse der Benetzung und der Wechselwirkung von Licht mit Metallen notwendig, die in diesem Kapitel dargestellt werden.

2.1 Benetzung

2.1.1 Grundlagen der Benetzung

Die Benetzungseigenschaften einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche bestimmen das Erscheinungsbild der Flüssigkeit, nämlich ob sich beispielsweise ein Flüssigkeitsfilm bildet oder ob Tropfen auf der Oberfläche entstehen. Die Art der Benetzung wird durch die mikroskopische Struktur der Grenzfläche und des Substrats bestimmt, jedoch zeigt es sich in vielen Fällen, dass eine makroskopische Größe zur Beschreibung genügt. Dies ist die Oberflächenspannung beziehungsweise Oberflächenenergie (-dichte) γ (oft auch σ), die angibt, wie sich die freie Energie einer Oberfläche ändert, wenn diese um eine Einheitsfläche vergrößert wird. Die freie Energie eines Systems möchte sich immer minimieren. Für den Gleichgewichtszustand einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche kann man mit dieser Bedingung die Young-Gleichung herleiten [You05][But06]:

$$\gamma_l \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

Die Oberflächenspannung γ_l (oft auch γ_{lv}) bezeichnet die Energiedichte einer Flüssigkeit ("l") die sich mit ihrem Dampf ("v") im Gleichgewicht befindet. γ_s ist die Oberflächenenergiedichte der freien Oberfläche ("s") und γ_{sl} ist die Grenzflächenenergie zwischen der Oberfläche und der Flüssigkeit. Den Winkel θ bezeichnet man als (Gleichgewichts-) Kontaktwinkel, dieser ist der Winkel der Flüssigkeit an der Grenzlinie zwischen freier Oberfläche, Dampf und Flüssigkeit (Abbildung 2.1). Ist der Kontaktwinkel $\theta = 0^\circ$, so spricht man von vollständiger Benetzung, für $\theta = 180^\circ$ hat man keine Benetzung und für dazwischen liegende Winkel spricht von einem teilweise benetzenden System.

Die Young-Gleichung ist nur für den Gleichgewichtszustand definiert. Für Flüssigkeiten im Nicht-Gleichgewichtszustand spielt der Spreitungskoeffizient

$$S = \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_l$$

eine entscheidende Rolle. Ist S größer als Null, so spreitet die Flüssigkeit, das heißt, die Oberfläche wird benetzt. Bei bewegten Flüssigkeiten tritt in den meisten Fällen Kontaktwinkelhysterese auf und der Kontaktwinkel weicht vom Gleichgewichtskontaktwinkel ab.

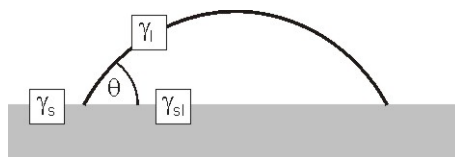


Abbildung 2.1: Darstellung der beteiligten Oberflächenspannungen eines Tropfens, der mit einer Oberfläche den Kontaktwinkel θ einschließt.

Dies geschieht, weil die Grenzlinie gepinnt wird, was durch Oberflächenrauigkeiten oder chemische Inhomogenitäten des Substrats geschehen kann [dG85]. Für eine spreitende Flüssigkeit ist der ("advancing") Kontaktwinkel größer als der Gleichgewichtskontaktwinkel, dies kann man sich so vorstellen, dass die Flüssigkeit die Grenzlinie "überläuft". Eine sich zurückziehende Flüssigkeit hat einen kleineren Kontaktwinkel ("receding") als der Gleichgewichtskontaktwinkel.

2.1.2 Entnetzung von Filmen

In dieser Arbeit wird das Verhalten von flüssigen, metallischen Nanostrukturen auf Oberflächen untersucht. Da der Gleichgewichtskontaktwinkel sehr groß ist¹, stellt die Ausgangssituation, nämlich eine flüssige flächige Nanostruktur, keinen Gleichgewichtszustand dar und es tritt Entnetzung ein.

Die Entnetzung von flüssigen Filmen wurde bereits in großem Umfang untersucht. Bei diesen geht dem Entnetzen eine Nukleation von Löchern voraus, die sich dann vergrößern. Bei flüssigen Metallfilmen dauert es einige hundert Nanosekunden bis ein Loch nukleiert [Bis96a], erst dann setzt Entnetzung ein. Bei Polymerfilmen läuft dieser Prozess aufgrund der deutlich größeren Viskosität erheblich langsamer ab, die Zeitskala sind hier Minuten [Rei93b]. Ein anderer Entnetzungmechanismus ist das spinodale Entnetzen. Dabei bilden sich durch thermische Fluktuationen auf der Oberfläche des Flüssigkeitsfilms Wellen, typisch ist das Auftreten eines bevorzugten Wellenvektors im entnetzten Film. Dies wurde unter anderem bei Polymer- und Metallfilmen beobachtet [Her98].

Die Geschwindigkeit des Entnetzungsprozesses, nachdem die Nukleation eingesetzt hat, hängt von den Eigenschaften des Films ab wie Dicke, dynamische Viskosität η und Kontaktwinkel. Dabei kann man zwei Grenzfälle unterscheiden: Das Verhalten von Flüssigkeiten wie Polymere wird durch die große Viskosität bestimmt. Die Entnetzungsgeschwindigkeit

$$v_{\text{visk}} = \frac{\eta}{\gamma} \theta^3$$

ist zeitlich konstant und unabhängig von der Dicke des Films [BW87]. Dagegen sind Flüssigkeiten mit vernachlässigbarer Viskosität nur durch ihre Trägheit begrenzt, ein Beispiel

¹Der Kontaktwinkel liegt für Gold zwischen 131° auf HOPG (hoch-orientierter pyrolytischer Graphit) [Gan94] und 140° auf SiO_2 [Nai81].

2.2 Wechselwirkung von Licht mit Festkörpern

ist suprafluides ${}^4\text{He}$. Hier ist die Entnetzungsgeschwindigkeit abhängig von der Filmdicke d , da sich am Lochrand immer mehr Masse anhäuft die bewegt wird: [BW93]

$$v_{\text{träg}} = \sqrt{\frac{2S}{\rho d}} \quad (2.2)$$

Auch diese Entnetzungsgeschwindigkeit ist zeitlich konstant.

2.2 Wechselwirkung von Licht mit Festkörpern

2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Die Ausbreitung von Licht als elektromagnetische Strahlung mit, in dieser Arbeit, einer Frequenz von etwa 10^{15} Hz wird beschrieben durch die Maxwellgleichungen.² Aus diesen erhält man die Wellengleichung für das elektrische Feld \mathbf{E}

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \hat{k}^2 \mathbf{E} = 0 \quad ,$$

dabei gilt für die komplexe Wellenzahl \hat{k}

$$\hat{k}^2 = \frac{\omega^2 \mu}{c^2} \left(\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right) \quad . \quad (2.3)$$

Der Ausdruck in der Klammer ist die komplexe Dielektrizitätsfunktion $\hat{\varepsilon} = \varepsilon + i\varepsilon_i$, die die Antwort des Mediums auf das einfallende äußere Feld \mathbf{E} beschreibt. Bei einem Nichtleiter ist die elektrische Leitfähigkeit σ Null und die Permeabilität μ ist für die untersuchten nicht-magnetischen Materialien in guter Näherung 1.

Wegen der Beziehung $\hat{n} = \sqrt{\mu\hat{\varepsilon}}$ ist auch der Brechungsindex komplex, den man auch in der Form $\hat{n} = n(1 + i\kappa)$ schreiben kann. Hier ist n der reelle Brechungsindex und κ der Dämpfungskoeffizient. Quadrieren der letzten Formel und Vergleichen der Real- und Imaginärteile mit $\hat{\varepsilon}$ führt auf die Beziehungen

$$\begin{aligned} n^2 &= \frac{1}{2}\mu(\sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon_i^2} + \varepsilon) \\ n^2\kappa^2 &= \frac{1}{2}\mu(\sqrt{\varepsilon^2 + \varepsilon_i^2} - \varepsilon) \quad . \end{aligned} \quad (2.4)$$

Der Absorptionskoeffizient χ , dessen Kehrwert angibt, nach welcher Strecke d_{opt} im Medium die Intensität auf $1/e$ gefallen ist, ergibt sich zu³

$$\chi = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_{\text{medium}}} = \frac{4\pi\kappa n}{\lambda} \quad .$$

²Der folgende Abschnitt fasst im Wesentlichen die Argumentation von [Bor99] zusammen.

³In der Literatur findet man meist diesen Ausdruck mit $k = \kappa n$, wegen der Verwechselbarkeit mit der Wellenzahl soll jedoch hier kein k verwendet werden.

2 Grundlagen

Für die optische Eindringtiefe gilt dann [Hod72]

$$d_{\text{opt}} = \frac{\lambda}{4\pi\kappa n} \left(1 - \frac{\mu \sin^2 \alpha}{2|\hat{n}^2|} \right) .$$

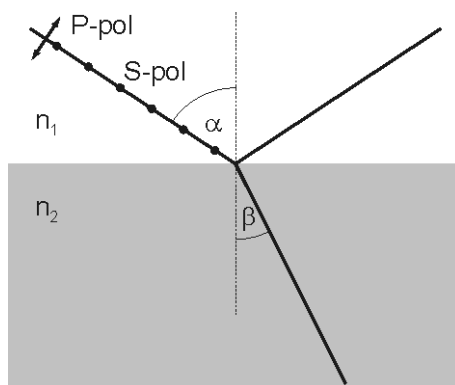


Abbildung 2.2: Einfall von Licht aus einem Medium 1 in ein Medium 2.

Licht, das von einem Medium 1 unter einem Winkel α gegenüber dem Lot in ein Medium 2 eintritt (Abbildung 2.2), muss sich dort so fortpflanzen, dass die einzelnen Komponenten des elektrischen und magnetischen Feldes den Grenzbedingungen genügen. Aus diesen Randbedingungen ergeben sich die Fresnel'schen Gleichungen. Für nichtabsorbierende Medien erhält man für die Amplitudenreflexionskoeffizienten

$$\begin{aligned} r_S &= \frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta} \\ r_P &= \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} , \end{aligned} \quad (2.5)$$

dabei gilt für den Winkel β im Medium 2 das Brechungsgesetz

$$n_1 \cdot \sin \alpha = n_2 \cdot \sin \beta . \quad (2.6)$$

Für die Intensitätsreflexionskoeffizienten gilt dann $R = |r|^2$. Die Polarisationssebene des Lichts wird durch den Index S (senkrecht zur Einfallsebene) beziehungsweise P (parallel) beschrieben.

Um die Wechselwirkung von Licht mit absorbierenden Medien zu beschreiben, genügt es nun formal, in den bekannten Gleichungen wie (2.5) und (2.6) den Brechungsindex n durch den komplexen Brechungsindex \hat{n} zu ersetzen. Dies führt unter anderem dazu dass auch der Winkel β komplex wird, dies macht eine analytische Angabe der Intensitätsreflexionskoeffizienten unmöglich. Man kann jedoch

$$\hat{n}_2 \cdot \sin \beta = u_2 + iv_2 \quad (2.7)$$

setzen, um die Rechnung zu vereinfachen, dies führt auf die Fresnelgleichungen für die Intensitätsreflexionskoeffizienten

$$\begin{aligned}
 R_S &= \left| \frac{(n_2^2(1 - \kappa_2^2) \cos \alpha - n_1 u_2)^2 + (2n_2^2 \kappa_2 \cos \alpha - n_1 v_2)}{(n_2^2(1 - \kappa_2^2) \cos \alpha + n_1 u_2)^2 + (2n_2^2 \kappa_2 \cos \alpha + n_1 v_2)} \right| \\
 R_P &= \left| \frac{(n_1 \cos \alpha - u_2)^2 + v_2^2}{(n_1 \cos \alpha + u_2)^2 + v_2^2} \right|.
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Dabei hat man $R = |\varrho|^2$ verwendet mit $r = \varrho \exp(i\phi)$. Auf die Phase ϕ soll hier nicht näher eingegangen werden. Die Brechungsindizes n_1, n_2 , der Absorptionskoeffizient κ_2 sowie der Einfallswinkel α sind bekannt, die reellen Koeffizienten u_2, v_2 müssen noch bestimmt werden. Dies geschieht durch Quadrieren von (2.7) und anschließendem Verwenden der Beziehung $\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha = 1$ und des Brechungsgesetzes (2.6). Die erhaltene komplexe Gleichung löst man durch Gleichsetzen der jeweiligen Real- und Imaginärteile, was auf ein Gleichungssystem für die zwei Unbekannten u_2, v_2 führt:

$$\begin{aligned}
 n_2^2 - n_2^2 \kappa_2^2 - n_1^2 \sin^2 \alpha &= u_2^2 - v_2^2 \\
 \kappa_2 n_2^2 &= u_2 v_2
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Damit können nun die Intensitätsreflexionskoeffizienten R_S und R_P berechnet werden.

2.2.2 Optische Eigenschaften von Metallen

Ein klassischer Ansatz der Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Metallen ist die Drudetheorie. Trifft Licht mit einer Wellenlänge im optisch sichtbaren Bereich auf einen Festkörper, so wechselwirkt dieses mit den Elektronen, denn die Frequenz mit etwa 10^{15} Hz ist zu hoch, als dass die schweren Kerne dem elektrischen Feld folgen könnten. Die tiefer liegenden Innenelektronen haben deutlich größere Ionisationsenergien, so dass die Wechselwirkung des Lichts mit dem Medium durch die Außenelektronen bestimmt wird. In der komplexen Dielektrizitätsfunktion $\hat{\varepsilon} = \varepsilon + i\varepsilon_i$ ist ε ein Maß für die Polarisation des Materials durch das äußere Feld, die vor allem durch die kovalent gebundenen Elektronen bestimmt wird. Der Imaginärteil ε_i zeigt die Phase der Antwort der Elektronen aufgrund von Dämpfungsmechanismen, wie beispielsweise durch Elektronenstöße, was vor allem die freien Elektronen betrifft.

In einem Metall befinden sich die Außenelektronen im Leitungsband und können dem Feld folgen, solange die Anregungsfrequenz unterhalb einer Grenzfrequenz, der Plasmafrequenz, liegt. Für einen idealen Leiter (hier geht die Leitfähigkeit gegen Unendlich) kann man zeigen [Bor99], dass dann der Brechungsindex n gegen Unendlich geht. Dies bedeutet, dass das Feld nicht in das Medium eindringen kann und vollständige Reflexion eintritt. Die Elektronen folgen dem Feld frei und es gibt keine Verluste. Bei einem realen Leiter gibt es jedoch Verluste, beispielsweise durch Elektronenstöße. Es tritt Joule'sche Wärme auf, dieser Energieverlust zeigt sich in der Absorption. Die Dielektrizitätsfunktion $\hat{\varepsilon}$ wird in Metallen durch die Wechselwirkung der Außenelektronen mit dem Feld vom Imaginärteil dominiert, das Verhalten der kovalent gebundenen Elektronen kann vernachlässigt werden.

2 Grundlagen

Aus diesen Gründen hat man in Spektralbereichen, in denen keine Bandübergänge stattfinden, eine starke Absorption bei gleichzeitig hoher Reflexion. Bei sehr hohen Frequenzen können die Elektronen dem äußeren Feld nicht mehr folgen, die Absorption ist klein und das Metall wird transparent. Dieses Verhalten tritt ab der Plasmafrequenz ein.

Für das hier beschriebene Drude-Modell wurden einige stark vereinfachende Annahmen gemacht, die beispielsweise auf Gold im sichtbaren Spektralbereich nicht mehr zutreffen. Denn dort dominieren die Bandübergänge die Wechselwirkung des Metalls mit dem Licht und es gibt starke Abweichungen im Verlauf der Real- und Imaginärteile der Dielektrizitätsfunktion $\hat{\varepsilon}$ (Abbildung 2.3).

Gold besitzt im Sichtbaren Interbandübergänge aus den d-Bändern in das sp-Leitungsband bei etwa 1.8 eV und 2.4 eV, dies zeigt sich in einer starken Abweichung vom Drudemodell für Energien größer als 1.5 eV. Die Plasmafrequenz liegt bei 8.6 eV [Mur93].

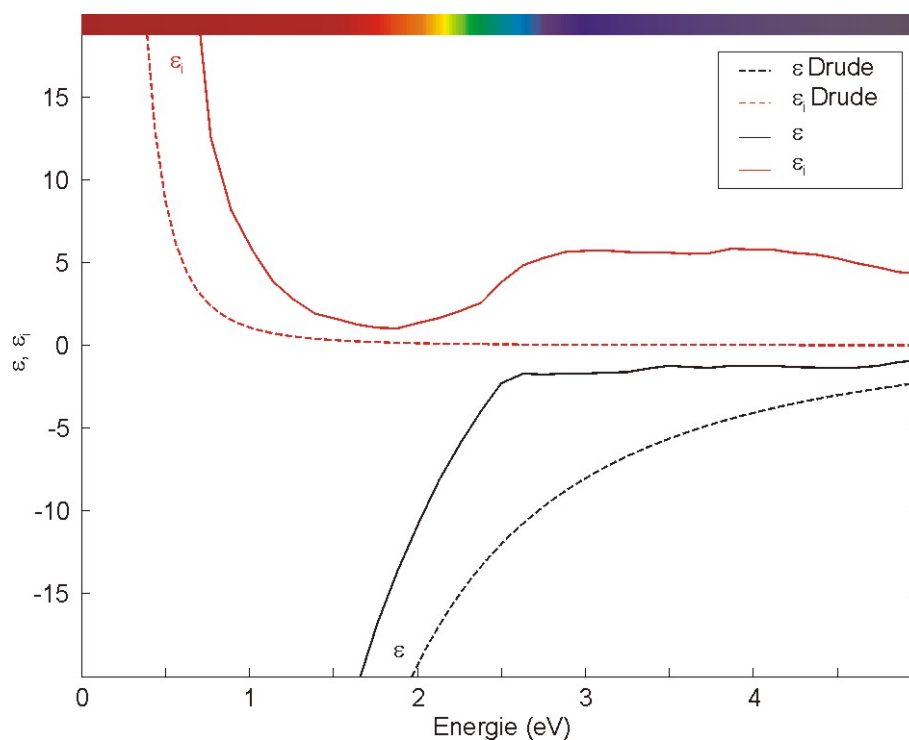


Abbildung 2.3: Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion $\hat{\varepsilon} = \varepsilon + i\varepsilon_i$ von Gold. Dargestellt sind die nach der Drude-Theorie zu erwartenden Verläufe sowie die experimentell bestimmten Verläufe [Joh72].

2.3 Thermische Eigenschaften von Metallen

Mit dem Laser wird das Elektronensystem angeregt. Die Relaxation und Thermalisierung mit dem Gitter findet auf der sub-ns-Zeitskala statt [Bis96b]. Aus diesem Grund kann der ns-Laserpuls als ein instantaner Heizpuls angesehen werden. Die optische Eindringtiefe von Licht mit der Wellenlänge 532 nm liegt in Gold bei 20 nm. Aus diesem geheiztem Gebiet dringt Wärme in die unbestrahlten Gebiete durch Wärmediffusion ein. Die thermische Diffusionslänge

$$d_{\text{therm}} = \sqrt{\frac{2\kappa_{\text{wl}}\tau}{C\rho}}$$

liegt für Gold bei etwa 1600 nm (fest) bzw. bei 900 nm (flüssig) und gibt an, welcher Bereich in der Zeit τ erwärmt wird. κ_{wl} ist die Wärmeleitfähigkeit, τ die Dauer des Laserpulses, C die spezifische Wärme und ρ die Dichte. Da die thermische Diffusionslänge erheblich größer ist als die optische Eindringtiefe, fließt schon während der Dauer des Pulses Wärme in unbestrahlte Gebiete ab. Weil die verwendeten Schichtdicken deutlich kleiner als die thermische Diffusionslänge sind, kann von einer nahezu homogenen Temperaturverteilung in der Nanostruktur ausgegangen werden.⁴

Die Energie, die notwendig ist, um die Nanostrukturen zu schmelzen, setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen: Das Material mit der Schichtdicke d muss auf die Schmelztemperatur T_m erwärmt werden, es muss die Schmelzenthalpie ΔH aufgebracht werden und der Wärmeabtransport ΔQ_{diff} in das Substrat muss ausgeglichen werden. Daher muss man, um die Nanostrukturen aufzuschmelzen, die Energie⁵

$$E = d \cdot \int_{293 \text{ K}}^{T_m} C_P(T) dT + \Delta H + \Delta Q_{\text{diff}} \quad (2.10)$$

in die Nanostrukturen einbringen. Für die Berechnung von ΔQ_{diff} benötigt man den Wärmeübergangskoeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit des Substrats.

⁴Allerdings wird man später sehen, dass dies, bei Betrachtung der ersten Nanosekunden, nur bei einer homogenen Absorption gilt.

⁵Genau genommen handelt es sich hierbei um eine Energiedichte.

3 Stand der Forschung

Der Aufprall von Tropfen auf Substrate kann im Alltag an vielen Stellen beobachtet werden, beispielsweise im Bad, in der Küche oder bei auftreffenden Regentropfen. "Die" industrielle Anwendung sind Tintenstrahldrucker mit einem Tropfendurchmesser von ca. $50 \mu\text{m}$ [Siv05]. Daher ist es nicht verwunderlich, dass das Aufprallverhalten schon lange untersucht wird. Während zu Beginn die Beschreibung des Verhaltens im Vordergrund stand (Abbildung 3.1), ist in den letzten Jahren die gezielte Beeinflussung immer wichtiger geworden. In diesem Kapitel sollen zunächst im ersten Abschnitt die verschiedenen Verhaltensmöglichkeiten des Tropfens nach dem Aufprall dargestellt werden, dann folgen Beschreibungen von Experimenten mit metallischen Tropfen. Anschließend werden Tropfen mit Durchmessern auf der Nanometer-Skala vorgestellt. Im letzten Abschnitt soll auf die Dynamik der Tropfen eingegangen werden, wie bestimmte Verhaltensweisen erreicht oder verhindert werden können und was mit der Energie beim Aufprall geschieht.

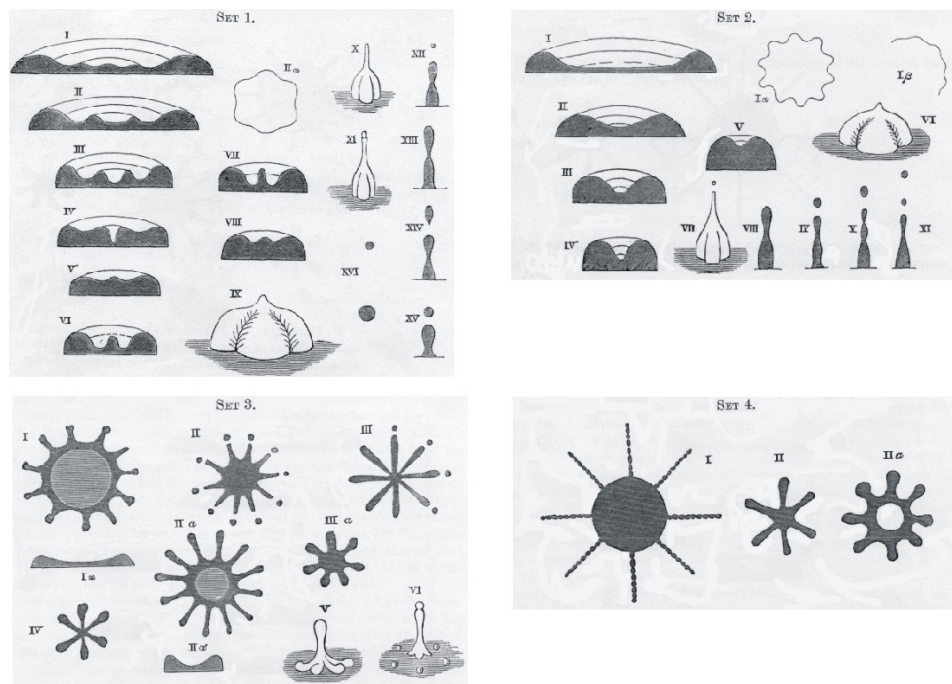


Abbildung 3.1: Aufprall eines Milchtropfens auf Glas. Worthington untersuchte bereits 1876 das Verhalten bei verschiedenen Fallhöhen (Set 1: 3.7 cm, Set 2: 5 cm, Set 3: 10 cm, Set 4: 20 cm). (aus [Wor76])

3.1 Von der Makrowelt in die Nanowelt

3.1.1 Makroskopische Tropfen gewöhnlicher Flüssigkeiten

Es gibt eine Vielzahl von Szenarien für die Interaktion eines Tropfens mit einem Substrat. Das Substrat kann fest sein oder flüssig. Bei einem flüssigen Substrat kann dies aus demselben oder einem anderen Material als der Tropfen bestehen. Die Tiefe der Flüssigkeit spielt eine Rolle und auch ob die Oberfläche glatt oder wellig ist. Auch bei einem festen Substrat spielen sowohl die mikroskopische Oberflächenrauigkeit als auch die Oberflächenstruktur eine Rolle. Der Aufprallwinkel des Tropfens auf das Substrat hat einen Einfluss. Und auch der innere Zustand des Tropfens im Moment des Aufpralls spielt eine Rolle: Ist er deformiert, beispielsweise wegen Oszillationen, existiert Strömung innerhalb des Tropfens, gibt es oberflächenaktive Substanzen auf dem Tropfen? Alle diese Faktoren, ebenso wie die offensichtlichen wie Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Volumen des Tropfens und Geschwindigkeit beeinflussen das Verhalten des Tropfens nach dem Aufprall. Zahlreiche Gruppen untersuchten dieses Verhalten (beispielsweise [Rio01], [Rio02] und [Rei93a], [Yar06] (und Referenzen darin)) und versuchten es aufgrund der Aufprallbedingungen vorherzusagen (vgl. Abschnitt 3.3).

Drei Verhaltensweisen, die auch für diese Arbeit eine Rolle spielen, sowie ein das Auge sehr ansprechendes Verhalten, sollen im Folgenden vorgestellt werden (Abbildung 3.2): Ein Tropfen, der auf ein Substrat trifft, wird sich zunächst platt drücken und dann auseinanderlaufen, er spreitet. Für das weitere Verhalten spielt das Benetzungsverhalten eine wichtige Rolle. Ist es energetisch günstig, dass der Tropfen die Oberfläche benetzt, so wird dieser so weit auseinanderlaufen, wie es sein Volumen zulässt, es kommt zur Deposition (Spalte 2 in Abbildung 3.2). Wenn die Oberflächenenergien eine Benetzung des Substrats nicht zulassen, wird der Tropfen seine Kontaktfläche mit dem Substrat wieder verringern. Er formt sich zur Kugel und kann, falls nicht zu viel Energie bei der Spreitung und dem Zurückziehen dissipiert wurde, wieder von dem Substrat wegspringen. Dieses Zurückspringen kann vollständig sein (Spalte 3, wobei hier der Endzustand nicht gezeigt ist) oder es kann ein Teil der Flüssigkeit auf dem Substrat zurückbleiben (Spalte 1). Bei super-hydrophoben Substraten wurde ein Zurückspringen bis auf 80% der Ausgangshöhe beobachtet [Ric00]. Der Verlust potentieller Energie wurde dabei auf eine Anregung von Tröpfchenoszillationen zurückgeführt. Ein spezielles Verhalten für das Auftreffen von Tropfen mit sehr kleiner Viskosität und hoher Geschwindigkeit zeigt die Spalte 4. Es kann zum so genannten "corona splash" kommen. Eine Flüssigkeitslamelle erhebt sich wie eine Krone um den aufgetroffenen Tropfen und zerfällt etwas später in eine Vielzahl kleiner Tröpfchen.

Die Größe der untersuchten Tropfen liegt meist im unteren Millimeter-Bereich und besonders Wassertropfen sowie Wasser-Alkohol Mischungen wurden in der Vergangenheit untersucht. Bei sehr hochviskosen Tropfen wie Polymertropfen wird bereits während der Spreitungsphase soviel Energie dissipiert, dass diese Tropfen nicht wieder zurückspringen. Bereits kleine Polymerbeimischungen zu Wassertropfen können das Rücksprungsverhalten drastisch ändern [Ber00]: Eine kleine Beimischung eines Polymers ändert die Oberflächenspannung und (Scher-) Viskosität gegenüber einem reinen Wassertropfen praktisch nicht.

3.1 Von der Makrowelt in die Nanowelt

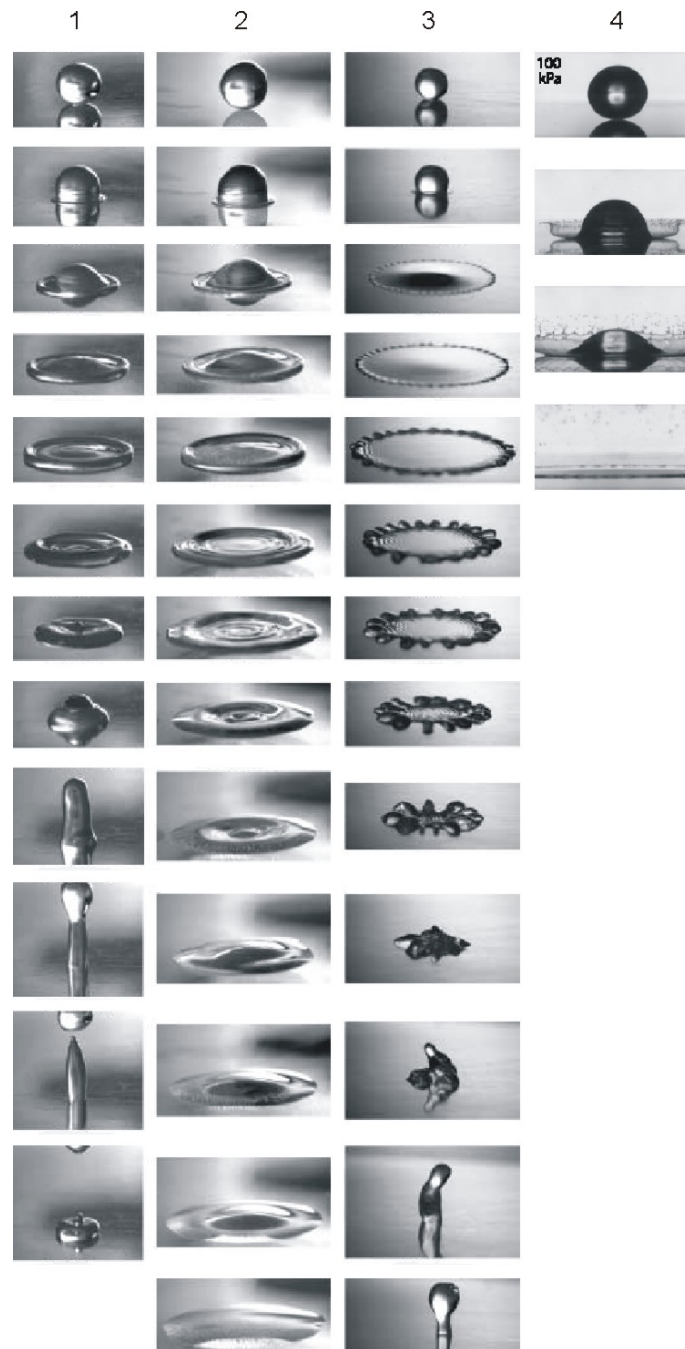


Abbildung 3.2: Verschiedene Verhalten eines Tropfens nach dem Aufprall. Spalte 1: teilweises Zurückspringen, Spalte 2: Deposition, Spalte 3: vollständiges Zurückspringen, Spalte 4: "corona splash" (zusammengestellt aus [Rio02] (Spalte 1-3, stroboskopische Aufnahme) und [Xu05] (Spalte 4, Einzelbilder einer Hochgeschwindigkeitskamera))

3 Stand der Forschung

Der Tropfen jedoch, der nach dem Spreiten als reiner Wassertropfen wieder zurück springen würde, verharrt im gespreiteten Zustand. Dies wird auf nicht-newtonsche Effekte zurückgeführt bei denen die durch die Beimischung veränderte Dehnviskosität die bestimmende Rolle spielt. Dieser Effekt könnte eine Anwendung in der Agrarwissenschaft finden wo es gewünscht ist, dass die aufgesprühten Tropfen auf den Blättern haften bleiben.

Die kleinsten mir bekannten Wassertropfen, die für Aufprallexperimente verwendet worden sind, wurden durch einen Tintenstrahldruckmechanismus erzeugt und hatten einen Durchmesser von $40\ \mu\text{m}$ [vD04]. Den Aufprall noch kleinerer Tropfen zu untersuchen ist schwierig, denn aufgrund der stärkeren Oberflächenkrümmung ist bei kleinen Tropfen der Dampfdruck stark erhöht, so dass diese sofort nach der Entstehung wieder verdampfen. Allerdings gibt es durchaus Tropfen mit einem Durchmesser von $\approx 1\ \mu\text{m}$ (wie sie beispielsweise von Millikan verwendet wurden [Mil11]).

Das Rücksprungverhalten des Tropfens kann nicht nur durch die Tropfen- und Substrateigenschaften beeinflusst werden, sondern auch durch Bewegung des Substrats während des Aufpralls. Ein Wassertropfen, der auf einen Wachsfilm fällt, spreitet und zieht sich, bevor er wieder zurück springt, zu einer Wassersäule auseinander [Lee04]. Ein oberster Teil dieser Säule reißt ab, es kommt also zum teilweisen Zurückspringen. In der Wassersäule selber können sich jedoch Instabilitäten ausbilden, falls sie sich nicht schnell genug zusammen zieht. Dann erfolgt eine Auflösung in einzelne Tropfen (die sich auf dem Substrat wieder vereinigen). Wird nun das Substrat während des Aufpralls bewegt, so kann dadurch das Verhalten beeinflusst werden. Eine Bewegung dem Tropfen entgegen führt zu einer Verstärkung des Auflösungsprozesses, eine Bewegung mit dem fallenden Tropfen führt zu einer Abschwächung. Wird im letzteren Fall während der Rückzugsphase die Bewegungsrichtung des Substrats umgedreht, so bleibt der Tropfen sogar komplett liegen und es findet kein Auseinanderziehen statt.

3.1.2 Metallische Tropfen

Abgesehen von Quecksilber sind die Metalle bei Raumtemperatur fest. Dies führt zu der zusätzlichen Komplikation, dass beim Aufprall eines flüssigen Metalltropfens auf ein (meist) kühleres Substrat der Wärmeabfluss, der zu einem Erstarren führt, beachtet werden muss. Dieser kann beispielsweise ein Zurückspringen alleine dadurch verhindern, dass vorher die Schmelze erstarrt. Jedoch bringt dies auch Vorteile, solange sich der Tropfen noch auf dem Substrat befindet, denn man kann nach dem Experiment den Endzustand in Ruhe unter einem optischen oder einem Elektronenmikroskop betrachten.

Makroskopische Tropfen

Kirko führte 1970 mit Quecksilbertropfen Fallturmexperimente durch [Kir70]. Er platzierte einen $14\ \text{mm}$ großen Quecksilbertropfen in Salzsäure auf einem Substrat. Der Tropfen plattete sich dabei durch sein Gewicht ab. Dann wurde das Substrat fallengelassen, dadurch änderte sich die Relativbeschleunigung zwischen dem Tropfen und dem Substrat von $1\ \text{g}$ auf $0\ \text{g}$. Für $0\ \text{g}$ ist der Gleichgewichtszustand des Tropfens jedoch eine Kugel und nicht der

abgeplattete Tropfen, daher geschieht eine Umformung zur Kugel, die dann weg springt. Anschließend erreicht die Kugel die Grenzfläche zwischen der Salzsäure und Luft, wird dort durch den Aufprall deformiert und springt anschließend wieder zurück. Es wurden mehrfache Oszillationen der Quecksilberkugel zwischen dem Substrat und der Grenzfläche beobachtet.

