



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Herstellung von polarisierenden Beamsplittern für kalte
Neutronen in Form von Nanopartikel-Polymer-Kompositen
mittels holographischer Methoden

Verfasser

Michael Siegfried Meingaßner, Bakk. phil.

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Wien, 2014

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 190 412 423

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Lehramtsstudium UF Physik UF Chemie

Betreuer:

Univ.-Prof. Dr. Romano Rupp

Inhalt

1. Einleitung	5
2. Rahmenbedingungen der Diplomarbeit	5
3. Ziel	6
4. Theorie	8
4.1 Situation für Photonen (Röntgenbeugung)	8
4.2 Situation für Neutronen	14
4.3 Situation für Neutronen unter Berücksichtigung ihres Spins	16
5. Einzelne Bestandteile der Beamsplitter	20
5.1 Ferrofluid	20
5.1.1 Allgemeines zu Ferrofluiden	20
5.1.2 Kolloidale Stabilität von Ferrofluiden in Wasser und in organischen Lösungsmitteln	24
5.1.3 Superparamagnetische Eigenschaften von Ferrofluiden	29
5.1.4 Darstellung und Charakterisierung verschiedener Ferrofluide	35
5.1.4.1 Material	35
5.1.4.2 Experimentelle Methode und Vorgehensweise	36
5.1.4.2.1 Ferrofluid mit MMA als Trägerflüssigkeit	36
5.1.4.2.2 Ferrofluid mit SU-8-Entwickler (Methoxy-2-propylacetat) als Trägerflüssigkeit	39
5.1.4.2.3 Ferrofluid mit Isopropanol als Trägerflüssigkeit	39
5.2 Der Photolack SU-8	43
5.2.1 Allgemeine Beschreibung	43
5.2.2 Anwendungen von SU-8	44
5.2.3 Polymerisationsmechanismus	46
5.2.4 Theoretische Beschreibung eines Arbeitszyklus zur Probenherstellung	49
5.2.4.1 Reinigung des Substrates, Vorbereitung der Proben und Spin Coaten	50
5.2.4.2 Soft Bake	50
5.2.4.3 Belichtung und Post Exposure Bake	52

5.2.4.4 Entfernen von unbelichtetem Photolack („Entwicklung“)	53
5.2.5 Experimentelle Durchführung	58
5.2.5.1 Material und Geräte	58
5.2.5.2 Vorbereitung der Proben, Spincoaten	59
5.2.5.3 Soft Bake	60
5.2.5.4 Belichtung	61
5.2.5.5 Post Exposure Bake	61
5.2.5.6 „Entwickeln“	62
5.3 Holographischer Aufbau zum Einschreiben des Gitters – Holographische Lithographie	65
5.3.1 Theorie	65
5.3.2 Praktischer Aufbau	68
5.4 Zusammenfügen der Komponenten Gitter und Nanopartikel	70
5.4.1 Tropfenmethode	71
5.4.2 Kapillarmethode	71
5.4.3 Entwicklungsmethode	72
5.4.4 Zusammenfassung	72
6. Charakterisierung der Proben	74
6.1 Optische Mikroskopie	75
6.1.1 Betrachtung des Gitters "von oben"	75
6.1.2 Betrachtung des Gitters im Querschnitt	82
6.2 AFM-Aufnahmen	84
6.3 SEM-Aufnahmen	86
6.4 Rocking-Kurven	89
6.5 Übersicht über die besten Parameter	94
6.5.1 Softbake-Zeit	94
6.5.2 Exposure	94
6.5.3 Post Exposure Bake	95
6.5.4 Entwicklung	96
6.5.5 Übersichtstabelle	96
7. Zusammenfassung und Ausblick	97

Literaturverzeichnis..... 98

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis 103

Abstract (English version) 104

Abstract (deutsche Fassung)..... 105

Lebenslauf..... 106

Danksagungen 107

1. Einleitung

Die Herstellung von Neutronenstrahlen mit definiertem Spinzustand (auch: polarisierte Neutronenstrahlen) stellt ein Schlüsselement in der modernen Materialforschung mit Neutronen dar. Gleichzeitig sind die bisher dafür verwendeten Geräte entweder in der Herstellung oder im Betrieb äußerst kostspielig, lenken den Neutronenstrahl auf unerwünschte Bahnen oder nehmen selbst ein so großes Volumen ein, dass sie bei beengten Platzverhältnissen nicht eingesetzt werden können. Ein Desideratum der Materialforschung wären deshalb Polarisatoren für Neutronen, die erstens billig und einfach herzustellen sind, zweitens die Geometrie des Neutronenstrahls nicht beeinflussen, drittens so klein sind, dass sie in jeden Strahlgang eingesetzt werden können, und viertens durch das Anlegen externer Felder gesteuert werden können. In dieser Arbeit soll der Versuch unternommen werden, die ersten Schritte in der Entwicklung eines Bauteils zu gehen, das diese Anforderungen erfüllt. Ziel dieser Forschung soll die Herstellung eines neutronenoptischen Beamsplitters sein, der aus einem billig herzustellenden und ebenso billig zu strukturierenden Nanopartikel-Polymer-Kompositmaterial besteht und der nicht größer als eine Visitenkarte ist.

2. Rahmenbedingungen der Diplomarbeit

Das Erstellen dieser experimentalphysikalischen Diplomarbeit wurde mir durch eine internationale Zusammenarbeit verschiedener Universitäten und Forschungsinstitute ermöglicht. Die experimentelle Arbeit wurde im Juli 2012 in Laibach (Slowenien) am Institut Jožef Stefan begonnen und von September 2012 bis Jänner 2013 in Tianjin (VR China) am TEDA College der Nankai Universität fortgesetzt. Dies reflektiert auch die langjährige Zusammenarbeit der Forschungsgruppen der Universität Wien (Gruppe Physik funktioneller Materialien), der Universität Laibach, des Instituts Jožef Stefan sowie der Forschungsgruppe am TEDA College in Tianjin.

Die bisher erzielten Ergebnisse der Zusammenarbeit dieser Gruppen auf dem Gebiet der

Entwicklung neuer, optischer Materialien stellten den Ausgangspunkt für meine eigene Forschung dar. Gleichzeitig war somit gewährleistet, dass meine Forschung nicht im „luftleeren Raum“ stattfand, sondern ich auf eine große Expertise in der Materialforschung zurückgreifen konnte, was insbesondere den Beginn meiner Arbeit wesentlich vereinfachte.

Das Erforschen neuer Materialien findet im Übergangsbereich zwischen Physik und Chemie statt. Mein Lehramtsstudium dieser beiden Fächer stellt somit eine gute Basis für genau dieses Forschungsfeld dar. Aus dem Bereich der Physik waren insbesondere Kenntnisse der Optik notwendig. In den Bereich der Chemie fällt die Vorbereitung und Präparation der Ausgangsmaterialien, damit wurden Grundkenntnisse in der anorganischen und organischen Synthesechemie sowie insbesondere das Wissen um das richtige Verhalten im Chemielabor verlangt. Nicht zuletzt waren auch spezielle Sprachkenntnisse notwendig, um die praktische Laborarbeit zu absolvieren. Ein Großteil der experimentellen Arbeit fand (wie erwähnt) in China statt, wo ich an der Nankai Universität in eine rein chinesische Arbeitsgruppe mit Kommunikationssprache Chinesisch eingebettet war. Sämtliche Laborgeräte und Chemikalien waren auf Chinesisch beschriftet und erklärt, auch Computersoftware stand teils nur auf Chinesisch zur Verfügung. Durch mein vorhergegangenes Studium der Sinologie konnten diese Herausforderungen jedoch gut gemeistert werden. Die Kombination meiner insgesamt drei Fächer (Physik, Chemie und Chinesisch) stellte somit die Basis für das Gelingen dieser Arbeit dar.

3. Ziel

Neutronenstrahlen mit einem wohldefinierten Spin parallel oder anti-parallel zu einem externen Magnetfeld, d.h. polarisierte Neutronenstrahlen, sind zentrale Werkzeuge nicht nur in der Materialforschung [1], sondern auch in der physikalischen Grundlagenforschung [2]. Für die Herstellung solcher polarisierten Neutronenstrahlen gibt es bislang drei Standardmethoden [3], nämlich erstens Bragg-Reflexion an magnetischen

Einkristallen wie beispielsweise Cu_2MnAl -Heusler-Kristallen, zweitens Totalreflexion an magnetischen Spiegeln oder Superspiegeln [4] und drittens Spinfilter wie ^3He -Gasfilter, die einen Spinzustand absorbieren. Diese Methoden haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile, weswegen für jede Anwendung geprüft werden muss, welche Methode am besten geeignet ist.

Als Alternative zu den bisher verwendeten Standardmethoden schlagen Klepp et al. [3] neuartige Beamsplitter auf der Basis holographisch (interferometrisch) strukturierter Nanopartikel-Polymer-Komposite vor. Im wesentlichen soll es sich dabei um Strukturen handeln, die optischen Beugungsgittern ähneln. Solche neuartigen Polarisatoren hätten gegenüber den bisher verwendeten Geräten zahlreiche Vorteile: Erstens könnten die neuen Gitter in der Größe einer Visitenkarte hergestellt werden. Dadurch wären sie klein und leicht handhabbar, weshalb sie auch bei beengten Platzverhältnissen sehr gut einsetzbar wären. Zweitens wären die für die neuen Gitter verwendeten Materialien billig und gut verfügbar. Außerdem würden sie sich nicht wie die ^3He -Filter verbrauchen, sondern die Gitter könnten prinzipiell endlos eingesetzt werden. Drittens wäre die Herstellung billig, weil dazu weder aufwändige Reinraumtechnik noch kostspielige Vakuumtechnik, sondern ein üblicher Argon-Ionen-Laser und ein rudimentär ausgestattetes Chemielabor ausreichen würden.

Erste Schritte zur Verwirklichung dieser neuen Bauteile wurden bereits erfolgreich gesetzt. So konnten durch die Verwendung von SiO_2 - und ZrO_2 -Nanopartikeln in PMMA Zweiport- (50:50) oder Dreiport (33:33:33)-Beamsplitter hergestellt werden [5]. Diese Beamsplitter ähneln optischen Gittern, bestehen aber nicht aus Gitterlinien und Gitterzwischenräumen wie klassische optische Gitter, sondern aus einer periodischen Abfolge von PMMA und Nanopartikeln, wodurch ähnlich wie bei optischen Gittern eine periodische Modulation des Brechungsindex erzielt wird. Die Eigenschaften dieser neuen Gitter können durch die Wahl der Nanopartikel, ihre Größe und ihren Volumsanteil gesteuert werden. Die Beugungseigenschaften werden somit bereits während der Produktion festgelegt und können später nur mehr durch simples Verdrehen („tilting“) im Neutronenstrahl beeinflusst werden.

Ein zweiter Schritt befasst sich mit der Möglichkeit, die Eigenschaften dieser neutronenoptischen Gitter durch externe Wirkungen, wie beispielsweise mechanische Zug- oder Belastungskräfte, Temperaturänderungen oder elektromagnetische Felder, zu steuern und zu verändern. Jedenfalls für den Fall der elektromagnetischen Felder bestehen realistische Aussichten auf Verwirklichung, indem magnetische Nanopartikel verwendet werden. Diese Arbeit soll im folgenden die holographische Herstellung neutronenoptischer Gitter, die durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes als polarisierende Beamsplitter für kalte Neutronen fungieren können, untersuchen.

4. Theorie

Da die Grundzüge der Optik für Photonen im allgemeinen besser bekannt sind als die Optik für Neutronen, soll zuerst die grundlegende Situation für Photonen besprochen werden, um anschließend darauf aufbauend die Situation für Neutronen besprechen zu können. Da im Bereich der Materialforschung die Röntgenbeugung stark verbreitet ist, wird sich die Besprechung der Photonen in erster Linie auf den Energiebereich der Röntgenstrahlung konzentrieren.

4.1 Situation für Photonen (Röntgenbeugung)

Wenn eine sich fortpflanzende Welle auf ein Hindernis stößt, dessen Dimensionen in der Größenordnung ihrer Wellenlänge liegen, dann wird ein Teil der Energie der Welle am Hindernis gestreut. Wenn dieses Hindernis nun in periodisch wiederkehrenden Abständen auftritt, so wird die gestreute Energie in ganz bestimmte Richtungen abgelenkt. Solche Strukturen werden als (optische) Beugungsgitter bezeichnet [6].

Es gibt grundsätzlich drei Typen optischer Beugungsgitter, die entweder auf Absorption oder auf Phasenverschiebung (oder einer Kombination aus beiden Faktoren) basieren. Absorptionsgitter zeichnen sich durch eine periodische Veränderung der Absorption κ

aus. Die historisch ältesten Gitter sind Beispiele für solche Absorptionsgitter, etwa das fein gewobene Seidentaschentuch von Rittenhouse (1786) oder die feinen Drähte, die von Fraunhofer (1819) zwischen zwei Schrauben gespannt wurden [7]. Die periodische Modulation der Absorption κ besteht hier in der periodischen Abfolge von Luft und Seidenfaden bzw. Luft und Draht.

Die Richtung der gebeugten Wellen (Hauptmaxima) lässt sich im Fall von Absorptionsgittern auf eine einfache, rein geometrische Weise mit dem Huygens'schen Prinzip der kugelförmigen Elementarwellen bestimmen.

$$\lambda = \Lambda \cdot \sin \frac{\varphi_N}{N} \quad (1)$$

λ Wellenlänge des Lichtes

Λ Gitterkonstante

φ_N Ablenkwinkel des Hauptmaximums

N Element der ganzen Zahlen, +1. Maximum, +2. Maximum, etc.