Dieses frühe Experiment zeigt, dass man für das Studium des Aufpralls und Wegspringens eines Tropfens nicht unbedingt mit einem Tropfen starten muss, der auf ein Substrat auftrifft. Es genügt, mit einem deformierten Tropfen zu starten und die Bedingungen so zu ändern, dass diese Situation nicht mehr dem Gleichgewichtszustand entspricht.

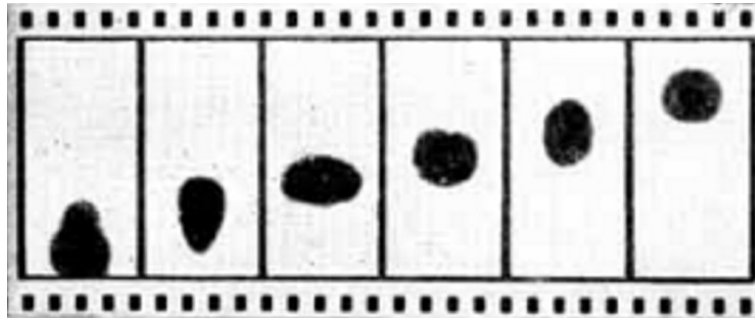


Abbildung 3.3: Wegspringen eines Quecksilbertropfens bei einem Experiment im Fallturm (aus [Kir70]).

Makroskopische, metallische Tropfen werden in der Industrie verwendet um Strukturen, beispielsweise Korrosionsschutzschichten, aufzusprühen. Dabei werden die Strukturen erzeugt indem nacheinander gezielt Tropfen aufgeschleudert werden, die dann am gewünschten Ort erstarren und so langsam die Struktur bilden. Dazu ist eine genaue Kenntnis der beteiligten Prozesse nötig. Neben dem reinen Tropfenaufprall und -spreiten sind dies die Abkühlung durch Wärmeabtransport in das Substrat sowie die anschließende, meist sehr rasche, Erstarrung. Dies führt zu einer sehr komplexen Beschreibung des Vorganges. Zur Untersuchung dieser Prozesse wurden beispielsweise 3 mm große Bleitropfen auf verschiedene Substrate getropft und über einen Wärmefühler Kühlraten und die Unterkühlung gemessen und anschließend simuliert [Ben94]. Dabei wurde der Wärmefluss zweidimensional simuliert. Dass dies nicht der Situation gerecht wird und eine dreidimensionale Berechnung nötig ist, zeigt [PF02]. Schon allein ein schräger Aufprall führt zu einer Symmetriebrechung, die in der zweidimensionalen Beschreibung nicht berücksichtigt wird. In dieser Simulation werden allerdings Dissipationsprozesse während des Spreitens vernachlässigt. Verglichen werden die Ergebnisse mit dem Aufprall von 2 – 3 mm großen Zinntropfen. Von derselben Gruppe werden Zinntropfen dieser Größe mit verschiedenen Geschwindigkeiten auf Substrate mit unterschiedlichen Temperaturen fallen gelassen [Azi00]. Der Erstarrungsprozess setzt sofort ein, jedoch ergaben Simulationen, dass die Zeit für die Erstarrung um zwei Größenordnungen höher ist als die für die Deformation benötigte Zeit [Wat92]. Daher wird die Erstarrung erst für die Rückzugsphase und das Wegspringen wichtig. Auch findet man

3 Stand der Forschung

in diesen Veröffentlichungen, dass bei hohen Aufprallgeschwindigkeiten kein Zurückspringen mehr geschieht (Abbildung 3.4). Dies liegt daran, dass diese Tropfen weit spreiten und damit eine große Kontaktfläche zum Substrat haben über die sie Wärme abgeben. Daher erstarren diese Tropfen bereits während der Rückzugsphase.

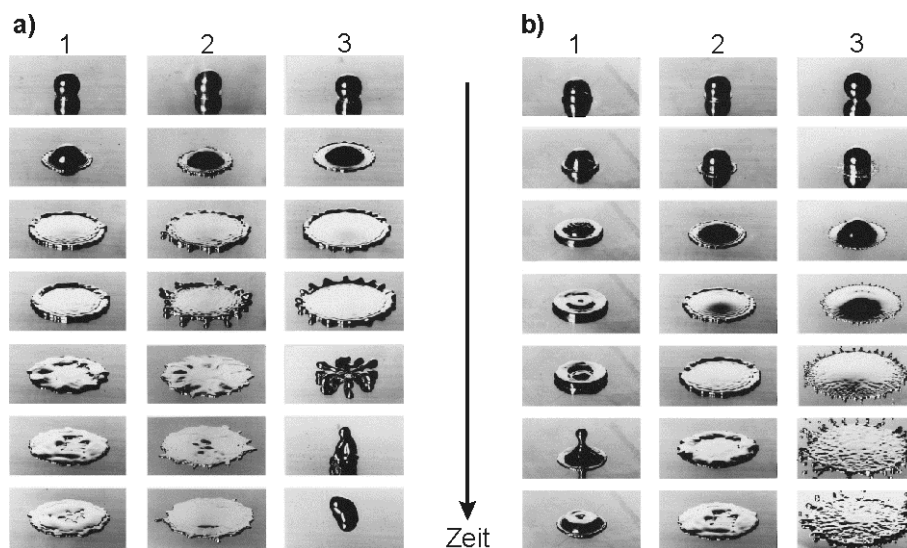


Abbildung 3.4: Aufprall eines Zinntropfens auf ein Edelstahlsubstrat. a) Geschwindigkeit 2 m/s. Spalte 1: 25°C Substrattemperatur, Spalte 2: 150°C, Spalte 3: 240°C. Nur bei dem Substrat in Spalte 3, dessen Temperatur höher als die Schmelztemperatur von Zinn liegt, springt der Tropfen zurück. In den anderen Fällen erstarrt der Tropfen vorher. b) Substrattemperatur 25°C. Spalte 1: Aufprall mit 1 m/s, Spalte 2: 2 m/s, Spalte 3: 4 m/s. Je größer die Geschwindigkeit ist, umso größer wird der Spreitungsradius. Weit gespreitete Tropfen erstarren bevor sie sich wieder zusammenziehen können, nur der Tropfen mit der kleinsten Aufprallgeschwindigkeit zeigt ein Rücksprunghverhalten. Die Zeitintervalle zwischen den Bildern sind unterschiedlich groß (aus [Azi00], bearbeitet).

Ein anderes, wegen der industriellen Anwendung sehr häufig verwendetes Material ist eine Legierung aus Zinn und Blei, nämlich Lötzinn. Bei den etwa 1 mm großen Tropfen wurde teilweise Zurückspringen beobachtet und dies mit theoretischen Modellen verglichen [Meg04]. Eine sehr interessante Arbeit ebenfalls aus der Gruppe von C. M. Megaridis findet sich in [Haf01]. Das Ziel dieser Veröffentlichung ist es, den Aufprall von maximal 100 μm großen Lötzinntropfen zu verstehen.¹ Derart kleine Tropfen "live" mit großer Zeit- und Ortsauflösung zu beobachten ist schwierig, daher wurde ein Modellsystem gesucht. In diesem wurden die relevanten Parameter (Geschwindigkeit, Größe, etc.) durch Dimensionsanalyse und Verwendung von dimensionslosen Größen (wie Reynolds- und Weberzahl, die in Abschnitt 3.3 vorgestellt werden) in makroskopische Dimensionen überführt. Dadurch

¹Derart kleine Tropfen und deren Anwendung werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

ergab sich statt der μm und μs Skala bei den kleinen Tropfen eine mm und ms Skala bei den großen Tropfen, was den experimentellen Zugang erheblich erleichterte. Jedoch musste dazu das Experiment in einem Fallturm durchgeführt werden, um die benötigte reduzierte Schwerkraft zu erreichen.

Makroskopische Metalltropfen können hergestellt werden, indem unter einem Reservoir mit dem geschmolzenem Metall ein Rohr mit einer sehr kleinen Mündung als Ausfluss angebracht wird. Durch die eigene Gravitation bildet sich dort ein Tropfen, der bei genügend großer Masse abtropft. Diese Methode ist jedoch auf größere Tropfen beschränkt und man erhält einen anhaltenden Strom von Tropfen.

Mikroskopische Tropfen

Bei mikroskopischen Tropfen ist die Masse zu klein, um alleine durch Gravitation aus einem Rohr heraus zu tropfen. Daher wird für die Erzeugung von mikroskopischen Tropfen ein Mantel eines piezoelektrischen Materials um die mit dem flüssigen Metall gefüllte Kapillare angebracht. Durch einen elektrischen Puls wird die Kapillare verjüngt und ein kleiner Tropfen herausgedrückt. Dies hat auch den Vorteil, dass gezielt ein Tropfen zum gewünschten Zeitpunkt erzeugt wird. Auf diese Weise wurden $50\ \mu\text{m}$ große Lötzinntropfen erzeugt und die Erstarrung dieser auf einem Substrat untersucht [Wal97]. Tropfen dieser Größe können noch durch Blitzlicht-Photographie abgebildet werden. Weiterführende Messungen zeigen, dass diese Tropfen während des Zurückspringens vom Substrat her erstarren. Der noch flüssige Teil setzt seine Bewegung fort, jedoch erfolgt kein Abreißen, so dass die Flüssigkeit wieder auf das Substrat zu schwingt. Es erstarrt wieder eine untere Schicht und der Vorgang setzt sich fort. Zum Schluss findet man Kugeln mit einem Rillenmuster, jede dieser Rillen entspricht einem Erstarrungsvorgang [Att00].

Die gezielte Erzeugung von kleinen Metalltröpfchen auf Wunsch ist sehr interessant für die Halbleiterindustrie für das Drucken von Schaltungen. Hierbei ist es besonders wichtig, dass ein Zerspritzen der Tropfen beim Aufprall oder ein teilweises Zurückspringen verhindert wird. Ansonsten würde Material verschwendet, es könnten sich Kurzschlüsse bilden und Hohlräume entstehen, die die Struktur schwächen. Daher beschäftigen sich einige Arbeiten mit der Frage, wie Tropfen so gelandet werden können dass sie "schöne Platscher" ergeben. Zinntropfen mit einem Durchmesser von $600\ \mu\text{m}$ wurden auf verschiedene metallische Substrate fallen gelassen (wobei die Aufprallgeschwindigkeit dadurch erhöht wurde, dass das Substrat dem Tropfen entgegen bewegt wurde [Dhi05]). Es wurde eine Substrattemperatur bestimmt, oberhalb der kein Zerspritzen des Tropfens beobachtet wurde. Bei kalten Substraten erfolgte ein Zerspritzen: Der Rand des spreitenden Tropfens war am längsten mit dem Substrat in Kontakt und erstarrt daher zuerst. Dadurch stößt nachströmendes Material an dieses feste Hindernis und ein Zerspritzen wird gefördert. Es wurde erfolgreich vorhergesagt, dass auf Glas wegen des höheren Wärmeübergangswiderstands kein Zerspritzen stattfindet. Von kleineren Tropfen finden sich Bilder in [Azi00], die ein Zerspritzen zeigen. Dort wurden Nickeltropfen mit einem Durchmesser von $61\ \mu\text{m}$ verwendet.

Die Herstellung noch kleinerer Tropfen, das heißt mit Durchmessern im Submikrometer-

3 Stand der Forschung

bereich, wird durch Verunreinigungen in der Tropfröhre stark behindert, da die Mündung verstopft. Dies kann beispielsweise durch zurückgebliebene Oxidationsreste und Schlacken entstehen. Meines Wissens sind die genannten Tropfen die kleinsten mit denen Aufprall-experimente durchgeführt worden sind. Noch kleinere Metalltröpfchen wurden in Experimenten zur Erstarrung und Unterkühlung untersucht [Tur50]. Die kleinsten dieser Blei- oder Wismuttropfen hatten einen Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$.

Nanoskopische Tropfen

Für die Herstellung nanoskopischer Metalltropfen gibt es einen sehr unkonventionellen Ansatz [Bur99], dessen Fortentwicklung Grundlage dieser Arbeit ist. Flache Goldnanostrukturen werden mit einem Laserpuls aufgeschmolzen. Die ausgedehnte Flüssigkeit hat eine große Oberflächenenergie gegenüber dem Gleichgewichtszustand, ähnlich wie in dem Experiment von Kirko. Daher setzt Entnetzung ein (Abbildung 3.5), die nicht nur zu einer Umformung in eine Kugel führt, sondern wie beobachtet wurde, auch zu einem Wegspringen der Goldtröpfchen vom Substrat. Damit ist diese Beobachtung eine unmittelbare Voraussetzung und Vorarbeit für diese Arbeit.

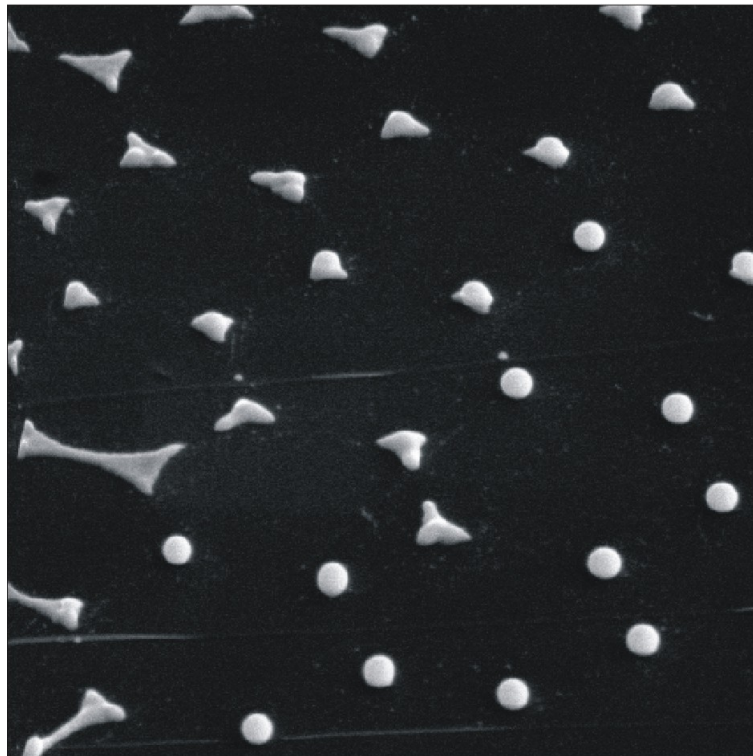


Abbildung 3.5: Goldnanostrukturen auf hoch-orientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG). Die Dreiecke wurden mit einem Nanosekunden-Laserpuls bestrahlt und entnetzen zu einer Kugel. Diese Abbildung wird in Abschnitt 5.1.1 diskutiert. Bildausschnitt ca. $8\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$ (aus [Bur99]).

3.2 Von fliegenden Dreiecken und umgeformten Kugeln

In diesem Abschnitt sollen zwei Experimente anderer Arbeitsgruppen vorgestellt werden, die mit dreieckigen Nanostrukturen durchgeführt worden sind, die Dreiecksform resultiert dabei aus dem Herstellungsprozess der Nanostrukturen. Abweichend von der Arbeit von Burmeister [Bur99] sowie der vorliegenden Arbeit, werden von Huang et al. [Hua06] die Dreiecke mit einem Femtosekundenlaserpuls bestrahlt, dessen Frequenz die Plasmonresonanz der Dreiecke trifft. Der grundlegende Unterschied ist die Rate, mit der den Dreiecken Energie zugeführt wird. Mit dem Nanosekundenpuls werden die Dreiecke geschmolzen, dagegen sorgt die ungleich höhere Rate der Energiezuführung beim Femtosekundenpuls dafür, dass Material von den Golddreiecken ablatiert wird. Dieser Mechanismus wird dafür verantwortlich gemacht, dass die Nanostrukturen als Dreiecke vom Substrat abheben.²

Eine Umformung der Dreiecke in Kugeln kann, neben dem Aufschmelzen mit einem Nanosekundenlaserpuls, durch Festkörperdiffusion erreicht werden. Dazu werden die Dreiecke über einige Minuten bis hin zu Stunden in einem Ofen geheizt. Die Temperatur liegt deutlich unter der Schmelztemperatur, für Gold beispielsweise um 500°C [Bur99]. Nach der Umformung zu einer Kugel bilden sich Facetten aus, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Diese Umformung durch Festkörperdiffusion kann auch mit einem Nanosekundenlaserpuls erreicht werden [Mor07]. Dabei werden die Dreiecke mit sehr vielen, direkt aufeinander folgenden, Laserpulsen bestrahlt, die Intensität der Pulse liegt jedoch unter der Intensität, die für Aufschmelzen benötigt wird.

3.3 Dynamik des Aufpralls makroskopischer Tropfen

3.3.1 Abhängigkeit des Verhaltens von Versuchsgegebenheiten

Die unterschiedlichen Verhaltensweisen beim Aufprall eines Tropfens auf ein festes Substrat resultieren aus dem Zusammenspiel verschiedener Kräfte [Ber01]: Die Trägheitskraft resultiert aus der Beschleunigung des Tropfens beim Aufprall und damit aus der kinetischen Energie. Daher wird sie bestimmt durch Geschwindigkeit v und Masse des Tropfens, beziehungsweise seiner Dichte ρ und Volumen $V = 4/3\pi r^3$. Die Oberflächenspannung γ wirkt einer Deformation des Tropfens entgegen, der dadurch die Form einer Kugel anstrebt. Auf dem Substrat sorgt die Trägheit für eine Verformung der Kugel gegen die Oberflächenspannung. Während der Verformung wirken viskose Kräfte, die für die Dissipation von Energie sorgen (dieser Prozess wird genauer in Abschnitt 3.3.2 betrachtet). Die bestimmende Größe dafür ist die dynamische Viskosität η . Aus dem Verhältnis dieser Kräfte kann man schon eine Tendenz für das Verhalten abschätzen. Die Reynoldszahl [Rio02]

$$Re = D \frac{\rho v}{\eta} \quad (3.1)$$

²Diese Veröffentlichung steht nicht im Einklang mit Beobachtungen an unserem Lehrstuhl [KB07].

3 Stand der Forschung

gibt das Verhältnis der Trägheits- und der viskosen Kräfte wieder, die Weberzahl

$$We = D \frac{\rho v^2}{\gamma} \quad (3.2)$$

das Verhältnis von Trägheits- und Kapillarkraft (Oberflächenspannung). Dabei ist D der Durchmesser des Tropfens. Ist die Weberzahl groß, so dominiert die Trägheitskraft und die Kapillarkraft ist zu schwach um den Tropfen zusammen zuhalten. Daher wird ein Zerspritzen des Tropfens erwartet.

Anhaltspunkte für ein bestimmtes Verhalten werden im Folgenden genannt, allerdings sind die Verhältnisse meist komplizierter und es wird eine genauere Betrachtung notwendig [Rio01]. Eine Benetzung des Substrats (sofern dies der Kontaktwinkel zulässt) wird durch einen langsamen Aufprall kleiner Tropfen mit hoher Viskosität auf Substraten mit geringer Oberflächenrauigkeit gefördert. In diesem Fall wird soviel Energie während des Kontakts mit dem Substrat dissipiert, dass keine kinetische Energie übrig bleibt und ein Zurückspringen unmöglich wird. Ein Zurückspringen wird durch eine große Oberflächenspannung und einen großen Kontaktwinkel θ_{rec} gefördert, da dann eine starke rüctreibende Kraft auf den gespreiteten Tropfen wirkt. War die Aufprallgeschwindigkeit dabei groß, so besteht die Tendenz, dass der Tropfen nur teilweise zurück springt.

3.3.2 Energiebetrachtung

Während des Aufpralls eines Tropfens auf ein Substrat wird die kinetische Energie in verschiedene andere Energieformen umgewandelt. Die Versuchsgegebenheiten bestimmen die Größe und Art dieser anderen Energieformen. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen dieses Vorgangs, um beispielsweise die Größe der maximalen Spreitung zu bestimmen. Ein Teil dieser Modelle soll im Folgenden vorgestellt werden.

Modell von Engel (1955)

Das erste bekannt gewordene Modell der Energieverhältnisse wurde von Engel entwickelt [Eng55]. Die Energie, die während des Aufpralls, Ausbreitung und Zurückziehen konstant sein muss, setzt sich aus der kinetischen und potentiellen Energie des Kopfs³, der Oberflächenenergie der entstehenden Scheibe, der kinetischen Energie der radialen Strömung und der dissipierten Energie zusammen. Da die Form und zeitliche Änderung des Kopfs schwer zu beschreiben ist, betrachtet Engel als Anfangszustand den Moment, zu dem der Kopf gerade verschwunden ist. Der erste Term der Energie ist damit Null. Die Form der sich nun ausbreitenden Scheibe mit Radius r_0 wird so angenommen, dass die Dicke linear vom Rand mit der Höhe h_0 auf die Höhe $h_0/2$ im Zentrum abfällt, hier soll auch die Geschwindigkeit der Strömung Null sein. Für die potentielle Energie und kinetische Energie erhält man

³Mit Kopf ist hier derjenige Teil des gelandeten Tropfens gemeint, der noch nicht seitlich in eine Scheibe weggeströmt ist.

3.3 Dynamik des Aufpralls makroskopischer Tropfen

dann:

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}} &= (\gamma_{\text{lv}} + \gamma_{\text{sl}})\pi r_0^2 \\ E_{\text{kin}} &= \frac{\rho}{2} \int_0^{r_0} 2\pi r h \, dr \cdot v^2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Dabei wird für die Geschwindigkeit v angenommen, dass $v = r/t$ gilt. Dabei ist t die Zeit nach Beginn des Aufpralls. Für die Höhe h wird $h = \frac{h_0}{2}(1 + \frac{r}{r_0})$ angenommen. Während des Aufpralls treten Beschleunigungskräfte auf, die für die Dissipation von Energie sorgen. Die dissipierte Energie wird angegeben als

$$E_{\text{diss}} = 2\pi \int_0^t \int_0^V \Phi \, dV \, dt \quad . \quad (3.4)$$

Die Energie wird in einer Grenzschicht (der Dicke σ und mit Volumen V) zum Substrat dissipiert. Die Dissipationsrate pro Volumen Φ ergibt sich mit der Annahme einer axial symmetrischen Strömung zu

$$\Phi = \eta \left(\frac{v}{z}\right)^2 \quad .^4 \quad (3.5)$$

Mit der weiteren Annahme, dass die Höhe σ der Grenzschicht linear in t ist, erhält man

$$E_{\text{diss}} = k \int_0^t \frac{r_0^4}{t^3} \, dt \quad . \quad (3.6)$$

Die Konstante k kann bestimmt werden, indem die Summe dieser drei Energien der Anfangsenergie $E = \frac{1}{2}Mv_0^2 + 4\pi R^2\gamma$ gleichgesetzt und der gemessene maximale Spreitungsradius verwendet wird (R ist der Kugelradius).

Erstaunlicherweise wird diese Veröffentlichung in späteren Modellen selten zitiert, sondern meist die folgende Arbeit von Chandra, mit im Großen und Ganzen gleichen Ansätzen.

Modell von Chandra (1991)

Das Modell von Chandra [Cha91] stützt sich auf den Ansatz von Engel. Jedoch wird dieses vereinfacht, indem eine Scheibe mit dem (sich verändernden) Durchmesser d und der Höhe h als Form für die spreitende Flüssigkeit angenommen wird. Bei maximaler Spreitung soll die kinetische Energie der Flüssigkeit Null sein, daher ergibt sich folgende Gleichung aus der Energieerhaltung:

$$E_{\text{kin},1} + E_{\text{pot},1} = E_{\text{pot},2} + E_{\text{diss}} \quad (3.7)$$

Die Oberflächenenergie der maximal gespreiteten Flüssigkeit wird mit Hilfe der Young-Gleichung aus $E_{\text{pot},2} = \pi r_{\text{max}}^2 \gamma_{\text{lv}}(1 - \cos \theta)$ berechnet. Die Energie soll in einer Schicht der Dicke h , also in der gesamten Flüssigkeit, dissipiert werden. Die Dissipationsrate Φ soll unabhängig vom Volumen sein und die Energie wird während einer Zeit t_c dissipiert,

⁴ z ist die Höhe über dem Substrat. In diesem Modell gilt $z = \sigma$.

3 Stand der Forschung

die die Flüssigkeit braucht, um mit der (Aufprall-) Geschwindigkeit v_0 von der Höhe des Tropfendurchmessers D_0 auf $h = 0$ zu kommen. Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_{\text{diss}} &= \int_0^{t_c} \int_V \Phi \, dV \, dt \\ &\approx \Phi V t_c \\ &\approx \eta \frac{v_0}{h^2} V D_0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dieses Modell wird in den folgenden Modellen verbessert. Beispielsweise werden die Annahme einer Scheibe als Form der gespreiteten Flüssigkeit und die Vernachlässigung der kinetischen Energie der Scheibe kritisiert [Roi02] oder die Dicke der Schicht, in der Energie dissipiert wird, wird verändert [PF96].

Modell von Pasandideh-Fard (1996)

Chandras Modell wird erweitert, indem statt $z = h$ in der Gleichung für die Dissipationsrate (Gleichung 3.5) $z = \delta$ verwendet wird [PF96]. Für die Dicke der Grenzschicht wird $\delta = 2D_0/\sqrt{Re}$ angenommen. Die Form des spreitenden Tropfens wird nun realistischer abgebildet, indem sich der auftreffende Tropfen in eine Scheibe der zeitabhängigen Dicke h und des Durchmessers D verformt. Die Scheibe wächst aufgrund Massenerhalts mit der Geschwindigkeit $v_R = v_0 d^2/(4Dh)$ und diese Geschwindigkeit ist es, die für die dissipierte Energie relevant ist. Insgesamt ergibt sich

$$E_{\text{diss}} = \frac{\pi}{3} \rho v_0^2 D_0 D_{\text{max}}^2 \frac{1}{\sqrt{Re}} \quad (3.9)$$

Bei Experimenten bei denen die Reynoldszahl klein⁵ war, gab es große Abweichungen zu diesem Modell. Diese wurden mit dem Versagen der Annahme, dass die Grenzschicht dünn ist, erklärt. Auch an dem Modell von Pasandideh-Fard wird die Vernachlässigung der kinetischen Energie der Scheibe kritisiert [Roi02]. Ukiwe und Kwok sehen dieses Modell als eine sehr gute Erweiterung von Chandra an und der Ausdruck für die dissipierte Energie erscheint ihnen stimmig [Uki05].

Modell von Mao (1997)

Mao berücksichtigt die kinetische Energie, die in der Strömung der Flüssigkeit steckt [Mao97]. Diese nimmt er als Staupunkt-Strömung an. Es wird zwischen einem Fall mit niedriger Viskosität, dann ist die Dicke der Grenzschicht kleiner als die Dicke der spreitenden Scheibe, und einem Fall mit hoher Viskosität unterschieden. Für den Fall niedriger Viskosität wurde für die dissipierte Energie berechnet:

$$E_{\text{diss}} = 0.35 \cdot \pi D_0^2 \gamma_{\text{lv}} \frac{We}{\sqrt{Re}} \left(\frac{D_{\text{max}}}{D_0} \right)^2 \quad (3.10)$$

⁵Das "klein" ist hier relativ zu sehen, Re lag dann bei etwa 200 bis 800, während auch Experimente mit bis zu $Re \approx 35000$ durchgeführt wurden.

Modell von Aziz für flüssige Metalle (2000)

Bei flüssigen Metallen muss als zusätzliche Komplikation die fortschreitende Erstarrung der Schmelze berücksichtigt werden. Dazu wird das Modell von Pasandideh-Fard erweitert, indem angenommen wird, dass die gesamte kinetische Energie, die in der erstarrten Schicht vorhanden war,⁶ verloren ist [Azi00]. Mit der Dicke s der verfestigten Schicht und dem Durchmesser d_s , der sich von Null auf D_{\max} vergrößert (daher wird ein mittlerer Wert $d_s = \frac{1}{2}D_{\max}$ angenommen), ergibt sich für die verlorene kinetische Energie $E_{\text{kin,lost}} = (\frac{\pi}{4}d_s^2s)(\frac{1}{2}\rho v_0^2)$. Als Energiebilanz ergibt sich mit E_{diss} von Pasandideh-Fard

$$E_{\text{kin},1} + E_{\text{pot},1} = E_{\text{pot},2} + E_{\text{diss}} + E_{\text{kin,lost}} \quad .$$

Allerdings kennt man die Dicke s der verfestigten Schicht nicht, zudem verändert sich diese mit der Zeit. Daher wird die Erstarrung durch ein eindimensionales Wärmeleitungsmodell dargestellt und es ergibt sich für die Dicke der erstarrten Schicht:⁷

$$s = D_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} Ste \sqrt{t \frac{v_0}{D_0} \frac{1}{Pe} \frac{\gamma_w}{\gamma_{\text{drop}}}}$$

Bergeron (2000)

Die Experimente von Bergeron [Ber00] zeigen, dass die Strömungsgeschwindigkeit während der Rückzugsphase nahezu eine Größenordnung kleiner (gemessen wurde ein Faktor 0.2) ist, als die Strömungsgeschwindigkeit während der Spreitungsphase. Dies ist zu berücksichtigen, wenn nicht die dissipierte Energie zwischen dem Aufprallen und der maximalen Spreitung gesucht ist, sondern falls für einen zurückspringenden Tropfen die dissipierte Energie bestimmt und mit der Differenz der Sprunghöhen aufeinander folgender Sprünge verglichen werden soll.

Modell von Roisman (2002)

Die Modelle von Chandra, Pasandideh-Fard und Mao nehmen eine Scheibe, deren kinetische Energie verschwindet, als Endzustand der spreitenden Flüssigkeit an. Speziell für den Fall von sehr großen Reynolds- und Weberzahlen (man ist aber noch unterhalb der Grenze zum Zerspritzen) steht dies aber nicht mit der experimentellen Beobachtung im Einklang, dass ein Torus mit einer dünnen Lamelle (Abbildung 3.2, 5. Bild der 2. Spalte) den maximalen Spreitungszustand darstellt. Diesen Fall untersucht [Roi02] und stellt dazu Bewegungsgleichungen auf, die auf Energie-, Masse- und Impulserhalt basieren. Falls die Reynoldszahl erheblich größer ist als die Weberzahl, dominiert die Oberflächenspannung über die viskosen Kräfte und die viskose Dissipation in der Grenzschicht kann vernachlässigt

⁶In dem Modell von Pasandideh-Fard fehlt die kinetische Energie der gespreiteten Flüssigkeit.

⁷Dazu wurden einige Annahmen gemacht, die hier jedoch zu weit führen würden. Für die Stefan-Zahl gilt $Ste = C \frac{T_m - T_s}{H}$, für die Peclet-Zahl $Pe = \frac{v_0 D_0}{\alpha}$. C : Wärmekapazität, T_m : Schmelztemperatur, T_s : Substrattemperatur, α : thermische Diffusivität, $\gamma = k \rho C$, k : Wärmeleitfähigkeit)

3 Stand der Forschung

werden. Nach der Spreitungsphase setzt nicht sofort die Rückzugsphase ein, da zunächst die Kontaktwinkelhysterese überwunden werden muss.

Ukiwe findet, dass dieses Modell sehr gut dazu geeignet ist, Experimente mit entweder sehr kleinen oder mit recht großen Geschwindigkeiten zu erklären [Uki05]. Es wurden Trägheitskräfte und die Oberflächenspannung, Benetzungseigenschaften (ausgedrückt durch einen dynamischen Kontaktwinkel) und die dissipierte Energie berücksichtigt. Ukiwe erscheint die Annahme fragwürdig, dass die Kapillardahl, die verwendet wird um den dynamischen Kontaktwinkel zu berechnen, durch $v_0\eta/\gamma$ gegeben sei. Die Spreitungsgeschwindigkeit, die in den Kontaktwinkel eingeht, sei, so Ukiwe, erheblich größer als die Aufprallgeschwindigkeit v_0 .

Modell von Clanet (2004)

Clanet untersucht Tropfen mit sehr kleiner Viskosität, die auf super-hydrophobe Substrate (es gibt einen sehr großen Kontaktwinkel) treffen [Cla04]. In diesem Fall ist anzunehmen, dass kaum viskose Dissipation auftritt. Experimentell wird jedoch ein kleinerer Spreitungsdurchmesser gefunden, als es zu erwarten wäre, wenn nur (translatorische) kinetische Energie und Oberflächenenergie zur Verfügung stehen. Daher muss es einen weiteren Verlustmechanismus geben, für den die kinetische Energie der Strömung verantwortlich gemacht wird. Um die Strömung zu demonstrieren, wurden wassergefüllte Bälle, die Markierungspartikel enthalten, zum Aufprall gebracht. Man fand Wirbel in dem Torus (vgl. Roisman-Modell), deren Strömung an der Außenseite des Torus nach oben und auf der Lamellenseite nach unten gerichtet war. Daher muss es noch einen bisher versteckten Term für die innere kinetische Energie des Tropfens geben, die in den bisherigen Energiegleichungen nicht enthalten ist. Daher muss für die Gesamtenergie die kinetische Energie des Strömungsfelds berücksichtigt werden, es werden jedoch dafür keine Gleichungen angegeben. Eine Grenze zwischen einem reibungsfreien System, bei dem die Oberflächenspannung dominiert, und einem viskosen System kann bei

$$\frac{We}{Re^{4/5}} = 1$$

gezogen werden. Ist der Wert kleiner als 1, so liegt man in einem durch die Oberflächenspannung dominiertem Bereich. Dies ist der Fall für kleine Viskosität, kleine Aufprallgeschwindigkeit und eine große Oberflächenspannung.

Modell von Ukiwe (2005)

Ukiwe et al. [Uki05] vergleichen eine Vielzahl von Aufprallexperimenten mit verschiedenen Modellen und erweitern das ihnen sehr gut erscheinende Modell von Pasandideh-Fard, in dem die Oberflächenenergie zum Zeitpunkt der maximalen Spreitung etwas unterschätzt wurde. Die Oberflächenenergie bei Ukiwe setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$E_{\text{pot},2} = \frac{\pi}{4} D_{\text{max}}^2 \cdot \gamma_{lv} + \pi D_{\text{max}} h \cdot \gamma_{lv} + \frac{\pi}{4} D_{\text{max}}^2 \cdot (-\gamma_{lv} \cos \theta_0) \quad (3.11)$$

3.3 Dynamik des Aufpralls makroskopischer Tropfen

Dabei wird deutlich gemacht, dass die Verwendung des Kontaktwinkels θ_0 für den gespreiteten Tropfens nicht als ein Gleichsetzen des statischen Kontaktwinkels mit dem advancing Kontaktwinkel angesehen werden darf. Auch darf an dieser Stelle nicht der advancing Kontaktwinkel eingesetzt werden, ganz abgesehen davon, dass auf einem rauen Substrat die Angabe eines Kontaktwinkels bedeutungslos ist in der Hinsicht, mit diesem und der Hilfe der Young-Gleichung Energien berechnen zu wollen. Der Klammerausdruck ist vielmehr als ein direkter Ersatz von $\gamma_{sl} - \gamma_{sv}$ zu verstehen. Mit diesem Modell können die experimentellen Daten noch etwas besser beschrieben werden als mit dem Modell von Pasandideh-Fard.

Fazit

Die Angabe einer Energiebilanz während des Aufpralls von Tropfen auf eine Unterlage ist ein schwieriges Thema, das auch heute noch nicht vollständig erklärt ist ([Bar05], [Att07]). Je nach den experimentellen Bedingungen scheinen die Modelle unterschiedlich gut die Messungen zu erklären. Sind die Abweichungen zu groß, werden die bestehenden Modelle abgeändert und beispielsweise innere Strömung hinzugefügt.

Für die Erklärung der Ergebnisse dieser Arbeit wird das Modell von Chandra verwendet. Da die Strömung im Experiment nicht bekannt ist, können keine Aussagen über die Dicke der Grenzschicht, die für das Modell von Pasandideh-Fard nötig ist, gemacht werden. Eine Berücksichtigung der Erstarrung bei der Berechnung der Fluggeschwindigkeit, wie es im Modell von Aziz geschieht, ist bei der Entnetzung der metallischen Nanostrukturen im Experiment nicht nötig, denn die weggefliegenen Tröpfchen erstarren erst im Flug oder bei der Landung.