Phasengitter beruhen darauf, dass die einfallende Welle in unterschiedlichen Raumbereichen eine unterschiedliche Phasenverschiebung erfährt. Dies kann beispielsweise durch eine periodische, sinusoidale Modulation des Brechwertes n erreicht werden [4]:

$$n(x) = \bar{n} + \Delta n \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \quad (2)$$

$n(x)$ Brechwert am Raumpunkt x

$\bar{n}$ gemittelter Brechwert über den gesamten Bereich des Gitters

Δn Modulation des Brechwerts

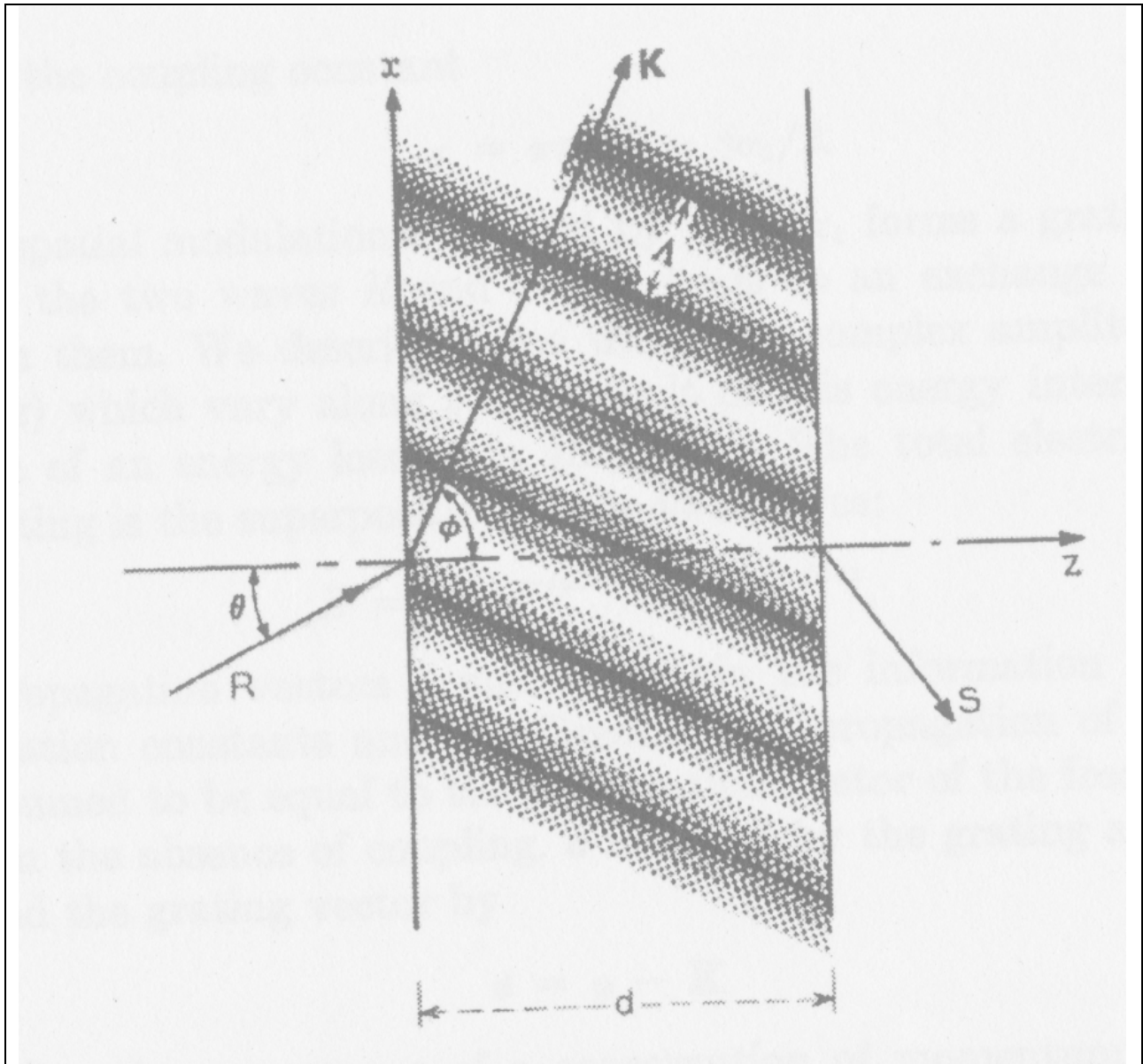


Abb. 1: Darstellung eines schiefen Gitters mit sinusoidaler Modulation des Brechwertes [55, S.2912], angedeutet durch die verschiedenen Graustufen. Die Parameter in dieser Abbildung sind K (hier: Gittervektor), Λ (Abstand der Gitterlinien), d (Dicke des Gitters), θ (Einfallswinkel) und ϕ (Winkel, um den die Gitterlinien gegenüber der Oberfläche verdreht sind). R und S bezeichnen die einfallende und die ausfallende Welle.

Durch die unterschiedlichen Brechwerte entlang des Gitters kommt es zu unterschiedlichen Propagationsgeschwindigkeiten und deshalb zu relativen Phasenverschiebungen. Die Wellen unterschiedlicher Phase interferieren nach dem

Durchgang durch das Gitter entweder konstruktiv oder destruktiv, sodass wieder in bestimmten Richtungen konstruktive Interferenz (Intensitätsmaxima) oder destruktive Interferenz (Intensitätsminima) auftreten.

Interessant ist in diesem Zusammenhang noch die Definition des Brechwertes n . Aus geometrischen Überlegungen (Gesetz von Snellius) wurde gefunden, dass

$$n_{\text{Photonen}} = \frac{k}{K} = \frac{c}{v} \quad (3)$$

k Wellenvektor im Vakuum

K Wellenvektor im Material

c Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vakuum (=Lichtgeschwindigkeit)

v Ausbreitungsgeschwindigkeit im Material

gelten muss [2, S.7]. Gleichzeitig ergibt sich aus den Maxwell'schen Gleichungen für die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle (also beispielsweise Licht) in einem Medium [7]:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (4)$$

ϵ dielektrische Permittivität des Materials

μ magnetische Permeabilität des Materials

Kombiniert man diese beiden Ausdrücke, erhält man für den Brechwert n

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (5)$$

Da die meisten Materialien eine magnetische Permeabilität von 1 oder nahezu 1 haben, wird diese meist vernachlässigt und vereinfachend

$$n \approx \sqrt{\varepsilon} \quad (6)$$

geschrieben. Man sollte jedoch im Augenmerk behalten, dass es sich dabei um eine Vereinfachung handelt, die zwar für die meisten Materialien gerechtfertigt ist, bei stark magnetischen Materialien jedoch unzulässig ist.

Betrachtet man nun die Situation genauer, dass eine Welle auf ein Hindernis stößt, so stellt man fest, dass eine rein geometrische Betrachtungsweise (wie beispielsweise beim Snellius'schen Brechungsgesetz) die zugrundeliegenden atomaren Streuprozesse außer acht lässt. Photonen, die auf Materie treffen, werden an Elektronen gestreut [8]. Diese Streuprozesse werden in zwei Schritten beschrieben, erstens die Streuung an einem einzelnen Elektron und zweitens die Mehrfachstreuung an der Elektronenhülle eines Atoms.

Für eine einfallende Welle mit

$$E(r, t) = E_0 \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (7)$$

ω	Winkelgeschwindigkeit der eingestrahnten Welle
t	Zeit
$\vec{k}$	Wellenvektor der eingestrahnten Welle
$E(r, t)$	Magnitude der Welle zum Zeitpunkt t am Raumpunkt r
E_0	Amplitude der Welle

erhält man unter Annahme eines großen ω aus der Thomson'schen Theorie der Streuung die Amplitude der elastisch und inelastisch gestreuten Welle zu [8, S. 78]

$$E_s = -E_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) R^{-1} \cdot \sin \psi \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (8)$$

e	Elementarladung
E_s	Amplitude der gestreuten Welle

R	Distanz zum Beobachtungspunkt
ψ	Winkel zwischen gestreutem Strahl und Beschleunigung des Elektrons

Unter Verwendung der ersten Born-Approximation, unter Einführung einer Elektronendichtefunktion für das n-te Elektron $\rho_n(r)$, die die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden des Elektrons in einem von r bestimmten Volumselement angibt, und bei Verwendung des Elektroneneinheitensystems erhält man die elastische Streuamplitude für das n-te Elektron zu [8, S. 79]

$$f_n(u) = \int \rho_n(r) \cdot e^{i(\vec{u} \cdot \vec{r})} dr \quad (9)$$

$\vec{u}$ reziproker Vektor, der sich aus Fourier-Transformation ergibt

Die Differenz zwischen der totalen Streuung (Gl. 8) und der elastischen Streuung (Gl. 9) ist die inelastische oder Compton-Streuung.

Betrachtet man alle Elektronen, die zu einem Atom gehören, so ergibt sich die elastische Streuung aus der zeitlich gemittelten Elektronendichtefunktion [8, S. 80]

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r) \quad (10)$$

sodass gilt

$$f(u) = \sum_n f_n(u) \quad (11)$$

Daraus erhält man als für Streuexperimente wichtigen Parameter den atomaren Formfaktor f zu

$$f(u) = \int \rho(r) \cdot e^{i(\vec{u} \cdot \vec{r})} dr \quad (12)$$

Man sieht, dass dieser Formfaktor für Photonen von der Ordnungszahl und damit der Zahl der Elektronen in der Hülle abhängt, ein schwereres Element hat mehr Elektronen und streut daher stärker als ein leichteres Element mit weniger Elektronen. Zu bemerken ist weiters, dass Einflüsse der Dispersion und Absorption hier vernachlässigt wurden [8].

4.2 Situation für Neutronen

Alle oben für Photonen definierten Größen lassen sich analog auch für Neutronen festlegen, da sowohl Photonen als auch Neutronen in ihren Welleneigenschaften verstanden werden können [2]. Der Unterschied zu Photonen liegt vorwiegend darin, dass Neutronen hauptsächlich am Kern und nicht an den Elektronenhüllen gestreut werden [8, S.88]. Dementsprechend sind auch die optischen Gesetze anzupassen.

Der Brechwert für Neutronen wird durch ein Brechungsgesetz definiert, das auf den ersten Blick genau wie das lichteoptische Snellius'sche Brechungsgesetz für die Grenzfläche zwischen Vakuum und Materie aussieht [2, S.7]:

$$n_{Neutronen} = \frac{K}{k} = \frac{v}{v_0} = \frac{\sin \varphi_0}{\sin \varphi} \quad (13)$$

v	Geschwindigkeit der Neutronen im Medium
v_0	Geschwindigkeit der Neutronen im Vakuum
φ	Winkel des gebrochenen Strahls
φ_0	Winkel des einfallenden Strahls

Tatsächlich ist das lichteoptische Brechungsgesetz invers definiert. Unabhängig davon kann ein Beugungsgitter für Neutronen genau wie im lichteoptischen Fall als eine Struktur mit periodisch moduliertem Brechwert aufgefasst werden. Für eine sinusoidale

Modulation in Form eines Phasengitters gilt demzufolge ebenfalls:

$$n(x) = \bar{n} + \Delta n \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \quad (14)$$

Ebenso wie bei Photonen lässt sich die Streuung und Beugung an Atomen durch atomare Formfaktoren beschreiben. Die Voraussetzungen für eine solche Beschreibung sind jedoch unterschiedlich: Erstens werden Neutronen vorwiegend am Atomkern und nicht an den Elektronen der Atomhülle gestreut. Zweitens ist die de-Broglie-Wellenlänge von thermischen Neutronen (ca. 10^{-10} m) und ganz besonders für kalte Neutronen deutlich länger als der Durchmesser des Atomkerns (ca. 10^{-14} m). Das macht den atomaren Formfaktor für Neutronen isotrop und unabhängig vom Streuwinkel, weshalb dieser atomare Formfaktor für Neutronen alleine durch eine Streulänge b beschrieben werden kann [8]. Diese Streulänge b ist meistens positiv und liegt typischerweise bei -5fm bis +10fm [2]. In der Materialforschung wird auch der Streuquerschnitt σ verwendet [8, S. 89].

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad (15)$$

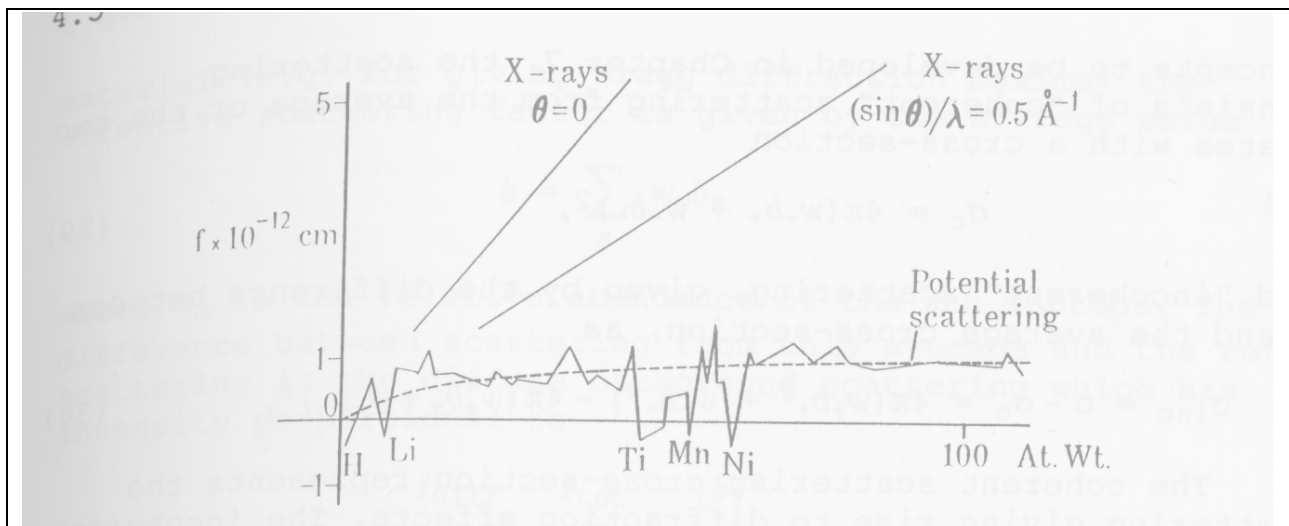


Abb. 2: Veränderung der Streulänge b für Neutronen und der atomaren Formfaktoren für Röntgenstrahlung (bei bestimmten Werten von $\frac{\sin \theta}{\lambda}$) abhängig von der Atommasse [8, S.89]

Unter Verwendung dieser Streulänge b kann für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Atomkern und Neutron ein Fermi-Pseudopotential aufgestellt werden [2, S. 6]:

$$V_{nuc}(\vec{r}) = \sum_j \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (16)$$

4.3 Situation für Neutronen unter Berücksichtigung ihres Spins

Neutronen tragen (als Fermionen) einen Spin, haben dementsprechend also ein magnetisches Moment μ , mit dem sie ebenfalls mit Materie wechselwirken können. Außerdem bestehen Neutronen aus elektrisch geladenen Quarks. Durch diese elektrischen und magnetischen Eigenschaften kommen zusätzliche, elektromagnetische Wechselwirkungen mit Materie ins Spiel, wofür ebenfalls ein Pseudo-Potential angegeben werden kann [2, S.74].

$$V_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} - \frac{\hbar}{mc} \vec{\mu} \cdot (\vec{E} \times \vec{k}) - \frac{\hbar\mu}{2mc} \text{div } \vec{E} = V_Z + V_S + V_F \quad (17)$$

V_Z bezeichnet den Zeeman-Term (magnetischer Dipol), V_S die Schwinger Spin-Bahn-Kopplung und V_F die Foldy-Wechselwirkung. Für die hier betrachteten Wechselwirkung der Neutronen mit ferromagnetischen Materialien ist der Zeeman-Term dominant, weswegen die anderen Wechselwirkungsterme in der Folge vernachlässigt werden [2, S.74].