4 Aufbau und Messmethodik

Für die Untersuchung der metallischen Nanotröpfchen werden Strukturen benötigt, die, nachdem sie mit einem Laserpuls aufgeschmolzen worden sind, entnetzen und vom Substrat abspringen. Diese flachen Nanostrukturen befinden sich auf einem Substrat und werden mit einem Nanosekunden-Pulslaser aufgeschmolzen. Sie entnetzen, können vom Substrat weg springen und auf einem anderen Substrat landen. Aufgrund der Komplexität dieser Vorgänge kommen verschiedene Aufbauten zum Einsatz, entsprechend dem Stadium, das untersucht werden soll. Das Entnetzen kann mit einer zeitaufgelösten Messung der Reflexion studiert werden, dabei wird das Reflexionsvermögen mit einem kontinuierlichen Laser "abgefragt". Mit diesem Aufbau können auch die ersten Mikrometer des Flugs untersucht und die Geschwindigkeit bestimmt werden. Dabei macht man sich zu Nutze, dass der Reflexionslaser in sich selbst reflektiert wird und eine stehende Lichtwelle entsteht. Beim Durchflug der Tröpfchen durch diese entsteht ein Oszillationssignal aus dem die Geschwindigkeit berechnet werden kann. Will man die Geschwindigkeit der Teilchen in einem größeren Abstand (einige Millimeter) messen, so wird ein Streulichtaufbau verwendet. Die Teilchen erzeugen beim Durchflug durch einen schmalen "Lichtteppich" ein Streulichtsignal, das in ein Geschwindigkeitssignal umgerechnet werden kann.

Bei beiden Messungen werden nicht nur einzelne Nanostrukturen bestrahlt, sondern ein ganzes Ensemble. Daher sollten die Nanostrukturen möglichst monodispers sein und von hoher Anzahlichte damit das Messsignal ein verlässliches Mittel darstellt. Die Proben werden lithographisch hergestellt, entweder mit einer Maske aus kleinen Kugeln ("Kolloidlithographie") oder mit Elektronenstrahlolithographie.

Die wegspringenden Tröpfchen können mit einem gegenüberliegenden Substrat aufgefangen werden. Eine anschließende Untersuchung unter dem Elektronenmikroskop gibt Aufschluss darüber, ob die Tröpfchen flüssig oder bereits erstarrt gelandet sind.

4.1 Präparation der Proben

Kolloidlithographie

Durch Kolloidlithographie sollen möglichst monodisperse Nanostrukturen über einen großen Bereich hergestellt werden. Dabei macht man sich die Selbstorganisation kolloidaler Suspensionen beim Eintrocknen zu Nutze, die auf einem Substrat eine hexagonale Anordnung von Kugeln erzeugen. Diese Monolage wird als Aufdampfmaske verwendet. Durch die Zwischenräume gelangt verdampft Material auf das Substrat und es bilden sich dreieckige Strukturen [Fis81]. Nach dem Bedampfen werden die als Maske dienenden Kolloidpartikel durch Abziehen mit einem Klebestreifen entfernt.

4 Aufbau und Messmethodik

Für die Herstellung der Kugelmonolagen werden geneigte Verdampfungsboxen verwendet [Bur97]. Die gereinigten und mit OH^- -Gruppen terminierten Substrate¹ werden in die leicht geneigte Verdampfungsbox gelegt. Die Box verhindert den Luftaustausch während der flüssige Anteil der Suspension verdampft und verlängert daher die Eintrocknungszeit. Auf die Substrate wird eine etwa ein- bis zweiprozentige (v/v mit Wasser)² Kolloidsuspension getropft. Das Material der Kügelchen, Latex oder Glas, spielt keine Rolle für die Güte der Monolage, entscheidend ist eine möglichst kleine Größenverteilung sowie die negative Oberflächenladung der Kugeln. An der sich langsam zurückziehenden Grenzfläche zwischen der Suspension und der Luft bildet sich eine Monolage indem sich benachbarte Kugeln durch Kapillarkräfte anordnen und weitere Kugeln durch Konvektion anschwimmen [Bur99]. Nach Bildung der Monolage dauert es noch etwas, bis das gesamte Wasser verdampft ist. Vermutlich bilden sich während dieser Phase Risse in der Monolage, die die Maskenqualität verschlechtern.

Nach Bedampfen der Maske und Entfernen der Maskenpartikel erhält man hexagonal angeordnete Dreiecke, deren Kantenlängen sich zu etwa $0.56 \cdot R$ ergeben, dabei ist R der Radius der Kugeln [Bur99]. Leider sind die Dreiecke nicht homogen. Dies hat seinen Grund darin, dass die Maskenpartikel keine perfekte hexagonale Monolage bilden. Weiter gibt es bei größeren Abweichungen auch sanduhrförmige Strukturen, die entstehen wenn zwei Dreiecke zusammenwachsen. Dies ist bei Korngrenzen der Fall, wenn sich die Kristallorientierung ändert (Abbildung 4.1). Die Trocknungsrisse schließlich führen zu ganzen Ketten von metallischen Strukturen.

Beim Bedampfen der Monolage ist darauf zu achten, dass die Höhe der aufgedampften Schicht deutlich kleiner ist als der Radius der Kugeln, da sonst durch Abschattungseffekte keine Dreiecke sondern Pyramiden entstehen. Typische Dreiecke besitzen eine Kantenlänge zwischen 50 und 1000 Nanometer bei einer Höhe zwischen 20 und 150 Nanometer. In den meisten Experimenten wurden Edelmetalle (vor allem Gold) auf Glas verwendet.

Der Vorteil dieser Methode ist die schnelle, parallele Herstellung von Proben mit einem großen Bereich von hexagonal angeordneten Dreiecken. Substrat und Material sind weitgehend beliebig. Der Nachteil dieser Methode sind die zahlreichen Fehlstellen in der Monolage, wodurch eine hohe Polydispersität der Nanostrukturen entsteht.

Kolloidlithographie mit Übertragung der Monolage

Falls sich das Substrat nicht zur Herstellung einer Monolage eignet, muss diese von einem anderen Substrat mit dem Floating-Verfahren übertragen werden [Bur99]. Dabei wird das Trägersubstrat mit der darauf befindlichen Monolage langsam schräg in Wasser eingetaucht.

¹Dies geschieht entweder durch ein Sauerstoffplasma oder durch das aus der Siliziumwaferindustrie bekannte RCA-Verfahren [Ker70]. Die negative Oberflächenladung ist nötig, damit die negativ geladenen Kugeln während der Trocknungsphase Zeit haben sich anzuordnen.

²v/v bezeichnet ein Volumenverhältnis, m/m ein Massenverhältnis. Hersteller der Suspension: Interfacial Dynamics Corporation

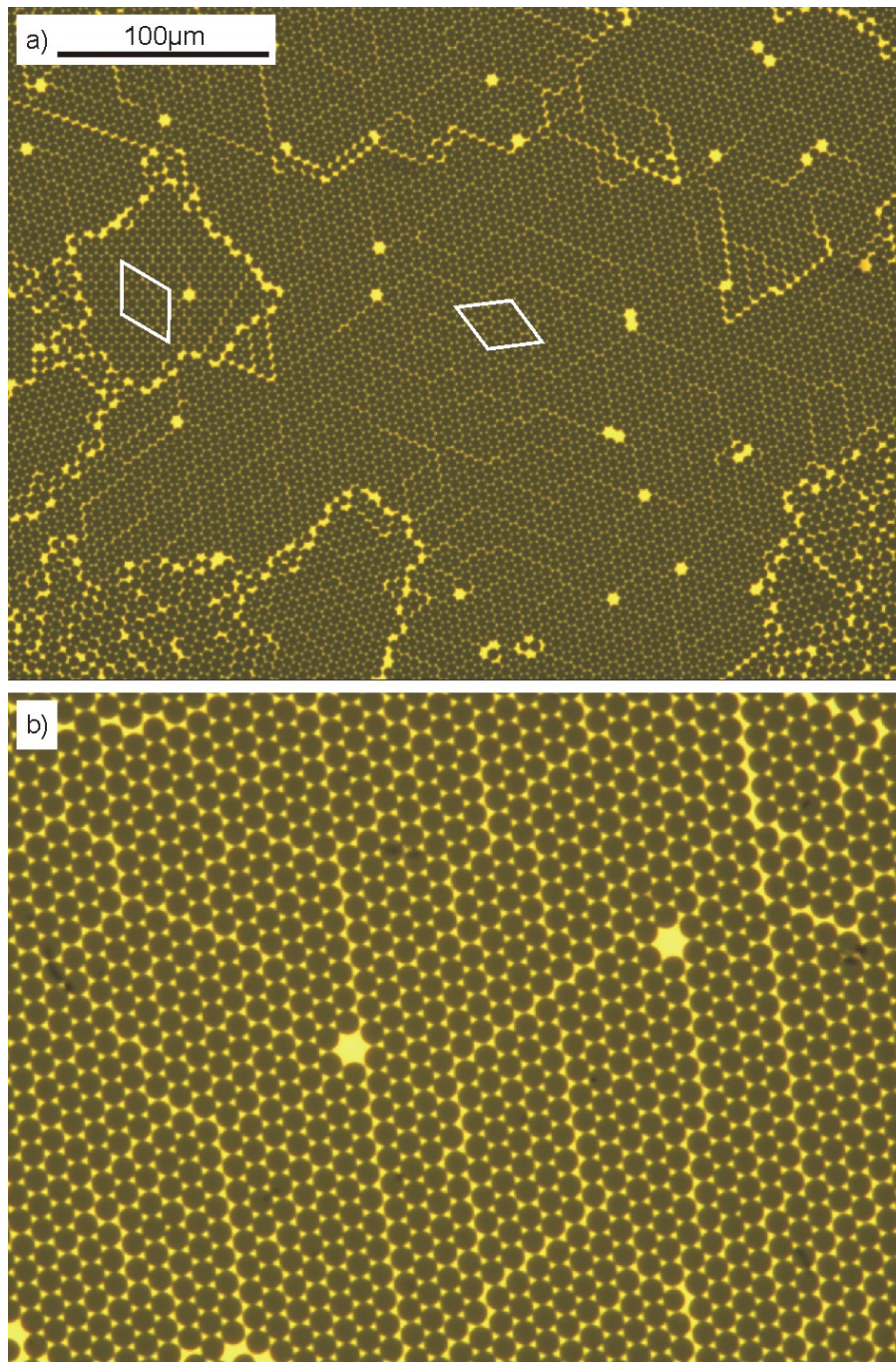


Abbildung 4.1: Dreieckige Nanostrukturen erzeugt durch Bedampfung einer Maske mit $5.2 \mu\text{m}$ großen Partikeln mit 40 nm Gold. Bild a) zeigt einen Überblick, Lichtmikroskop Hellfeld, 200-fache Vergrößerung. Die Parallelogramme verdeutlichen die Kristallorientierung. An den Korngrenzen erkennt man deutlich die Fehlstellen. Bild b) zeigt eine andere Stelle derselben Probe mit 500-facher Vergrößerung.

4 Aufbau und Messmethodik

Die Maskenpartikel lösen sich vom Substrat ab und schwimmen an der Wasseroberfläche.³ Damit bei diesem Vorgang die Monolage nicht auseinander bricht, muss sie stabilisiert werden. Dies geschieht, indem die Monolage vorher mit 20 – 40 nm Gold überdampft wird. Die auf der Wasseroberfläche schwimmende Monolage wird anschließend mit dem Substrat, auf das die Monolage übertragen werden soll, abgefischt. Dies ist der kritischste Faktor bei dieser Methode, da die Monolage, wenn man sie mit dem Substrat von unten kommend heraus hebt, gerne seitlich herunter schwimmt (und dabei häufig zerbricht).

Daher wurde eine neue Methode entwickelt mit der die Monolage gezielt und einfach auf ein Substrat übertragen werden kann. Dazu wird die Monolage in einem Teflonbehälter auf die Wasseroberfläche gebracht.⁴ Das Zielsubstrat befindet sich auf einem Sockel bereits im Wasser und wird direkt vor einer Wand positioniert (Abbildung 4.2). Mit zwei Teflonschiebern, die nicht bis auf den Boden reichen, wird ein Kanal gebildet, dessen Breite durch die Breite des Substrats begrenzt wird. Durch vorsichtiges Anblasen wird die Monolage über das Substrat bewegt. Nun wird das Wasser in einer der seitlichen Kammern abpipettiert. Da Wasser Teflon nicht benetzt, ist der Meniskus von der Wand weggebogen. Mit sinkendem Wasserspiegel wird der Rand der Monolage daher auf dem Substrat aufsetzen, dort gepinnt und die Monolage sich mit weiter sinkendem Spiegel glatt über das Substrat legen.

Mit dieser Floating-Methode konnten Monolagen routinemäßig beispielsweise auf Saphir übertragen werden. Es hat sich bewährt, vor dem Floaten die Monolage auf dem Substrat möglichst freizulegen, indem Reste von Maskenpartikeln und durchgehende Filme entfernt werden. Dies verhindert, dass Multilagen, der Goldfilm oder Bruchstücke davon ebenfalls auf die Wasseroberfläche gebracht werden.⁵

Elektronenstrahlolithographie

Mit Elektronenstrahlolithographie lassen sich sehr monodisperse Nanostrukturen herstellen. Leider benötigt das Schreiben der Strukturen viel Zeit, so dass es nur möglich ist, kleine Bereiche herzustellen. Es können nur leitende Substrate verwendet werden und für jedes verwendete Material, aus dem die Strukturen bestehen, muss ein geeignetes Ätzrezept entwickelt werden. Aus diesen Gründen wurden nur für einzelne Experimente, bei denen die Monodispersität der wegfliegenden metallischen Nanokugeln gezeigt werden sollte, mit Elektronenstrahlolithographie hergestellte Nanostrukturen verwendet (Abbildung 4.3).

³Die Dichte der Partikel ist zwar geringfügig größer als die von Wasser, jedoch verhindert die Oberflächenspannung des Wassers ein Einsinken.

⁴Diese Idee geht auf [Wee07] zurück, dabei wurden jedoch die Maskenpartikel direkt, das heißt einzeln, auf die Oberfläche gebracht, um sie dann zu einer Monolage zu komprimieren und auf ein Substrat zu übertragen.

⁵Es wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass eine Monolage, die sich nicht vom Trägersubstrat ablöst (dies kann der Fall sein wenn die Monolage schon älter ist), durch ein kurzes Einbringen in ein Sauerstoffplasma so die Benetzungseigenschaften verändert, dass sie sich doch löst.

4.1 Präparation der Proben

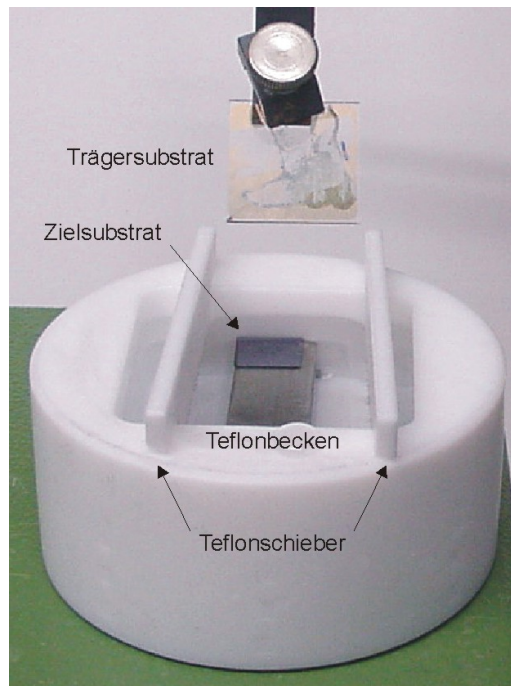


Abbildung 4.2: Floatingbecken. Die Teflonschieber dienen zum Einschränken der Beweglichkeit der aufschwimmenden Monolage und werden bis an das Substrat herangeschoben. Da sie nicht ganz bis auf den Boden reichen, kann aus den Nebenkammern Wasser abpipettiert werden. Oben sieht man das noch nicht eingetauchte Trägersubstrat.

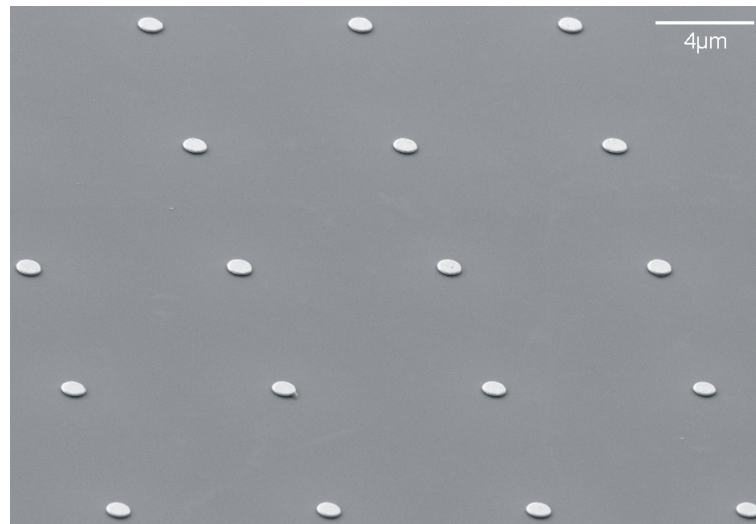


Abbildung 4.3: Goldscheiben, Höhe 100 nm, Durchmesser 1 µm auf Silizium. Hergestellt von M. Trautvetter, AG A. Plettl, Institut für Festkörperphysik, Universität Ulm.

4.2 Streulichtaufbau zur Messung der Fluggeschwindigkeit

4.2.1 Aufbau und Justage

Aufbau

Die Probe befindet sich in einer Vakuumkammer, die von vier Seiten optisch zugänglich ist und auf einen Druck von 10^{-2} mbar gebracht werden kann (Abbildung 4.4). Sie wird so an einem Halter befestigt, dass die Probe von der Rückseite her bestrahlt werden kann. Aus diesem Grund kann mit diesem Aufbau die Geschwindigkeit der Teilchen nur für Nanostrukturen auf transparenten Substraten untersucht werden. Die Nanostrukturen werden mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser⁶ (Wellenlänge 532 nm) bestrahlt. Dieser ist gepulst, die zeitliche Breite liegt bei etwa 10 ns. Ein "Seeder" sorgt für einen zeitlich glatten Gaußpuls. Dabei wird ein sehr stabiler cw-Laser in den Resonator eingestrahlt wodurch erreicht wird, dass diese Mode im Resonator bevorzugt anschwingt. Der Puls, dessen Energie grob durch die Zeitwahl der Güteschaltung eingestellt werden kann, verlässt den Laser und durchläuft einen Shutter. Mit diesem kann die Grundfrequenz des Lasers von 10 Hz verkleinert werden, beispielsweise um die Probe mit einem einzigen Puls zu bestrahlen. Anschließend kann mit einem $\lambda/2$ -Plättchen die Energie eingestellt werden, indem die Polarisation so gedreht wird, dass nur der gewünschte Anteil einen nachfolgenden Polarisationsstrahlteilerwürfel passiert.

Nun wird ein Teil der Intensität aus dem Puls mit einem Glasplättchen ausgekoppelt und auf eine Triggerphotodiode und ein Energiemessgerät eingestrahlt. Damit ein möglichst kleiner Anteil aus dem Strahl ausgekoppelt wird, befindet sich ein weiteres $\lambda/2$ -Plättchen im Strahlengang, um die Reflexion am Glasplättchen zu minimieren. Die Intensität des Pulses am Probenort wird mit einer Linse ($f = 100$ mm im Abstand von 140 mm) erhöht. Damit nur ein kleiner Teil der Probe, dafür aber möglichst homogen, bestrahlt wird, wird eine Rechteckblende verwendet, die einen kleinen Teil des Strahls ausschneidet. Sie befindet sich 350 mm vor der Linse, durch die Abbildung erhält man eine Vergrößerung von 0.4 und bestrahlte Quadrate mit einer Kantenlänge von etwa 350 μm .

Ein Diodenlaser (Wellenlänge 660 nm) dient zur Kalibrierung der Intensität (Abschnitt 4.2.2) und zur Markierung der bestrahlten Stelle. Der Strahl wird mit einer Linse ($f = 150$ mm) auf die Probe fokussiert und fällt unter einem Winkel von etwa 6° ein, wird dort reflektiert und mit zwei weiteren Linsen in eine schnelle Photodiode⁷ fokussiert, wo das Licht in ein elektronisches Signal umgewandelt wird. Die Photodiode ist durch einen Kantenfilter und einen Interferenzfilter vor einfallendem Nd:YAG-Licht geschützt. Mit einem Fernrohr kann die Probe betrachtet werden, dabei wird diese durch eine helle weiße Leuchtdiode beleuchtet. Die Auflösung genügt um die Bereiche zu erkennen, in denen sich die Nanostrukturen befinden. Der Auftreffpunkt des Diodenlasers auf die Probe markiert den Auftreffpunkt des Nd:YAG-Lasers. Die Probe wird nun durch Bewegung der gesam-

⁶Fa. Continuum

⁷FND 100, EG&G

4.2 Streulichtaufbau zur Messung der Fluggeschwindigkeit

ten Probenkammer so verschoben, dass der zu bestrahlende Bereich mit diesem Punkt zusammenfällt.

Vor der Probe befindet sich ein schmaler Lichtteppich, durch den die wegspringenden Teilchen hindurch fliegen. Er wird durch einen Argonionenlaser (488 nm, 600 mW) erzeugt. Der Laserstrahl wird zunächst stark aufgeweitet, damit anschließend eine Zylinderlinse ($f = 250$ mm) einen schmalen Strichfokus (FWHM⁸ $13 \mu\text{m}$) vor der Probe erzeugen kann. Die Zylinderlinse und der Umlenkspiegel befinden sich auf einem Verschiebetisch mit dem der Abstand zwischen dem Lichtteppich und der Probe eingestellt werden kann. Wenn die wegfliegenden Teilchen den Lichtteppich passieren, streuen sie das Licht. Da der Teilchendurchmesser kleiner als die Wellenlänge ist, ist die Streuintensität nicht isotrop verteilt. Über die Mie-Theorie [Mie08] erhält man für die gewählten Bedingungen ein Streumaximum in Vorwärtsrichtung des Laserstrahls. Demnach ist es günstig, das Streulicht in dieser Richtung zu detektieren, aus Platzgründen wurde jedoch ein Aufbau unter einem Winkel von etwa 80° zur Vorwärtsrichtung gewählt. Das Streulicht wird über ein Teleskop in den Photomultiplier⁹ gestrahlt. Dieser ist durch Interferenzfilter vor unerwünschtem Streulicht des Nd:YAG-Lasers geschützt und eine Blende filtert weiteres Licht das seinen Ursprung nicht im Detektionsvolumen hat. Der Ausgang des Photomultipliers ist durch einen Tiefpass, der als Rauschfilter dient, mit einem schnellem Speicheroszilloskop verbunden.

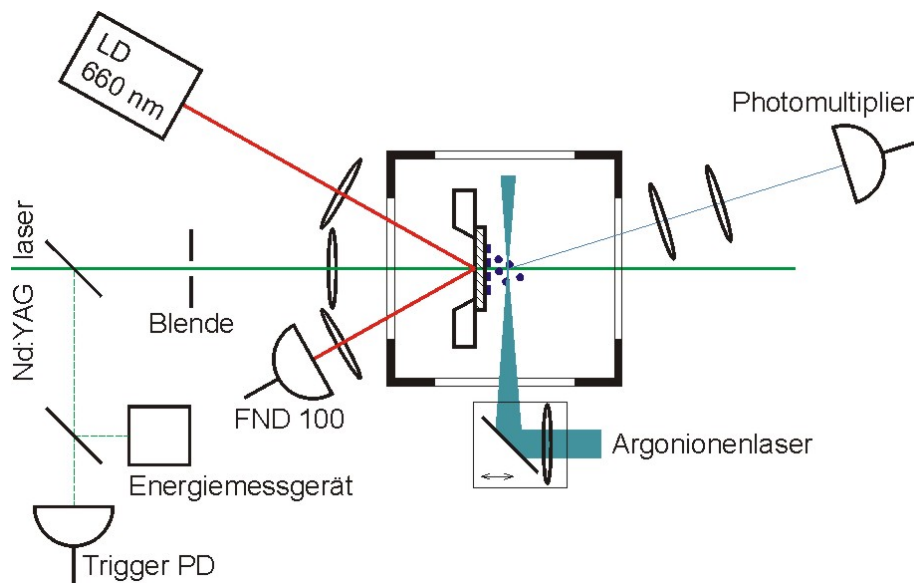


Abbildung 4.4: Streulichtaufbau zur Messung der Fluggeschwindigkeit. Die Probe befindet sich in einer Vakuumkammer.

⁸full width half maximum

⁹Hamamatsu H5783-01

Justage

Zur Messung der Fluggeschwindigkeit der wegfliegenden Teilchen sollte das Streulichtsignal möglichst groß sein. Daher müssen das Detektionsvolumen des Photomultipliers und der Ort des Lichtteppichs, an dem die Teilchen das Licht streuen, gut aufeinander justiert sein. Und dieser Ort muss sich, da die Geschwindigkeit der Teilchen senkrecht zur Substratoberfläche gesucht ist, direkt vor der bestrahlten Fläche befinden. Daher wird zunächst der Nd:YAG-Laser ohne die Rechteckblende und Linse durch die Blenden justiert, anschließend wird dies mit der Linse wiederholt. Die Position der Rechteckblende senkrecht zum Strahl wird über Verschiebetische so eingestellt, dass maximale Transmission auftritt, was mit einem dahinter aufgestellten Energiemessgerät geprüft wird. Damit wird der Bereich maximaler Intensität aus dem Strahl ausgeschnitten. Nun wird ein Substrat mit einem dünnen Goldfilm am Probenhalter angebracht und mit so hoher Intensität bestrahlt, dass der Goldfilm im bestrahlten Bereich abplatzt. Auf diese Stelle wird nun der Reflexionslaser justiert. Damit kann nun auf der eigentlichen Probe die zu bestrahlende Fläche auf ein Zusammentreffen mit dem Reflexionslaser justiert werden und diese Stelle wird anschließend mit dem Nd:YAG bestrahlt.

Im nächsten Schritt ist der Lichtteppich zu justieren. Dabei hat es sich, für den Fall dass der Lichtteppich stark dejustiert ist, bewährt, mit flüssigem Stickstoff in die Vakuumkammer zu blasen. Die Laserstrahlen erzeugen dann ein starkes Streulicht und man sieht sehr schön den Verlauf der Strahlen. Der Lichtteppich wird waagrecht vor die Probe justiert und so, dass der Fokus sich auf der Achse des Nd:YAG-Lasers befindet. Nun muss das Detektionsvolumen des Photomultipliers auf den Lichtteppich justiert werden. Dazu wird ein Glassubstrat, auf das an einer Stelle ein dünnes Papier geklebt ist, am Probenhalter befestigt. Dann wird der Lichtteppich mit Hilfe des Verschiebetischs so verschoben, dass das Substrat den Lichtteppich halb abschneidet. Nun wird das Substrat mit den Verschiebetischen der Kammer so verschoben, dass der Reflexionslaser das Papier trifft. Das dabei entstehende Streulicht dient als "Simulation" der streuenden Teilchen, damit ist eine Justage des Detektionsvolumens des Photomultipliers möglich. Die Interferenzfilter hinter dem Teleskop sowie der Photomultiplier werden aus dem Strahlengang entfernt und die Blende wird wieder am Teleskop angeschraubt. Nun wird das Teleskop mit Mikrometerschrauben so verschoben, dass sich das Bild des Streulichts im Zentrum der Blende befindet. Zuletzt wird der Photomultiplier mit den Interferenzfiltern wieder angebracht. Damit sind nun Detektionsvolumen und Lichtteppich in Übereinstimmung gebracht. Werden nun Lichtteppich sowie Teleskop und Photomultiplier jeweils mit dem Verschiebetisch senkrecht von dem Substrat entfernt, so liegen die bestrahlte Fläche des Substrats und das Detektionsvolumen des Photomultipliers auf einer Geraden, entlang der die Teilchen wegfliegen.

4.2.2 Intensitätskalibrierung im Streulichtaufbau

Die Intensität wurde in diesem Aufbau durch die Bestimmung der Aufschmelzschwelle von Silizium kalibriert (genauer dazu Abschnitt 4.4). Als Referenzwert für die Schmelzschwelle wurde die Intensität 300 mJ/cm^2 verwendet [Bon93].

4.2.3 Abstandskalibrierung

Unter der Voraussetzung, dass die Fluggeschwindigkeit der Goldkugeln konstant ist (dies wird im nachfolgenden Absatz begründet), ist eine Kalibrierung der Position des Lichtteppichs möglich, indem bei verschiedenen Abständen zwischen diesem und der Probe das Streulichtsignal aufgenommen wird. Werden die Positionen der Maxima gegenüber der Position aufgetragen, so führt eine Kalibrationsgerade auf diejenige Position bei der der Lichtteppich genau mit der Probe zusammenfällt (Abbildung 4.5).

Die Strömung um die wegfliegenden Goldkugeln ist laminar, da die Reynoldszahl (Gleichung 3.1) sehr klein ist.¹⁰ Daher kann davon ausgegangen werden, dass ohne zusätzliche Luftströmungen die Geschwindigkeit der Kugeln über einen Bereich von mehreren Millimetern konstant ist.

4.2.4 Typische Messung

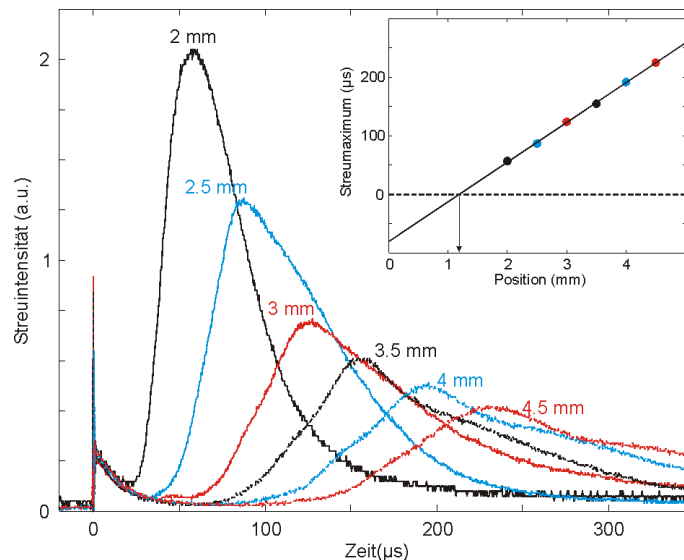


Abbildung 4.5: Abstandskalibrierung. Für verschiedene Abstände werden die Streulichtkurven aufgenommen. Man sieht, dass für größer werdenden Abstand die Position des Maximums zu größeren Zeiten wandert. Die Intensität verringert sich, weil die Tröpfchen auch schräg wegfliegen und daher das Detektionsvolumen nicht mehr erreichen. Anschließend werden die Maxima über der Position aufgetragen (Grafik rechts oben) und eine lineare Anpassung liefert den benötigten Wert für die Abstandskalibrierung.

Typische Streulichtsignale von Goldtröpfchen, die den Lichtteppich durchfliegen, sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Bei 0 µs sieht man den Nd:YAG-Laser, der trotz der Interferenzfilter in den Photomultiplier einstrahlt. Sobald Teilchen in den Lichtteppich eintreten, steigt

¹⁰($Re \approx 0.3$) Für die Dichte ρ und die dynamische Viskosität η sind hier die Werte für Luft einzusetzen.

das Streusignal an. Das Maximum des Signals ist ein Maß für die Geschwindigkeit.¹¹ Für verschiedene Abstände d werden Streulichtkurven gemessen und anschließend die Maxima t_{\max} über der Position des Fokus des Photomultipliers aufgetragen. Die Abstandskalibrierung führt auf die Position d_0 des Photomultiplierfokus, bei der der Lichtteppich sich direkt auf der Substratebene befindet. Nun kann die Geschwindigkeit berechnet werden aus

$$v = \frac{d - d_0}{t_{\max}} \quad .$$

4.2.5 Auswertung der Streulichtdaten

Die einfachste Art der Auswertung erfolgt, wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt, durch direkte Verwendung des Streulichtmaximums. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist dies nicht korrekt, allerdings sind die Abweichungen gering (etwa 6%). Daher wurde wegen des großen Aufwandes zur richtigen Bestimmung der Geschwindigkeit, bei den in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnissen, auf diese Korrektur verzichtet.

Der Lichtteppich ist in der Flugrichtung der Teilchen ausgedehnt, so dass die durchfliegenden Teilchen einige Mikrosekunden lang Licht streuen. Da sich langsame Teilchen länger im Lichtteppich aufhalten, wird mehr Licht bei längeren Zeiten gestreut. Um diese Verfälschung des Streulichtsignals zu korrigieren, könnte man versuchen, das Streulichtsignal zu modifizieren, indem für alle Zeiten τ das Streulichtsignal $I(\tau_0)$ durch die Zeit τ_0 geteilt wird, um damit das "Streulichtmaximum" zu erhalten. Zur Klärung ob dieses Vorgehen gerechtfertigt ist, wurde das Streulichtsignal, das entsteht wenn die Teilchen durch den Lichtteppich fliegen, simuliert.

Die Teilchen befinden sich zum Startzeitpunkt alle auf der Probe ("Position Null"). Die Geschwindigkeitsverteilung $v \pm \Delta v$ (Δv ist die halbe Halbwertsbreite) wird durch eine Gaußkurve simuliert mit der mittleren Geschwindigkeit v_0 und der Geschwindigkeitsbreite $\sigma = 0.8496 \cdot \Delta v$

$$N(v) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp - \frac{(v - v_0)^2}{2\sigma^2} \quad .$$

Diese gibt an, wie viele Teilchen $N(v)$ der insgesamt N_0 Teilchen die Geschwindigkeit v besitzen. Durch die Simulation soll geprüft werden, welche mittlere Geschwindigkeit aus dem Streulichtsignal folgt und wie das Streulichtsignal zu modifizieren ist, damit die aus dem Streulichtsignal gewonnene Geschwindigkeit v_S mit der mittleren Geschwindigkeit v_0 identisch ist. Die Geschwindigkeitsverteilung muss nicht gaußförmig sein, aber es wurde mit Absicht eine symmetrische Verteilung gewählt. Bei den Nanostrukturen weichen sowohl die Oberfläche, also die treibende Kraft, als auch die Massen in beide Richtungen vom Mittelwert ab. Zur Vereinfachung wurde das Problem auf das Eindimensionale reduziert, indem nur senkrecht wegfliegende Teilchen simuliert werden. Aus der Verteilung der am Kammerfenster gelandeten Teilchen kann ein maximaler Abflugwinkel von etwa $\pm 10^\circ$ abgeschätzt werden, was für die Projektion auf ein senkrecht wegfliegendes Teilchen eine Geschwindigkeit von $0.98 \cdot v_0$ ergibt. Daher führt das schräge Wegfliegen zu einer leichten

¹¹Dass dieses Vorgehen nicht ganz richtig ist, zeigt Abschnitt 4.2.5.

4.2 Streulichtaufbau zur Messung der Fluggeschwindigkeit

Verschiebung der Geschwindigkeiten zu langsameren Geschwindigkeiten was aber vernachlässigbar ist.

Während des Flugs überträgt sich die Geschwindigkeitsverteilung in eine Ortsverteilung

$$N(x, t) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi} \sigma t} \exp - \frac{\left(\frac{x}{t} - v_0\right)^2}{2\sigma^2} \quad ,$$

die immer noch gaußförmig ist. Die schnellen Teilchen fliegen vorne und treten zuerst in den Lichtteppich ein. Dabei wurden die Geschwindigkeitsintervalle dv mit Hilfe von $v = x/t$ übersetzt in Ortsintervalle $dv = \frac{1}{t}dx$.

Der Lichtteppich wird ebenfalls durch die Gaußfunktion

$$I(x) = \frac{I_0}{\sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot w} \exp - \frac{2(x - x_0)^2}{w^2}$$

wiedergegeben. Dabei ist die Position des Maximums der experimentell bestimmte Abstand x_0 und die Breite w der Verteilung die gemessene Strahltaile. Das Streulichtsignal $S(v_i, t)$ für Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit v_i ergibt sich aus dem Produkt der Anzahl der Teilchen an einem bestimmten Ort und der dort vorhandenen Intensität. Für das Streulichtsignal aller Teilchen muss über alle auftretenden Orte, und damit alle Geschwindigkeiten, summiert werden:

$$S(t) = \int_0^\infty I(x) \cdot N(x, t) \, dx$$

Betrachtet man die Streulichtsignale einzelner Teilchen mit den mittleren Geschwindigkeiten v_0 , $v_0 \pm 0.5 \, dv$ und $v_0 \pm dv$, so fällt die Verbreiterung der Kurven zu längeren Zeiten, das heißt kleineren Geschwindigkeiten, hin auf (Abbildung 4.6). Die Höhe des Signals variiert entsprechend der gaußförmigen Anzahlverteilung der Teilchen. Dieser Trend wird noch ausgeprägter, wenn die gesamte Geschwindigkeitsverteilung simuliert wird. Die Summe der einzelnen Streulichtkurven führt zu einem asymmetrischen Streulichtsignal mit einem steilen Anstieg, für den die schnellen Teilchen verantwortlich sind, und einem langem Abfall, der aus der Verbreiterung der Streukurven durch die langsamen Teilchen resultiert. Das Maximum liegt nicht bei einer Position, die für ein Teilchen mit der Geschwindigkeit v_0 zu erwarten wäre.

Für die Auswertung der Streulichtdaten wird die mittlere Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsbreite variiert, bis eine gute Übereinstimmung zwischen dem simulierten und dem gemessenen Streulichtsignal gefunden ist (Abbildung 4.7). Dies wird in den meisten Fällen mit einer Geschwindigkeitsverteilung von etwa $v_0 \pm 0.5 \cdot v_0$ erreicht. Da dieser Vorgang zeitaufwändig ist, könnte man nun versuchen, das gemessene Streulichtsignal so zu modifizieren, dass die Position des Maximums der "wahren" mittleren Geschwindigkeit v_0 entspricht. Ein Modifikation des Signals mit $I(\tau_0)/\tau_0$, wie oben beschrieben, führt jedoch zu einer weiteren Verschiebung zu noch längeren Zeiten, daher ist diese Korrektur nicht geeignet. Ein Multiplizieren des Signals mit der Zeit führt zu einer leichten Überkorrektur. Ein

4 Aufbau und Messmethodik

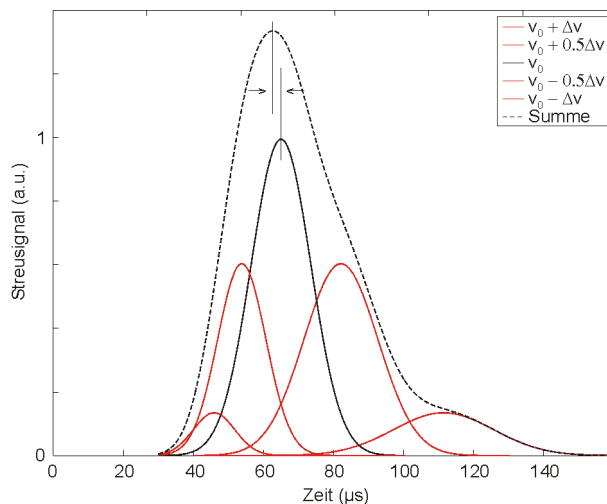


Abbildung 4.6: Simulierte Streulichtsignale. Dargestellt ist das Streulichtsignal (blau) für die Zentrumsgeschwindigkeit 12 m/s, die Signale für Teilchen anderer Geschwindigkeit (rot) und die Summe (schwarz) dieser Streulichtsignale. Zur Verdeutlichung wurde eine größere Breite des Lichtteppichs als in der Realität verwendet. Gut erkennbar ist die Verschiebung des Maximums zu kürzeren Zeiten und damit zu höheren Geschwindigkeiten (mit Pfeilen verdeutlicht).

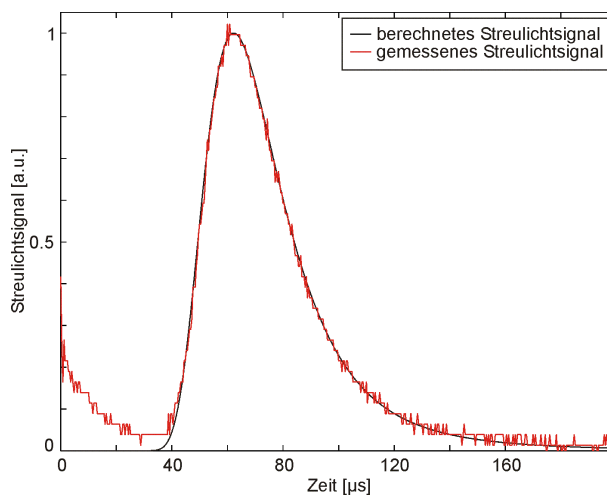


Abbildung 4.7: Simuliertes und gemessenes Streulichtsignal. Die Messdaten stammen von Dreiecken aus der Bedampfung von 600 nm großen Maskenpartikeln mit 60 nm Gold. Würde man direkt das Maximum der Streulichtkurve auswerten, ergäbe sich eine Geschwindigkeit von 20.6 m/s. Die simulierte Geschwindigkeitsverteilung liegt bei 19.5 ± 5.5 m/s, es wurde nur diese als Fitparameter verwendet. Bei kleinen Zeiten sieht man das Übersprechen des Nd:YAG-Laserpulses in das gemessene Streulichtsignal.

solches Vorgehen ist jedoch nicht einleuchtend begründbar. Die Größe der Abweichung zwischen der "wahren" Geschwindigkeit v_0 und der Geschwindigkeit v_S , die man durch direkte Auswertung des Streulichtmaximums bekommt, liegt bei etwa 6%. Wegen ihrer Kleinheit wurde daher bei der Auswertung der Streulichtdaten auf eine Korrektur verzichtet.

4.3 Zeitaufgelöste Messung der Reflexion

4.3.1 Aufbau und Justage

Die Nanostrukturen werden auf der Substrat-Vorderseite mit dem Nd:YAG-Laser bestrahlt, daher kann in diesem Aufbau ein beliebiges Substrat verwendet werden. Der Laserpuls fällt unter einem Winkel von 55° gegenüber dem Lot ein und mit einer Linse (Brennweite 250 mm) kann die Intensität auf der Probe erhöht werden (Abbildung 4.8). Dies ist beispielsweise erforderlich für die Intensitätskalibrierung mit der Messung von Aufschmelzkurven von Silizium (Abschnitt 4.3.2).

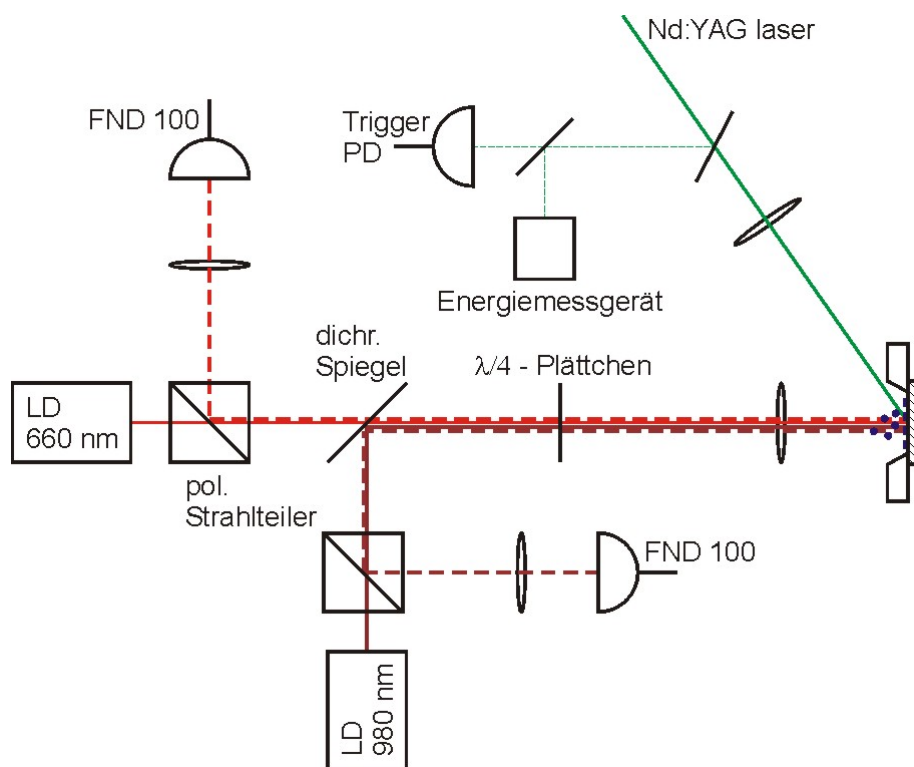


Abbildung 4.8: Aufbau zur zeitaufgelösten Messung der Reflexion

Die Probe befindet sich auf einem xyz-Verschiebetisch damit die zu bestrahlende Stelle positioniert werden kann. Eine Laserdiode bei 660 nm dient zur zeitaufgelösten Messung

der Reflexion und kann auch zur Markierung des zu bestrahlenden Probenbereichs verwendet werden. Mit einer Linse (Brennweite 20 mm) wird ein sehr kleiner Fokus (FWHM $5\ \mu\text{m}$) auf der Probe erzeugt. Dies ist nötig um nur die Stellen auf der Probe "abzufragen", die mit derselben Intensität des Nd:YAG-Lasers bestrahlt und modifiziert wurden. Der Strahl wird von der Probe in sich selber zurückreflektiert. Eine Kombination aus einem Polarisationsstrahlteilerwürfel mit $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchen sorgt für eine Trennung des zurückreflektierten Strahls vom einfallenden Strahl, da sich durch den zweimaligen Durchgang durch das Verzögerungsplättchen die Polarisation gerade um 90° gedreht hat. Mit einer kurzbrennweitigen Linse wird der Strahl in eine schnelle Photodiode fokussiert. Der Strahl einer Infrarot-Laserdiode (980 nm) wird über einen dichroitischen Spiegel, der infrarotes Licht reflektiert und sichtbares Licht transmittiert, in den Strahlengang der roten Laserdiode gebracht, so dass beide Strahlen kolinear verlaufen und von der Linse auf die Probe fokussiert werden. Die Divergenz des Infrarotstrahls wurde so angepasst, dass sich beide Foki an derselben Position befinden (FWHM des Infrarotfokus $18\ \mu\text{m}$). Auch in diesem Strahlengang befindet sich ein Polarisationsstrahlteilerwürfel, der den zurücklaufenden Strahl auf eine schnelle Photodiode reflektiert. Dazu wird ein achromatisches Verzögerungsplättchen eingesetzt.

4.3.2 Intensitätskalibrierung im Reflexionsaufbau

Auch in diesem Aufbau wird die Intensität über die Aufschmelzdauer von Silizium bestimmt, indem Reflexionskurven gemessen werden (vgl. Abschnitt 4.4). Für die Anschmelzschwelle von Silizium in diesem Aufbau erhält man $722\ \text{mJ}/\text{cm}^2$.

Durch den schrägen Einfallswinkel ist jedoch die Reflexion des Siliziums sehr hoch, so dass, wegen der geringen Intensität im Material, nur kurze Aufschmelzdauern erreicht werden können. Dies ist kein Problem solange mit der Linse fokussiert wird. Wird die Linse jedoch nicht verwendet, um zum Beispiel einen größeren Bereich zu bestrahlen, so genügt die Intensität nicht, um Silizium aufzuschmelzen. In diesem Fall müssen die Strahltaillen im fokussierten und unfokussierten Strahl gemessen und die damit berechneten Strahlflächen ins Verhältnis gesetzt werden. Mit diesem Korrekturfaktor kann die Intensitätskalibrierung für den fokussierten Strahl auch für den unfokussierten Strahl verwendet werden.

4.3.3 Auswertung der Messdaten

Der Laserdiodenstrahl, der zur Messung der Reflexion verwendet wird, wird in sich selber zurückreflektiert. Dadurch bildet sich vor dem Substrat eine stehende Lichtwelle, deren Maxima, beziehungsweise Minima, den Abstand $\lambda/2$ voneinander haben. Die vom Substrat wegspringenden und durch die Stehwelle fliegenden Tröpfchen bewirken ein oszillierendes Reflexionssignal (Abbildung 4.9). Ohne die Oszillationen zu betrachten, fällt der Wert der Reflexion ab. Der Grund ist, dass die flachen Goldstrukturen, die sich anfangs noch auf dem Substrat befinden, besser das Licht reflektieren als das Substrat nachdem die Tröpfchen weggeflogen sind. Die Oszillation gibt Aufschluss über die Fluggeschwindigkeit.

Eine Bestimmung der Positionen der Maxima, beziehungsweise Minima, führt über $v = s/t$, wie bei der Messung mit dem Lichtteppich, zur Fluggeschwindigkeit der Tröpfchen.

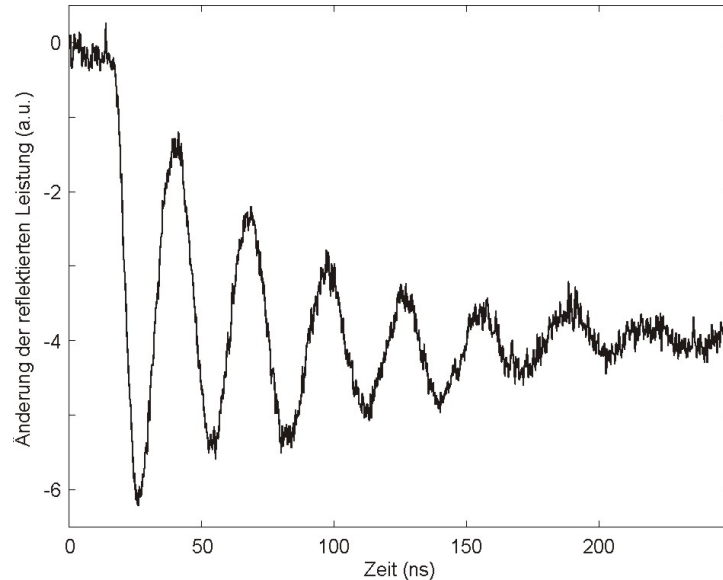


Abbildung 4.9: Reflexionsmessung an Goldtröpfchen die durch eine stehende Lichtwelle fliegen. Der Abstand der Maxima, beziehungsweise Minima, beträgt $\lambda/2$, in diesem Fall 330 nm.

4.4 Methoden zur Intensitätskalibrierung

Die Intensität des Nd:YAG-Laserpulses auf der Probe ist entscheidend für die Wechselwirkung mit den Nanostrukturen, im Fall dieser Arbeit das Aufschmelzen des Metalls. Die Intensität kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. Im Folgenden sollen drei Möglichkeiten diskutiert werden:

- Messung der Energie des gesamten Laserstrahls
- Messung der Energie, die durch eine im Maximum der Intensität positionierten Blende trifft
- indirekte Bestimmung durch eine Referenzintensität

Bei der ersten Methode wird die Intensität des Nd:YAG-Laser-Pulses auf der Probe bestimmt, indem man die auf die Probe einfallende Energie und die Strahltaile, und damit die bestrahlte Fläche, misst. Um für jeden einzelnen "Schuss", der auf die Probe trifft, die Intensität angeben zu können, muss dann nur noch das Verhältnis zwischen der Energie im Strahl auf der Probe und der Energie, die aus dem Strahl auf das Energiemessgerät

ausgekoppelt wird, bestimmt werden. Für die Bestimmung der Strahltaile wird mit einer scharfen Kante, beispielsweise eine Rasierklinge, der Laserstrahl zunehmend abgedeckt und die Transmission gemessen. Es ergibt sich, unter der Annahme, dass die Intensität gaußförmig verteilt ist, eine Fehlerfunktion. Eine Anpassung ergibt dann die Strahltaile. Die Annahme der gaußförmigen Intensitätsverteilung ist eine mögliche Fehlerquelle für diese Messung, eine weitere, speziell bei sehr kleinen Foki, ist die Verwendung einer nicht-geraden Kante zur Abdeckung.

Die zweite Methode beruht auf derselben Idee, jedoch wird eine kleine Öffnung im Intensitätsmaximum positioniert. Dies geschieht, indem die transmittierte Energie durch Verschieben der Blende maximiert wird. Der Öffnungsradius der Blende ist dabei so dimensioniert, dass der Laserstrahl in diesem Bereich annähernd homogen die Maximalintensität besitzt. Die Intensität ergibt sich dann ebenfalls durch das Verhältnis von gemessener Energie zur Fläche, in diesem Fall der Fläche der Blende.

Bei der Bestimmung der Intensität durch eine Referenz werden Aufschmelzkurven von Silizium untersucht. Dafür wird mit dem Nd:YAG-Laser am Ort der Nanostrukturen ein Siliziumwafer aufgeschmolzen und die Reflektion gemessen. Die Schmelzschwelle für Silizium ist für die gewählten Strahlparameter (Einfallswinkel, Polarisierung, Pulsdauer) bekannt und liegt bei etwa 300 mJ/cm^2 [Bon93] für senkrechten Einfall.

Das Silizium¹² wird durch den Laserpuls zunächst erwärmt und die Reflexion steigt an, da sich mit steigender Temperatur die Bandlücke verkleinert [LB84]. Wird der Schmelzpunkt an der Oberfläche erreicht, so wird das Silizium metallisch und die Reflexion steigt stark an. Mit wachsender Laserintensität werden auch tiefer liegende Schichten aufgeschmolzen und es ergibt sich ein immer größer werdender Anteil geschmolzenen, und damit stark reflektierenden, Siliziums. Bei etwa 20 nm Schichtdicke ist die optische Eindringtiefe erreicht und Änderungen in tiefer liegenden Schichten werden vom Reflexionslaser nicht detektiert. Es entsteht ein Schmelzplateau mit konstanter Reflexion, das so lange anhält, bis die Schicht bei der optischen Eindringtiefe anfängt zu erstarren. Dann fällt das Reflexionssignal wieder ab bis auch die Oberfläche erstarrt ist. Nun gibt es einen leichten Knick im Reflexionssignal und die Reflexion sinkt langsam, wegen der langsamen Abkühlung, auf das Ausgangsniveau. Die Länge des Schmelzplateaus ist, zumindest für kurze Aufschmelzdauern, proportional zur Laserintensität und damit ist eine Kalibrierung möglich.

Für verschiedene Laserintensitäten werden die Aufschmelzdauern bestimmt und eine Ausgleichsgerade berechnet. Eine Aufschmelzdauer von 0 ns, das heißt die Oberfläche schmilzt gerade an, entspricht einer einfallenden Laserintensität von 300 mJ/cm^2 .

Die Bestimmung der Intensität durch Verwendung einer kleinen Blende und durch die Messung von Aufschmelzkurven hat sich als gleichwertig erwiesen, da beide Methoden ähnliche Intensitäten ergeben. Wurde die Intensität über die Gesamtfläche des Lasers bestimmt, traten häufig Abweichungen gegenüber den anderen Methoden auf, so dass diese Methode nicht verwendet wurde. Diese könnten ihren Grund darin haben, dass die Form des Laserpulses von der gaußförmigen Intensitätsverteilung, die jedoch für die Berechnung der Intensität angenommen wurde, abweicht.

¹²Der folgende Abschnitt gibt im Wesentlichen die Argumentation von [Bon93] wieder.

4.4.1 Bestimmung der Intensität für schrägen Einfall

Im Reflexionsaufbau fällt der Nd:YAG-Laser unter einem Winkel α auf das Substrat. Dies bewirkt, dass die Strahltaile in der Substratebene eine Ellipse ist. Da sich die bestrahlte Fläche vergrößert, sinkt bei gleicher Energie im Laserstrahl die Intensität um den Faktor $\cos \alpha$. Dieser muss in allen vorgestellten Methoden zur Intensitätskalibrierung beachtet werden.

Bei Verwendung der Aufschmelzkurven zur Intensitätskalibrierung muss zusätzlich die vom Einfallswinkel und der Polarisation abhängige Absorption berücksichtigt werden. Für die Schmelzschwelle von Silizium ergibt sich für s-polarisiertes Licht mit einem Einfallswinkel von 55° die Schmelzintensität zu 722 mJ/cm^2 .

5 Dynamik der Metalltröpfchen

Die flachen Nanostrukturen auf dem Substrat werden mit dem Laserpuls aufgeschmolzen und entnetzen. Dabei können sie sogar vom Substrat abspringen. Zunächst wird die Entnetzung anhand "eingefrorener" Strukturen untersucht und dann die Fluggeschwindigkeit von wegspringenden Tröpfchen gemessen. Zur Erklärung der Daten wird ein Modell entwickelt, das auf Energieerhaltung beruht. Mit diesem Modell werden Vorhersagen gemacht, die experimentell überprüft werden. Zum Abschluss dieses Kapitels wird die Intensität untersucht, die benötigt wird, um die Nanostrukturen so zu schmelzen, dass sie vom Substrat abspringen.

5.1 Grundlegende Beobachtungen

5.1.1 Entnetzung aufgrund von Laserbestrahlung

Nach der Bestrahlung der dreiecksförmigen Nanostrukturen mit einem ns-Laserpuls geeigneter Intensität finden sich unterschiedlich deformierte Dreiecke und Stellen an denen keine Nanostrukturen mehr vorhanden sind (Abbildungen 3.5 und 5.1). In Richtung wachsender Laserintensität sind die Dreiecke immer mehr zu einer Kugel umgeformt worden. Dies hat seinen Grund darin, dass sie durch den Laserpuls aufgeschmolzen werden und solange die durch den Laserpuls zugeführte Wärme größer ist als die in das Substrat abgeführte Wärme, bleiben die Nanostrukturen flüssig und entnetzen innerhalb weniger Nanosekunden. Gegen Ende des zeitlichen Verlaufs des Laserpulses dominiert der Wärmeabtransport. Daher erstarren dann die Strukturen sehr rasch und die Entnetzung wird eingefroren.¹ In den Bereichen hoher Intensität sind die Nanostrukturen lange genug flüssig, um sich zu einer Kugel² als Zustand mit minimierter Oberflächenenergie zusammenzuziehen. In Bereichen mit niedriger Intensität wird schon gegen Ende des Laserpulses die Wärmeabfuhr in das Substrat dominant, so dass der Entnetzungsprozess gestoppt wird, bevor eine vollständige Umformung erreicht wird. In den Bereichen mit höchster Intensität fehlen die Kugeln. Da man diese mit einem gegenüberliegenden Substrat auffangen kann, verdampfen sie nicht etwa, sondern springen als ganze Kugel vom Substrat ab. Auf dem zweiten Substrat findet man dann gelandete Kugeln, deren Volumen dem der Nanostruktur zu Beginn entspricht (Abbildung 5.2).

Die Fluggeschwindigkeit der Tröpfchen wird entweder im Streulichtaufbau mit der Streuung im Lichtteppich oder im Aufbau zur zeitaufgelösten Reflexion mit einer stehenden

¹Die Metallschmelze kann dabei eine beträchtliche Unterkühlung erreichen. Für Kupferfilme wurden Unterkühlungen bis zu 500 K gemessen [Bis96b].

²genauer: einer Kugelkappe mit dem jeweils spezifischen Kontaktwinkel

5 Dynamik der Metalltröpfchen

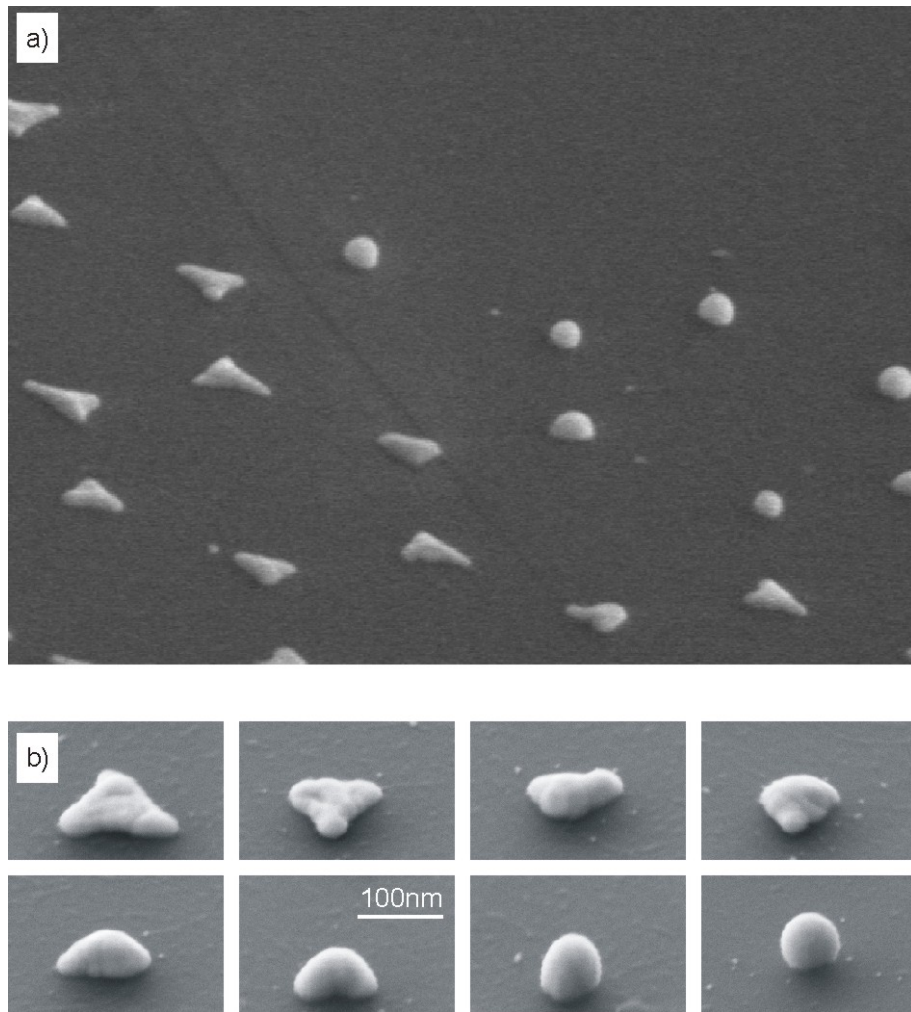


Abbildung 5.1: Goldnanostrukturen auf HOPG. a) Bildausschnitt ca. $8 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$. b) Einzelne Strukturen. Man erkennt wie die Dreiecke von den Ecken her zusammenlaufen und sich im Zentrum aufstellen.

5.1 Grundlegende Beobachtungen

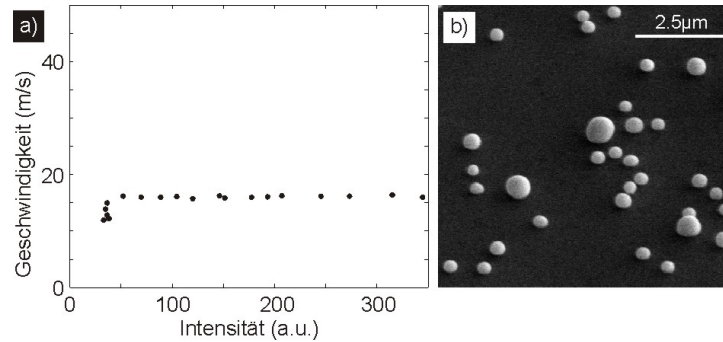


Abbildung 5.2: Gezeigt ist die gemessene Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Intensität des aufschmelzenden Nd:YAG-Lasers. Die Tröpfchen sind aus der Bestrahlung von 100 nm dicken Golddreiecken entstanden. Es wurden 840 nm große Maskenpartikel verwendet. Rechts ist eine Elektronenmikroskopaufnahme einer Siliziumprobe abgebildet, mit der die wegfliegenden Tröpfchen aufgefangen wurden. (Bei diesen wurden 1 μm große Maskenpartikel verwendet.)

Lichtwelle bestimmt. Ab einer Schwelle ist die Geschwindigkeit von der Intensität des aufschmelzenden Nd:YAG-Lasers unabhängig (Abbildung 5.2). Eine Änderung der Geometrie der Nanostrukturen führt zu einer Änderung der Fluggeschwindigkeit (nachfolgender Abschnitt). Typische Dimensionen der bestrahlten Dreiecke und der daraus entstandenen Tröpfchen zeigt Tabelle 5.1. Einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Strukturen gibt Tabelle 5.2.

Höhe	Kantenlänge	Kugelradius	Volumen	Oberfläche	Masse
150 nm	235 nm	100 nm	$4.2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3$	$1.3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$	$8.1 \cdot 10^{-17} \text{ kg}$

Tabelle 5.1: Typische Größen der bestrahlten Dreiecke und der entstandenen Tröpfchen. Verwendet wurden Maskenpartikel mit 840 nm Durchmesser.

Form:	Dreieck. Höhe 17 – 160 nm, Kante 170 – 1400 nm
	Scheibe. Gold, \varnothing 1 μm, Höhe 100 nm
	Scheibe. Platin, \varnothing 130 nm, Höhe 20 nm
Material:	Au, Ag, Ni, Cu, Al, Pt, Schichtsysteme
Substrat:	Glas, Silizium, HOPG, GC mit/ohne Haftvermittler

Tabelle 5.2: Überblick über die Strukturen die in dieser Arbeit verwendet wurden.

5.1.2 Abhängigkeit von der Geometrie der Nanostruktur

Für zwei Maskenpartikelgrößen wurde für verschiedene Strukturhöhen von Gold die Flugeschwindigkeit der wegfliegenden Tröpfchen bestimmt. Die Proben wurden am gleichen Tag hergestellt und bestrahlt, so dass mögliche systematische Fehler minimiert werden. Diese können beispielsweise eine unterschiedliche Qualität der aufgedampften Goldstruktur oder eine unterschiedliche Abstandskalibrierung sein. In Abbildung 5.3 sind die Messergebnisse dargestellt. Für beide Maskenpartikelgrößen findet man, dass Dreiecke mit größerer Strukturhöhe zu einer kleineren Flugeschwindigkeit der Tröpfchen führen.³

Von den gemessenen Geschwindigkeiten für die unterschiedlichen Laserintensitäten wird für jede Nanostruktur ein Mittelwert genommen. Tendenziell sind diejenigen Tröpfchen, die aus Bedampfung einer Maske mit größeren Maskenpartikeln entstanden sind, etwas schneller (Abbildung 5.4). Im Folgenden wird ein Modell entwickelt das die experimentellen Befunde erklären soll.

5.2 Entnetzungsmodell

Eine Abschätzung für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der wegfliegenden Tröpfchen von verschiedenen Parametern, wie Material und Dimensionen der Ausgangs nanostruktur, kann man durch ein einfaches Modell erhalten in dem die Umwandlung von Oberflächenenergie in kinetische Energie betrachtet wird. Der Ausgangszustand ist die gerade eben aufgeschmolzene Nanostruktur. Da sich diese noch in Ruhe befindet, ist keine kinetische Energie vorhanden. Die treibende Kraft für die Umformung in eine Kugel ist die Oberflächenspannung. Die Oberflächenenergie ergibt sich dann aus $E_{\text{pot},i} = \gamma_i \cdot A_i$. Die Oberfläche des Dreiecks setzt sich zusammen aus der Deckelfläche A_d , der gleich großen Bodenfläche A_d und der Seitenfläche $A_s = 3 \cdot sh$, dabei ist s die Kantenlänge des Dreiecks und h die Schichtdicke. Die Deckel- und die Seitenflächen bilden die Grenzfläche zur Luft, daher ist hier mit der Oberflächenenergiedichte γ_{lv} zu rechnen. Die Grenzflächenenergiedichte der Bodenfläche erhält man durch folgende Betrachtung: Durch die Bedeckung des Substrats mit der Flüssigkeit wird die Energie $\gamma_{sv} \cdot A_d$ frei, allerdings wird dadurch eine neue Grenzfläche gebildet, die die Energie $\gamma_{sl} \cdot A_d$ erfordert. Die Oberflächenenergiedichten γ_{sv} und γ_{sl} sind schwer zu bestimmen. Die Differenz dieser Energiedichten kann jedoch mit Hilfe der Young-Gleichung in die bekannten Größen γ_{lv} und den Kontaktwinkel θ überführt werden und es ergibt sich (vgl. Seite 23, Modell von Chandra) $\gamma_{sl} - \gamma_{sv} = -\gamma_{lv} \cos \theta$. Damit erhält man nun die Oberflächenenergie des Ausgangszustands:

$$\begin{aligned} E_{\text{pot},1} &= \gamma_{lv} \cdot A_d + \gamma_{lv} \cdot A_s + (\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \cdot A_d \\ &\approx \gamma_{lv} (A_d(1 - \cos \theta) + 3 \cdot sh) \end{aligned} \quad (5.1)$$

³Die 130 nm hohen Dreiecke in Abbildung 5.3 (oben) fliegen allerdings schneller als die mit 100 nm Strukturhöhe. Der Grund für dieses Verhalten ist unbekannt, allerdings ist der Unterschied nicht gravierend.

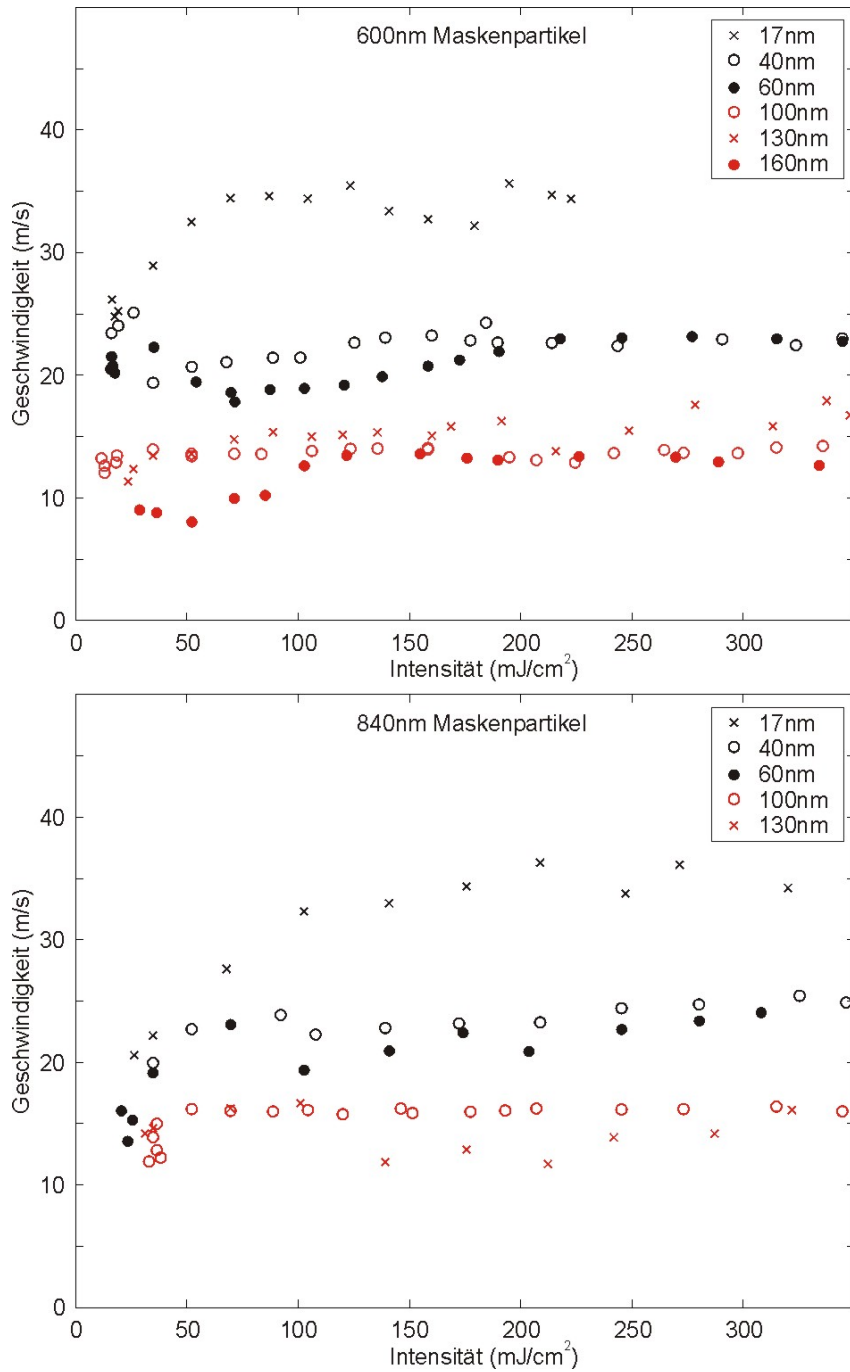


Abbildung 5.3: Gemessene Geschwindigkeit der Tröpfchen für verschiedene Strukturhöhen. Es wurden Maskenpartikel mit 600 nm (oben) und 840 nm (unten) Durchmesser verwendet. Die Geschwindigkeit ist als Funktion der eingestrahelten Intensität weitgehend konstant und steigt für flachere Dreiecke als Ausgangsstruktur.