Magnetismus in Materialien erwächst generell aus dem Vorhandensein von ungepaarten Elektronenspins. Da die meisten Materialien paramagnetisch oder diamagnetisch sind, sind ihre magnetischen Eigenschaften nur sehr schwach ausgeprägt. In solchen Materialien führen diese Effekte nur zu einem diffusen Hintergrund an Streuung. In ferromagnetischen Materialien mit ausgeprägtem Magnetismus spielt dies jedoch eine

zentrale Rolle. Zur isotropen Streulänge b kommt hier noch eine magnetische Streulänge p hinzu, die von der Verteilung der ungepaarten Elektronenspins im Atom, also der magnetischen Form eines Atoms, abhängt [8, S.139; 2, S.6].

$$p = \left(\frac{e^2 \mu}{2mc^2} \right) \cdot g \cdot J \cdot f \quad (18)$$

e	Elementarladung
p	magnetische Streulänge
μ	magnetisches Moment des Neutrons
g	Landé-Faktor
J	Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl
f	atomarer Formfaktor

Da der Spin eine vektorielle Größe ist, muss zusätzlich noch ein magnetischer Wechselwirkungsvektor $\vec{q}$ festgelegt werden:

$$\vec{q} = \vec{\varepsilon} (\vec{\varepsilon} \cdot \vec{\Gamma}) - \vec{\Gamma} \quad (19)$$

$\vec{\varepsilon}$	Einheitsvektor senkrecht zur Brechungsebene
$\vec{\Gamma}$	Einheitsvektor in Richtung des magnetischen Moments

Daraus lässt sich bereits erkennen, dass es für die magnetische Streuwirkung einen Unterschied macht, ob ein bestimmtes Neutron Spin up oder down hat, es gilt also:

$$p = p(\vec{q}) \quad (20)$$

Das neutronenoptische Potential V_{nuc} muss also für stark magnetische Materialien noch durch ein magnetisches Potential V_{mag} ergänzt werden. Die Streuung am Atomkern und die magnetische Streuung tragen voneinander unabhängig zur Beugungsintensität bei [8, S. 139]. Aus dem Fermi-Pseudopotential erhält man durch Mitteln über ein großes Volumen das mittlere Wechselwirkungspotential (*auch*: optisches Potential) [2; S. 58]:

$$V_{optical} = \langle V(\vec{r}) \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_c \rho \quad (21)$$

wobei gilt

$$b_c = \langle b \rangle \quad (22)$$

b_c (sogenannte) kohärente Streulänge

Dieses optische Potential darf also für stark magnetische Materialien als folgende Summe geschrieben werden:

$$V_{optical,magnetic} = \langle V(\vec{r}) \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m} (b_c + p) \rho \quad (23)$$

Unter Rückgriff auf den neutronenoptischen Brechwert und unter Vernachlässigung der Absorption erhält man [2, S.76]

$$n = \sqrt{1 - \frac{\overline{V}_{nuc} + \overline{V}_{mag}}{E}} \cong 1 - \lambda^2 \frac{[b_c \pm p]\rho}{2\pi} \quad (24)$$

Eine periodische Modulation des Brechwertes kann nun durch eine räumliche Modulation der Dichte an magnetischem Material erreicht werden. Dies bedeutet, dass man eine solche periodische Brechwertmodulation durch eine abwechselnde Anordnung von magnetischem und nicht-magnetischem Material erreichen kann. Diese Situation entspricht genau einem Beugungsgitter für Neutronen [3].

$$\Delta n \cong \lambda^2 \frac{[b_c \pm p] \Delta \rho}{2\pi} \quad (25)$$

Da die Stärke der magnetischen Wechselwirkung einerseits von der Orientierung des Neutronenspins (up oder down) und andererseits von der Stärke des Magnetfeldes B abhängt, ist es nun möglich, dieses Beugungsgitter durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes so zu schalten, dass das Gitter für einen Spinzustand der Neutronen unsichtbar wird. Dies tritt ein, wenn für einen Spinzustand

$$b_c \pm p \equiv 0 \quad (26)$$

wird. Gleichzeitig kann für den anderen Spinzustand das Gitter sichtbar bleiben. Durch diese Anordnung kann demzufolge ein polarisierender Beamsplitter für (kalte) Neutronen realisiert werden [3].

5. Einzelne Bestandteile der Beamsplitter

In den folgenden Abschnitten sollen die einzelnen Elemente der herzustellenden Beamsplitter, also der Photolack, die superparamagnetischen Nanopartikel in Form eines Ferrofluids, die Herstellung des Gitters sowie die Zusammenführung von Gitter und Nanopartikeln näher beschrieben werden. Dies umfasst zum einen die für die einzelnen Elemente bestimmenden theoretischen Grundlagen und zum anderen die praktische Herstellung sowie die Charakterisierung dieser einzelnen Bauteile.

5.1 Ferrofluid

5.1.1 Allgemeines zu Ferrofluiden

Ferrofluide sind kolloide, stabile Dispersionen von feinen Nanopartikeln ferro- oder ferrimagnetischer Stoffe, die durch das Anlegen eines externen magnetischen Feldes magnetisiert werden können. Auch bei großen magnetischen Feldstärken (bis zu 1 Tesla [9]) bleiben diese Dispersionen stabil und flüssig [10] [11] [12].

Der Unterschied zu den „magnetorheologischen Flüssigkeiten“ besteht darin, dass für diese meist größere Partikel verwendet werden, die erstens leicht sedimentieren können und zweitens beim Anlegen großer Magnetfelder entlang der Magnetfeldlinien Ketten ausbilden, was zur reversiblen Verfestigung dieser Flüssigkeiten führt [13] [14].

Ferrofluide setzen sich aus mindestens drei Bestandteilen zusammen: Der Trägerflüssigkeit, den magnetischen Partikeln und einer Oberflächenbeschichtung der Partikel. Die Wahl der Trägerflüssigkeit beeinflusst die chemischen und physikalischen Eigenschaften am meisten, da sie den volumsmäßig größten Anteil am Ferrofluid ausmacht [15].

Nach der Trägerflüssigkeit können kommerzielle Ferrofluide in zehn Gruppen eingeteilt werden [15]:

1. Organische Lösungsmittel (Heptan, Xylol, Toluol, Methylethylketon)
2. Anorganische Lösungsmittel (Wasser)
3. Kohlenwasserstoffe (synthetisch hergestellte Mineralöle)
4. Synthetische Ester
5. Polyglykole
6. Polyphenylether
7. Perfluoropolyether
8. Silankohlenwasserstoffe
9. Halogenkohlenwasserstoffe
10. Styren

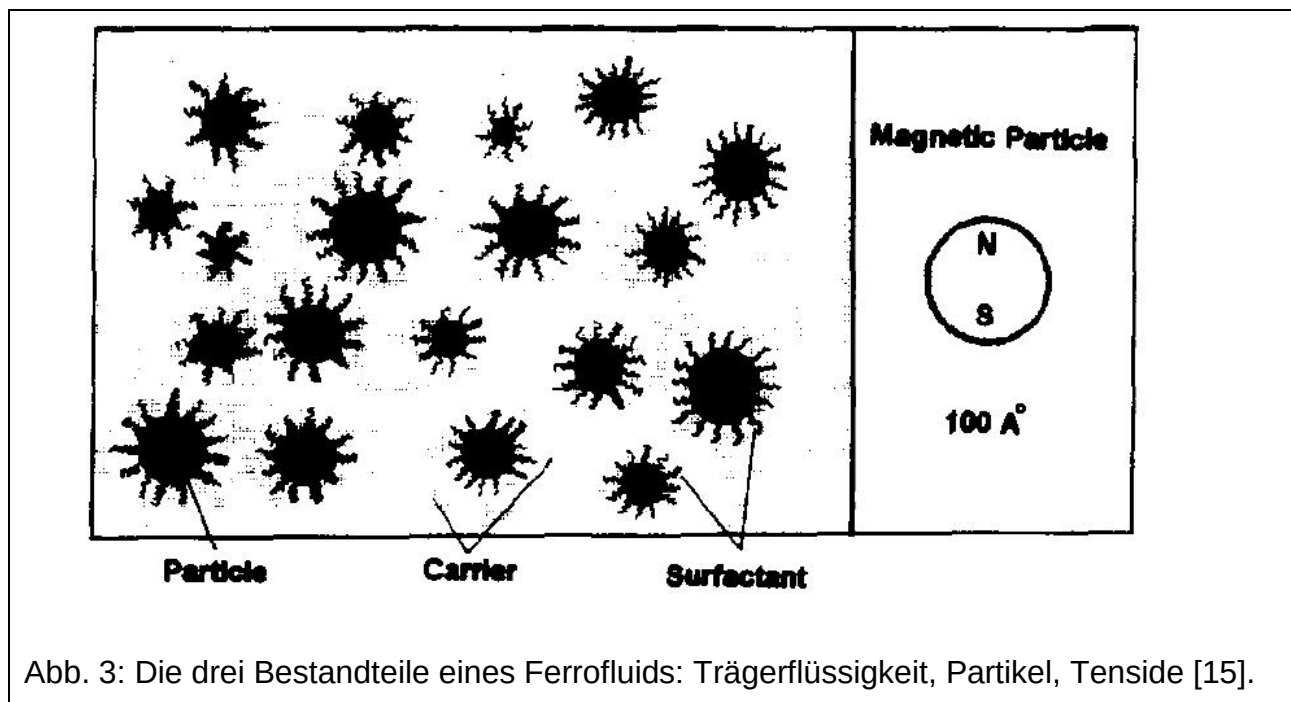


Abb. 3: Die drei Bestandteile eines Ferrofluids: Trägerflüssigkeit, Partikel, Tenside [15].

Die verwendeten magnetischen Partikel bestehen meist aus weichmagnetischen Ferriten wie Fe_3O_4 (Magnetit), MnFe_2O_4 oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit), die aus wässriger Lösung ausgefällt werden (zum genauen Herstellungsprozess siehe entsprechendes Kapitel). Die magnetischen Eigenschaften des Ferrofluids werden vorwiegend durch die Größe der magnetischen Partikel bestimmt. Der Durchmesser dieser Partikel beträgt in der Regel nur etwa 10nm, es handelt sich somit um Nanopartikel. Die Kleinheit dieser Partikel bedingt, dass sich innerhalb dieser Partikel keine magnetischen Domänengrenzen befinden, die Partikel werden deshalb auch als "Subdomänen-" [12] oder "Einzel-Domänen-Partikel" [16] beschrieben, die sich in der Regel in einem superparamagnetischen Zustand befinden.

Ferrofluide finden heute, nahezu unbemerkt von einer breiten Öffentlichkeit, zahlreiche technische Anwendungen. Bailey [17] gibt in einer umfangreichen Übersicht drei Verwendungszwecke an, nämlich das magnetische Detektieren, Positionieren und Bewegen einer Flüssigkeit. Die magnetischen Eigenschaften sind dabei meistens nur "Mittel zum Zweck", das Hauptaugenmerk liegt auf dem Ausnutzen der Flüssigkeitseigenschaften [17].

Das Detektieren kann zu analytischen Zwecken dienen, etwa in der Affinitätschromatographie oder für die zerstörungsfreie Untersuchung von ansonsten unzugänglichen, schmalen Kanälen innerhalb von selbst nicht-magnetischen Werkstücken. Das Ferrofluid kann dabei auf nicht-magnetische Weise in den Hohlraum eingeführt werden und diesen vollkommen ausfüllen, einfach, weil es flüssig ist. Anschließend kann durch das Messen der Veränderung der magnetischen Permeabilität die Position des Ferrofluids (und damit die Struktur des Hohlraumes) bestimmt werden. Nach der Messung ist es auch wieder leicht auswaschbar [17]. Bei Ölbohrungen und in der Bauindustrie werden Ferrofluid-Sensoren eingesetzt, mit denen man den Vortriebswinkel von Rohren bestimmen kann. In einer Ausführung eines solchen Sensors treibt ein Permanentmagnet auf einem Ferrofluid, die winkelabhängigen Positionsänderungen dieses Magneten relativ zum Ferrofluid können gemessen werden [15].

Das magnetische Positionieren (und in Position halten) einer Flüssigkeit wird beispielsweise in Lautsprechern zum Dämpfen und zum Kühlen eingesetzt, indem das Ferrofluid von einem Permanentmagneten in der richtigen Position in einem Spalt gehalten wird [18]. Ferrofluide können auch für Versiegelungen verwendet werden, die etwa rotierende Durchführungen in Pumpen abdichten sollen. Dies kommt in der Umwelttechnik zum Tragen, wenn das Entweichen von flüchtigen, umweltgefährdenden Stoffen verhindert werden soll [15].

Die dritte Gruppe, das magnetische Bewegen von Flüssigkeiten, ist am wenigsten verbreitet. Ein Beispiel dafür ist ein Tintenstrahldrucker von Panasonic, der eine ferrofluide Tinte verwendet. Erheiternd mutet ein Patentantrag von Nokia an, wonach ferrofluide Tinte als Tattoo oder Tätowierung verwendet werden soll, das zu vibrieren beginnt, wenn ein Telefonanruf hereinkommt [19] [20].

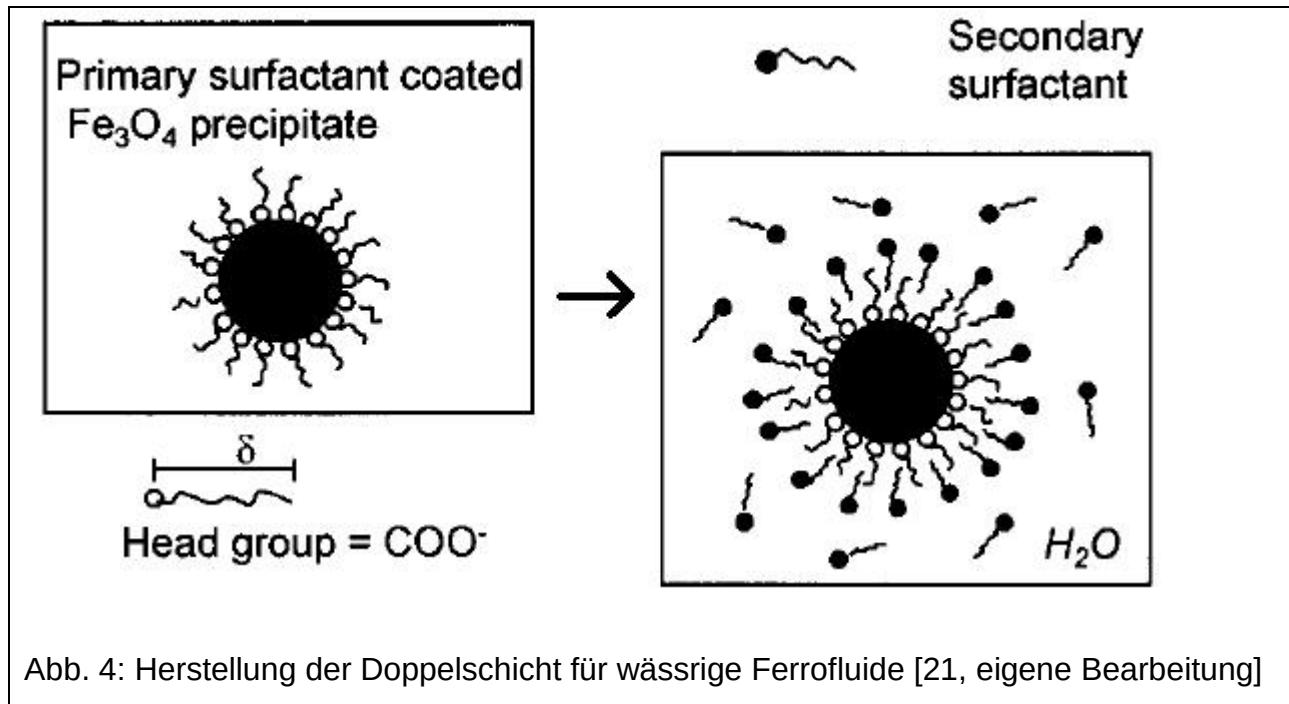
Diese Aufzählung an Beispielen ist keineswegs vollständig, zahlreiche weitere technische Anwendungen finden sich in der Literatur. Alle drei Gruppen haben gemeinsam, dass für die einzelne Anwendung jeweils nur kleine Mengen an Ferrofluiden verwendet werden, diese kleinen Mengen jedoch bereits große technische Verbesserungen mit sich bringen.

Für unsere Anwendung sind zunächst ebenfalls die Flüssigkeitseigenschaften von Ferrofluiden ausschlaggebend. Besonders wichtig ist, dass sich Flüssigkeiten durch kleinste Spalte bewegen und Hohlräume vollständig ausfüllen können. In unserem Fall eines engen Gitters bedeutet das, dass das Ferrofluid ein Hilfsmittel ist, um über den Weg einer Flüssigkeit die magnetischen Nanopartikel in die engen Zwischenräume der Gitterlinien einzufüllen. Dies stellt eine wesentliche Erleichterung im Vergleich zum direkten Einfüllen von beispielsweise pulverförmigen Nanopartikeln dar. Außerdem verhindert die Oberflächenbeschichtung der Nanopartikel, die für ein Ferrofluid unbedingt notwendig ist und während der Synthese der Partikel leicht darstellbar ist, das Verklumpen und Aggregieren der Nanopartikel auch nach dem Verdunsten der Trägerflüssigkeit. Die besonders erwünschten superparamagnetischen Eigenschaften dieser Nanopartikel bleiben somit auch in trockenem Zustand erhalten.

5.1.2 Kolloidale Stabilität von Ferrofluiden in Wasser und in organischen Lösungsmitteln

Nanopartikel besitzen im Vergleich zu ihrem Volumen extrem große Oberflächen. Eine einfache Abschätzung (Durchmesser eines Nanopartikels $d = 10\text{nm}$, Dichte von Maghemit $4,86\text{ g cm}^{-3}$, kugelförmige Nanopartikel ohne zusätzliche Hohlräume) ergibt für ein Gramm Maghemit-Nanopartikel eine Oberfläche von circa 100m^2 . Die Oberflächen magnetischer Metalloxide besitzen weiters sehr hohe Oberflächenenergien von 100dyn/cm [10] (entspricht 100J/m^2 oder circa 10kJ pro 1g Nanopartikel). Um diese hohen Oberflächenenergien zu minimieren, gibt es eine starke Tendenz der Nanopartikel zu aggregieren. Zusätzlich treten noch attraktive, magnetische (Dipol-Dipol-) Wechselwirkungskräfte auf. Beide Effekte erschweren die Herstellung von stabilen, kolloidalen Ferrofluiden.

Die attraktiven Kräfte, die zur Aggregation führen, müssen durch repulsive Kräfte elektrostatischer und/oder sterischer Natur kompensiert werden. Die ersten Generationen wässriger Ferrofluide benutzten dabei ionische Tenside. An die Oberfläche der Nanopartikel wurden kationische Tenside (z.B. Dodecylamin) adsorbiert, passende Anionen fungierten als Gegenionen in der wässrigen Lösung. Diese Suspensionen waren instabil gegenüber Verdünnung, weil nach Hinzufügen größerer Wassermengen die benötigten Konzentrationen von positiven und negativen Ionen und Gegenionen zur Ausbildung einer ausreichenden elektrischen Doppelschicht nicht mehr vorhanden sind. Spätere Entwicklungen ersetzten die bloß adsorbierten ionischen Tenside, die sich bei Verdünnung ablösen, durch komplexierte, ionische Tenside, die auch nach Verdünnung fest mit den einzelnen Nanopartikeln verbunden bleiben [12]. Diesen Systemen ist gemeinsam, dass sie alle allein auf elektrostatischer Abstoßung der elektrischen Doppelschichten beruhen. Wegen der geringen Toleranz gegenüber Schwankungen des pH-Wertes und wegen der Spezifität der benötigten Gegenionen sind diese Systeme sehr unflexibel [21]. Um größere Flexibilität zu erreichen und auch sterische Abstoßungseffekte auszunutzen, wurde in den 1980ern durch Shimoiisaka vorgeschlagen, eine doppelte Oberflächenbeschichtung aufzubringen, was in der Folge auch breit untersucht wurde.



Diese doppelte Oberflächenbeschichtung nutzt beide Stabilisierungseffekte aus: Einerseits hat diese Doppelschicht eine große Dicke, d.h. die sterische Abstoßung dieser Schicht verhindert, dass sich die Partikel zu nahe kommen können und reduziert somit auch die magnetische Wechselwirkung. Andererseits werden auch elektrostatische Abstoßungskräfte ausgenutzt. Weiters können sowohl ionische, als auch nicht-ionische Tenside verwendet werden, was die Systeme insgesamt flexibler macht.

Eines der ersten Verfahren zur Herstellung von Ferrofluiden mit Mineralölen (z.B. Kerosin) als Trägerflüssigkeit bestand im Pulverisieren des magnetischen Materials direkt in der Trägerflüssigkeit ("ball milling"), die gleichzeitig auch bereits das gewünschte Tensid (meist Ölsäure) enthielt [12] [21]. Dieses zeit- und energieaufwändige Verfahren hat aber auch den Nachteil, dass durch das langzeitige Schleifen Verunreinigungen auftreten.

Etwa um 1970 wurde eine andere Methode, die Peptisationsmethode, entwickelt. Hierbei werden die gewünschten Nanopartikel aus wässriger Lösung ausgefällt und anschließend mit einem Dispergens (wiederum meist Ölsäure) in die organische Phase überführt [12]. Lange Zeit war unklar, warum mit Ölsäure beschichtete Nanopartikel stabile Suspensionen ergeben, mit Stearinsäure beschichtete jedoch nicht, obwohl beide Moleküle gleich gut in unpolaren, organischen Lösungsmitteln löslich sind und beide Moleküle gleich lang sind. Der einzige Unterschied besteht in einer Doppelbindung in cis-Konfiguration in der Mitte der alkyliischen Kette der Ölsäure, was das Molekül hakenförmig macht.

Tatsächlich wurde erst im Jahr 2000 von Tadmor et.al. [10] gezeigt, dass es tatsächlich genau dieser Haken ist, der diese großen Stabilitätsunterschiede bewirkt. In dieser Untersuchung wird gezeigt, dass auch die Van-der-Waals-Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Tensidmolekülen der Nanopartikelbeschichtung sowie die Oberflächenspannung berücksichtigt werden müssen. Im Fall der Stearinsäure ist die Van-der-Waals-Wechselwirkung so stark, dass sich die linearen, langgestreckten Moleküle parallel zueinander anordnen. Dies kann auch nicht vom osmotischen Druck kompensiert werden, der eine gleichmäßige Verteilung und Solvatisierung der Stearinsäuremoleküle im organischen Lösungsmittel bevorzugen würde. Eine Beschichtung aus Stearinsäure kollabiert somit und stellt keine effektive Stabilisierung der Suspension dar. Auch wenn Hexadecan als Lösungsmittel verwendet wird, wird die Stearinsäureschicht trotzdem nicht benetzt, obwohl Hexadecan und Stearinsäure beide den gleichen $C_{16}H_{38}$ -Schwanz haben, hinsichtlich der Van-der-Waals-Wechselwirkung also gleich sein sollten. Hier macht die kurzreichweitige Oberflächenspannung den entscheidenden Unterschied. Aus der Young'schen Gleichung ergibt sich [10]:

$$\gamma_{HD/St} = \gamma_{St} - \gamma_{HD} \cdot \cos\theta \quad (27)$$

γ_{St} und γ_{HD} sind die Oberflächenspannungen der Einzelkomponenten, $\theta = 50^\circ$ ist der Benetzungswinkel zwischen einer Stearinsäurebeschichtung und einem Hexadecantropfen. Wenn man $\gamma_{St} = \gamma_{HD} = 25 \text{ mJ/m}^2$ setzt, erhält man $\gamma_{HD/St} = 9 \text{ mJ/m}^2$. Die Adhäsionskraft F_{adh} zwischen zwei mit Stearinsäure ummantelten Partikeln ergibt sich zu [10]:

$$F_{adh} = 2\pi R \gamma_{HD/St} \quad (28)$$

Unter der Annahme einer kurzreichweitigen Wirkung dieser Adhäsionskraft über $x = 1,5 \text{ \AA}$ ergibt sich die Adhäsionsenergie E_{adh} zu:

$$E_{adh} = F_{adh} x \gtrsim 10 k_b T \quad (29)$$

Wenn also zwei mit Stearinsäure ummantelte Partikel aufeinander treffen, so werden sie wegen der großen Adhäsionsenergie koagulieren, was auch durch thermische (Bewegungs-)Energien nicht verhindert werden kann.