5 Dynamik der Metalltröpfchen

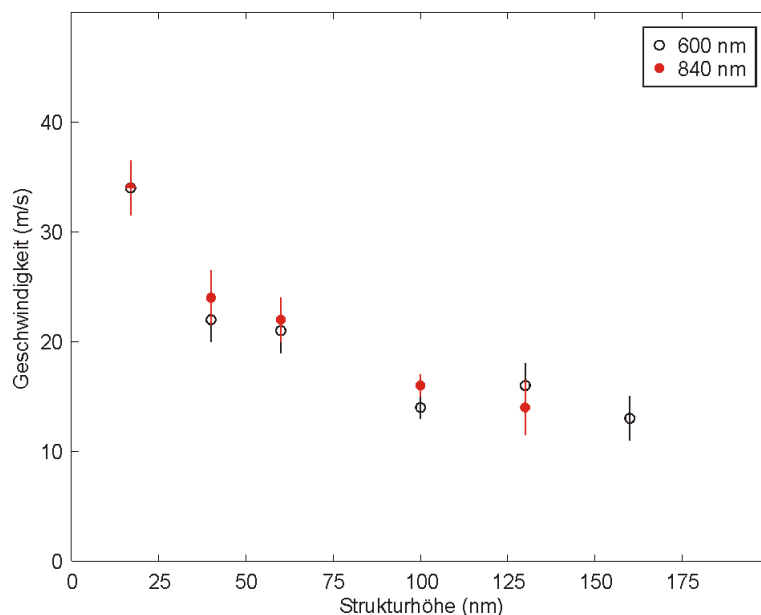


Abbildung 5.4: Mittelwerte der Geschwindigkeiten aus Abbildung 5.3.

Die flüssige Nanostruktur entnetzt nun und formt sich um (Abbildung 5.5). Der Gleichgewichtszustand ist der einer Kugelkappe mit dem Kontaktwinkel θ zum Substrat (Schritt B). Dieser wird jedoch aufgrund der Trägheit durchlaufen und es bildet sich als Zwischenstadium eine Kugel, dies ist der Zustand minimaler Oberflächenenergie. Die größere Oberflächenenergie des langgezogenen Tropfens in Schritt D kann, wie später gezeigt wird, als Oszillationsenergie interpretiert werden. Die Oberflächenenergiedifferenz zwischen der Kugelform⁴ in Schritt C und dem Ausgangszustand kann somit für kinetische Energie und andere (Verlust-)Energien aufgebraucht werden.⁵

Wenn die Nanostruktur nicht siedet, bleibt das Volumen erhalten und für den Radius der Kugel ergibt sich

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} A_d h} \quad .$$

Damit erhält man für die Oberflächenenergie der Kugel

$$E_{\text{pot},2} = \gamma_{lv} \cdot 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} A_d h \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5.2)$$

⁴Die Oberflächenenergie ist identisch mit derjenigen in Schritt E.

⁵Dies entspricht dem Ansatz in den vorgestellten Modellen (Abschnitt 3.3.2). Auch dort werden nicht die Gleichgewichtszustände als Ausgangs- bzw. Endzustand betrachtet und es werden die Adhäsion und andere Kräfte, beispielsweise elektrische, vernachlässigt. Im Unterschied zu den dortigen Modellen kann hier die Seitenfläche der flachen Nanostruktur für die Berechnung der Oberflächenenergie nicht vernachlässigt werden.

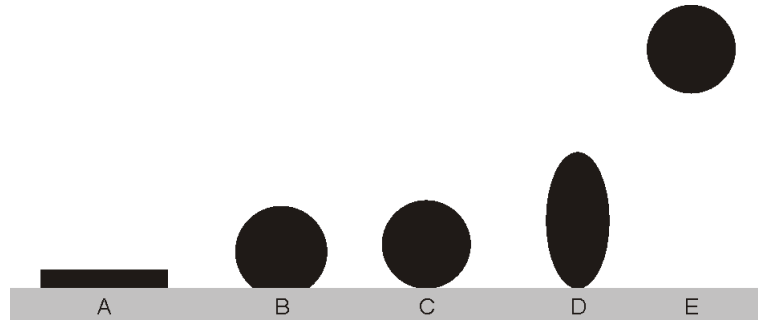


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Entnetzungsvorgangs. Die flächige Nanostruktur (A) durchläuft bei der Entnetzung den Gleichgewichtszustand (B) und erreicht die Kugelform (C). Dies ist der Zustand minimaler Oberflächenenergie. Während des Abhebens wird das Tröpfchen stark deformiert (D) bis es, nach Abklingen von Oszillationen, als Kugel fliegt (E).

und frei wird

$$\Delta E_{\text{pot}} = E_{\text{pot},1} - E_{\text{pot},2} \quad . \quad (5.3)$$

Die Kugel springt nun vom Substrat ab⁶ und fliegt mit der Geschwindigkeit v_0 . Dass die Kugel überhaupt vom Substrat abspringt, hat seinen Grund darin, dass die Materialströmungen ins Zentrum der flachen Nanostruktur gerichtet sind und dort in eine Richtung senkrecht vom Substrat weg umgelenkt werden (vgl. Rückzug eines gespreiteten makroskopischen Tropfens und Wegspringen vom Substrat, Abbildung 3.2). Auch eine Simulation der Entnetzung einer Scheibe zeigt, dass gegen Ende des Vorgangs eine Bewegung vom Substrat weg auftritt [Grü01].

Dadurch steigt der Schwerpunkt und dies geschieht in so kurzer Zeit, dass große Beschleunigungen wirken.⁷ Aufgrund der Trägheit springt dann die Kugel vom Substrat weg. Aus der Fluggeschwindigkeit v erhält man die kinetische Energie

$$\begin{aligned} E_{\text{kin},2} &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\rho Vv^2 \\ &= \frac{1}{2}\rho \cdot A_d h \cdot v^2 \quad . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Die maximal mögliche Fluggeschwindigkeit erhält man bei vollständiger Umwandlung von Oberflächenenergie in kinetische Energie. Die gemessenen Geschwindigkeiten sind jedoch beträchtlich kleiner. Die Maximalgeschwindigkeit der Kugeln erhält man daher durch Gleichsetzen der freiwerdenden Oberflächenenergie (5.3) mit der kinetischen Energie (5.4).

⁶Von der Betrachtung der Oberflächenenergie her gesehen, ist das Tröpfchen, wegen seiner Umformung in eine Kugel und nicht in eine Kugelkappe, bereits abgehoben.

⁷Eine Abschätzung der Beschleunigung mit einer zurückgelegten Distanz von circa 100 nm in maximal 10 ns (diese obere Abschätzung erhält man aus Aufschmelzkurven) ergibt eine Beschleunigung von $> 10^8 g$.

5 Dynamik der Metalltröpfchen

Bei den experimentell verwendeten Dreiecken gilt für die Deckelfläche $A_d = 0.16 \cdot r_k^2$ [Bur99], dabei ist r_k der Radius der verwendeten Maskenpartikel. Die Angabe einer Kantenlänge ist schwierig, da die Kanten gekrümmt sind. Die Kantenlänge liegt, auch durch die Polydispersität der Maskenpartikel bedingt, zwischen $s = 0.54 \cdot r_k$ (Kantenlänge des Innendreiecks) und $s = 1.05 \cdot r_k$ (volle Kantenlänge des Bogens). Im Folgenden soll mit der unteren Abschätzung gerechnet werden, da Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop zeigen, dass häufig die Spitze der Dreiecke abgeschnitten ist. Dies ist besonders ausgeprägt bei großen Schichtdicken, da dann die Nanostrukturen eher die Form eines Pyramidenstumpfs als eine Dreiecksform haben. Dies geschieht durch ein Zudampfen der Aufdampfmaske.

Zunächst soll die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Strukturhöhe betrachtet werden (Abbildung 5.6). Für sehr kleine Strukturhöhen wird die Oberfläche von der Deckel- und Bodenfläche dominiert, die Seitenfläche spielt praktisch keine Rolle. Mit zunehmender Strukturhöhe, die aber immer noch gering ist, sinkt die zu erwartende Geschwindigkeit, da die Masse zunimmt. Wird die Strukturhöhe noch größer, so wird die Seitenfläche vergleichbar mit den anderen Flächen und die Geschwindigkeit steigt an weil die treibende Kraft größer wird. Die Masse wird zwar ebenso größer, jedoch dominiert der Effekt durch die wachsende treibende Kraft. Durch die beiden gegenläufigen Effekte ergibt sich ein Minimum in der Fluggeschwindigkeit, das sich für steigende Maskenpartikelgröße, und damit wachsender Deckelfläche, zu größeren Strukturhöhen verschiebt. Ein ähnliches Verhalten findet sich für die erwartete Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Größe der Maskenpartikel (Abbildung 5.7).

Verlustmechanismen

Wie schon in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, gibt es einige Mechanismen, die bewirken, dass die freiwerdende Oberflächenenergie nicht vollständig in kinetische Energie umgewandelt wird. Die kinetische Energie des fliegenden Tröpfchens muss nicht allein aus translatorischer kinetischer Energie bestehen, sondern auch in der Strömung innerhalb des Tröpfchens steckt kinetische Energie. Die Art und Größe dieser inneren Strömung kann dem Tröpfchen nicht angesehen werden, beispielsweise ob Wirbel vorhanden sind. Eine Simulation könnte eine Bestimmung der Strömung und der darin enthaltenen Energie ermöglichen.

Die Oszillation ist ebenfalls eine innere Strömung, die allerdings makroskopisch sichtbar wird. Wenn das Tröpfchen abhebt, ist es sehr langgestreckt (vgl. Abbildung 3.2). Nach dem Abheben wird sich eine Oszillation einstellen, die aufgrund der Viskosität gedämpft wird. Im Moment des Abhebens ist die Elongation der Tröpfchen am größten. Daher ist dies der Umkehrpunkt einer Oszillation und die zurücktreibende Kraft ist die Oberflächenspannung. In der Oszillationsenergie steckt somit die Differenz aus der Oberflächenenergie des langgestreckten Tröpfchens und die Oberflächenenergie der Kugel. Die Form des langgestreckten Tröpfchens soll als ein Zylinder, der Höhe z und Radius b angenommen werden, mit einer aufgesetzten Halbkugel mit Radius b . Damit erhält man die Gesamthöhe $z + b$. Die Maße b und z müssen sich aus dem Volumenerhalt ergeben. Die Oberflächenenergie setzt sich zusammen aus der des Mantels, der Halbkugel und der Bodenfläche:

$$E_{\text{pot,zyl}} = \gamma_{\text{lv}}(2\pi bz + 2\pi b^2 - \pi b^2 \cos \theta) \quad (5.5)$$

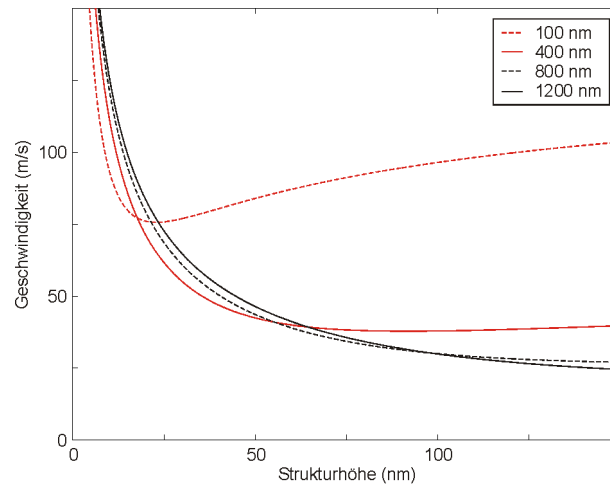


Abbildung 5.6: Berechnete Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Strukturhöhe der Golddreiecke für verschiedene Maskenpartikelgrößen. Es ist vollständige Umwandlung der freiwerdenden Oberflächenenergie in kinetische Energie angenommen worden. Das Minimum in der Kurve für 100 nm Maskenpartikel verschiebt sich für größere Maskenpartikel zu immer größeren Strukturhöhen. Es hat seinen Ursprung darin, dass mit sinkender Strukturhöhe zunächst der Einfluss der Kantenfläche in der Oberflächenenergie zurück geht. Für sehr kleine Schichten spielt dann jedoch die sinkende Masse der Tröpfchen die entscheidende Rolle für den starken Anstieg in der Geschwindigkeit.

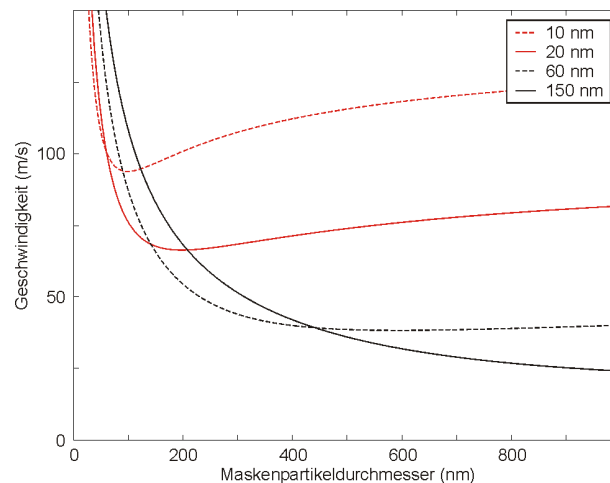


Abbildung 5.7: Berechnete Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Goldkugeln vom Durchmesser der Maskenpartikel für verschiedene Strukturhöhen. Es ist vollständige Umwandlung der freiwerdenden Oberflächenenergie in kinetische Energie angenommen worden.

5 Dynamik der Metalltröpfchen

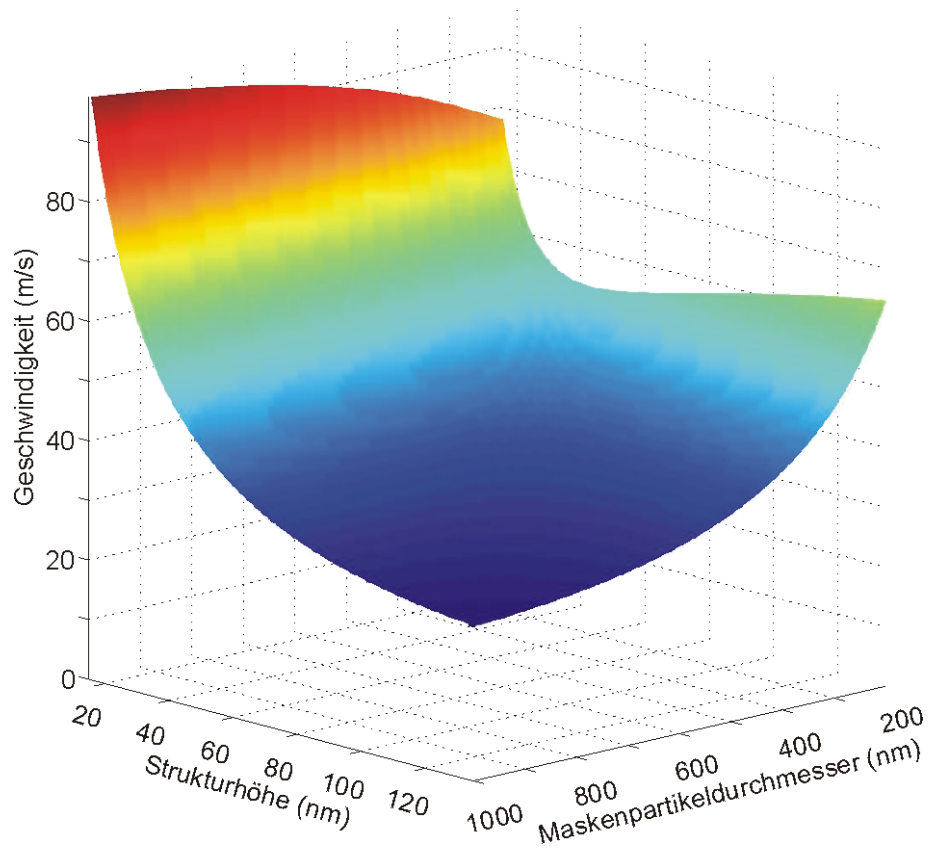


Abbildung 5.8: Dreidimensionale Zusammenstellung der Abbildungen 5.6 und 5.7, die Schnitte durch die dargestellte Fläche zeigen. Dargestellt ist die berechnete Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Strukturhöhe und dem Maskenpartikeldurchmesser für Gold. Es wurde vollständige Umwandlung der freiwerdenden Oberflächenenergie in kinetische Energie angenommen.

5.3 Experimentelle Überprüfung von Vorhersagen aufgrund des Entnetzungsmodells

Abzüglich der Oberflächenenergie des fliegenden Tröpfchens (Gleichung 5.2) erhält man die in der Oszillation gespeicherte Energie.⁸

Ein einfaches Modell zur qualitativen Bestimmung der dissipierten Energie baut auf dem Modell von Chandra auf (Seite 23). Als dissipierendes Volumen wird die gesamte Nanostruktur angenommen, daher gilt $V = A_d h = 0.16 r_k^2 h$. Die Entnetzungsgeschwindigkeit v_R von Filmen ist zeitlich konstant (Abschnitt 2.1.2). Die Entnetzungsgeschwindigkeit von Nanostrukturen ist vermutlich zu Beginn des Entnetzens größer als die Geschwindigkeit für den Film und gegen Ende, wenn fast schon die Kugelform erreicht wurde, kleiner. Als Mittelwert der Entnetzungsgeschwindigkeit der Nanostrukturen soll daher die Entnetzungsgeschwindigkeit des Films angenommen werden. Damit erhält man für die Zeit, während der die Energie dissipiert wird, $t = \frac{s/2}{v_R}$. Die halbe Länge der Kante wird als die zurückgelegte Strecke betrachtet. Im Gegensatz zu den anderen Modellen in Abschnitt 3.3.2 soll in diesem einfachen Modell die gesamte Höhe der Struktur als Grenzschicht, in der die Energie dissipiert wird, angenommen werden. Damit ergibt sich für die Dissipationsrate $\Phi = \eta \frac{v_R^2}{h^2}$ und die dissipierte Energie

$$E_{\text{diss}} = \eta \cdot 0.16 r_k^2 \cdot \frac{s}{2} \cdot \frac{v_R}{h} \quad . \quad (5.6)$$

5.3 Experimentelle Überprüfung von Vorhersagen aufgrund des Entnetzungsmodells

5.3.1 Welchen Anteil hat die kinetische Energie?

Anhand der in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Messungen soll nun betrachtet werden, wieviel der freiwerdenden Oberflächenenergie in kinetische Energie umgewandelt wird (Abbildung 5.9). Die durchgezogene Linie zeigt die Geschwindigkeit, die für vollständige Umwandlung zu erwarten ist. Die Messwerte zeigen, dass die Geschwindigkeit der Tröpfchen deutlich kleiner ist. Für beide lateralen Größen der Nanostrukturen ergibt sich für die kinetische Energie etwa ein Anteil von 25% (gestrichelt dargestellt) an der freiwerdenden Oberflächenenergie. Dies bedeutet, dass es beträchtliche Verlustmechanismen wie eine Anregung von Oszillationen (wie in Abschnitt 3.1 angesprochen) oder Verluste aufgrund der inneren Reibung geben muss.

5.3.2 Materialabhängigkeit

Die Geschwindigkeit der fliegenden Tröpfchen hängt über die Gleichungen 5.3 und 5.4 für die Oberflächen- und die kinetische Energie von der Dichte und der Oberflächenspannung ab, die dissipierte Energie ist in dem einfachen Modell proportional zur Viskosität des

⁸Die Bestimmung der Oszillationsenergie könnte auch durch eine Messung der Oszillationsdauer und Amplitude erfolgen.

5 Dynamik der Metalltröpfchen

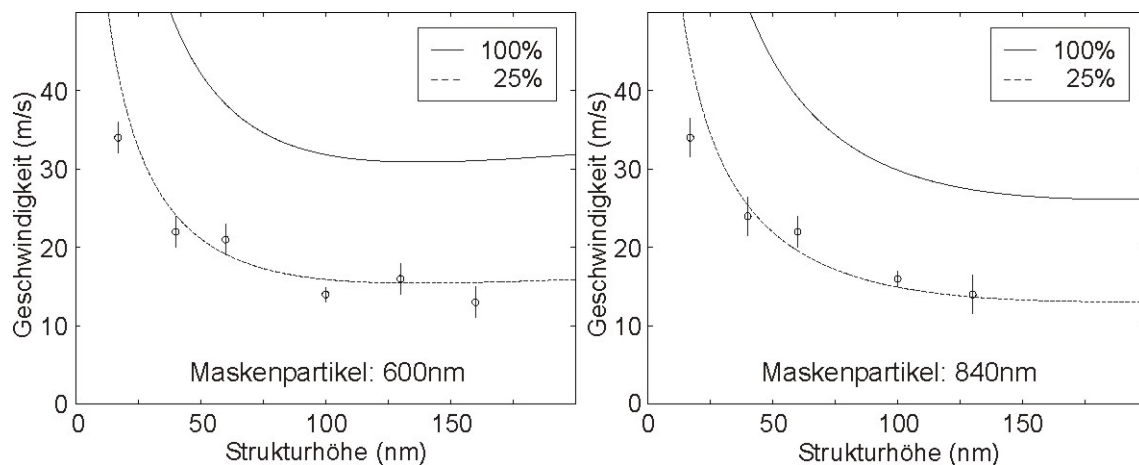


Abbildung 5.9: Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Strukturhöhe für vollständige Umwandlung der freiwerdenden Oberflächenenergie in kinetische Energie (durchgezogene Linie) und für 25% Umwandlung (gestrichelt), die sehr gut zu den Messergebnissen (Kreise, aus Abbildung 5.4) passt. Es wurden 600 nm große Maskenpartikel (links) und 840 nm (rechts) verwendet.

Materials (Gleichung 5.6). Es wurden verschiedene Metalle gewählt, deren eben genannte Materialparameter deutlich voneinander abweichen (Tabelle 5.3).⁹

Material	ρ (kg/m ³)	γ_{lv} (N/m)	η (10 ⁻³ Pa·s)	v_{mess} (m/s)	v_{theo} (m/s)	$\frac{E_{\text{kin, mess}}}{\Delta E_{\text{pot}}}$
Gold	19300	1.15	5.38	20 ± 3	39	0.26
Silber	10500	0.966	3.53	29 ± 5	49	0.36
Kupfer	8933	1.303	4.07	35 ± 5	61	0.32
Nickel	8800	1.778	5.64	32 ± 7	71	0.20
Aluminium	2703	0.914	1.9		94	

Tabelle 5.3: Materialeigenschaften der untersuchten Metalle [Iid88] und gemessene Geschwindigkeiten im Vergleich zu der Geschwindigkeit, die bei vollständiger Umwandlung der Oberflächenenergie in kinetische Energie zu erwarten ist. Die Dreiecke haben eine Höhe von 60 nm bei einer Maskenpartikelgröße von 840 nm. Für Aluminium wurden die Messergebnisse wegen der großen Streuung der Werte nicht berücksichtigt. (Materialdaten aus [Kuc96] und [Iid88])

Die Geschwindigkeit der fliegenden Tröpfchen ist proportional zu $\sqrt{\frac{\gamma_{lv}}{\rho}}$, wenn man voll-

⁹Für die Berechnungen in diesem Abschnitt wurde ein einheitlicher Kontaktwinkel von 140° angenommen. Die Fläche in Abbildung 5.10 könnte sonst nicht dargestellt werden und für Nickel und Kupfer liegen die Kontaktwinkel auf SiO₂ bei 125° und 134° [Nai81], also nahe bei dem Wert von Gold.

5.3 Experimentelle Überprüfung von Vorhersagen aufgrund des Entnetzungsmodells

ständige Umwandlung der freiwerdenden Oberflächenenergie annimmt. Bei Silber und Aluminium¹⁰ ist die Oberflächenspannung, und somit die treibende Kraft, etwas geringer als bei Gold. Gleichzeitig ist jedoch die Dichte deutlich geringer. Daher haben diese Tröpfchen bei gleicher Geometrie eine kleinere Masse und es ist eine höhere Fluggeschwindigkeit zu erwarten. Nickel und Kupfer dagegen haben eine größere Oberflächenspannung und eine kleinere Dichte, daher sollte die Geschwindigkeit gegenüber Gold deutlich höher sein. Die Viskosität von Aluminium ist sehr viel kleiner als die der anderen Metalle. Aufgrund der verringerten dissipierten Energie müsste daher gegenüber Silber ein deutlich größeres Verhältnis der gemessenen zur erwarteten kinetischen Energie beobachtet werden.

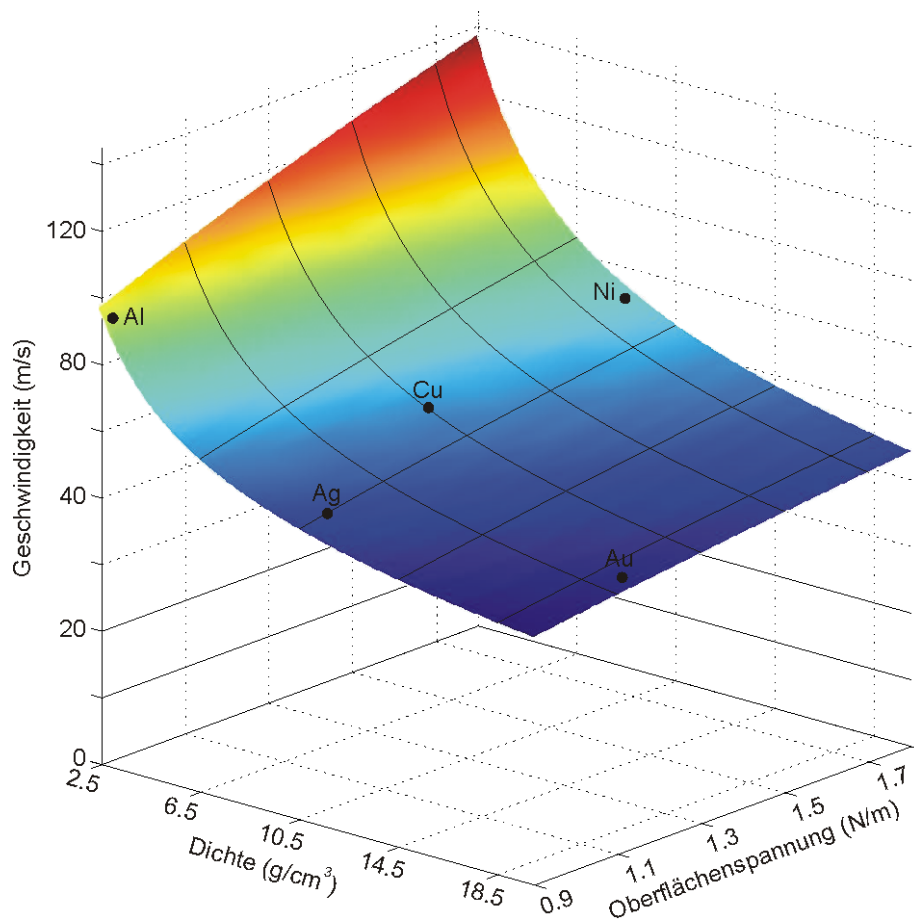


Abbildung 5.10: Berechnete Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Dichte und Oberflächenspannung. Es wurde vollständige Umwandlung der freiwerdenden Oberflächenenergie in kinetische Energie angenommen und die Geschwindigkeit für 60 nm hohe Dreiecke aus 840 nm Maskenpartikeln. Eingezeichnet sind die untersuchten Metalle.

¹⁰Allerdings hat das Aluminium eine Oxidschicht, die die Oberflächenspannung und damit die Entnetzung beeinflusst.

5 Dynamik der Metalltröpfchen

Diese Erwartungen werden durch das Experiment bestätigt¹¹ (Tabelle 5.3 und Abbildung 5.11). Silber hat eine höhere Geschwindigkeit als Gold, dies bestätigt die Abhängigkeit von Dichte und Oberflächenspannung. Das gleiche Verhalten findet sich für Kupfer und Nickel, die beide ebenfalls schneller als Gold sind. Bei vollständiger Umwandlung der freiwerdenden Oberflächenenergie in kinetische Energie sollte Nickel schneller als Kupfer sein, jedoch findet man, dass Kupfer eine leicht höhere Geschwindigkeit hat. Das Verhältnis der gemessenen kinetischen Energie zur freigesetzten Oberflächenenergie ist für Nickel deutlich kleiner als bei Kupfer. Dies könnte an der größeren dissipierten Energie bei Nickel liegen, denn die Viskosität von Nickel ist größer, damit wird mehr Energie aufgrund von viskosen Effekten dissipiert und somit bleibt ein kleinerer Anteil für die kinetische Energie übrig.

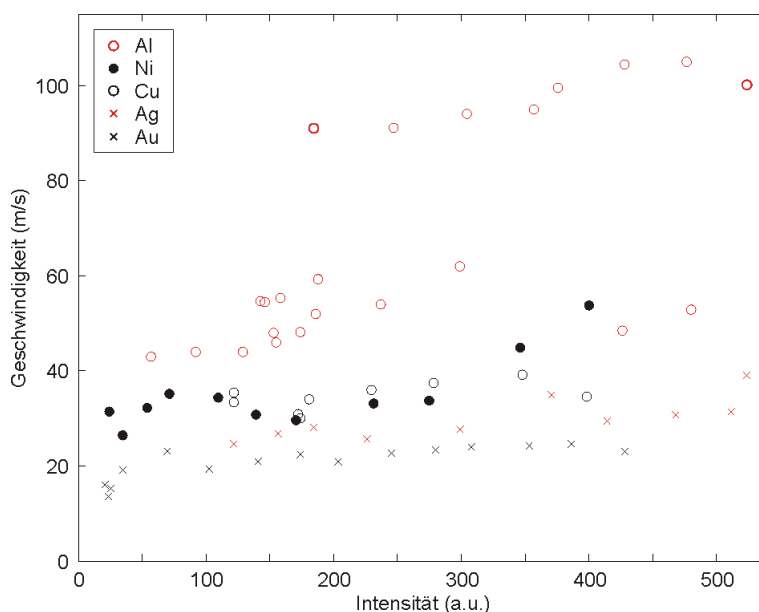


Abbildung 5.11: Gemessene Geschwindigkeiten von 60 nm hohen Dreiecken aus Maskenpartikeln mit einem Durchmesser von 840 nm für verschiedene Metalle.

5.3.3 Fluggeschwindigkeit von Strukturen mit verringerter Oberflächenenergie

In Abschnitt 3.2 wurde vorgestellt, dass sich Dreiecke durch langsames Heizen in einem Ofen über Festkörperdiffusion zu Kugeln umformen. Je nach Zeitdauer können alle Zwischenstadien zwischen dem Dreieck und der Kugel erreicht werden. Diese werden als Ausgangs-Nanostrukturen für die Bestrahlung mit dem Nanosekundenlaser verwendet. Da diese Strukturen näher an ihrem Oberflächenenergie-Minimum liegen, sollte eine geringere Fluggeschwindigkeit zu erwarten sein.

¹¹Die Messung von Aluminium wird im Anhang (Seite 87) diskutiert.

5.3 Experimentelle Überprüfung von Vorhersagen aufgrund des Entnetzungsmodells

Die Geschwindigkeit verringert sich drastisch bei den Nanostrukturen, die sich schon ihrer der Gleichgewichtsform angenähert haben (Abbildung 5.12). Eine Abschätzung der Oberfläche der Struktur vor der Bestrahlung mit dem Laser ist aufgrund der undefinierten Form schwierig. Daher kann keine zu erwartende Geschwindigkeit angegeben werden.

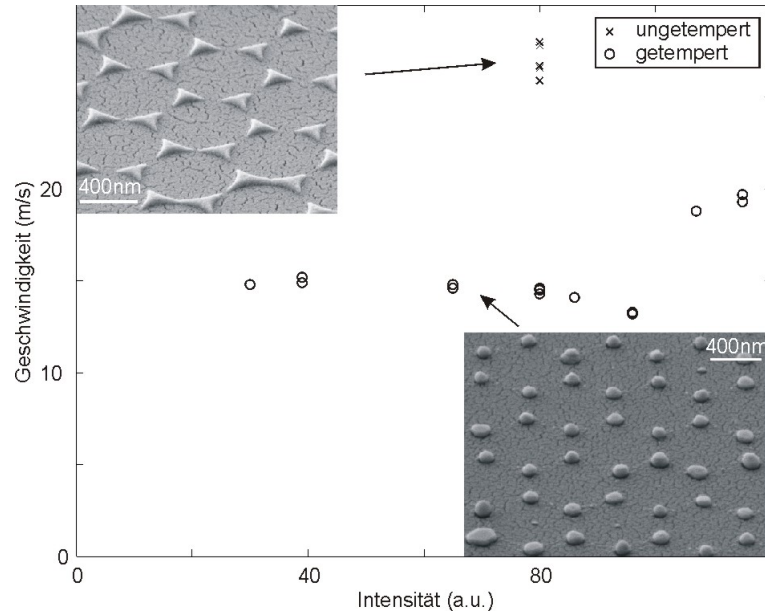


Abbildung 5.12: Geschwindigkeit von Nanostrukturen mit verringerter Oberflächenenergie. Die Tröpfchen, die aus unveränderten Dreiecken entstanden sind (Kreuze), haben eine deutlich höhere Geschwindigkeit als die aus den geheizten Dreiecken, die sich schon etwas der Kugelform angenähert haben. Links oben sind die vorgeheizten Strukturen dargestellt, deren deutliche Abweichung von der Dreiecksform zu erkennen ist.

5.3.4 Beispielhafte Energiebetrachtung

Anhand einer Messung soll nun die Größe der verschiedenen Energieformen miteinander verglichen werden. Es handelt sich um Golddreiecke mit einer Höhe von 95 nm, die durch Bedampfung einer Monolage mit 1.5 μm großen Partikeln entstanden sind. Es werden die Abhängigkeiten aus Abschnitt 5.2 verwendet und eine Temperatur von 1400 K angenommen. Wird keine Strömung innerhalb der Nanostruktur angenommen, so muss wegen Energieerhaltung gelten:

$$E_{\text{pot},1} = E_{\text{pot},2} + E_{\text{kin},(\text{transl.}+\text{osz.})} + E_{\text{diss}}$$

Damit ergibt sich für die Oberflächenenergie $E_{\text{pot},1}$ der Ausgangsstruktur $31.3 \cdot 10^{-14}$ J. Die Oberflächenenergie $E_{\text{pot},2}$ der fliegenden Kugel beträgt $23.1 \cdot 10^{-14}$ J, damit wird die Differenz $8.2 \cdot 10^{-14}$ J frei. Es wurde eine Fluggeschwindigkeit der Kugel von 19 m/s gemessen.

5 Dynamik der Metalltröpfchen

Dies entspricht einer kinetischen Energie von $2.98 \cdot 10^{-14}$ J und etwa 36% der freiwerdenden Oberflächenenergie.