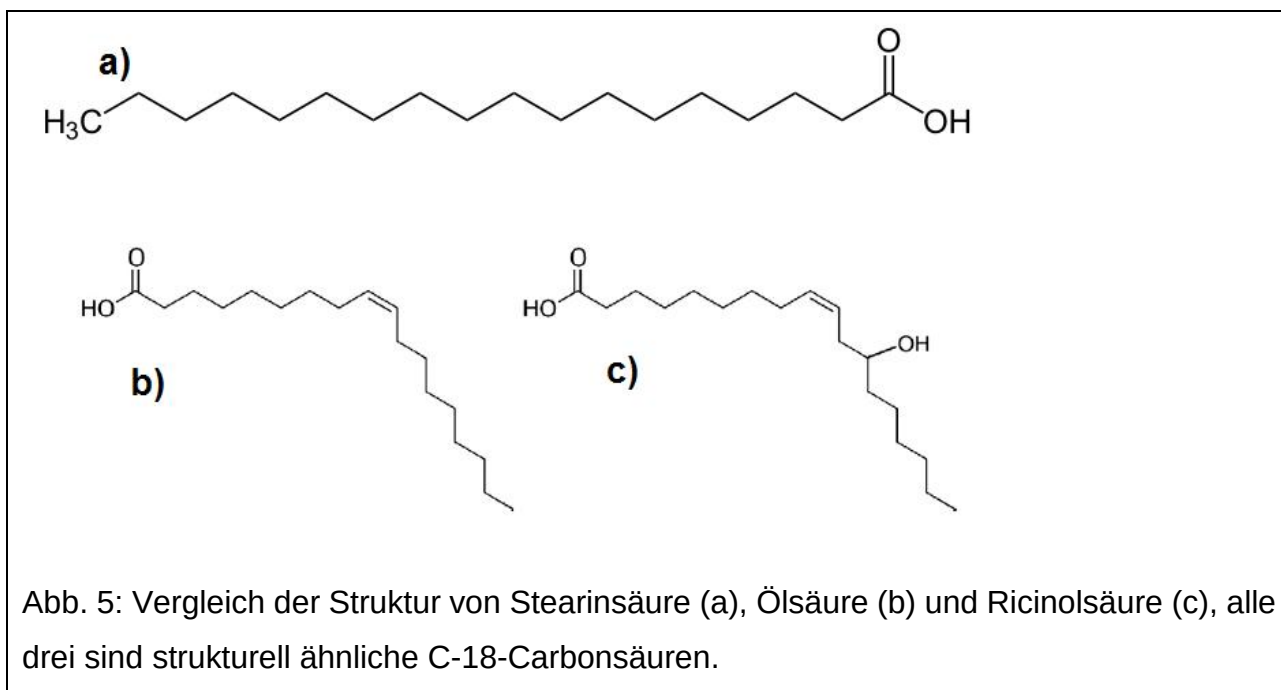
Im Fall der Ölsäure verhindert der Knick, dass sich die Moleküle parallel zueinander anordnen. Dies reduziert die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Tensidmolekülen drastisch. Die Ölsäurebeschichtung wird voll solvatisiert und erscheint nicht "kollabiert".

Im Modell von Tadmor et.al. wird für den Fall der Ölsäurebeschichtung die gesamte Wechselwirkungsenergie als Summe von attraktiver Van-der-Waals-Wechselwirkung E_{vdW} und repulsiver sterischer Wechselwirkung E_{St} angenommen.

$$E = E_{vdW} + E_{St} \quad (30)$$

In diesem Modell ergibt sich für die mit Ölsäure beschichteten Nanopartikel ein schwaches attraktives Potential von weniger als $1k_B T$, was nicht ausreicht, um die Partikel gegen die thermische Bewegung zu koagulieren.

Allerdings ist es mit Ölsäure als Oberflächenbeschichtung nur möglich, unpolare und schwach polare organische Lösungsmittel mit einer dielektrischen Konstante $\epsilon_r < 5$ als Trägerflüssigkeit einzusetzen [22]. Für organische Lösungsmittel mit einer höheren Dielektrizitätskonstante müssen andere Tenside verwendet werden. Gyergyek et.al. [11] vergleicht in seiner Studie die Effektivität von Ölsäure und Ricinolsäure und kommt zum Schluss, dass Ricinolsäure überlegen ist, weil mit dieser über den gesamten untersuchten Bereich ($2,0 < \epsilon_r < 9,8$) Ferrofluide mit höheren Massenanteilen an Nanopartikeln stabilisiert werden können. Ricinolsäure hat fast den gleichen Aufbau wie Ölsäure; ein kleiner Unterschied ist eine zusätzliche OH-Gruppe, die für eine bessere Löslichkeit in etwas polarerer Lösungsmitteln sorgt.



Für noch polarere Lösungsmittel (z.B. Isopropanol mit $\epsilon_r = 18,23$ oder n-Butanol) können wieder andere Oberflächenbeschichtungen verwendet werden, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure [23].

5.1.3 Superparamagnetische Eigenschaften von Ferrofluiden

Ferro- oder ferrimagnetische Partikel, die genügend klein sind, bestehen nur aus einer einzigen magnetischen Domäne (auch Weiß'sche Bezirke genannt) [16]. Bei einer gegebenen Temperatur hängt die Größe m_0 des magnetischen Momentes $\vec{m}$ eines isolierten Partikels ausschließlich von dessen Volumen und von seiner spontanen Magnetisierung ab [24]. Man erhält:

$$m_0 = V \cdot M(T) \quad (31)$$

m_0 Größe des magnetischen Momentes eines Partikels

V Volumen des Partikels

$M(T)$ spontane Magnetisierung pro Volumseinheit, abh. von Temperatur T

Die spontane Magnetisierung ist material- und temperaturabhängig und verschwindet mit dem Erreichen der Curie-Temperatur θ_c [24].

In Abwesenheit eines externen Magnetfeldes ist die Freie Energie eines Partikels nur von der Orientierung seines magnetischen Momentes $\vec{m}$ hinsichtlich fixer Achsen im Inneren des Partikels abhängig. Néel [24] vereinfacht soweit, als er annimmt, dass das betrachtete Partikel rotationssymmetrisch bezüglich einer Achse $\vec{A}$ ist und schreibt die Energie E_α bezüglich dieser Achse als:

$$E_{\alpha} = -\frac{V \cdot M(T) \cdot P(T)}{2} \cos^2 \theta \quad (32)$$

$P(T)$ bezeichnet hier einen Wert, der die Form des Partikels und die Anisotropie zusammenfasst und sonst nur von der Temperatur abhängig ist. Bei Erreichen der Curie-Temperatur wird der Wert für P gleich null. θ bezeichnet den Winkel zwischen der Achse $\vec{A}$ und der Richtung des magnetischen Momentes $\vec{m}$.

In Abwesenheit eines externen magnetischen Feldes wird sich das magnetische Moment $\vec{m}$ eines Partikels so ausrichten, dass diese Energie minimiert wird. Diese Minima entsprechen einer Ausrichtung des magnetischen Momentes $\vec{m}$ parallel oder anti-parallel zu dieser Achse $\vec{A}$ [24]. Tatsächlich gibt es zahlreiche metastabile Ausrichtungen des magnetischen Momentes, nicht nur parallele und anti-parallele, zu einer einzigen festgelegten Achse. Diese metastabilen Zustände sind alle durch unterschiedlich hohe Potentialbarrieren voneinander getrennt; es ergibt sich somit für kleine, magnetische Partikel eine komplexe "Energielandkarte" [25]. Für den Zweck dieser Arbeit und für ein grundlegendes Verständnis der verwendeten Nanopartikel ist es aber ausreichend, mit Néels einfachem Zwei-Zustände-Modell weiterzuarbeiten.

In der klassischen Theorie wird angenommen, dass ein ferromagnetisches Partikel einen einmal eingenommenen Magnetisierungszustand in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes in alle Ewigkeit beibehält. Eine Änderung der Richtung des magnetischen Momentes kann somit nur durch das Einwirken eines externen Magnetfeldes erreicht werden.

Diese Annahme ist allerdings nicht unter allen Umständen zwingend der Fall. Wenn die Potentialbarriere zwischen diesen beiden Magnetisierungszuständen (parallel und anti-parallel) in der gleichen Größenordnung wie die thermische Energie $k_B T$ ist, so kann diese Potentialbarriere durch thermische Fluktuationen leicht überwunden werden. Die

Orientierung des magnetischen Momentes eines Partikels kann sich somit abweichend von der klassischen Theorie spontan und reversibel umkehren [24]. Vereinfacht kann dieses Verhalten als schnelles Hin- und Herflippen zwischen zwei Zuständen beschrieben werden [26]. Nach einer langen Zeitdauer t nach dem Festlegen des Ausgangszustandes und in Abwesenheit von externen magnetischen Feldern wird sich das System deshalb abweichend von den klassischen Annahmen in einem thermischen Gleichgewicht befinden, in dem die parallele und die anti-parallele Ausrichtung unabhängig vom Ausgangszustand gleich dicht populiert sind. Der Erwartungswert für das magnetische Moment hinsichtlich dieser Achse $\bar{A}$ wird sich deswegen Null annähern. Dieser Fall wird am einfachsten durch ein Exponentialgesetz folgender Form beschrieben [24]:

$$\bar{m}(t) = m_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (33)$$

$\bar{m}$ durchschnittliches magnetisches Moment eines Ensembles von Partikeln nach einer Zeit t

τ_0 Néel'sche Relaxationszeit

Diese Formel ist sehr allgemein gehalten und gilt für alle ferro- oder ferrimagnetischen Stoffe unabhängig von der Größe der Potentialbarriere zwischen den beiden Orientierungen des magnetischen Momentes (ausgenommen den Fall, in dem die Potentialbarriere sehr klein gegenüber der thermischen Energie ist). Die tatsächlich beobachtbaren Eigenschaften hängen nun stark von dem Verhältnis zwischen Néel'scher Relaxationszeit und Beobachtungszeitraum ab [24]. Es können hier drei Fälle unterschieden werden [16]:

Wenn die Néel'sche Relaxationszeit eines Partikels groß gegenüber der Beobachtungszeit ist, so verhält sich der Stoff ferro- oder ferrimagnetisch, genau so, wie dies von der klassischen Theorie vorhergesagt wird. Im Umkehrschluss lässt sich genauso sagen, dass Stoffe, die sich ferro- oder ferrimagnetisch verhalten, eine sehr

lange Relaxationszeit besitzen, die deutlich länger als die übliche Beobachtungszeit eines Experimentes ist. In Abwesenheit eines externen Magnetfeldes ist deshalb keine Änderung des initialen Magnetisierungszustandes zu beobachten. Bei Anlegen eines variablen, externen Magnetfeldes erhält man als Antwort des Materials die bekannte magnetische Hysteresekurve [16].

Wenn die Néel'sche Relaxationszeit klein gegenüber der Beobachtungszeit ist, so führt die sehr schnelle, thermische Fluktuation zu einer statistischen Verteilung der Orientierungen des magnetischen Momentes. Für ein ganzes Ensemble solcher Partikel ergibt sich [16] [24]:

$$\bar{m} = m_0 \cdot \tanh\left(\frac{m_0 h}{k_B T}\right) \quad (34)$$

Diese Formel zeigt, dass die Magnetisierung eines Partikels in diesem Fall nur mehr vom angelegten, externen Magnetfeld H und nicht mehr von den Ausgangsbedingungen abhängt. Die Teilchen verhalten sich somit mit ihrer statistischen Verteilung der magnetischen Momente wie paramagnetische Partikel; es tritt keine Hysteresekurve mehr auf [16] [24]. Anders als paramagnetische Teilchen haben solche Partikel allerdings sehr große magnetische Momente und deshalb die Fähigkeit, in einem externen Magnetfeld stark magnetisiert zu werden. Man spricht deshalb hier von einem "superparamagnetischen" Zustand. Die Néel'sche Relaxationszeit wird in diesem Zusammenhang auch als "superparamagnetische Relaxationszeit" bezeichnet.

Wenn die Néel'sche Relaxationszeit in der gleichen Größenordnung wie die Beobachtungszeit liegt, tritt ein Effekt namens "Magnetische Viskosität" auf. Dies äußert sich in diversen nicht-linearen Effekten [25], etwa in einer Verzögerung zwischen der Änderung des äußeren Magnetfeldes und der Änderung der Magnetisierung [16].

Eine andere Schreibweise dieser Relaxationszeit wird ausgehend von der Höhe der Potentialbarriere E_B zwischen zwei energetischen Minima folgendermaßen formuliert [25]:

$$t_{rel} = \tau_0' \cdot e^{\left(\frac{E_B}{k_B T}\right)} \quad (35)$$

Hier bezeichnet τ_0' eine materialspezifische Zeitkonstante, die für magnetische Nanopartikel im Bereich von 10^{-10} bis 10^{-12} s liegt. Es wird für die meisten Anwendungen angenommen, dass ein Übergang von ferro- oder ferrimagnetischem Verhalten hin zu superparamagnetischem Verhalten dann vorliegt, wenn die Potentialbarriere E_B circa $25k_B T$ oder weniger beträgt, denn dann ergibt sich die Relaxationszeit t_{rel} zu einigen Sekunden. Dieser Wert entspricht etwa der Zeitdauer der meisten magnetischen Messungen. Für Messzeiten, die deutlich kürzer sind, sowie für sehr kleine Potentialbarrieren E_B ist diese Arrhenius-Gleichung jedoch nicht gültig [25].

Diese Betrachtungen können auch vonseiten der Temperatur gemacht werden. An die Stelle der Relaxationszeit tritt somit die Relaxationstemperatur [24]. Man beobachtet in diesem Fall, bei welcher Temperatur ein bestimmtes Partikel vom ferro- oder ferrimagnetischen Zustand in den superparamagnetischen Zustand übergeht. Die Potentialdifferenz zwischen beiden möglichen Orientierungen des magnetischen Momentes ist näherungsweise unabhängig von der Temperatur. Mit steigender Temperatur steht aber eine höhere thermische Energie $k_B T$ zur Verfügung, die zur Überwindung dieser Potentialdifferenz genutzt werden kann. Mit steigender Temperatur sinkt somit die Relaxationszeit. Partikel, die sich bei tiefen Temperaturen noch ferromagnetisch verhalten (Relaxationszeit sehr viel länger als Zeitdauer eines Experimentes), können so bei hohen Temperaturen bereits superparamagnetisch (Relaxationszeit sehr viel kleiner als Zeitdauer eines Experimentes) sein. Anzumerken ist, dass die Relaxationszeit bei Annäherung an die Curie-Temperatur gegen Null strebt.

Eine dritte Möglichkeit ist die Betrachtung von Seiten der Partikelgröße. Aus (Gl. 32) geht hervor, dass die Tiefe der Energieminima eines Teilchens von seinem Volumen abhängig ist. Je größer das Partikel ist, desto tiefer liegen diese Energieminima und desto größer ist die Potentialbarriere, die zum Umklappen des magnetischen Momentes zu überwinden ist. Je kleiner ein Partikel ist, desto weniger tief liegen diese Energieminima und desto kleiner ist die Potentialbarriere. Bei konstanter Temperatur (und damit konstanter gegebener thermischer Energie $k_B T$) muss ein Partikel nur ausreichend klein werden, damit diese Potentialbarriere durch thermische Anregungen überwunden werden kann. Je kleiner ein Partikel also ist, desto eher geht es vom ferro- oder ferrimagnetischen Zustand in den superparamagnetischen Zustand über (vgl. [16]). Dies gilt wieder nur unter der Vorbedingung, dass das gesamte Partikel aus nur einer einzigen magnetischen Domäne besteht. Um eine Vorstellung von der benötigten Kleinheit der Partikel zu bekommen: Eisenpartikel müssen, damit sie diese Bedingung erfüllen, kleiner als ca. 30nm im Durchmesser sein [24].