Die Abschätzung der Oszillationsenergie erfolgt, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, durch Aufsuchen eines wegfliegenden Tröpfchens, das gerade erstarrte bevor es vom Substrat abheben konnte und daher lang gezogen ist (Abbildung 5.13). Aus dem Aspektverhältnis von ca. 2 erhält man die Oberflächenenergie des Zylinders. Und in der Oszillation steckt somit die Differenz aus dieser Energie zu der Oberflächenenergie einer Kugel. Man erhält $2.4 \cdot 10^{-14}$ J als Abschätzung für die Oszillationsenergie.

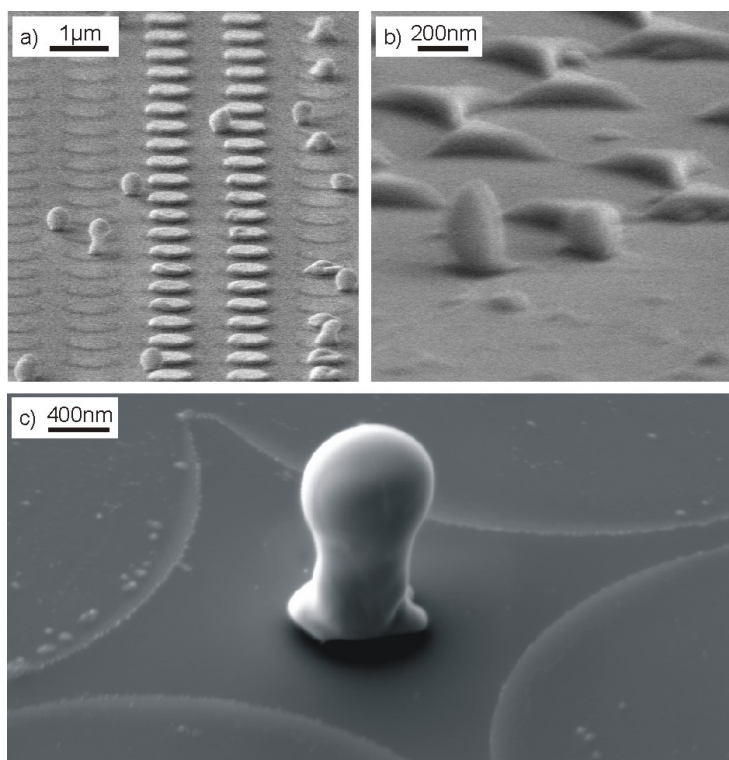


Abbildung 5.13: a) Goldscheiben, mit einer dünnen Schicht Chrom als Haftvermittler, nach der Bestrahlung. Diese wurden mit Elektronenstrahl-lithographie hergestellt. Die dritte und vierte Reihe sind nahezu unverändert, während in den anderen Reihen die meisten Scheiben weggesprungen sind. Man erkennt langgezogene Tröpfchen kurz vor dem Wegspringen. b) und c) Diese Strukturen wurden mit Kolloidlithographie hergestellt. In b) sind bestrahlte Golddreiecke mit einer Höhe von 95 nm dargestellt. Das Aspektverhältnis des langgestreckten Teilchens wurde für die Abschätzung der Oszillationsenergie verwendet. c) Wegspringendes Tröpfchen, das aus einer Struktur entstand, die sich aus einer Fehlstelle der Maske gebildet hat. Es wurden $5.2 \mu\text{m}$ große Maskenpartikel mit einem insgesamt 70 nm dicken Schichtsystem aus Gold und Silber überdampft.

Für eine Abschätzung der dissipierten Energie wird die Entnetzungsgeschwindigkeit v_R

5.3 Experimentelle Überprüfung von Vorhersagen aufgrund des Entnetzungsmodells

benötigt. Das Modell von Clanet (Seite 26) zeigt, dass man sich im trägheitsbegrenzten Regime befindet. Würde das Gold rein trägheitsbegrenzt entnetzen, so erhielte man mit Gleichung 2.2 eine Entnetzungsgeschwindigkeit von 48 m/s [Hab05]. Die Entnetzungsgeschwindigkeit eines 47 nm dicken Goldfilms wurde aus dem eingefrorenen Kontaktwinkel abgeschätzt [Bis96b] und beträgt 38 m/s. Zu erwarten ist hier, ebenfalls nach Gleichung 2.2, 68 m/s. Aus dem Verhältnis der berechneten Werte wird die Entnetzungsgeschwindigkeit für den dicken Film zu 27 m/s abgeschätzt. Mit diesem Wert soll im Folgenden gerechnet werden.

Für eine erste, grobe, Abschätzung wird angenommen, dass das gesamte Volumen zur Dissipation beiträgt, also $V = A_d h = 0.16 r_k^2 h$. Die Zeit, während der die Energie dissipiert wird, ergibt sich mit der konstanten Entnetzungsgeschwindigkeit zu $t = w/v_R$. Die zurückgelegte Strecke w wird mit der halben Kantenlänge angenommen, wobei an dieser Stelle die untere Abschätzung, also $s = 0.54 \cdot r_k$ verwendet wird. Mit Gleichung 5.6 erhält man für die dissipierte Energie somit $2.3 \cdot 10^{-14}$ J.

Die Summe aus kinetischer Energie (Translation und Oszillation) sowie dissipierter Energie liegt bei $7.68 \cdot 10^{-14}$ J. In Anbetracht der Einfachheit des Modells liegt dieser Wert schon sehr nah bei der freiwerdende Oberflächenenergie von $8.2 \cdot 10^{-14}$ J. Beträchtliche Unsicherheiten, die einen großen Einfluss auf die Energien haben, liegen in der Abschätzung des Aspektverhältnisses und der Entnetzungsgeschwindigkeit. Weiter wurde beispielsweise die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung nicht berücksichtigt, diese und andere Fehlerquellen werden in folgendem Abschnitt diskutiert.

5.3.5 Fehlerdiskussion für Modell und Messung

Modell

Die Parameter, wie Oberflächenspannung und Viskosität, wurden als unabhängig von der Temperatur angenommen und die Werte am Schmelzpunkts verwendet. Für die Oberflächenspannung von Gold gilt $\gamma_{lv}(T) = 1.15 - 0.14 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_m)$ [Egr98]. Damit ergibt sich beispielsweise für $T = T_0 + 1000$ K ein Fehler in der Oberflächenspannung von 12%. Für die Viskosität erhält man bei derselben Temperatur eine Abnahme um circa 10% [Geb51] gegenüber der Viskosität am Schmelzpunkt, damit sinkt die dissipierte Energie ebenfalls um diesen Faktor.

Der Einfluss von Oberflächenverunreinigung oder -oxidation wurde nicht berücksichtigt. Besonders bei Aluminium sollte dieser Effekt ausgeprägt sein, allerdings hat man schon bei Silber, das deutlich inerte gegenüber Sauerstoff ist, bei einem Sauerstoffgehalt von 10% einen Abfall der Oberflächenspannung um 12% beobachtet [Iid88]. Dies zeigt, dass die Oxidation durchaus einen messbaren Einfluss auf die Oberflächenspannung haben kann.

Die Messungen wurden auf Glas¹² durchgeführt, für das leider keine Kontaktwinkel bekannt sind. Daher wurde für die Berechnungen der Kontaktwinkel 140° von SiO_2 verwendet. Eine Variation des Kontaktwinkels um 10° führt zu einer Änderung der Oberflächenenergie

¹²Mikroskopiedeckglas, Fa. Menzel-Gläser. Dies ist ein Borosilikatglass mit der Bezeichnung "D 263 T" von Schott.

5 Dynamik der Metalltröpfchen

$E_{\text{pot},1}$ um etwa 4%. Der Kontaktwinkel von 140° wurde auch zur Berechnung der Oberflächenenergie der anderen Metalle verwendet, daher ist hier mit demselben Fehler zu rechnen.

Ein möglicherweise großer Fehler ergibt sich durch die schwer anzugebende Kantenlänge der Dreiecke. Verwendet man hier den vollen Bogen statt der Innenkante, so wird die Kantenfläche gegenüber der Deckelfläche des Dreiecks dominant und es ergibt sich eine Zunahme der Oberflächenenergie von 25%.

Messung

Die kinetische Energie wurde bestimmt, indem die Geschwindigkeit der Teilchen gemessen wurde. Dazu wurde in den Streulichtdaten das Minimum des Streulichts als Maß für die Zeit verwendet anstatt, wie in Abschnitt 4.2.5 beschrieben, ein Geschwindigkeitsmodell an die Kurve angepasst. Diese Prozedur führt zu einem Fehler von etwa 6% bei der Angabe der Geschwindigkeit. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung 19.5 ± 5.5 m/s (Abbildung 4.7) lässt ebenfalls eine große Variation in der kinetischen Energie zu.

Eine offensichtliche Fehlerquelle ist die Messung des Abstands zwischen dem Lichtteppich und der Probe. Jedoch führen Messungen bei den gleichen Proben an unterschiedlichen Tagen, und damit unterschiedlichen Abstandskalibrierungen, zu ähnlichen Geschwindigkeiten.

5.4 Abhängigkeit von der Intensität des Laserstrahls

In diesem Abschnitt soll die Intensität betrachtet werden, die notwendig ist, um die Nanostrukturen so zu schmelzen, dass diese entnetzen und vom Substrat abspringen. Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt, benötigt man die Energie

$$E = d \cdot \left(\int_{293 \text{ K}}^{T_m} C_P(T) dT + \Delta H \right) + \Delta Q_{\text{diff}} \quad (5.7)$$

um eine Nanostruktur der Dicke d aufzuschmelzen.¹³ Ohne die in das Substrat diffundierte Wärme ΔQ_{diff} zu berücksichtigen, würde man erwarten, dass für das Aufschmelzen einer doppelt so großen Schichtdicke die doppelte Energie benötigt wird. Bei Betrachtung von Abbildung 5.3 findet man, dass diese Erwartung nicht bestätigt wird. Daher muss die diffundierte Wärme eine große Rolle spielen. Ebenso widerspricht der gefundene Schwellwert, ab dem fliegende Tröpfchen auftreten, der Erwartung. Beispielsweise wird, entsprechend Gleichung 5.7, die absorbierte Intensität¹⁴ 42 mJ/cm^2 benötigt, um 100 nm Gold aufzuschmelzen, dabei ist die Wärmediffusion noch nicht betrachtet. Man beobachtet allerdings schon fliegende Dreiecke bei einer Intensität weit unter diesem Wert. Im Folgenden soll versucht werden, diese beiden Widersprüche zu klären. Die Experimente in diesem Abschnitt

¹³Damit die geschmolzene Struktur für die Entnetzungszeit hat, bis sie wieder erstarrt, benötigt man etwas mehr als diese Energie.

¹⁴Im Folgenden ist die absorbierte Intensität I_{abs} von der eingestrahnten Intensität I_{ein} zu unterscheiden. Mit der Absorption A gilt: $I_{\text{abs}} = A \cdot I_{\text{ein}}$.

wurden an Luft mit dem Aufbau zur Messung der zeitaufgelösten Reflexion (Abschnitt 4.3) durchgeführt.

5.4.1 Einfluss der Wärmediffusion

Der Einfluss der Wärmediffusion wurde mit der von [Bis96b] entwickelten Wärmeleitungssimulation untersucht. Der Laserstrahl heizt die Oberfläche der Nanostruktur und die darunter liegende Schicht bis zur optischen Eindringtiefe. Aus diesem Bereich diffundiert die Wärme in tieferliegende Schichten und in das Substrat. Es wird eine eindimensionale Wärmeleitungsgleichung verwendet, die iterativ die in einem Gebiet herrschende Temperatur berechnet, indem die zu- und abgeführte Wärme betrachtet wird. Eine problematisch zu bestimmende Größe ist dabei der Wärmeübergangskoeffizient β zwischen dem Metall und dem Substrat. Dieser bestimmt den thermischen Grenzflächenwiderstand β^{-1} . Je größer dieser ist, desto weniger Wärme kann in das Substrat diffundieren. Dies hat zur Folge, dass weniger Intensität notwendig ist, um das Metall aufzuschmelzen.

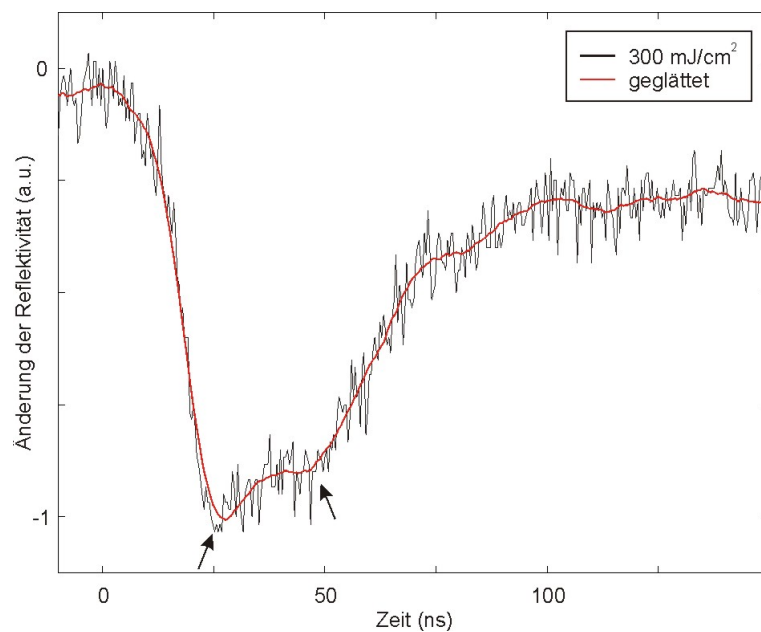


Abbildung 5.14: Gemessene Aufschmelzkurve für einen 100 nm dicken Goldfilm auf Glas (532 nm, s-pol, 55°). Mit Pfeilen ist der aufgeschmolzene Bereich verdeutlicht, diesen erkennt man besser in der geglätteten Kurve. Es wurde eine 5 nm dicke Chromschicht als Haftvermittler verwendet.

Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten

Der Wärmeübergangskoeffizient, der für die Simulation notwendig ist, wird experimentell bestimmt, indem Aufschmelzkurven (Abbildung 5.14) für einen Goldfilm gemessen werden

5 Dynamik der Metalltröpfchen

und für eine bestimmte eingestrahle Intensität die Aufschmelzdauer bestimmt wird. In der Simulation wird mit dieser eingestrahelten Intensität β so angepasst, dass dieselbe Aufschmelzdauer erreicht wird. Der derart bestimmte Wärmeübergangskoeffizient wird nun für die weiteren Berechnungen verwendet, beispielsweise für eine veränderte Schichtdicke oder Intensität.

Schwellenergie für verschiedene Schichtdicken

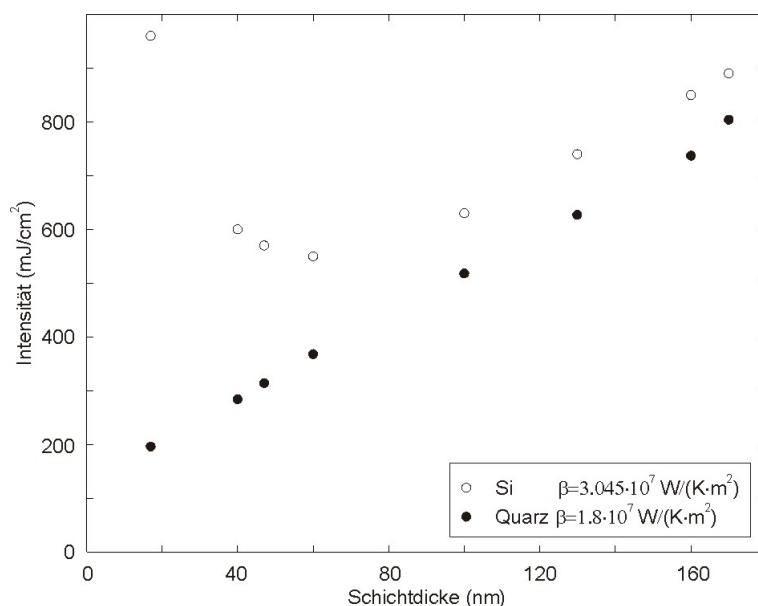


Abbildung 5.15: Simulierte Schmelzschwelle für eine Goldschicht variabler Dicke auf einem Silizium- oder Quarzsubstrat. Der Wärmeübergangskoeffizient wurde an Aufschmelzmessungen angepasst. Deutlich ist bei Silizium die Abweichung von einem linearen Zusammenhang zu erkennen. Es ist die eingestrahle Intensität für Licht mit 532 nm, s-pol, 55° aufgetragen.

In Abbildung 5.15 ist für verschiedene Dicken eines Goldfilms die zum Aufschmelzen benötigte eingestrahle Intensität dargestellt. Man sieht, dass der Wärmeabtrag in das Quarzsubstrat,¹⁵ der sich in dem großen Offset für 0 nm Schichtdicke offenbart, im Vergleich zu der Wärmemenge, die zum Schmelzen notwendig ist und die sich aus der Steigung der Kurve ergibt, einen großen Teil der eingestrahelten Intensität ausmacht. Daher ist, wegen des großen Einflusses der Wärmediffusion, die Vorstellung, dass eine doppelte Schichtdicke auch die doppelte Aufschmelzintensität benötigt, falsch. Ein Vergleich mit Abbildung 5.3

¹⁵Für das verwendete Glas standen für die Simulation nicht alle benötigten Materialparameter zur Verfügung. Ein Vergleich mit BK7 ergab bei den vorliegenden Werten von Dichte und Wärmekapazität so große Abweichungen, dass auf eine Simulation mit den Werten von BK7 verzichtet wurde. Bei Glas ist gegenüber Quarz ein kleinerer Wärmeübergangskoeffizient zu erwarten und damit auch eine niedrigere Schmelzschwelle.

5.4 Abhängigkeit von der Intensität des Laserstrahls

ergibt, dass alle Schichtdicken bei sehr ähnlichen Intensitäten ihre Schwelle besitzen. Die drei großen Schichtdicken zeigen auch das erwartete Verhalten, dass eine größere Schichtdicke eine höhere Intensität benötigt. Allerdings sollten an dieser Stelle die gemessenen Daten nicht überinterpretiert werden, da es bei den gemessenen Streulichtkurven bei so kleinen Intensitäten schwierig ist zu entscheiden, ob Tröpfchen weggeflogen sind. Die verringerte Streulichtsignalstärke könnte ihren Grund darin haben, dass Verunreinigungen der Grenzfläche zu einem Pinning der geschmolzenen Nanostrukturen führen. Aufgrund der geringen Intensität sind diese zu kurz flüssig, um dieses Pinning zu überwinden.

Für Silizium ist der Zusammenhang zwischen der einzustrahlenden Intensität und der Schichtdicke nicht linear. Bisher ist von einer von der Schichtdicke unabhängigen Absorption ausgegangen worden. Bei dünnen Schichten hängen allerdings Reflektivität und Transmission erheblich von der Schichtdicke ab und somit auch die Absorption (Abbildung 5.16).

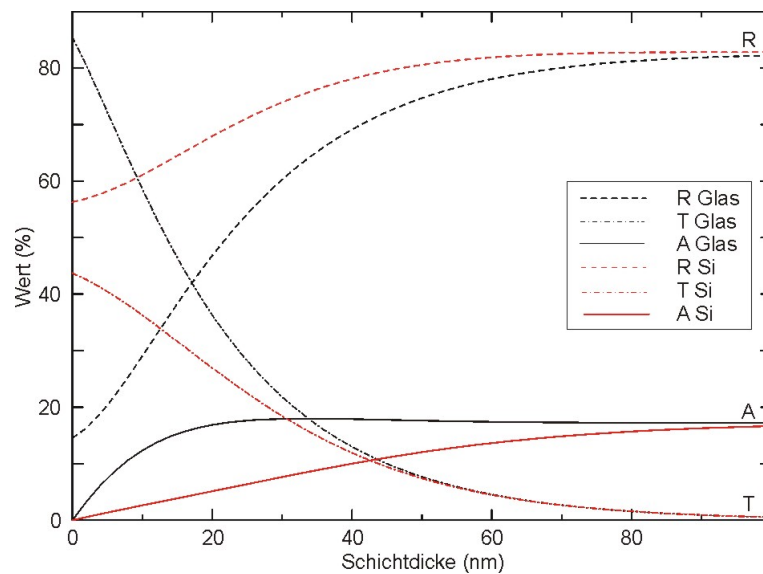


Abbildung 5.16: Reflexion, Transmission und Absorption eines Goldfilms variabler Schichtdicke auf Glas beziehungsweise Silizium. In dieser Grafik ist zu beachten, dass sich die Werte alleine auf die Schicht beziehen. Das Licht, das an der Grenzfläche Schicht-Substrat reflektiert wird, wird berücksichtigt, das in das Substrat transmittierte Licht nicht. (532 nm, s-pol, 55°)

Somit kann möglicherweise bei einer größeren Schichtdicke, aufgrund der höheren Absorption, bereits mit einer niedrigeren Intensität die Schicht aufgeschmolzen werden. Bei Glas ist die Absorption ab einer Schichtdicke von 20 nm Gold weitgehend konstant, für Silizium als Substrat steigt die Absorption allerdings bis zu einer Dicke von 80 nm Gold erheblich an. Die Auswirkung zeigt sich im nicht-linearen Zusammenhang zwischen der Intensität und der Schichtdicke für einen Goldfilm auf Silizium (Abbildung 5.15). Würde man statt der eingestrahelten Intensität die absorbierte Intensität auftragen, so ergäbe sich

5 Dynamik der Metalltröpfchen

wie bei Glas ein linearer Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Intensität.

Zusammenfassend spielt die Wärmeleitung eine erhebliche Rolle. Daher hat die diffundierte Wärme ΔQ_{diff} in Gleichung 5.7 einen sehr großen Anteil und die Schichtdickenabhängigkeit ist nicht mehr direkt einsehbar. Vergleicht man allerdings die berechneten Werte, die nötig sind um einen Film aufzuschmelzen (Abbildung 5.15), mit den experimentell bestimmten Schwellen für die Golddreiecke, so ergeben sich erhebliche Abweichungen. Warum können die Dreiecke bereits bei Intensitäten schmelzen und vom Substrat abspringen, bei denen der Film noch nicht schmilzt?

5.4.2 Feldverstärkung bei den Dreiecken

In Tabelle 5.4 ist die experimentell bestimmte Schwelle, bei der Dreiecke wegfliegen, der theoretischen Schwelle eines gleich dicken Films gegenübergestellt. Für diesen wurde allerdings die Wärmediffusion nicht berücksichtigt, die, wie im vorherigen Abschnitt gesehen, die benötigte Intensität weiter erhöht.¹⁶ Alleine für die Aufbringung der Erwärmungsenergie und der latenten Wärme benötigt man 247 mJ/cm^2 eingestrahelter Intensität. Die Dreiecke sind jedoch schon bei 40 mJ/cm^2 geschmolzen und weggeflogen. Daher muss der Schluss gezogen werden, dass bei dieser absorbierten Intensität die Dreiecke nicht schmelzen können.

	Material	Substrat		$I \text{ (mJ/cm}^2\text{)}$
berechnet	Gold		absorbiert	42
			eingestrahlt	247
gemessen	Gold	Glas	Dreieck	40
		Glas	Film	266
		Si	Dreieck	200
		Si	Film	524
gemessen	Nickel	Glas	Dreieck	154
		Glas	Film	(290)

Tabelle 5.4: Intensitäten, die benötigt werden, um einen 100 nm Metallfilm aufzuschmelzen. Bei den Messdaten ist die eingestrahelte Intensität angegeben und bezieht sich bei den Dreiecken auf die Schwelle bei der Tröpfchen wegfliegen, bei dem Film auf die Schmelzschwelle. Bei den Filmen wurde eine dünne Schicht Chrom als Haftvermittler verwendet. Im berechneten Wert der absorbierten Intensität ist nur der thermische Anteil enthalten (Aufheizen und latente Wärme), die Wärmediffusion würde diesen Wert weiter erhöhen. Für die Berechnung der dafür einzustrahlenden Intensität wurde aus Abbildung 5.16 die Absorption $A = 0.17$ verwendet.

¹⁶Da in der Simulation durch Veränderung des Wärmeübergangskoeffizienten die simulierte Schmelzintensität an die gemessene Schmelzintensität angepasst wurde (und somit die Werte identisch sind), werden die Werte der Simulation in der Tabelle nicht gezeigt.

5.4 Abhängigkeit von der Intensität des Laserstrahls

Eine mögliche Erklärung ist die höhere Absorption des Golddreiecks im Vergleich zum Film. Die Dreiecke schmelzen in Bereichen mit kleiner Intensität vermutlich zunächst an den Ecken an (Abbildung B.1, Anhang), dies stellt einen Hinweis auf Resonanzeffekte dar. Bei diesen tritt in den Ecken der Dreiecke Feldverstärkung ein.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde ein unedles Metall, Nickel, bestrahlt. Dieses sollte, wegen der höheren Plasmondämpfung, deutlich schwächere Verstärkungseffekte zeigen [Kre02]. Bei diesem wurde ebenfalls die Schmelzschwelle eines Films bestimmt und mit der Schwelle für Dreiecke verglichen¹⁷. Es ergibt sich ein deutlich kleinerer Unterschied als bei Gold. Dies stützt die Vermutung, dass Verstärkungseffekte bei den Golddreiecken dafür sorgen, dass diese bei Intensitäten vom Substrat entnetzen können, die nicht ausreichen, um einen Goldfilm aufzuschmelzen.

In Tabelle 5.4 sind auch die Intensitäten dargestellt, die benötigt werden, um Gold auf einem Siliziumsubstrat aufzuschmelzen. Auf dem Siliziumsubstrat wird eine erheblich höhere Intensität benötigt, um einen Film beziehungsweise ein Dreieck aufzuschmelzen. Dies hat seinen Grund darin, dass bei Gold auf Silizium die Wärmediffusion deutlich größer ist als auf Quarz (Abbildung 5.15) und somit auch als auf Glas. Auch hier ist bei den Dreiecken die Schwelle erheblich niedriger als bei dem Film.

¹⁷Der Wert für den Nickelfilm wurde in einer ersten Messung bestimmt und steht wegen möglicher Ungenauigkeiten in Klammern.

6 Landeexperimente

Die fliegenden Tröpfchen können mit einem Substrat aufgefangen werden, dabei findet man in vielen Fällen, in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, Kugeln. Die Herstellung von Kugeln, beispielsweise aus Gold, wird schon eine Weile auf chemikalischem Weg erreicht [Tur51]. Dabei wachsen die Goldkugeln in einer Nährlösung heran, bis das Wachstum durch Zugabe einer weiteren Chemikalie gestoppt wird. Damit die Goldkolloide in der Suspension nicht koagulieren, müssen sie durch Oberflächenchemie stabilisiert werden. Diese kann jedoch das Aufbringen auf Substrate sowie die Eigenschaften der Goldkugeln beeinflussen.

Werden die Goldkugeln aus dem Flug heraus auf einem Substrat deponiert, so sollten diese so rein sein, wie es die Ausgangsnanostruktur war. Mögliche Verunreinigungen ergeben sich dann nur aus einem nicht-reinen Aufdampfmaterial sowie Oberflächenverunreinigungen des Substrats. Allerdings könnten die Kugeln, wenn das Experiment an Luft durchgeführt wird, oxidieren. Geht man von monodispersen Nanostrukturen aus, die bestrahlt werden, so können gleich große Kugeln auf dem Substrat erwartet werden.

6.1 Erzeugung von Kugeln auf beliebigem Substrat

6.1.1 Landung polydisperser Tröpfchen

Werden die in Kapitel 5 vorgestellten Tröpfchen auf einem Substrat aufgefangen, so findet man viele Kugeln einer Größe, allerdings auch deutlich kleinere und größere (Abbildung 6.1). Die mittlere Größe ergibt sich durch Massenerhalt aus dem Volumen der dreieckigen Ausgangsnanostruktur. Fehlstellen in der Monolage der Maskenpartikel sorgen für Abweichungen der Größe und Form der Ausgangsstrukturen, so dass die resultierende Kugelgröße variiert. Eine kleinere Kugelgröße könnte auch mit einem nur teilweisen Entnetzen der Nanostrukturen erklärt werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie in Abbildung 6.2 zu sehen ist. Bei allen Stellen, an denen sich ein Dreieck befand, ist die Nanostruktur vollkommen entnetzt. Der Rand, der die Position des Dreiecks markiert, könnte beim Aufdampfen entstanden sein, da sich dabei das Gold noch auf dem Substrat bewegt und damit eine dünne Schicht neben dem eigentlichen Dreieck auftaucht. Einerseits könnte diese ebenso wie das Dreieck schmelzen, dann jedoch aufgrund von Instabilitäten in der dünnen Schicht von diesem abgetrennt werden. Andererseits könnte, wegen der geringeren Absorption (aufgrund der niedrigen Schichtdicke, vgl. Abbildung 5.16), dieser Teil der Struktur im Gegensatz zum Dreieck noch nicht schmelzen und bleibt somit auf dem Substrat zurück.

Die Tropfen lassen sich mit einem beliebigen Substrat auffangen. Als einzige Einschränkung hat man die Erreichbarkeit der Ausgangsnanostrukturen mit dem Laser. Dies bedeu-

6 Landeexperimente

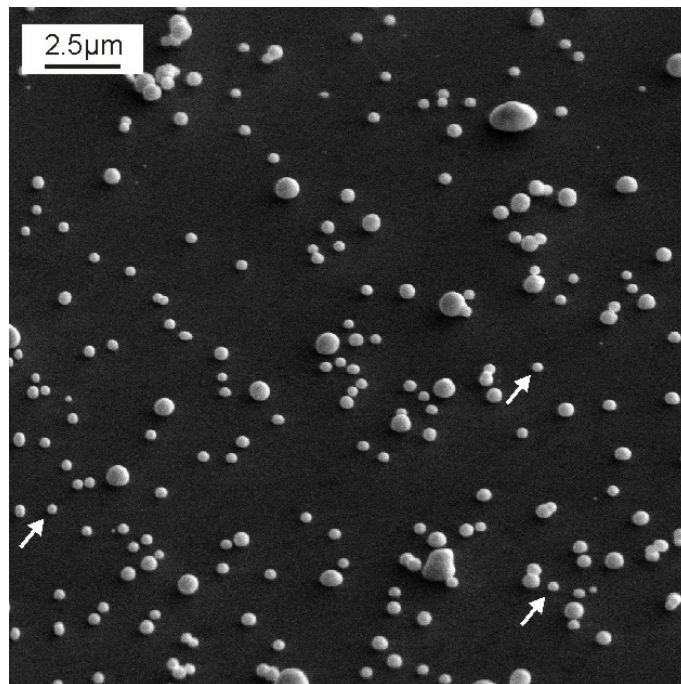


Abbildung 6.1: Auf einem Siliziumsubstrat gelandete Goldkugeln, die durch Bestrahlung von 95 nm hohen Dreiecken entstanden sind. Die Kugeln sollten einen Durchmesser von 190 nm haben (Einige Kugeln dieser Größe sind durch Pfeile hervorgehoben.). Manche Kugeln sind jedoch etwas kleiner und einige deutlich größer. Die stark abgeplatteten Tropfen werden in Abschnitt 6.3 diskutiert.

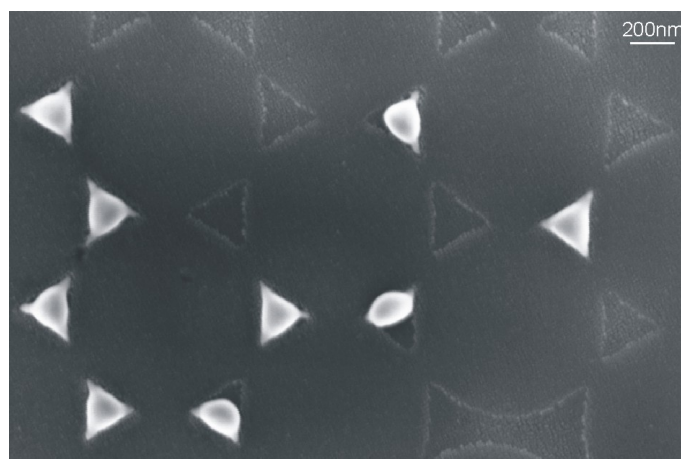


Abbildung 6.2: Bestrahlte Golddreiecke mit einer Höhe von 100 nm und einer Kantenlänge von etwa 230 nm auf Silizium. Die gewählte Intensität war nur leicht höher als die Schwellintensität, dennoch ist kein teilweises Entnetzen zu erkennen.

6.1 Erzeugung von Kugeln auf beliebigem Substrat

tet in der Regel, dass entweder das Ausgangs- oder das Landesubstrat transparent sein muss. So können die Tröpfchen auch mit einem TEM-Netzchen, auf dem sich ein dünner Kohlenstoff-Lochfilm befindet, aufgefangen werden (Abbildung 6.3). In diesem Fall wird allerdings, aufgrund der hohen Intensität des Lasers, die Kohlenstoffschicht in den Auftreffstellen entfernt und die Tröpfchen können nur in benachbarten Gebieten aufgefangen werden.

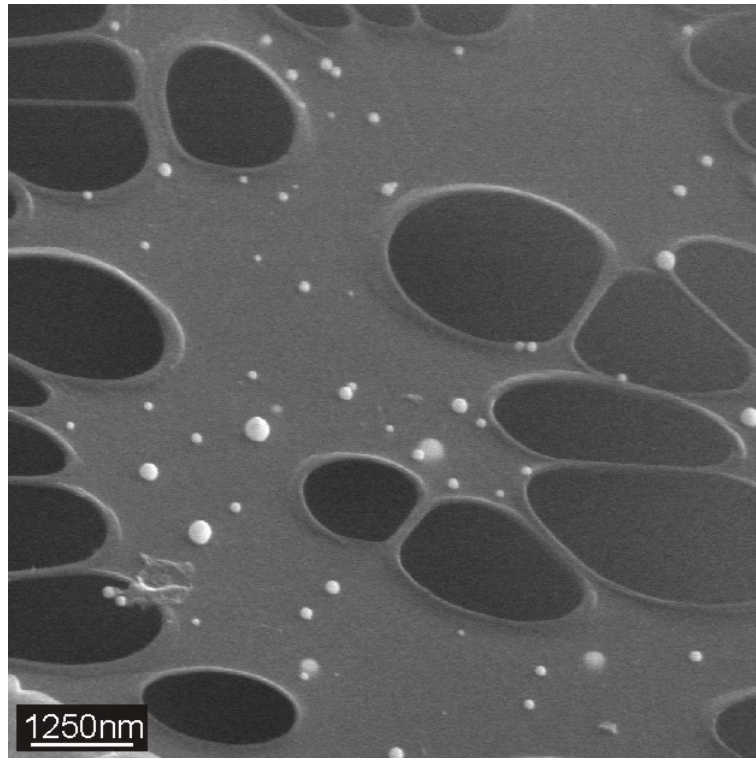


Abbildung 6.3: Landung fliegender Goldtröpfchen auf einem Kohlenstoff-Lochfilm. Durchmesser der größeren Kugeln ca. 200 nm.

In Abbildung 6.4 sind aufgefangene Platinkugeln zu sehen. Links oben werden die Ausgangsstrukturen gezeigt. Die Scheiben wurden mit der Methode von [Han03] hergestellt¹. Die gezeigten Platinkugeln mit einem Durchmesser von 80 nm sind die kleinsten bisher gezielt auf einem Substrat deponierten Kugeln.

Es wurde bereits versucht, 30 nm große Goldkugeln auf einem Substrat zu landen. Diese hätten ihren Reiz darin, dass diese Größe für Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop geeignet wäre. Bei größeren Kugeln müsste man erst Schnitte anfertigen, die dann betrachtet werden könnten. Die Erzeugung sehr kleiner Kugeln benötigt allerdings eine Maske mit sehr kleinen Partikeln. Diese haben, herstellungsbedingt, eine schlechtere Größenverteilung, so dass die daraus entstandenen Kugeln sehr polydispers sind. Bei

¹Gruppe von B. Kasemo, Chalmers Universität, Schweden. Danke an Y. Seidel, AG J. Behm, Universität Ulm für das Überlassen der Probe.