Für die Herstellung von Ferrofluiden sind superparamagnetische Partikel, die von ihrem Volumen her gesehen das superparamagnetische Limit unterschreiten, ganz besonders geeignet, da die magnetische Wechselwirkung zwischen ihnen bereits bei Raumtemperatur nur schwach ist. Kolloidale Suspensionen aus solchen Partikeln unterhalb des superparamagnetischen Limits können somit leichter stabilisiert werden [23]. Weitere Vorteile sind: Beim Anlegen eines Magnetfeldes ergeben sich trotzdem hohe Magnetisierungen, die für viele Anwendungen notwendig sind. Das Fehlen der klassischen Hysteresekurve bewirkt, dass eine durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Magnetisierung des Ferrofluides bei Abschalten des äußeren Magnetfeldes quasi instantan und ohne magnetische Remanenzeffekte wieder verschwindet. Aus dem Fehlen der Hysterese ergibt sich auch, dass für das Ummagnetisieren eines superparamagnetischen Ferrofluides sehr wenig Energie benötigt wird.

5.1.4 Darstellung und Charakterisierung verschiedener Ferrofluide

Im folgenden soll beschrieben werden, wie die für die geplante Anwendung in den Beamsplittern benötigten Ferrofluide hergestellt und charakterisiert wurden.

5.1.4.1 Material

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wurden von Jiangtian (天津市江天化工技术有限公司), NH_3 (wässrige Lösung, 25-28%) wurde von Fengchuan (天津市风船化学试剂有限公司) und Guangfu (天津市光复科技发展有限公司), Ricinolsäure (80%) und Dodecylbenzolsulfonsäure (70%w/w in Isopropanol, bezeichnet als lineare Alkylbenzolsulfonsäure mit Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$, CAS-Nr. 27176-87-0) von Heowns (天津市希恩思生化科技有限公司) gekauft. Aceton, Methanol und Isopropanol stammen von Jiangtian (天津市江天化工技术有限公司), MMA von Sigma-Aldrich. Alle Chemikalien wurden wie geliefert verwendet. Als Heizplatte und Magnetrühr Tisch dienten zwei Geräte von Tianjin Honour Instrument Co. (天津欧诺仪器仪表有限公司), Typ EMS-5A sowie Typ EMS-8A, zum Zentrifugieren wurde eine Zentrifuge von Anting (上海安亭科学仪器厂), Typ TDL-5C verwendet. Verwendetes Ultraschallbad war ein Gerät von Kunshan Chaosheng Yiqi (昆山市超声仪器有限公司), Typ KQ-100KDE. Für die gravimetrischen Analysen wurde zum Trocknen der Proben ein Trockenschrank von Zhonghuan (天津市中环实验电炉有限公司), Typ ZK-1BS verwendet.

5.1.4.2 Experimentelle Methode und Vorgehensweise

5.1.4.2.1 Ferrofluid mit MMA als Trägerflüssigkeit

- **Herstellung**

Zur Herstellung der Nanopartikel wurde die bekannte Ko-Präzipitationsmethode (gemeinsame Ausfällung) von Fe^{2+} und Fe^{3+} aus ammonbasischer, wässriger Lösung verwendet (siehe z.B. [9] [11] [12], in der älteren Literatur auch Peptisationsmethode genannt). 3,78g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 2,96g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden unter ständigem Rühren und leichtem Erhitzen in einem 250ml Becherglas in 100ml dest. Wasser aufgelöst. Es bildet sich eine braune, klare Lösung. Diese Lösung wurde auf 80°C erhitzt, anschließend wurde unter heftigem Rühren sehr rasch 130ml kalte NH_3 (25%-ige wässrige Lösung) zugegeben, was einen pH-Anstieg auf ca. 10 und das Ausfallen der gewünschten Eisenoxid-Nanopartikel zur Folge hat. Wenn die Suspension wieder ca. 80°C erreicht hat, wurde begonnen, über einen Zeitraum von einer halben Stunde verteilt in kleinen Portionen tropfenweise 2,27g Ricinolsäure (80%-ig, mit etwas Aceton verdünnt) zuzugeben. Anschließend wurde die Suspension noch eine halbe Stunde bei 80°C und mit dauerndem Rühren gealtert. Nach dem Auskühlen wurde mit verdünnter HNO_3 ein $\text{pH} \approx 4-5$ eingestellt. Es kann sehr schön beobachtet werden, dass bei Erreichen von $\text{pH} \approx 5$ die jetzt beschichteten, hydrophobisierten Nanopartikel sehr rasch zu sedimentieren beginnen. Die magnetischen Nanopartikel werden mit einem kleinen Magneten am Becherboden festgehalten. Die klare, überständige Lösung wird abgegossen (magnetisches Dekantieren). Die Nanopartikel am Becherboden sehen nun aus wie ein schmieriger Klumpen Asphalt. Diese wurden nun einmal mit dest. Wasser, einmal mit wenig Aceton, drei Mal mit Methanol und noch einmal mit wenig Aceton gewaschen, um nicht-reagierte Salze und überflüssige Ricinolsäure zu entfernen. Die acetonnassen Nanopartikel wurden nun portionsweise in MMA dispergiert, die entstandene Suspension wurde in ein Zentrifugenröhrchen überführt und bei 3000rpm (1600rcf (relative centrifugal force) laut Gerätedisplay) 5 Minuten zentrifugiert. Die so entstandene Suspension wird als stabil betrachtet. Das im September auf diese Weise

hergestellte Ferrofluid zeigte auch im Dezember (Lagerung bei Raumtemperatur) noch keine auffällige Tendenz zur Sedimentation.

- **Diskussion des Herstellungsprozesses**

In der Literatur gibt es unterschiedliche Angaben, ob bei dieser Synthese Magnetit (Fe_3O_4) oder Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) entsteht. Khalafalla [12] verwendet für seine Synthese ein anfängliches Stoffmengenverhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} von 2:3. Durch Luftoxidation während der Synthese würden allerdings ein Teil des Fe^{2+} zu Fe^{3+} aufoxidiert, sodass schließlich das für Magnetit erwünschte Stoffmengenverhältnis von $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = 1:2$ entstünde. Wooding [9] verwendet ein Stoffmengenverhältnis von 1:2, arbeitet aber unter Stickstoff als Schutzgas und erhält somit zweifelsfrei Magnetit. Gyergyek [11] verwendet ein initiales Stoffmengenverhältnis $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+} = \text{ca. } 1:1$, schließt aber aus den während der Synthese herrschenden oxidierenden Bedingungen durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes, dass das gesamte Fe^{2+} aufoxidiert wird und Maghemit entsteht. Beide genannten Eisenoxide, also sowohl Magnetit als auch Maghemit, kristallisieren in der Spinell-Struktur, sind also mit röntgendiffraktometrischen Methoden nur schwer unterscheidbar.

Für die praktischen Zwecke dieser Arbeit ist die klare Unterscheidung zwischen Magnetit und Maghemit nicht von großer Bedeutung, da beide Stoffe einen ähnlichen Magnetismus aufweisen.

Der Grund für das Einstellen des pH-Wertes auf einen Wert von ca. 4-5 liegt in der pH-Wert-abhängigen Oberflächenladung der Nanopartikel. Um eine effektive Beschichtung der Partikel zu erreichen, müssen Partikel und Tenside eine entgegengesetzte Ladung aufweisen. Der isoelektrische Punkt von Magnetit liegt bei pH circa 5,5-6,7. Für Magnetit-Nanopartikel werden Werte bis ca. $\text{pH} = 8$ angegeben. Der isoelektrische Punkt von Maghemit liegt circa bei $\text{pH} = 6,1 - 7,5$. Die höheren Werte werden wieder für Nanopartikel angegeben [27]. Für $\text{pH} = \text{isoelektrischer Punkt}$ ist die Oberfläche ungeladen, für $\text{pH} >$

isoelektrischer Punkt ist die Oberfläche negativ geladen, darunter positiv. Bei pH=5 ist die Oberfläche der Nanopartikel also jedenfalls positiv geladen. Der pKs-Wert von Carbonsäuren liegt im Bereich von 4-5, bei pH = 5 liegen also noch genügend Ricinolsäuremoleküle als dissoziierte Ionen vor, die sich mit ihrer negativ geladenen COO⁻-Gruppe an die Nanopartikel anlagern können [vgl. 22].

- **Charakterisierung**

Qualitativ kann mit einem Magneten festgestellt werden, inwieweit ein Ferrofluid gebildet wurde. Man fährt mit einem Magneten die Gefäßwand entlang und sieht, wie das Ferrofluid vom Magneten "mitgenommen" wird. Aus der Größe und Form des vom Magneten mitgenommenen Flüssigkeitsvolumens lässt sich qualitativ ersehen, wie konzentriert das hergestellte Ferrofluid ist.

Eine quantitative Methode stellt die gravimetrische Messung des Partikelgehaltes und die anschließende Angabe des Partikelgehaltes in Massenprozent dar. Dazu wurden 0,54g MMA-Ferrofluid eingewogen und an der Luft oder in einem Trockenschrank (bei niedriger Temperatur) getrocknet. Die Wägung des eingetrockneten Rückstandes ergibt die Masse der Nanopartikel mit Ummantelung. Anschließend wird die Ummantelung der Partikel durch längeres Erhitzen in einem Ofen (ca. 10h bei 500°C) verbrannt. Die Wägung des erhaltenen Rückstandes ergibt die Masse der Nanopartikel alleine.

Im Fall des MMA-Ferrofluides ergab sich ein Massenanteil von ca. 7,5% Nanopartikeln + Ummantelung, die Masse der Nanopartikel alleine ließ sich wegen des zu geringen eingewogenen Probenvolumens und der so erhaltenen sehr kleinen Masse der Nanopartikel nicht genau bestimmen. Gyergyek [11] gibt an, dass in einem stabilen Ferrofluid mit MMA als Trägerflüssigkeit maximal 30%w/w mit Ricinolsäure beschichtete Maghemit-Nanopartikel enthalten sein können.

5.1.4.2.2 Ferrofluid mit SU-8-Entwickler (Methoxy-2-propylacetat) als Trägerflüssigkeit

Dieses Ferrofluid wurde analog zum MMA-Ferrofluid hergestellt. Es ergab sich eine eher niedrige Konzentration an erfolgreich dispergierten Eisenoxid-Nanopartikeln. Erkennbar ist dies durch eine deutliche Braunfärbung des Entwicklers, während die Suspension kaum auf einen Magneten reagiert. Dieses Ferrofluid war jedoch über den gesamten Beobachtungszeitraum von circa zwei Monaten stabil und zeigte keinerlei Tendenz, zu sedimentieren.

Aus gravimetrischer Analyse ergab sich ein Nanopartikelanteil (inklusive Ummantelung) von 4,7%w/w.

5.1.4.2.3 Ferrofluid mit Isopropanol als Trägerflüssigkeit

- **Herstellung**

Der Herstellungsprozess für Isopropanol-Ferrofluide ist sehr ähnlich zu dem für MMA-Ferrofluide. Der geschilderte Prozess orientiert sich am Verfahren von Ovtar [23], den diese für 1-Butanol als Trägerflüssigkeit verwendet. 3,7720g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 2,9648g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurden in 100ml dest. Wasser aufgelöst und unter Rühren auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde rasch 130ml kalte NH_3 (25%-ige wässrige Lösung) zugegeben, wodurch die gewünschten Nanopartikel ausfallen. Die Lösung wurde eine weitere halbe Stunde auf 80°C gehalten, anschließend von der Heizplatte genommen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Nach Sedimentieren der Nanopartikel wurde die überstehende, klare Lösung abgegossen. Dafür wurde ein Magnet untergelegt, der die Nanopartikel festhielt (magnetisches Dekantieren). Das Präzipitat wurde so oft mit dest. Wasser gewaschen, bis die überstehende Waschflüssigkeit keinen höheren pH-Wert als ca. 8,5 mehr hatte. Anschließend wurde mit dest. Wasser wieder aufgefüllt und mit verd. HNO_3 ein pH-Wert von ca. 3 eingestellt. Zu dieser jetzt sauren Suspension wurden 2,28g Dodecylbenzolsulfonsäure (70%-ige Lösung in Isopropanol) dazugegeben und

anschließend unter Rühren eine halbe Stunde gekocht (Temperatur circa 80°C, optimal wäre Kochen bei 100°C im Reflux. Die benötigten Kolben und Kühler standen nicht zur Verfügung.) Dieser Schritt dient zum Beschichten der Nanopartikel mit Dodecylbenzolsulfonsäure: Bei diesem niedrigen pH-Wert sind die Oberflächen der Nanopartikel positiv geladen, die Dodecylbenzolsulfonsäure ist teilweise dissoziiert und liegt somit teilweise als negativ geladenes Sulfonat vor. Nach Auskühlen wurde wieder magnetisch dekantiert, zum Entfernen überschüssiger Sulfonsäure mit etwas Aceton und Wasser gewaschen und nochmals magnetisch dekantiert. Die erhaltenen wasser- und acetonfeuchten, mit Sulfonsäure beschichteten Partikel wurden anschließend in ca. 30ml Isopropanol unter kräftigem Rühren dispergiert. Zur weiteren Verteilung der Partikel wurde die Suspension 10min in ein Ultraschallbad gestellt (optimal wäre ein Ultraschall-Transducer, den man direkt in die Lösung halten könnte). Zuletzt wurde die Suspension noch 3min bei 3000rpm (1600rcf) zentrifugiert.