6 Landeexperimente

Kugeln, die aus dem Umschmelzen von Dreiecken einer Maske aus 110 nm großen Maskenpartikeln mit 15 nm Höhe entstanden sind, wurden Größen zwischen 10 nm und 40 nm gefunden. Aufgrund der schlechten Maskenqualität für sehr kleine Strukturen ist somit eine gezielte Herstellung von Kugeln mit 30 nm Durchmesser bisher noch nicht gelungen.

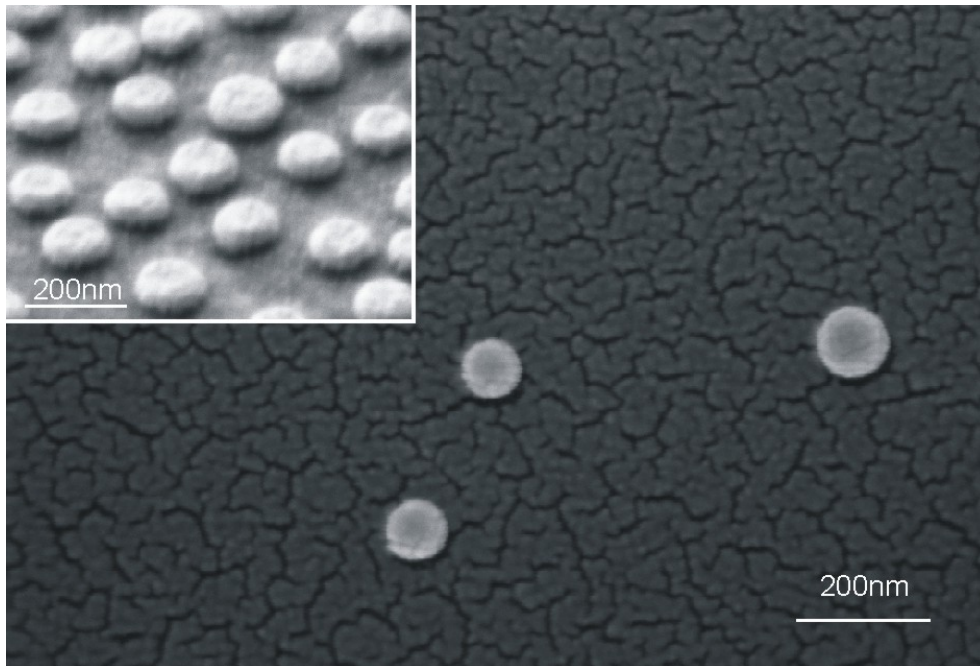


Abbildung 6.4: Aufgefangene Platinkugeln mit einem Durchmesser von circa 80 nm. Diese wurden durch Bestrahlung der links oben dargestellten Scheiben erzeugt.

6.1.2 Landung monodisperser Tröpfchen

Die Größenverteilung der gelandeten Kugeln bildet die Größenverteilung der bestrahlten Nanostrukturen ab. Mit Elektronenstrahlolithographie können sehr homogene Nanostrukturen hergestellt werden (Abbildung 4.3). Werden diese bestrahlt und die Tröpfchen aufgefangan, so findet man sehr homogene Kugeln (Abbildung 6.5).

6.1.3 Mögliche Dimensionen und Materialien

Der mit diesem Experiment erreichbare Größenbereich der Kugeln liegt zwischen 30 nm und 1000 nm. Nach unten hin wirkt begrenzend, dass die Nanostrukturen flach sein müssen, damit sie so weit von der Kugelform entfernt sind, dass die Umformung genügend Oberflächenenergie freisetzt um wegspringen zu können. Bei einer Schichtdicke von 10 – 15 nm

6.1 Erzeugung von Kugeln auf beliebigem Substrat

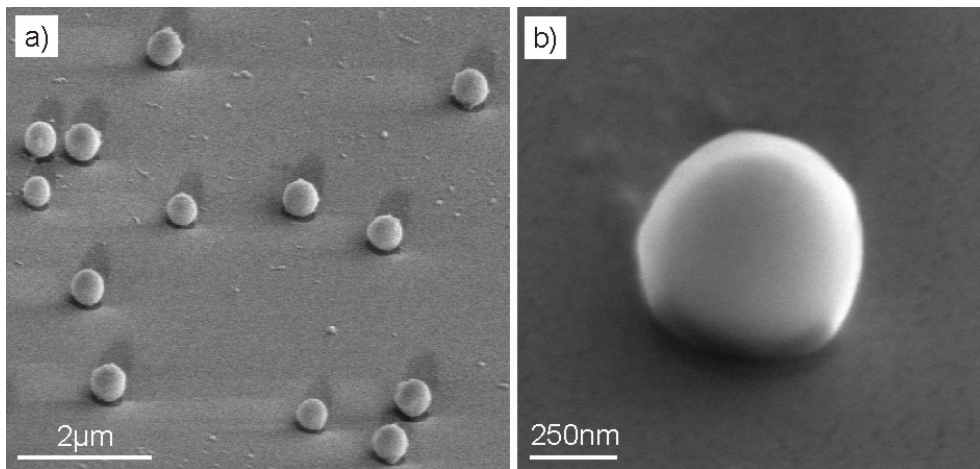


Abbildung 6.5: Auf Glas gelandete Goldtröpfchen. Diese entstanden durch Bestrahlung von monodispersen Scheiben auf Silizium. In a) sieht man die ziemlich homogene Größenverteilung. Die Schatten hinter den Kugeln resultieren aus dem Überdampfen mit Gold für die Untersuchung im Elektronenmikroskop. In b) ist eine einzelne Kugel mit Durchmesser etwa 600 nm aufgenommen.

könnte das Dreieck, bedingt durch eine inhomogene Schicht, während der Entnetzung aufreißen. Limitierend kommt bei der Kolloidlithographie hinzu, dass die Maskenpartikel unterhalb von 100 nm Durchmesser sehr polydispers sind und daher die Qualität der Maske stark leidet. Somit liegt eine realistische minimale Kantenlänge im Bereich von 30 nm. Nach oben hin ist die Größe der Kugeln dadurch begrenzt, dass die Nanostruktur homogen aufgeschmolzen werden muss. Daher liegt die maximale Strukturhöhe bei einigen hundert Nanometern und die Kantenlänge bei 1 – 2 μm , da das Dreieck auch lateral homogen aufgeschmolzen werden muss.

Als mögliche Materialien können zunächst einmal alle mit einem Laserpuls schmelzbaren Metalle betrachtet werden. Die Oberflächenenergie, die zur Oberflächenspannung proportional ist, muss gegenüber der kinetischen Energie, die proportional zur Dichte ist, so groß sein, dass die freiwerdende Oberflächenenergie ausreicht, um die Verluste während der Entnetzung, beispielsweise wegen Dissipation, auszugleichen. Daher darf die Viskosität nicht zu groß sein. Zusätzlich muss der Kontaktwinkel eine Entnetzung zulassen, beispielsweise kann von Chrom auf Saphir erwartet werden, dass es wegen des kleinen Kontaktwinkels von 65° [Nai81] nicht entnetzt. Werden Schichtsysteme zum Entnetzen gebracht, sollten die Schmelzpunkte ähnlich sein und die Materialien sich gegenseitig benetzen, damit eine Materialtrennung während der Entnetzung verhindert wird.

Bisher konnten Nanostrukturen aus Platin, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Aluminium, Kobalt-Platin-Multischichten und Gold-Silber-Multischichten zur Entnetzung gebracht werden und es wurde bei diesen entweder die Fluggeschwindigkeit bestimmt oder das Landeverhalten untersucht.

6.2 Temperatur bei der Landung

Die Teilchen kühlen während des Flugs ab. Dies geschieht durch Wärmestrahlung, da Abkühlung aufgrund von Wärmeleitung oder Konvektion nicht stattfindet, da das Experiment im Vakuum durchgeführt wird. Für die Wärmestrahlung wird ein Verhalten entsprechend dem Stefan-Boltzmann-Gesetz angenommen. Für die abgestrahlte Leistung P eines Körpers mit der Oberfläche A und der Emissivität ϵ gilt dann [Hof89]

$$P = \epsilon \cdot \sigma A(T^4 - T_U^4) \quad .$$

Das Tröpfchen hat zu Beginn die Temperatur $T(t=0) = T_0$, dies entspricht der Energie $W(0) = C m \cdot (T_0 - T_U)$. Darin ist C die spezifische Wärme und T_U die Umgebungstemperatur. In der Zeit t wird dann die Energie

$$W_S = P(T) \cdot t = \epsilon \cdot \sigma A(T^4 - T_U^4) \cdot t$$

abgestrahlt. Die neue Energie $W' = W(0) - W_S$ entspricht dann der Temperatur

$$T' = T_0 - \frac{\epsilon \sigma}{C m} A(T^4 - T_U^4) \cdot t \quad . \quad (6.1)$$

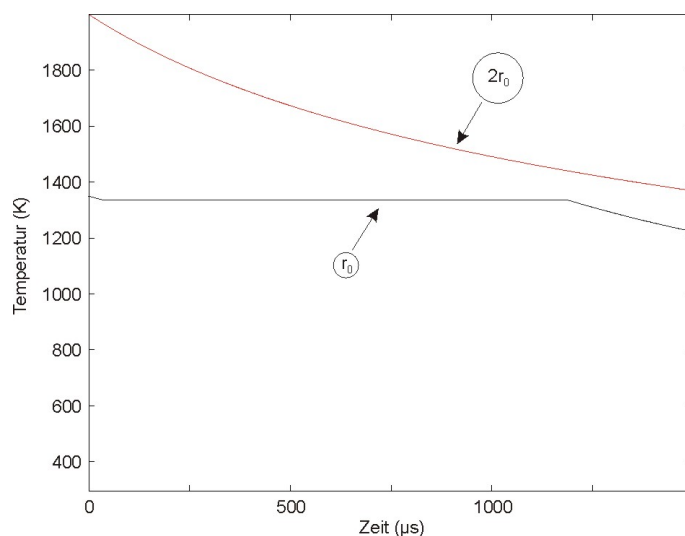


Abbildung 6.6: Temperaturverlauf für ein fliegendes 100 nm großes Goldtröpfchen mit einer Starttemperatur von 1350 K und ein doppelt so großes Tröpfchen, das mit 2000 K startet. Für die Emissivität wurde 0.2 verwendet und die Simulationsschritte betragen 100 ns. Das kleine Tröpfchen erreicht nach 33 μ s die Schmelztemperatur und führt dann für etwa eine Sekunde die latente Wärme ab. Das große Tröpfchen hat auch nach 1.5 s die Schmelztemperatur noch nicht erreicht.

Das Abkühlverhalten eines fliegenden Tröpfchens wird nun entsprechend dieser Gleichung mit der Methode der finiten Elemente simuliert. Hat das Tröpfchen eine Starttemperatur T_0 , die nur leicht über der Schmelztemperatur liegt, so ist die Kühlrate sehr gering und es kühlt weitgehend linear ab. Aus diesem Grund sind Simulationsschritte von 100 ns vertretbar. In Abbildung 6.6 ist der Temperaturverlauf einer kleinen Kugel mit niedriger Starttemperatur und einer doppelt so großen mit höherer Starttemperatur (auf den Grund für diese Wahl wird später eingegangen) dargestellt.² Nach etwa 33 μs hat das kleine Tröpfchen die Schmelztemperatur erreicht und strahlt danach die latente Wärme ab, bis es nach etwas mehr als einer Sekunde erstarrt ist. Bei den gemessenen Geschwindigkeiten von 10 – 20 m/s fliegen somit die Tröpfchen etwa einen halben Millimeter bis sie die Schmelztemperatur erreicht haben. Somit ist es einsichtig, dass diese Tröpfchen, sobald sie auf einem Substrat landen, aufgrund der dortigen sehr hohen Abkühlrate erstarren und ihre Kugelform behalten. Die fliegenden Tröpfchen können allerdings bei ausreichender Flugstrecke in den Bereich der Unterkühlung kommen. Diese könnte beträchtlich sein da bei der freien Flüssigkeitsoberfläche die Wahrscheinlichkeit für Nukleation gering ist. Trifft ein unterkühltes Tröpfchen auf ein Substrat, so ist mit einer schlagartigen Erstarrung zu rechnen.

Offenbar wurden auch Tröpfchen mit einer Temperatur weit über dem Schmelzpunkt auf dem Substrat gelandet. Diese werden auf dem Substrat das Verhalten einer Flüssigkeit zeigen, bis die Erstarrung einsetzt. In Abbildung 6.1 wurde bereits ein solches Teilchen, das aus einer Fehlstelle der Monolage resultierte, gezeigt. Dieses hat sich beim Aufprall noch verformen können, so dass nach dem Erstarren die Form deutlich von der Kugel abweicht. Zwei Effekte spielen eine Rolle warum große Tröpfchen flüssig landen können. Die großen Tröpfchen haben ein kleineres Oberfläche-Volumen Verhältnis. Bei gleicher Temperatur ist die gespeicherte Wärme gegenüber einer halb so großen Kugel achtmal größer, die Oberfläche, über die abgestrahlt wird, allerdings nur viermal. In dem gezeigten Fall, dass die Nanostrukturen durch Kolloidlithographie hergestellt wurden, kommt hinzu, dass große Tröpfchen aus einer Fehlstelle resultieren, das heißt, die Höhe dieser Struktur ist dieselbe, aber die seitliche Ausdehnung ist größer. Aufgrund derselben Höhe haben die beide Strukturen dieselbe Entnetzungs geschwindigkeit. Die große Struktur hat allerdings einen größeren Weg zurückzulegen und befindet sich somit länger mit einer größeren Fläche im Laserstrahl. Sie absorbiert daher mehr Energie und erreicht eine höhere Temperatur. Dies ist der Grund, warum in Abbildung 6.6 das größere Tröpfchen mit einer höheren Starttemperatur gezeigt wird.

Nach dem Entnetzen haben allerdings beide Tröpfchen eine ähnliche Geschwindigkeit. Dies kann mit Abbildung 5.7 erklärt werden: Für die üblicherweise verwendeten Schichtdicken von 50 – 100 nm verläuft die erwartete Geschwindigkeit bei unterschiedlichen Kantenlängen relativ flach. Damit legen die großen Tröpfchen weit über einen Millimeter im Flug zurück bevor sie erstarren. Somit landen diese üblicherweise flüssig und zeigen bei der Landung das Verhalten eines flüssigen Tropfens.

²Unterkühlung und Rekaleszenz werden in der Simulation nicht berücksichtigt.

6.3 Flüssigkeitsverhalten auf dem Auffangsubstrat

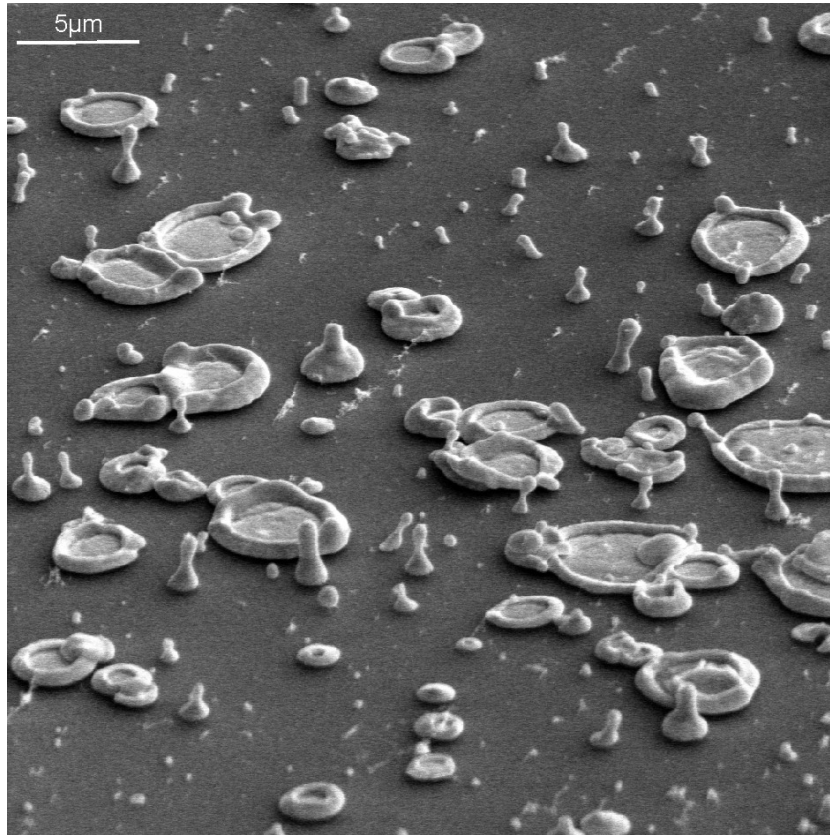


Abbildung 6.7: Gelandete Goldtröpfchen auf Silizium, die durch Entnetzung von stark polydispersen Nanostrukturen entstanden sind. Eine Kugel, deren Volumen einem Ausgangsdreieck entspricht, hat einen Durchmesser von 100 nm. Verschiedene Stadien des Spreitens und Zurückspringens sind zu erkennen.

In diesem Abschnitt werden Experimente vorgestellt, bei denen die Tröpfchen flüssig gelandet sind und dann auf dem Substrat das Aufprallverhalten einer Flüssigkeit zeigen. In Abbildung 6.7 ist das Auffangsubstrat einer polydispersen Probe dargestellt und es sind viele verschiedene Formen der gelandeten Goldtröpfchen auszumachen, die man aus dem Aufprall und Zurückspringen von makroskopischen Tropfen kennt (Abbildung 3.2). Es gibt viele längliche Tropfen, die während des Zurückspringens erstarrt sind und flache "Fladen", deren Masse sich hauptsächlich am Rand befindet. Diese Torusbildung der gespreiteten Tropfen wurde auch bei der Simulation von 10 μm großen Zinntropfen beobachtet [Fuk93],³. Es wurden jedoch Versuchsbedingungen verwendet, die in erheblich größeren dimensionslosen Zahlen resultierten ($Re = 1200$, $We = 100$ im Vergleich zu $Re \approx 15$, $We \approx 1.5$ bei

³Allerdings wurde die Erstarrung in der Simulation nicht berücksichtigt.

6.3 Flüssigkeitsverhalten auf dem Auffangsubstrat

Gold in diesem Experiment). Durch die große Kontaktfläche mit dem Substrat kühlen die weit gespreiteten Tröpfchen schnell ab und erstarren.

Am Rand der gespreiteten Tröpfchen können sich Instabilitäten ausbilden (Abbildung 6.8). Das leichte "Auffingern", das auf dem rechten Bild zu erkennen ist, kann auf zwei Arten interpretiert werden. Befindet sich der Tropfen noch in seiner Ausbreitungsphase, so könnten die Finger aus Instabilitäten entstanden sein. Dies kennt man auch von makroskopischen Tropfen (Abbildung 3.2, Spalte 3), dabei kann es nach der Fingerbildung zu einem Zerspritzen kommen oder die Flüssigkeit bleibt zusammenhängend. Ist der Tropfen während des Rückzugs erstarrt, so könnten die Finger auch ihre Ursache im "Pinning" haben, dabei wird die Kontaktlinie beispielsweise an Verunreinigungen festgehalten. Allerdings scheinen die Finger vom Substrat abzustehen, dies würde gegen das Pinning sprechen.

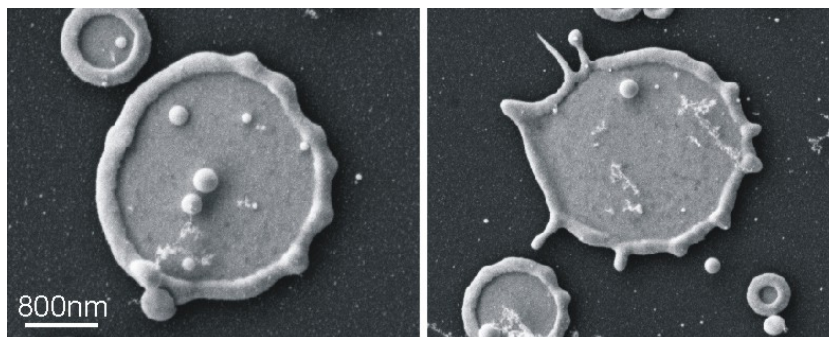


Abbildung 6.8: Am Rand der weit gespreiteten Tröpfchen bilden sich Instabilitäten. Die kleinen Kugeln auf den gespreiteten Strukturen müssen später dort gelandet sein.

Ist die kinetische Energie kleiner, entweder weil die Masse kleiner ist oder weil die Tröpfchen langsamer auftreffen, so spreiten die Tröpfchen weniger stark. Daher kühlen diese Tröpfchen wegen der kleineren Kontaktfläche langsamer ab und können sich wieder zusammenziehen. In Abbildung 6.9 sind zurückspringende Tröpfchen abgebildet, die zu unterschiedlichen Zeiten erstarrt sind.

In allen drei Abbildungen dieses Abschnitts findet man Tröpfchen die aufeinander gelandet sind. Dies ist zunächst verwunderlich, denn in Abschnitt 6.2 wurde argumentiert, dass die Tröpfchen, auch bei unterschiedlicher Größe, mit vergleichbaren Geschwindigkeiten fliegen sollten. In diesem Fall müssten sie aber gleichzeitig gelandet sein. Betrachtet man sich allerdings in Abbildung 6.9 die Tröpfchen, die schon fast wieder wegspringen, so sind die meisten dieser schräg. Daher ist anzunehmen, dass diese schräg vom Substrat wegspringen. Einen weiteren Hinweis darauf, dass einige Tröpfchen vom Ausgangssubstrat schräg wegspringen, zeigt Abbildung 6.3 mit der Landung auf einem TEM-Netz. Der Kohlenstofflochfilm wird an den Stellen, an denen der Laser auftrifft, entfernt, so dass nur schräg wegfliegende Tröpfchen auf einem intaktem Film auftreffen können. Durch den schrägen Flug erhöht sich die Strecke und damit die Flugzeit, so dass aufeinander gelandete Tröpfchen erklärbar sind.

6 Landeexperimente

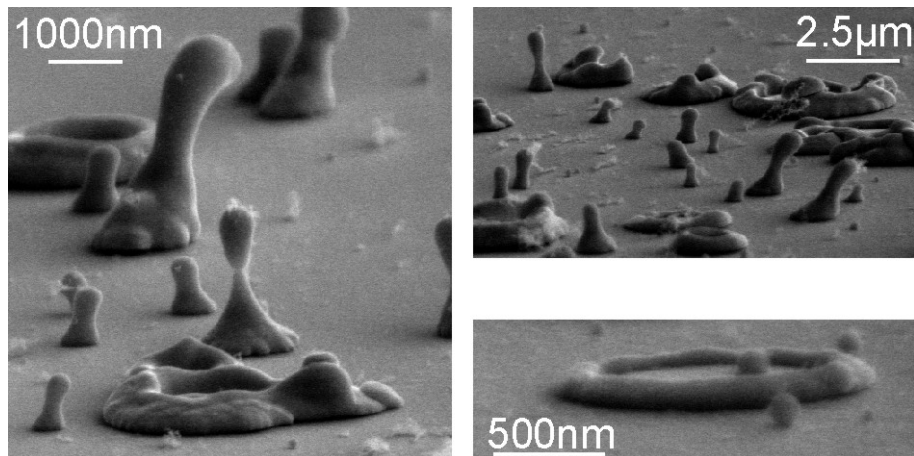


Abbildung 6.9: Detailaufnahmen von Abbildung 6.7. Rechts unten ist deutlich zu sehen, dass der gespreitete Tropfen hauptsächlich aus Rand besteht und sich in der Mitte nur eine dünne Lamelle befindet.

Ein weiteres, sehr überraschendes, Flüssigkeitsverhalten der Tröpfchen bei der Landung ist im Anhang dargestellt. Dabei landen die Tröpfchen vermutlich auf einer Flüssigkeitsschicht und es treten deutliche Abweichungen von dem Verhalten auf, das in diesem Abschnitt beschrieben wurde. Ebenso werden erste Ergebnisse von Strukturuntersuchungen bei den gelandeten Kugeln im Anhang gezeigt.

7 Ausblick

Anknüpfungspunkte für weitergehende Arbeiten sind mit Sicherheit die in den beiden vorhergehenden Kapiteln diskutierten überraschenden Eigenschaften, wie die Größe der benötigten Schmelzintensität und die Abkühlung der fliegenden Tröpfchen. Beide Fragestellungen führen auf die Frage nach der Temperatur. Kennt man diese zum Zeitpunkt des Abhebens vom Substrat, so kann die von der Nanostruktur aufgenommene Wärme genauer angegeben werden. Damit ist ein besserer Vergleich mit der eingestrahnten Intensität möglich. Kennt man die Temperatur der Tröpfchen bei der Landung, so kann mit größerer Sicherheit geklärt werden, ob die Tröpfchen vor der Landung, während der Landung beim Substratkontakt (wenn sie unterkühlt sind und quasi "schlagartig" durchkristallisieren) oder während des Spreitens oder Wieder-Zurückspringens erstarren. Die Messung der Temperatur könnte mit einer Messung der Wärmestrahlung erfolgen. Allerdings befindet man sich einerseits nicht weit über dem Schmelzpunkt, so dass die Strahlungsleistung gering ist, andererseits liegt die Wellenlänge im Bereich von 2 μm und damit in einem experimentell nicht ganz einfach zugänglichen Bereich. Zusätzlich soll diese Strahlung bei circa 200 nm großen und mit 20 m/s fliegenden Tröpfchen gemessen werden, so dass die auf einen Detektor treffende Strahlungsleistung sehr gering sein dürfte.

Eine wichtige Frage die sich bei der Interpretation der Schmelzschwellen gestellt hat, ist die Abweichung der Absorption der Dreiecke vom Wert für einen Film. Eine Erhöhung der Absorption bei den Dreiecken gegenüber dem Film deutet auf Plasmonresonanzen hin. Daher sollten Nanostrukturen unterschiedlicher Größe und Form, aber gleicher Schichtdicke, bei verschiedenen Schwellenergien anschmelzen. Strukturen, die an den Ecken am meisten Intensität absorbieren, sollten dort auch zuerst aufschmelzen und entnetzen. Was geschieht jedoch, wenn die Feldverstärkung zwischen den Ecken auftritt? Zerrißt dann die Struktur bei der Entnetzung?

Eine Kenntnis der Landetemperatur erlaubt ein gezieltes Landen im flüssigem oder im festen Zustand. Um kleine Kugeln, das heißt die, die aus einem Dreieck (und nicht aus den Fehlstellen) entstehen, flüssig zu landen, könnte man einen extrem kleinen Abstand verwenden. Alternativ könnten die fliegenden Tröpfchen im Flug mit einem zweiten Laserpuls nachgeheizt werden, dieser müsste allerdings mit einem zweiten Puls laser erzeugt werden, da ein Pulsabstand von etwa 10 μs sich nicht sinnvoll über ein Verzögern eines Teils des Laserpulses realisieren lässt. Man könnte ein geheiztes Substrat verwenden, um die Abkühlung der noch flüssigen Tröpfchen auf dem Substrat zu verlangsamen. Gelingt es, kleine Tröpfchen flüssig zu landen, könnte man versuchen das Zerspritzen zu fördern, indem ein raues Landesubstrat, beispielsweise vizinales Silizium¹, verwendet wird. Gerade die Stufen

¹Bei diesem ist die Oberfläche leicht gegenüber einer Kristallebene verkippt und es entstehen Stufen.

des vizinalen Siliziums könnten einen interessanten Einfluss auf das Flüssigkeitsverhalten während der Entnetzung oder der Landung haben.

Ein weiterer ungeklärter Bereich ist die Erstarrung der Tröpfchen. Dabei ist sowohl eine homogene Nukleation, bei einem fliegenden Tröpfchen, als auch eine induzierte Nukleation, bei einem landenden Tröpfchen, denkbar. Wie groß ist die Unterkühlung und mit welcher Geschwindigkeit läuft die Erstarrung ab?

Eine bessere Bestimmung der Entnetzungsgeschwindigkeit ermöglicht eine gesicherte Angabe der dissipierten Energie. Eine Kenntnis des Strömungsverhaltens könnte zu einer weiteren Klärung der Energiebilanz führen. Dazu könnte man versuchen, mit der Flugzeit zwischen den Reflexionsmaxima auf denjenigen Zeitpunkt zu schließen, zu dem die Tröpfchen vom Substrat abgehoben haben und in die Stehwelle eingetreten sind. Die Zeit für das Entnetzen ergibt sich dann aus der Differenz zum Auftreffen des Laserpulses. Als schwierig hat sich jedoch erwiesen, dass der Zeitpunkt des Aufschmelzens nicht unbedingt mit dem Maximum des Pulses zusammenfallen muss und die Größenordnungen der verschiedenen Zeiten dieselben sind wie die zu bestimmende Entnetzungszeit.

Ein sehr fein fokussierter Abfrage-Laserstrahl könnte auf eine Nanostruktur justiert werden und die zeitaufgelöste Reflexion gemessen werden. Eine Änderung der Reflexion erlaubt einen Rückschluss auf die Entnetzungsgeschwindigkeit. Dies wäre eine direkte Methode zur Bestimmung der Entnetzungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Bestimmung aus den eingefrorenen dynamischen Kontaktwinkeln [Bis96b]. Das Strömungsverhalten könnte, neben einer Simulation, durch das Aufschmelzen von Schichtsystemen untersucht werden. Unter der Voraussetzung dass die Schichten vollständig mischen, könnte aus der Materialverteilung während der Umformung zu der Kugel auf das Strömungsverhalten geschlossen werden. Erste Experimente mit einer Struktur mit einer Höhe von 70 nm, die aus sieben 10 nm dicken Gold- und Silberschichten bestand, beweisen das gemeinsame Entnetzen. Allerdings wurde bei Strukturen, die mit dem fokussierten Ionenstrahl (FIB) durchtrennt wurden, nur ein minimaler Materialkontrast beobachtet. Eine bessere Kenntnis der Parameter des FIBs könnte zu einer Verbesserung führen. Weitere ortsaufgelöste Material-selektive Untersuchungsmethoden könnten Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) sein.

Das gemeinsame Entnetzen von verschiedenen Metallen in einer Struktur könnte zu Legierungsbildung und damit zu neuen Eigenschaften führen. Sehr interessant sind in dieser Hinsicht magnetische Systeme, bei denen eine Untersuchung, beispielsweise durch Magnetkraftmikroskopie (MFM, lokal) oder SQUID (großflächig), eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften wie die Sättigungsmagnetisierung oder Anisotropie aufgrund der Mischung der Schichten aufdecken kann. Kobalt-Platin-Multischichten wurden bereits bestrahlt und die entnetzten Tröpfchen aufgefangen. Eine MFM-Messung an diesen war jedoch, vermutlich aufgrund von Oxidation wegen zu langer Lagerung, nicht erfolgreich.

Die Messung der Geschwindigkeit mit der Streulichtmessung in einem Lichtteppich und die Messung über die Oszillationsperiode in der Stehwelle ergab nicht dieselbe Geschwindigkeit für dieselbe Probe. Dies wird auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Bestrahlung von vorne/hinten und Bestrahlung mit senkrechtem Einfall / unter einem Winkel) zurückgeführt. Es wurde bereits versucht, die Stehwelle in den Streulichtaufbau zu

integrieren, um gleichzeitig mit zwei unterschiedlichen Methoden die Geschwindigkeit zu messen. In einem ersten Ansatz wurde dazu ein Laserdiodenstrahl unter einem kleinen Winkel auf die bestrahlte Fläche fokussiert. Die Stehwelle hat dann immer noch annähernd die $\lambda/2$ -Periode. Das Signal-Rausch-Verhältnis war allerdings so schlecht, dass zu einem Argonstrahl mit deutlich höherer Leistung übergegangen wurde. Dieser wurde senkrecht einfallend justiert, was sich als Fehlgriff erwiesen hat, denn es ist kaum möglich, den kollinear auf die Photodiode einfallenden Nd:YAG-Laserstrahl, der die Messung stört, auszufiltern. Gleichfalls ist die Periode der Stehwelle nur noch 244 nm. Ein Tröpfchen mit einem Durchmesser von 200 nm erstreckt sich somit fast über eine Periode, so dass die Modulationstiefe des gemessenen Signals sinkt. Daher sollte eine aufzubauende Stehwelle mit einer sehr intensiven roten oder sogar infraroten Laserdiode erzeugt werden, deren Strahl unter einem kleinen Winkel auf die Probe trifft.

Verschiedene Beobachtungen deuten auf eine Ladung der Tröpfchen hin. Auf dem Ausgangssubstrat befinden sich viele Kugeln außerhalb des bestrahlten Bereichs und innerhalb des Bereichs nicht mehr an der Stelle eines Dreiecks. Das bedeutet dass diese Kugeln aus dem Flug wieder auf das Substrat zurückgekehrt sind. Auf manchen Auffangsubstraten findet man ganze Baumstrukturen von auf- und aneinandergelandeten Kugeln. Beide Beobachtungen wurden auch bereits von [Bur99] und [Bra98] gemacht. Mit einer Hochspannungsringblende könnten die fliegenden Tröpfchen beschleunigt und damit die Fluggeschwindigkeit beeinflusst werden, was eine Bestimmung der Ladung erlauben würde. Damit könnte man für Auffangexperimente die Geschwindigkeit gezielt einstellen und damit die direkte Verbundenheit von Masse und Geschwindigkeit, aufgrund der Umwandlung von Oberflächenenergie in kinetische Energie (vgl. Gleichungen 5.3 und 5.4), lösen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde untersucht was geschieht, wenn ein intensiver, kurzer Laserpuls auf eine Nanostruktur trifft. Dazu wurden flache Nanostrukturen verschiedener Form und Dimension und aus unterschiedlichem Material auf verschiedenen Substraten präpariert. Nach der Bestrahlung mit einem Laserpuls setzt, wenn die Schmelze das Substrat nicht benetzt, Entnetzung ein. Als Endstadium dieser, erhält man allerdings nicht etwa eine Kugel (bzw. Kugelkappe) auf dem Substrat, sondern das Tröpfchen springt vom Substrat ab. Dies hat seinen Grund darin, dass aufgrund der Entnetzung eine große Beschleunigung des Schwerpunkts auftritt, die für das Wegspringen sorgt.

Zunächst stand die Frage, mit welcher Geschwindigkeit die zu Tröpfchen umgeschmolzenen Strukturen fliegen. Dazu wurde ein Streulichtaufbau eingesetzt, in dem die Tröpfchen beim Durchflug durch einen Lichtteppich ein Streulichtsignal erzeugen, aus dem die Geschwindigkeit berechnet wird. Typische Fluggeschwindigkeiten der 100 – 300 nm großen Tröpfchen liegen bei 10 – 50 m/s. Daran anschließend wurden die Dimensionen der Nanostruktur verändert und ein Modell entwickelt, um die beobachteten Abhängigkeiten zu erklären. Dieses beruht auf Energieerhaltung. Bei der Entnetzung wandelt sich Oberflächenenergie in kinetische Energie um. Da die gemessene Geschwindigkeit meist erheblich kleiner als die zu erwartende Geschwindigkeit ist, wurden mit der Anregung von Tröpfchenoszillationen und viskosen Reibungsverlusten mögliche Mechanismen aufgedeckt mit denen die kinetische Energie verringert wird. Aufgrund der erwarteten Abhängigkeit der Geschwindigkeit von den Materialparametern Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität wurden Vorhersagen für die Fluggeschwindigkeit anderer Metalle als Gold gemacht und mit dem Experiment bestätigt. Ebenso wurden für Strukturen, die sich näher bei der Kugelform befanden und damit eine geringere Oberflächenenergie bei der Entnetzung freisetzen, kleinere Geschwindigkeiten gemessen. Die Geschwindigkeit der fliegenden Tröpfchen hat sich als unabhängig von der eingestrahlten Intensität erwiesen, sofern diese ausreichend war, um zur Entnetzung zu führen.

Die Intensitätsschwelle, bei der fliegende Nanostrukturen zu beobachten waren, wurde bestimmt. Die dreieckigen Goldnanostrukturen schmelzen bereits bei einer Intensität, die nicht genügt, um einen Film gleicher Dicke aufzuschmelzen. Dieser Effekt wurde auf Resonanz zurückgeführt aufgrund derer die aus dem Laser absorbierte Intensität größer ist als bei einem Film. Bei Nickel war der Unterschied zwischen der Schwelle für die Nanostrukturen und für den Film deutlich geringer, was auf die geringere Feldverstärkung zurückgeführt wurde.