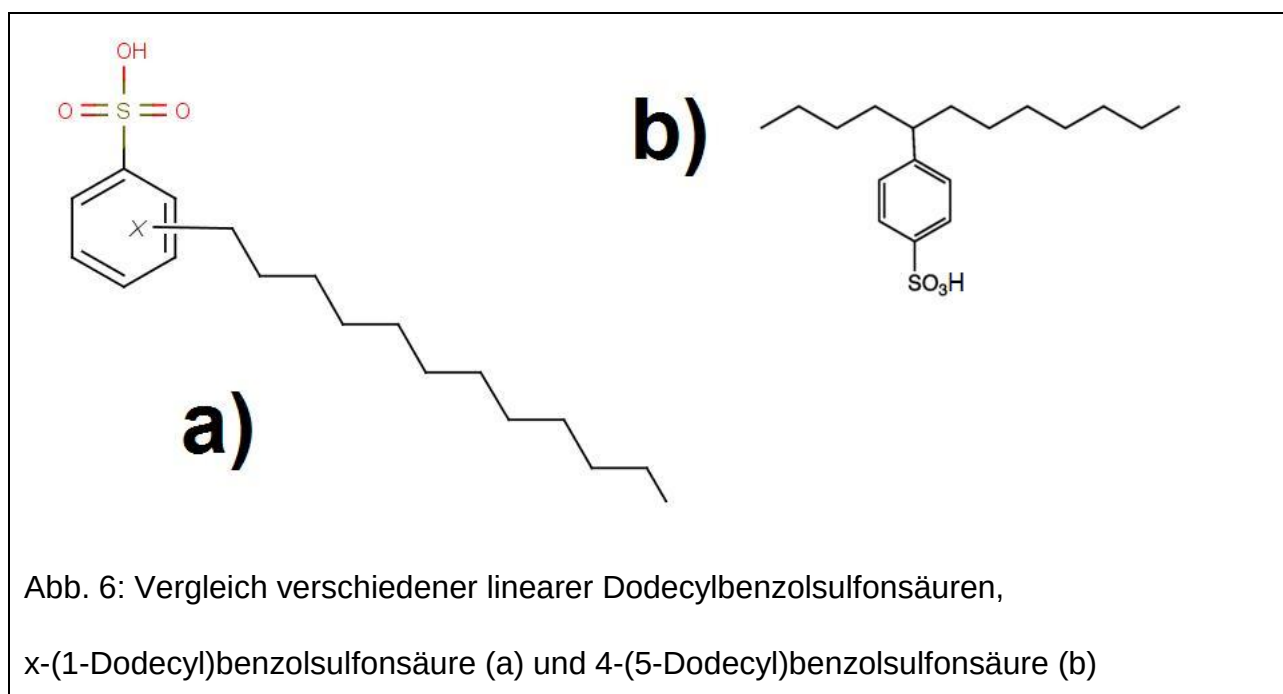
- **Charakterisierung**

Nach dem Zentrifugieren zeigte sich durch eine eindeutige Phasentrennung zwischen Nanopartikeln und dem fast klaren, überstehenden Isopropanol, dass fast keine Nanopartikel in der Suspension blieben, sondern annähernd alles herauszentrifugiert wurde. Durch Rühren oder Schütteln konnte jedoch wieder eine Suspension hergestellt werden, die allerdings nur einige Minuten stabil war. Für die Zwecke des Einfüllens der Nanopartikel in das hergestellte Gitter reicht diese geringe Stabilität jedoch immer noch aus. Eine gravimetrische Messung des Partikelgehaltes (inklusive Ummantelung) in der instabilen Suspension ergab einen Partikelgehalt von ca. 8,5%w/w.

- **Diskussion des Charakterisierungsergebnisses**

Ein möglicher Grund für die mangelnde Stabilität könnte sein, dass kommerziell verfügbare Dodecylbenzolsulfonsäure, wie sie weltweit in großen Mengen hergestellt wird und beispielsweise für Waschmittel verwendet wird, keine einheitliche Substanz

bezeichnet. Stattdessen wird der Begriff "Dodecylbenzolsulfonsäure" in der industriellen organischen Chemie als Gattungsbezeichnung aufgefasst. Es stellt daher meist ein Isomerengemisch aus verschiedenen verzweigten Sulfonsäuren dar, die als Gemeinsamkeit haben, insgesamt 12 Kohlenstoff-Atome in verzweigten oder unverzweigten Alkylketten vorliegen zu haben. Als "lineare Dodecylbenzolsulfonsäuren" werden darüber hinaus ebenfalls verschiedene Isomere verstanden, bei denen die Position des Benzolrings variieren kann oder bei denen sogar geringfügige Verzweigungen vorliegen können. In den betreffenden Publikationen scheint aber nicht auf, welches Isomer oder Isomerengemisch tatsächlich als Oberflächenbeschichtung verwendet wurde. Ebenfalls ist beim Kauf von Dodecylbenzolsulfonsäure nicht immer klar, welches Isomer oder Isomerengemisch tatsächlich in der erhaltenen Packung enthalten ist. Gemäß der aufgedruckten CAS-Nummer der von uns gekauften Chemikalie müsste es sich bei der hier verwendeten Sulfonsäure um x-(1-Dodecyl)benzolsulfonsäure handeln (das x bezeichnet, dass die Position der Dodecyl-Gruppe am Benzolring nicht festgelegt ist (entsprechende Strukturformel unter Verwendung der CAS-Nr. abgerufen von [28], Stand 21.12.2012)). Gemäß der Homepage der Vertreiberfirma müsste es sich um 2-(1-Dodecyl)benzolsulfonsäure handeln ([29], Stand 21.12.2012).



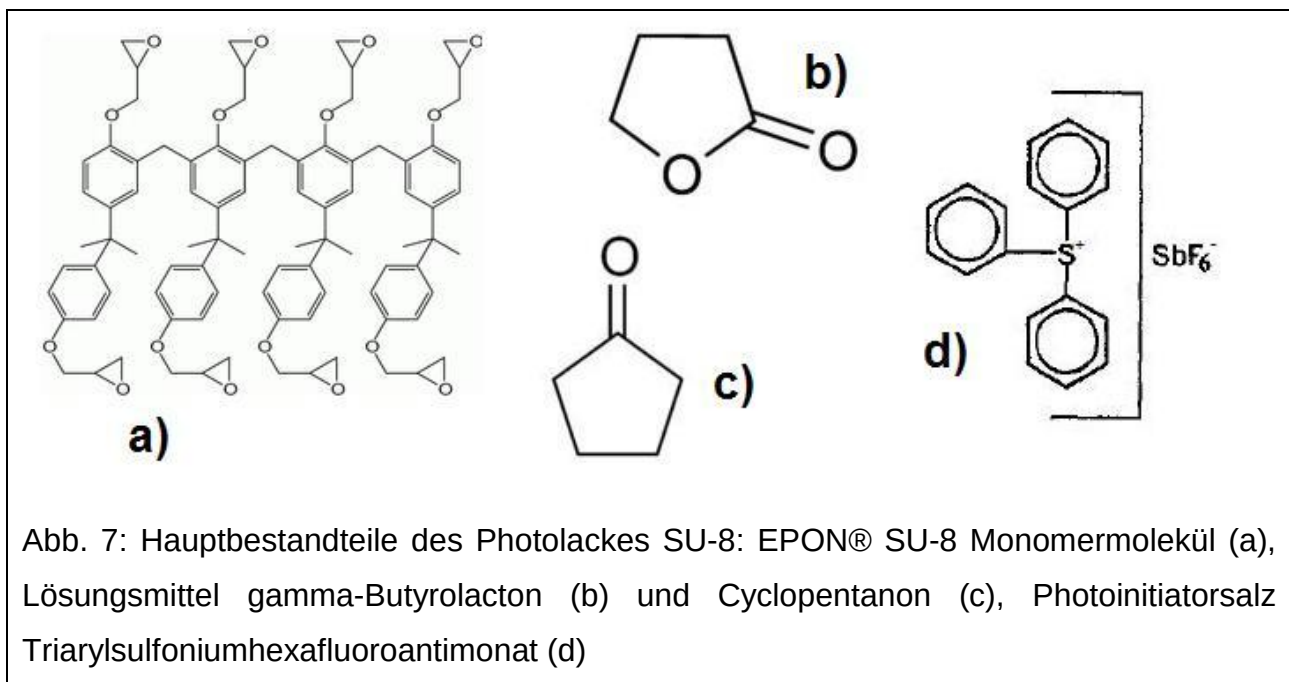
Diese Isomerenunterschiede können großen Einfluss auf die erreichbare Stabilität der Ferrofluide haben, wie dies bereits am Beispiel der Stearinsäure und der Ölsäure gezeigt wurde. Einzige Lösung wäre, die benötigte Sulfonsäure selbst zu synthetisieren oder aus einem Isomerengemisch zu isolieren, was alleine Gegenstand einer Arbeit sein könnte.

Ein weiterer Grund für die mangelnde Stabilität des erhaltenen Ferrofluides könnte das Fehlen eines Ultraschall-Transducers sein, der direkt in die Suspension gehalten werden kann, um damit eine bessere Verteilung der beschichteten Nanopartikel zu erhalten.

5.2 Der Photolack SU-8

5.2.1 Allgemeine Beschreibung

SU-8 ist ein negativer Photolack auf Epoxidbasis, der in dicken Schichten (in einem Arbeitsschritt circa 4 bis 120µm) aufgetragen werden kann [30]. Die Polymerisation dieses Photolackes läuft über eine säurekatalysierte, kationische Kettenpolymerisation der Epoxidgruppen. Es gibt SU-8 mittlerweile in drei verschiedenen Generationen (SU-8, SU-8 2000 sowie SU-8 3000). Hauptbestandteile dieses Photolackes sind das Harz EPON (R) SU-8 von Shell Chemical, das in einem organischen Lösungsmittel (Gamma-Butyrolacton für SU-8, Cyclopentanon für SU-8 2000 und SU-8 3000) vorliegt. Photosensitiver Bestandteil ist ein Triarylsulfoniumsalz, das bei Belichtung mit UV-Licht aufgespalten wird und eine starke Brönsted-Säure bildet, die mehrere Polymerisationsketten initiieren kann [31] [32].



SU-8 wird üblicherweise mit nahem UV-Licht (350-400nm) belichtet, vom Hersteller wird eine Wellenlänge von 365nm empfohlen [30]. Es finden sich auch Beispiele für andere

Belichtungsarten, z.B. mit Röntgenstrahlen, Elektronen- und Ionenstrahlen oder Zwei-Photon-Absorptionsprozesse. Bei einem negativen Fotolack bleiben nach der Verarbeitung diejenigen Teile bestehen, die belichtet worden sind. Ein besonderes Spezifikum von SU-8 sind die großen Aspektverhältnisse zwischen Höhe und Breite der erhaltenen Strukturen, die mit diesem Photolack erzielbar sind. Als Maximalwert findet sich in der Literatur ein Aspektverhältnis von 100:1 für ein frei stehendes Kreuz, dessen Linien 6µm breit und 630µm hoch sind. Für geschlossene Strukturen finden sich in der gleichen Arbeit stehende Zylinder mit einer Wanddicke von 15µm und einer Höhe von 600µm, was einem Verhältnis von 40:1 entspricht [33]. Dieser Vorzug ergibt sich aus der hohen Quervernetzung des Polymernetzwerkes. Ein Monomermolekül SU-8 besitzt acht funktionelle Epoxid-Gruppen, die ihrerseits bereits stark vernetzt sind. Über ringöffnende Polymerisation wird dieses in sich bereits vernetzte Monomermolekül an durchschnittlich sieben andere Moleküle gebunden, was insgesamt ein hochvernetztes, stabiles Netzwerk ergibt [34]. Ausdruck findet diese hohe Stabilität auch durch die hohe Glasübergangstemperatur des voll vernetzten Photolackes von $T_g > 200^\circ\text{C}$ und die hohe Zersetzungstemperatur $T_d \approx 380^\circ\text{C}$ [34].

5.2.2 Anwendungen von SU-8

Die mit SU-8 hergestellten Strukturen und die vorgeschlagenen Anwendungen gehen in die Tausende. Ursprünglich für die Elektronikindustrie entwickelt, wurde SU-8 wegen seiner einfachen und billigen Verarbeitung, seiner guten Verarbeitungseigenschaften und seiner hohen Stabilität schnell unter Forschern und Entwicklern populär. War vor der Entwicklung von SU-8 die Herstellung großer Aspektverhältnisse nur für Labors zugänglich, die über teure Röntgenlithographie (beispielsweise über das LIGA-Verfahren) oder über ebenso kostspielige Systeme für "deep reactive ion etching" verfügten, so kann SU-8 über die weitaus billigere UV-Lithographie verarbeitet werden (beispielsweise über UV-LIGA, scherzhaft auch "Poor Man's LIGA" genannt). So können heute Formen und

Schablonen (engl. "templates" oder "molds") für die Mikroelektronik und die daraus abgeformten metallischen Bauteile deutlich billiger erzeugt werden. [35]

SU-8 eignet sich im Gegensatz zu den anderen, heute verwendeten Photolacken besonders gut, nicht nur als temporäres Hilfsmittel zur Erzeugung von Formen für Leiterplatten etc. eingesetzt zu werden, sondern selbst Bestandteil des zu bauenden Gerätes zu sein [35]. Mittels verschiedener Verfahren wurden mit SU-8 verschiedenste Strukturen mit hohem Aspektverhältnis erfolgreich hergestellt, beispielsweise Pfeiler, Wände, Zylinder und Hohlzylinder, Spitzen, etc. Auch überhängende Strukturen sind mit SU-8 zugänglich, wenn nacheinander verschiedene Schichten aufgetragen werden, die unterschiedlich belichtet und/oder durch kleine Metallfolien vor Belichtung geschützt werden.