Die fliegenden Tröpfchen wurden auf einem Substrat gelandet. Dabei wurden verschiedene Verhaltensweisen beobachtet. Einerseits gibt es nahezu runde Kugeln mit einem Volumen, das genau dem einer Nanostruktur entspricht, andererseits treten Strukturen auf,

Zusammenfassung

deren Form stark von einer Kugel abweicht. Das beobachtete Flüssigkeitsverhalten mit Spreiten und Zurückspringen wurde bei Tröpfchen gefunden, die nach einer kurzen Flugstrecke auf das Substrat getroffen sind und die eine große Masse hatten. Das unterschiedliche Verhalten wurde auf eine unterschiedliche Temperatur bei der Landung zurückgeführt und dies aufgrund von Wärmestrahlung erklärt.

Anhang

A Fluggeschwindigkeit von Aluminium

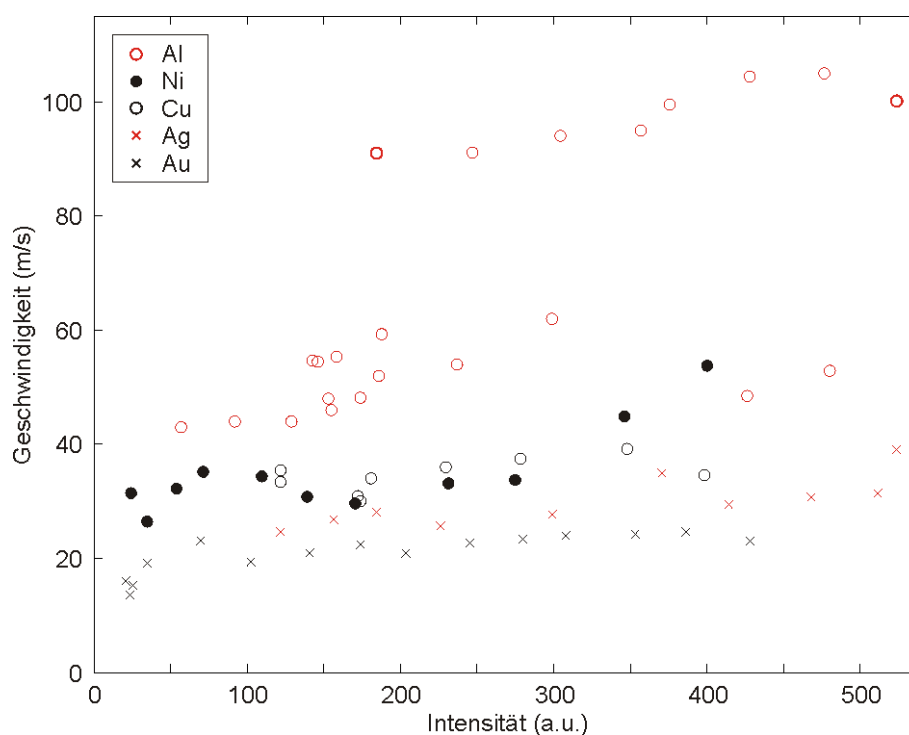


Abbildung A.1: Gemessene Geschwindigkeiten von 60 nm hohen Dreiecken aus Maskenpartikeln mit einem Durchmesser von 840 nm für verschiedene Metalle. (identisch mit Abbildung 5.11)

Aluminium zeigt wie Silber eine höhere Tröpfchengeschwindigkeit als Gold. Dies bestätigt die Abhängigkeit der Fluggeschwindigkeit von Dichte und Oberflächenspannung. Die Aluminiumtröpfchen sind deutlich schneller als die aus Silber, was für den geringeren Einfluss der dissipierten Energie aufgrund der kleineren Viskosität spricht. Allerdings zeigt sich eine starke Streuung in den Messwerten. Auffällig ist jedoch, dass von den acht Werten die um 100 m/s liegen, sieben sofort nach Beginn der Messung gemacht wurden. Dies spricht dafür, dass sich während der Messung die Oxidschicht auf dem Aluminium vergrößert haben könnte, wodurch sich die Oberflächenenergie verändert haben könnte und in der möglicherweise während des Entnetzens mehr Energie dissipiert worden sein könnte.

B Anschmelzen an den Ecken

Bei sehr geringer Intensität, die nicht genügt um die Fläche des Dreiecks zu heizen, finden sich dennoch bestrahlte Nanostrukturen, die an den Ecken eindeutig geschmolzen sind (Abbildung B.1). Die Fläche jedoch ist rau und daher vermutlich ungeschmolzen, da die Oberflächenspannung bei einer geschmolzenen Oberfläche die Rauigkeiten hätte glätten sollen. Das kann ein Hinweis auf die erhöhte Absorption aufgrund von Feldverstärkung in den Ecken der Nanostruktur sein. In den Ecken ist zusätzlich die Krümmung am größten, so dass hier bei einer Flüssigkeit zuerst Entnetzung auftreten muss.

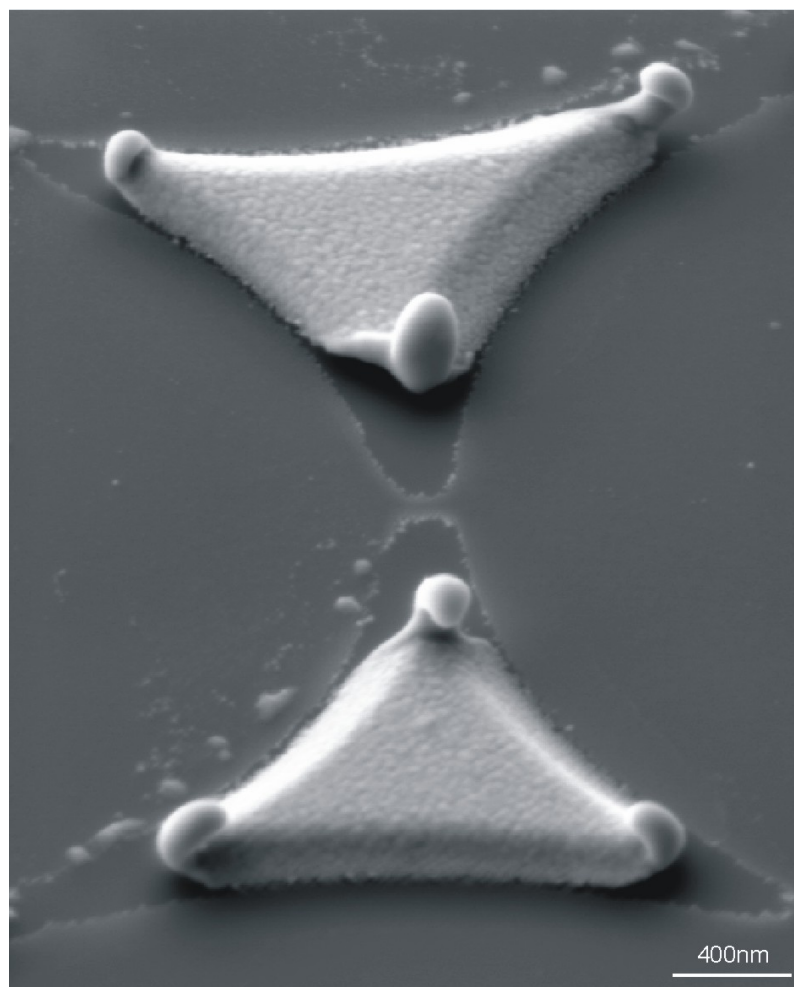


Abbildung B.1: Dreiecke mit einer Kantenlänge von etwa $1.5 \mu\text{m}$ und 70 nm Höhe. Es wurde ein Schichtsystem bestehend aus sieben jeweils 10 nm dicken Gold- und Silberschichten bedampft. Die Oberfläche an den entnetzten Ecken erscheint glatt, während auf der Dreiecksfläche Rauigkeit auftritt.

C Landung flüssiger Tröpfchen auf einem dünnen Film

Ein erstaunliches Verhalten zeigte sich, als die wegfliegenden Tröpfchen nach einer kurzen Flugstrecke auf einem dünnen Platinfilm auf einem Siliziumsubstrat gelandet wurden. Nach der Spreitung und anschließenden Erstarrung von großen Tropfen könnte es Verspannungen zwischen dem Gold und der Platinschicht gegeben haben. Von Gold und Platin ist bekannt, dass sie miteinander eine Legierung bilden. Die Verspannungen könnten der Grund sein, dass sich der gespreitete Tropfen auf dem Substrat aufstellt (Abbildung C.1). Die Form der gespreiteten Scheibe ist vom Substrat weggewölbt und die Form des Spritzers auf der Scheibe rechts unten hat sehr große Ähnlichkeit mit dem Verhalten eines makroskopischen Tropfens der in einer Flüssigkeit landet. Das Platin könnte durch den auftreffenden Laserpuls, dieser hat das Glassubstrat durchdrungen, von dem die Tröpfchen abgesprungen sind, geheizt worden sein. Allerdings dauerte es einige Mikrosekunden bis die Tröpfchen auf dem Substrat gelandet sind, daher ist das Platin vermutlich wieder abgekühlt. Am Rand vieler stehenden Scheiben befindet sich ein Watte-ähnliches Gewebe. Die Größe der einzelnen "Fäden" liegt bei wenigen Nanometer. Der Ursprung ist unbekannt, auch kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, aus welchem Material (Gold, Platin oder Oberflächenverunreinigungen) diese Strukturen sind.

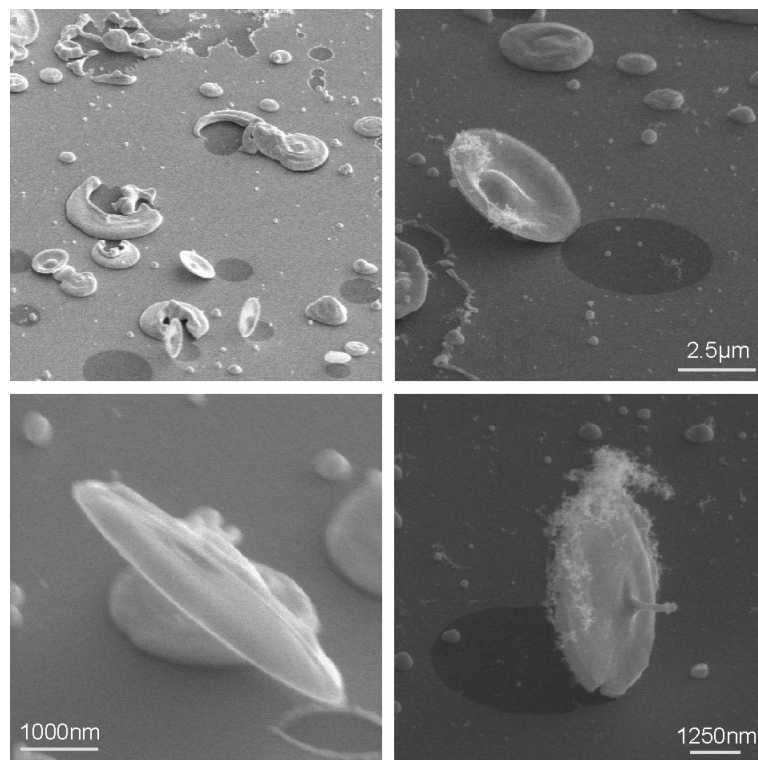


Abbildung C.1: Landung von Goldtröpfchen auf einem dünnen Platinfilm auf einem Siliziumsubstrat.

D Struktur erstarrter Tröpfchen

In Abschnitt 6.1.1 wurde beschrieben, dass die bisher gelandeten Tröpfchen zu groß sind, um sie direkt mit dem TEM untersuchen zu können. Aus diesem Grund wurde mit dem FIB ein Teil der Kugel entfernt und die Schnittfläche mit dem Elektronenmikroskop betrachtet (Abbildung D.1). Anschließend wurde tiefer in die Kugel "hinein geschnitten" und erneut eine Aufnahme gemacht. Durch Strukturkontrast kann man eine Korngrenze erkennen. Dies liegt daran, dass der Elektronenstrahl auf die Kristallorientierung der Domänen sensitiv ist und dadurch ein Kontrast entsteht.

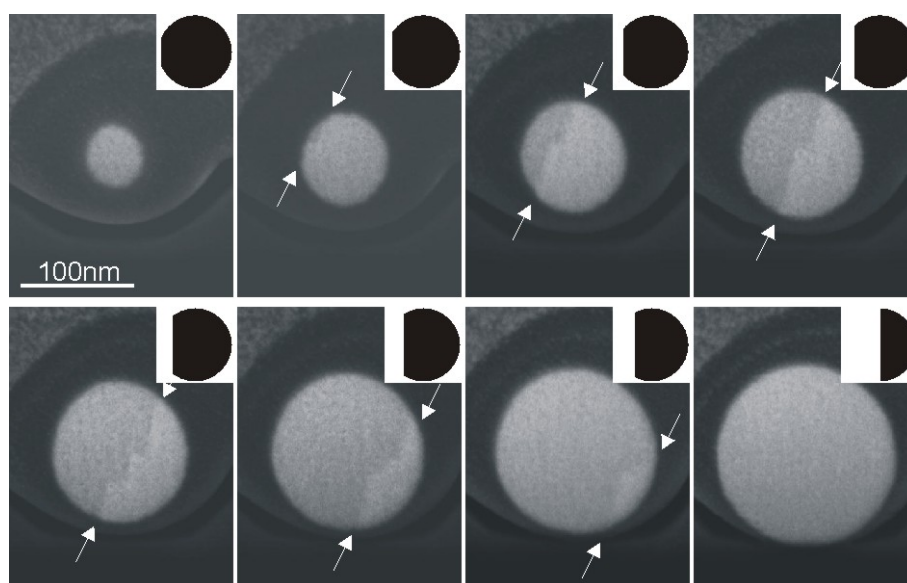


Abbildung D.1: Schnitte durch eine gelandete Goldkugel. Man sieht eine Aufsicht auf die Schnittfläche. Rechts oben ist jeweils schematisch die Position des FIB-Schnitts dargestellt, mit jedem Bild dringt man "tiefer" in die Kugel ein. Mit Pfeilen verdeutlicht ist eine Korngrenze erkennbar. Aufgenommen von J. Biskupek, AG U. Kaiser, Universität Ulm.

Die Korngrenze könnte dadurch entstehen, dass die Kugel an zwei verschiedenen Punkten zu kristallisieren beginnt. An der Stelle, an der sich die Kristallisationsfronten begegnen, entsteht die Korngrenze, da die Kristallorientierungen nicht dieselben sind. Allerdings sollte man annehmen können, dass die Kugel zu kristallisieren beginnt, sobald sie auf das Substrat trifft. Dann jedoch würde von der Substratebene her eine Kristallisationsfront durch die Kugel laufen und es ergäbe sich eine Kugel ohne Korngrenzen.

Weitergehende Strukturuntersuchungen könnten, wie bereits beschrieben, mit einem TEM stattfinden.

E Abweichung von der Kugelform bei gelandeten Kugeln

Aufgefangene große Kugeln wurden mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop untersucht. Dabei gab es, sehr überraschend, einige Kugeln, die "Blasen" an der Oberfläche zeigten (Abbildung E.1). Die Blasen zeigen kein regelmäßiges Muster und nach kurzer Betrachtungszeit verschwinden diese, vermutlich aufgrund des Wärmeeintrages durch den Elektronenstrahl, ohne dass der Durchmesser der Kugeln zunimmt (Abbildung E.2). Aus diesem Grund muss der Schluss gezogen werden, dass die Blasen nicht Masse-gefüllt sind, sondern hohl. Der Ursprung dieser Blasen wurde untersucht und zunächst vermutet, dass sich Lackreste, aufgrund der Präparation durch Elektronenstrahlolithographie, an der Oberfläche befinden. Allerdings traten die Blasen auch bei ähnlich großen Kugeln auf, die aus der Entnetzung von Nanostrukturen entstanden sind, die mit Kolloidlithographie erzeugt wurden. Es machte auch keinen Unterschied, ob ein Haftvermittler unter dem Gold verwendet wurde. Der Ursprung der Blasen ist weiterhin ungeklärt.

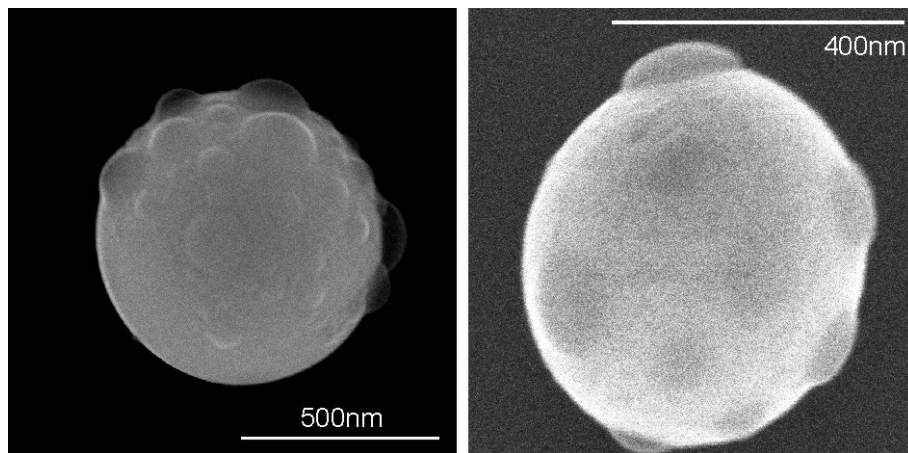


Abbildung E.1: Aufgefangene Kugeln, aufgenommen mit einem hochauflösenden Elektronenmikroskop. Aufnahme von A. Plettl, Institut für Festkörperphysik, Universität Ulm.

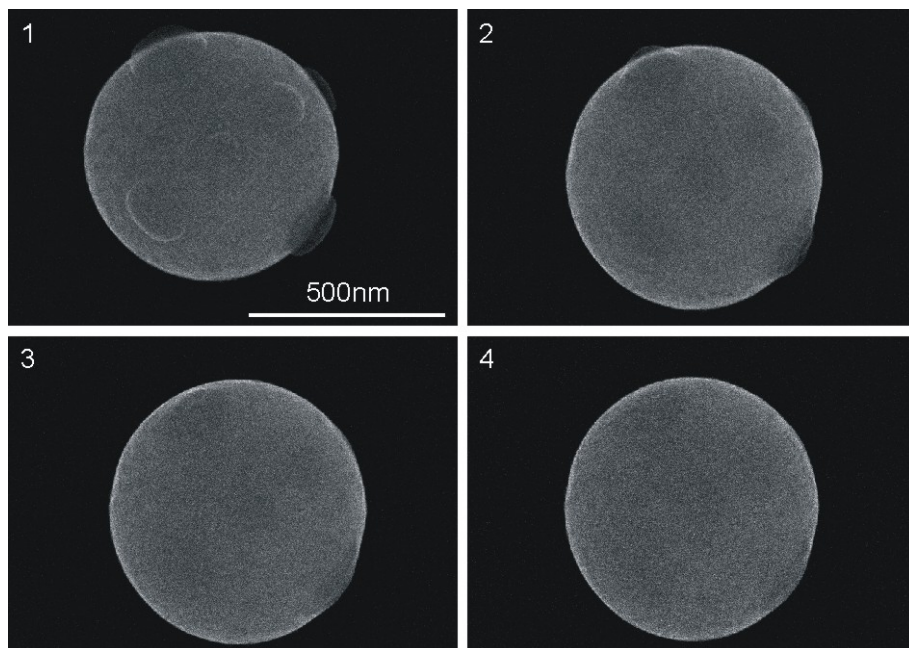


Abbildung E.2: Nacheinander aufgenommene Elektronenmikroskop-Aufnahmen. Mit der Zeit verschwinden die Blasen.

Literaturverzeichnis

- [Att00] D. Attinger, Z. Zhao und D. Poulikakos. *An experimental study of molten micro-droplet surface deposition and solidification: transient behavior and wetting angle*. Journal of Heat Transfer **122** (2000) 544–556.
- [Att07] P. Attané, F. Girard und V. Morin. *An energy balance approach of the dynamics of drop impact on a solid surface*. Phys. Fluids **19** (2007) 012101.
- [Azi00] S. A. Aziz und S. Chandra. *Impact, recoil and splashing of molten metal droplets*. Int. J. Heat Mass Transf. **43** (2000) 2841–2857.
- [Bar05] D. Bartolo, C. Josserand und D. Bonn. *Retraction dynamics of aqueous drops upon impact on non-wetting surfaces*. J. Fluid Mech. **545** (2005) 329–338.
- [Ben94] T. Bennett und D. Poulikakos. *Heat transfer aspects of splat-quench solidification: modelling and experiment*. J. Mater. Sci. **29** (1994) 2025–2039.
- [Ber00] V. Bergeron, D. Bonn, J. Y. Martin und L. Vovelle. *Controlling droplet deposition with polymer additives*. Nature **405** (2000) 772–775.
- [Ber01] V. Bergeron und D. Quéré. *Water droplets make an impact*. Physics World **14** (2001) 27–31.
- [Bis96a] J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus und P. Leiderer. *Dewetting modes of thin metallic films: Nucleation of holes and spinodal dewetting*. Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 1536.
- [Bis96b] J. Bischof. *Metallische Dünnschichten nach Puls laser-Bestrahlung: Phasenumwandlungen und Instabilitäten*. Dissertation Universität Konstanz (1996).
- [Bon93] J. Boneberg. *Dynamik der Verfestigung von Halbleiterschichten nach ns-Laser-Annealing*. Dissertation Universität Konstanz (1993).
- [Bor99] M. Born und E. Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press (1999).
- [Bra98] M. Braxmaier. *Laser-Annealing von Nanostrukturen*. Staatsexamensarbeit Universität Konstanz (1998).
- [Bur97] F. Burmeister, C. Schäfle, T. Matthes, M. Böhmisch, J. Boneberg und P. Leiderer. *Colloid monolayers as versatile lithographic masks*. Langmuir **13** (1997) 2983–2987.

Literaturverzeichnis

- [Bur99] F. Burmeister. *Nanolithographie mit kolloidalen Masken*. Dissertation Universität Konstanz (1999).
- [But06] H.-J. Butt, K. Graf und M. Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2006).
- [BW87] F. Brochard-Wyart, J.-M. di Meglio und D. Quéré. *Physique des surfaces et de interfaces*. C. R. Acad. Sc. Paris Serie 2 **304** (1987) 553–558.
- [BW93] F. Brochard-Wyart. *Triple line dynamics in superfluid helium*. J. Phys. II France **3** (1993) 21–26.
- [Cha91] S. Chandra und C. T. Avedisian. *On the collision of a droplet with a solid surface*. Proc. R. Soc. Lond. A **432** (1991) 13–41.
- [Cla04] C. Clanet, C. Bèguin, D. Richard und D. Quéré. *Maximal deformation of an impacting drop*. J. Fluid Mech. **517** (2004) 199–208.
- [dG85] P. G. de Gennes. *Wetting: statistics and dynamics*. Rev. Mod. Phys. **57** (1985) 827–863.
- [Dhi05] R. Dhiman und S. Chandra. *Freezing-induced splashing during impact of molten metal droplets with high Weber numbers*. Int. J. Heat Mass Transf. **48** (2005) 5625–5638.
- [Egr98] I. Egry, G. Lohöfer, I. Seyhan, S. Schneider und B. Feuerbacher. *Viscosity and surface tension measurements in microgravity*. In *Fifth international workshop on subsecond thermophysics*. Aix-en-Provence, France (1998).
- [Eng55] O. G. Engel. *Waterdrop collisions with solid surfaces*. J. Res. Nat. Bureau Standards **54** (1955) 281–298.
- [Fis81] U. Ch. Fischer und H. P. Zingsheim. *Submicroscopic pattern replication with visible light*. J. Vac. Sci. Technol. **19** (1981) 881–885.
- [Fuk93] J. Fukai, Z. Zhao, D. Poulikakos, C. M. Megaridis und O. Miyatake. *Modeling of the deformation of a liquid droplet impinging upon a flat surface*. Phys. Fluids A **5** (1993) 2588–2599.
- [Gan94] U. Gangopadhyay und P. Wynblatt. *Influence of segregation effects on the energies of lead/graphite and gold/graphite interfaces*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **318** (1994) 393–398.
- [Geb51] E. Gebhardt und G. Wörwag. *Die innere Reibung flüssiger Legierungen aus Kupfer-Silber und Gold-Kupfer*. Z. Metallk. **42** (1951) 358–361.
- [Grü01] G. Grün (2001). Persönliche Mitteilung.

- [Hab05] A. Habenicht, M. Olapinski, F. Burmeister, P. Leiderer und J. Boneberg. *Jumping Nanodroplets*. *Science* **309** (2005) 2043–2045.
- [Haf01] S. Haferl, V. Butty, D. Poulikakos, J. Giannakouros, K. Boomsma, C. M. Megaridis und V. Nayagam. *Freezing dynamics of molten solder droplets impacting onto flat substrates in reduced gravity*. *Int. J. Heat Mass Transf.* **44** (2001) 3515–3528.
- [Han03] P. Hanarp, M. Käll und D. Sutherland. *Optical properties of short range ordered arrays of nanometer gold disks prepared by colloidal lithography*. *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5768–5772.
- [Her98] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj und S. Schlagowski. *Spinodal dewetting in liquid crystal and liquid metal films*. *Science* **282** (1998) 916–919.
- [Hod72] J. N. Hodgson und S. Z. Bekker (Ed.). *Liquid metals chemistry and physics*. Marcel Dekker Inc. (1972).
- [Hof89] W. H. Hofmeister, R. J. Bayuzick und M. B. Robinson. *Noncontact temperature measurement of a falling drop*. *Int. J. Thermophys.* **10** (1989) 279–292.
- [Hua06] W. Huang, W. Qian und M. A. El-Sayed. *Gold nanoparticle propulsion from surface fueled by absorption of femtosecond laser pulse at their surface plasmon resonance*. *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13330–13331.
- [Iid88] T. Iida und R. I. L. Guthrie. *The Physical properties of liquid metals*. Oxford Science Publications (1988).
- [Joh72] P. B. Johnson und R. W. Christy. *Optical constants of the noble metals*. *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4370–4379.
- [KB07] Juliane König-Birk. *Nahfeldphotographie mit kurzen Laserpulsen*. Dissertation Universität Konstanz (2007).
- [Ker70] W. Kern und D. A. Puotinen. *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*. *RCA Review* (1970) 187–206.
- [Kir70] I. M. Kirko, E. I. Dobyshin und V. I. Popov. *The phenomenon of the capillary bounce of a ball in weightlessness*. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **192** (1970) 301–303.
- [Kre02] J. R. Krenn und F. R. Aussenegg. *Nanooptik mit metallischen Strukturen*. *Phys. J.* **3** (2002) 39–45.
- [Kuc96] H. Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Fachbuchverlag Leipzig (1996).
- [LB84] Landolt-Börnstein. Bd. 17. Springer, Berlin (1984).

Literaturverzeichnis

- [Lee04] H. J. Lee und H.-Y. Kim. *Control of drop rebound with solid target motion*. Phys. Fluids **16** (2004) 3715–3719.
- [Mao97] T. Mao, C. S. Kuhn und H. Tran. *Spread and rebound of liquid droplets upon impact on flat surfaces*. AIChE Journal **43** (1997) 2169–2179.
- [Meg04] C. M. Megaridis, K. Boomsma und I. S. Bayer. *Partial rebound of molten metal droplets impacting on solid substrates*. AIChE Journal **50** (2004) 1356–1363.
- [Mie08] G. Mie. *Partial rebound of molten metal droplets impacting on solid substrates*. Ann. Phys. **25** (1908) 377–445.
- [Mil11] R. A. Millikan. *The isolation of an ion, the precision measurement of its charge and the correction of Stokes's law*. Phys. Rev. **32** (1911) 349–397.
- [Mor07] R. Morarescu, F. Hubenthal und F. Träger (2007). Persönliche Mitteilung.
- [Mur93] M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, S. P. Gordon, J. Bokor, E. N. Glytsis und R. W. Falcone. *Efficient coupling of high-intensity subpicosecond laser pulses into solids*. Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 1068–1070.
- [Nai81] J. V. Naidich. *The wettability of solids by liquid metals*. D. A. Cadenhead und J. F. Danielli (Eds.). In *Progress in surface and membrane science*. Volume 14 p. 353–484. Academic Press New York (1981).
- [PF96] M. Pasandideh-Fard, Y. M. Qiao, S. Chandra und J. Mostaghimi. *Capillary effects during droplet impact on a solid surface*. Phys. Fluids **8** (1996) 650–659.
- [PF02] M. Pasandideh-Fard, S. Chandra und J. Mostaghimi. *A three-dimensional model of droplet impact and solidification*. Int. J. Heat Mass Transf. **45** (2002) 2229–2242.
- [Rei93a] M. Rein. *Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces*. Fluid Dynam. Res. **12** (1993) 61–93.
- [Rei93b] G. Reiter. *Unstable thin polymer films: Rupture and dewetting processes*. Langmuir **9** (1993) 1344–1351.
- [Ric00] D. Richard und D. Quéré. *Bouncing water drops*. Europhys. Lett. **50** (2000) 769–775.
- [Rio01] R. Rioboo, C. Tropea und M. Marengo. *Outcomes from a drop impact on solid surfaces*. Atomization and Sprays **11** (2001) 155–165.
- [Rio02] R. Rioboo, M. Marengo und C. Tropea. *Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces*. Experiments in Fluids **33** (2002) 112–124.

- [Roi02] I. V. Roisman, R. Rioboo und C. Tropea. *Normal impact of a liquid drop on a dry surface: model for spreading and receding*. Proc. R. Soc. Lond. A **458** (2002) 1411–1430.
- [Siv05] D. Sivakumar, K. Katagiri, T. Sato und H. Nishiyama. *Spreading behavior of an impacting drop on a structured rough surface*. Phys. Fluids **17** (2005) 100608.
- [Tur50] D. Turnbull und R. E. Cech. *Microscopic observation of the solidification of small metal droplets*. J. Appl. Phys. **21** (1950) 804–810.
- [Tur51] J. Turkevich, P. C. Stevenson und J. Hillier. *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Discuss. Faraday Soc. **11** (1951) 55–75.
- [Uki05] C. Ukiwe und D. Y. Kwok. *On the maximum spreading diameter of impacting droplets on well-prepared solid surfaces*. Langmuir **21** (2005) 666–673.
- [vD04] D. B. van Dam und C. Le Clerc. *Experimental study of the impact of an ink-jet printed droplet on a solid substrate*. Phys. Fluids **16** (2004) 3404–3414.
- [Wal97] J. M. Waldvogel und D. Poulikakos. *Solidification phenomena in picoliter size solder droplet deposition on a composite substrate*. Int. J. Heat Mass Transf. **40** (1997) 295–309.
- [Wat92] T. Watanabe, I. Kuribayashi, T. Honda und A. Kanzawa. *Deformation and solidification of a droplet on a cold substrate*. Chem. Eng. Sci. **47** (1992) 3059–3065.
- [Wee07] S. M. Weekes, F. Y. Ogrin, W. A. Murray und P. S. Keatley. *Macroscopic arrays of magnetic nanostructures from self-assembled nanosphere templates*. Langmuir **23** (2007) 1057–1060.
- [Wor76] A. M. Worthington. *On the forms assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate*. Proc. R. Soc. London **25** (1876) 261–271.
- [Xu05] L. Xu, W. W. Zhang und S. R. Nagel. *Drop splashing on a dry smooth surface*. Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 184505.
- [Yar06] A. L. Yarin. *Drop impact dynamics: splashing, spreading, receding, bouncing...* Annu. Rev. Fluid Mech. **38** (2006) 159–92.
- [You05] Th. Young. *An essay on the cohesion of fluids*. Phil. Trans. R. Soc. London **95** (1805) 65–87.

Danksagung

Als ich mich nach einem Promotionsthema umsah, wusste ich nur, dass ich "irgendwas mit Lasern" machen wollte. Daraus ist nun ein Thema geworden, dass sich von der Optik über Nanostrukturen bis zur Flüssigkeitsphysik erstreckt. Für die Möglichkeit, über ein derart reichhaltiges Thema zu promovieren, danke ich Herrn Prof. Dr. Paul Leiderer sehr. Sein breites Wissen war Grundlage für zahlreiche Anregungen und Ideen, die das Verständnis des springenden Tröpfchen förderten. Profitiert habe ich auch von exzellenten Forschungsbedingungen und den vielen Workshops und Konferenzen an denen ich teilnehmen und meine Arbeit präsentieren konnte.

Mein ausdrücklicher Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Johannes Boneberg, dessen Tür bei allen meinen Fragen stets offen stand. Egal ob es ein "komisches Strahlprofil", sich nicht anordnende Kolloide oder überraschende Pflatscher waren, seine guten Ideen haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die Freiheiten der einen oder anderen Art die er mir gewährte, schätzte ich sehr, ebenso seine Unterstützung auch bei nicht ganz wissenschaftlichen Problemen.

Herrn Prof. Dr. Thomas Dekorsy danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Hans Ballot und Matthias Hagner verdanke ich die zahlreichen Elektronenmikroskopbilder. Abgesehen von den meist gewünschten Kugeln fanden sie oft ein wahres Kuriositätenkabinett auf meinen Proben. Ebenso danke ich Daniel Benner für seine Bilder und Messungen. Diese brachten in der Endphase dieser Arbeit einen großen Erkenntnisgewinn ("und sie schmelzen doch"), der einige Ungereimtheiten ausräumen konnte. Speziell für seinen Einsatz, als die Zeit knapp wurde, damit ich noch "diesen Wert hier" und "dieses Bild da" bekomme, danke ich ihm sehr.

Die Anfänge des Reflexionsaufbaus teilte ich mit Christian Schuppler und Sebastian Fischer. Lange puzzelten wir an der Charakterisierung des Aufbaus. Mit Ildico Guhr und Christoph Brombacher, ebenfalls aus der Gruppe von Prof. Dr. Günter Schatz, gab es einen regen Austausch wie man die kleinen Biester am besten in Monolagen angeordnet bekommt.

Mit Juliane König-Birk teilte ich das "Frauenzimmer". Ich danke ihr für das freundschaftliche Miteinander und egal, ob es sich um wissenschaftliche Dinge, Rechtschreibung oder Wandervorschläge handelte, sie hatte meist eine hilfreiche Antwort parat.

Allen Mitgliedern des Lehrstuhls danke ich für die Unterstützung bei wissenschaftlichen und bürokratischen Wehwechen. Louis Kukk hat mir sehr geholfen, indem er meine Wunschteile sehr schnell und perfekt funktionierend in seiner Werkstatt fertigte. Letizia Brusaglioni und Friederike Stuckenbrock machten die Bürokratie zwar nicht zu einem Vergnügen, aber zumindest erträglich, indem sie viele Angelegenheiten auf dem kleinen Dienstweg erledigten. Den Insassen des Dokto- und Diplozimmers danke ich für die Hilfsbe-

Literaturverzeichnis

reitschaft und für eine schöne Arbeitsatmosphäre. Diese wurde auch durch diverse Kneipen- und Spieleabende gefördert. Speziell am Computer waren sie zwar nie faire (ich habe viel zu oft ins Gras gebissen ;-) aber doch immer angenehme Gegner.

Dasselbe gilt für die Runde aus alten Studentagen. Mit Harald, Birgit und Björn, Hans, Andreas, Marcus und Irena verbrachte ich viele schöne Stunden in denen wir nicht nur Catan erobert haben.

Björn, ~~der wo Korrektur gelesen hat~~ als Verfechter der deutschen Sprache und des Genitivs, danke ich für das genaue Korrekturlesen. Ebenso danke ich dafür Herrn Leiderer, Johannes, Daniel und Holger.

Meinem Bruder Holger und meinen Eltern schulde ich viel für die tolle Unterstützung die ich die letzten 30 Jahre erfahren habe. Ihr habt mich immer wieder aufgebaut und mit mir die Freuden geteilt. Vielen Dank!