Einige Anwendungsbereiche, die in letzter Zeit besonders stark untersucht wurden, sind komplexe SU-8-Aufbauten für miniaturisierte "Lab-on-a-chip"-Strukturen, z.B. für biochemisch-analytische Anwendungen im Bereich von Proteomics (Analyse von Proteinen etc.) [36]. SU-8 zeichnet sich in diesem Bereich durch eine große chemische Stabilität sowie durch seine Bioverträglichkeit aus [35]. Diese Strukturen beinhalten kleinste Flüssigkeitskanäle im Mikrometerbereich, in denen geringste Probenvolumina gemischt werden und auf ihre Analyse durch Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS) vorbereitet werden können [36], weiters frei schwebende Kragträger in ebensolchen Mikrokanälen [37], die für den Einbau von Sensoren geeignet sind, sowie verschiedene Membranen. Aus ebendiesen Komponenten wurde auch eine miniaturisierte, voll funktionstüchtige Methanol-Brennstoffzelle hergestellt [38].

SU-8 eignet sich auch für eine große Breite an sehr simplen Anwendungen, in denen einfache sub-Mikrometer-Strukturen benötigt werden. Beispielsweise stellten Gutierrez-Rivera und Cescato [39] Siebe mit einer Porengröße im sub-Mikrometer-Bereich her, indem sie über holographische (interferometrische) UV-Lithographie zuerst ein 1D-Gitter

schrieben, anschließend die Probe um 90° drehen und nochmals das gleiche 1D-Gitter schreiben. Nach dem Entwicklungsschritt ergibt sich ein regelmäßiges Löchermuster, das als Sieb dienen kann.

Große Anwendung findet SU-8 auch in der Optik im Bereich der photonischen Kristalle, wo sich einige interessante, realisierte Anwendungen in der Literatur finden lassen (z.B. [40] [41]).

5.2.3 Polymerisationsmechanismus

SU-8 reagiert über eine säurekatalysierte, kationische, ringöffnende Polymerisation der funktionellen Epoxid-Gruppen.

In einem vorbereitenden Schritt wird ein Großteil des Lösungsmittels aus der aufgetragenen Photolackschicht verdampft, dieser Schritt nennt sich "Soft Bake". Die Photolackschicht wird dadurch hochviskos, sämtliche Bestandteile des Photolacks werden in ihren Bewegungen quasi eingefroren.

Im nächsten Schritt folgt die Generation der katalysierenden Säure aus einem photosensitiven Salz. Durch die Belichtung mit UV-Licht wird eine Kohlenstoff-Schwefel-Bindung im Triarylsulfoniumkation homolytisch gespalten, wodurch zwei Radikale frei werden. Diese Radikale gehen weitere (Dunkel-)Reaktionen ein, was letztlich zur Bildung der gewünschten, starken Brönsted-Säure führt [32] [42]. Dabei entstehen zahlreiche Nebenprodukte, z.B. Biphenyl und Lösungsmittelradikale [32]. Wenn ein ausschließlich kationischer Polymerisationsreaktionsmechanismus erwünscht ist, dann ist bei Verwendung dieses Photoinitiatorsalzes deshalb darauf zu achten, dass das vorliegende Monomer nicht nennenswert über einen radikalischen Mechanismus polymerisieren kann.

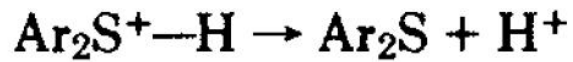
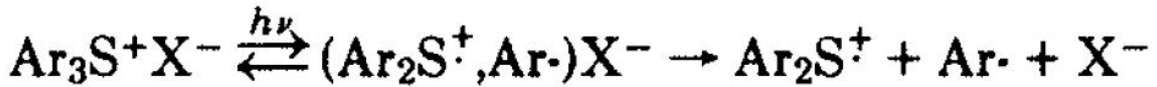


Abb. 8: Reaktionen des Photoinitiatorsalzes. Anm.: $\text{H}^+ + \text{X}^-$ bildet eine starke Säure.

Die so gebildete starke Säure greift an die randständigen Epoxidgruppen an und initiiert eine Polymerisationskette [34]. Damit diese Ketteninitiiierung in nennenswerter Geschwindigkeit abläuft, muss der Photolack in einem Post-Bake-Schritt erhitzt werden.

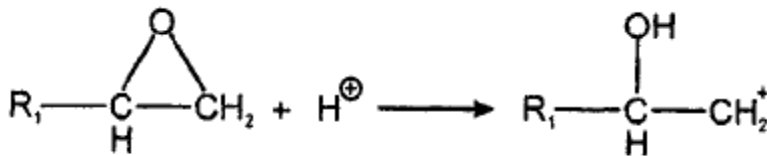


Abb. 9: Ketteninitiation

Kettenfortpflanzung findet statt, wenn bereits geöffnete Epoxidringe an noch nicht geöffnete Epoxidringe angreifen [34].

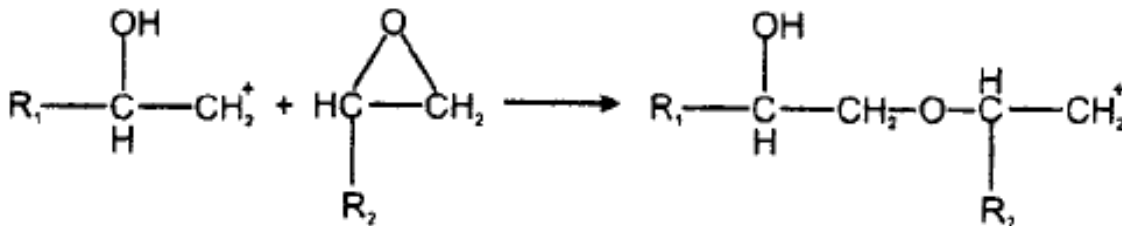


Abb. 10: Kettenfortpflanzung

Bei einer ionischen Polymerisation (auch "lebende Polymerisation" genannt) bleibt die Anzahl der einmal gebildeten reaktiven Zentren erhalten, es findet anders als z.B. bei einer radikalischen Polymerisation keine Vernichtung von reaktiven Zentren (etwa durch Rekombination) statt. Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass eine Kette abbricht und gleichzeitig dabei die initiierende Säure regeneriert wird. Diese Säure kann nun wieder ein anderes Monomermolekül angreifen und eine neue Kette initiieren. Auf diese Weise kann ein einziges Photon, das für die Bildung eines Säuremoleküls verantwortlich ist, eine Vielzahl von Polymerisationsreaktionen auslösen. Dieser Effekt wird als "chemische Verstärkung" bezeichnet.

Durch diesen Kettenabbruch mit gleichzeitiger Wiederaufnahme der Polymerisation an einer anderen Stelle sind die kationisch gebildeten Polymerketten durchschnittlich kürzer als die radikalisch gebildeten [43]. Für die gewünschte, hohe Quervernetzung stellt dies kein Problem, sondern eher einen Vorteil dar. Die Monomermoleküle sind durch den vorbereitenden Softbake-Schritt weitestgehend immobilisiert und können sich dadurch nicht frei zu einem aktiven Kettenende hinbewegen. Es werden somit immer die bereits an Ort und Stelle befindlichen Monomere zum quervernetzten Polymer hinzugefügt, bis das aktive Zentrum schließlich von lauter bereits polymerisierten Einheiten umgeben und somit eingeschlossen ist. Durch einen Kettenabbruch kann die katalysierende Säure regeneriert werden. Diese kann sich durch ihre vergleichsweise viel kleineren Moleküle leichter durch das Polymernetzwerk bewegen und an einer benachbarten Stelle eine neue Polymerisation initiieren.

Ein vollständig polymerisiertes Monomermolekül ist nachher an bis zu acht andere Moleküle gebunden, eine vollständig polymerisierte Monomereinheit sieht dann folgendermaßen aus [34]:

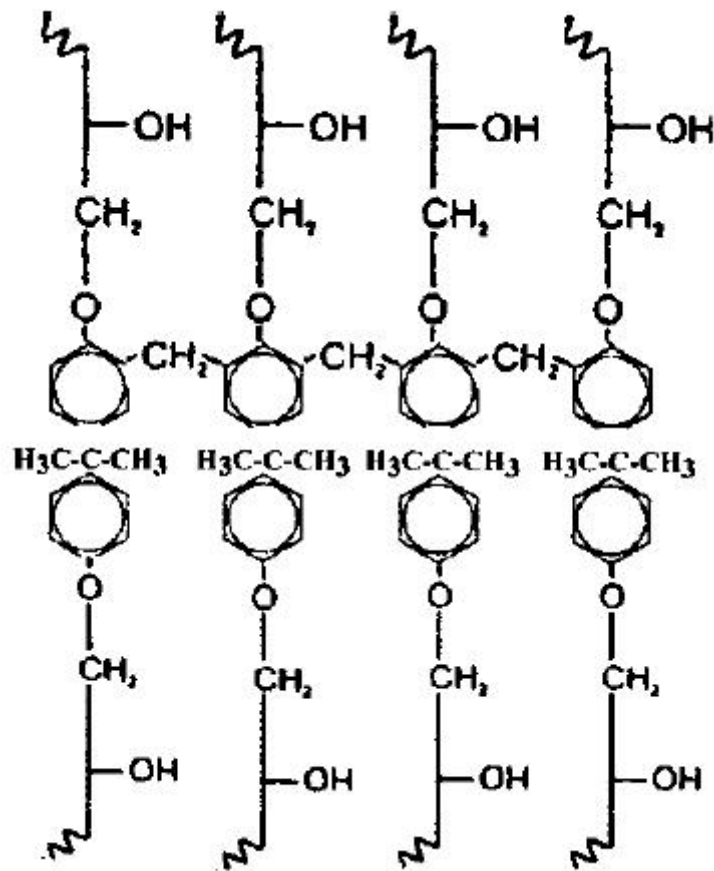


Abb. 11: Monomereinheit im Polymernetzwerk

Wie gut diese Quervernetzung in der Praxis funktioniert, zeigt sich daran, dass eine SU-8 Einheit nach der Polymerisation durchschnittlich mit sieben anderen Monomereinheiten verknüpft ist [34].

5.2.4 Theoretische Beschreibung eines Arbeitszyklus zur Probenherstellung

Ein Arbeitszyklus zur Herstellung einer SU-8-Probe besteht im wesentlichen aus der Vorbereitung des Substrates, das Auftragen des Photolackes über Spin Coaten, einem

Softbake-Schritt, der Belichtung und dem unmittelbar folgenden Post-Bake-Schritt sowie einem Entwicklungsschritt. Dieser Ablauf soll im folgenden näher beschrieben werden.

5.2.4.1 Reinigung des Substrates, Vorbereitung der Proben und Spin Coaten

Um für jede Probenserie vergleichbare Bedingungen zu haben, werden die Glassubstrat-Plättchen mit Piranha-Lösung von organischen Verunreinigungen gesäubert, mit destilliertem Wasser nachgespült und trockengerieben. Zur Desorption von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser werden die Glasplättchen auf eine heiße Platte ($> 100^{\circ}\text{C}$) gelegt und noch warm weiterverarbeitet. Die Glasoberfläche hat stark hydrophilen Charakter, was durch die Behandlung mit Piranha-Lösung noch verstärkt wird. SU-8, das als organisches Material eher lipophilen Charakter hat, haftet deswegen relativ schlecht auf Glas [44] (vgl. die vom Hersteller angegebenen Schermodule [45]). Durch das Aufbringen einer dünnen Schicht eines Adhesion Promoters kann der Halt von SU-8 auf Glas deutlich gesteigert werden. Anschließend wird über Spincoaten die gewünschte Schicht SU-8 aufgetragen.

5.2.4.2 Soft Bake

Das Soft Bake dient dem Verfestigen des Photolackes, indem überschüssiges Lösungsmittel verdampft wird. Dieser Schritt bestimmt die späteren Verarbeitungseigenschaften wesentlich mit. Das Verdampfen von zu wenig Lösungsmittel führt genauso wie das Verdampfen von zu viel Lösungsmittel zu schlechteren Eigenschaften. Wenn zu wenig Lösungsmittel verdampft wird, die Photolackschicht also zu flüssig ist, kann dies zu Blasenbildung während des Postbakes, zum Kollaps von Strukturen aufgrund geringerer mechanischer Stabilität oder zu erhöhter Diffusion der durch die Belichtung erzeugten Säure führen [46]. Letzteres bewirkt beispielsweise, dass

schmale Kanäle zwischen bestimmten Strukturen noch schmaler werden als erwartet [47]. Wenn zu viel Lösungsmittel verdampft wird, dann kann dies eine effektive Polymerisation des Materials behindern, weil sich die Monomermoleküle nicht mehr richtig zueinander ausrichten können [44]. Außerdem führt dies zu großen inneren Spannungen und zu Rissen im Material [48].

Für das Softbake gibt es drei Methoden. Man kann die Proben in einen Ofen legen, auf eine heiße Platte oder mit Infrarotlicht bestrahlen, wobei sich die Verwendung einer heißen Platte als überlegen gezeigt hat [44]. Das Verdampfen des Lösungsmittels ist ein diffusionskontrollierter Prozess, in dem Lösungsmittel an die Oberfläche diffundieren muss. Höhere Temperaturen und geringere Viskositäten tragen zu großer Diffusion bei. In einem Ofen wird die Probe gleichmäßig von allen Seiten erhitzt, d.h. die Oberfläche ist heißer als die Schicht darunter. Bei sehr geringen Filmdicken stellt dies kein Problem dar, bei großen Filmdicken kann die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels an der Oberfläche im Vergleich zu den tieferen Schichten deutlich erhöht sein. Es bildet sich dann oftmals eine Haut aus glasartigem SU-8, die ein weiteres Verdampfen von Lösungsmittel aus tieferen Schichten behindert. Bei Verwendung einer heißen Platte kann dieses Problem vermindert werden, da sich ein Temperaturgradient zwischen der Unter- und Oberseite der Probe einstellt und das Verdampfen des Lösungsmittels durch zusätzlich auftretende Konvektion unterstützt wird [44].

In den meisten Arbeiten über SU-8 wird eine Softbake-Temperatur von 95°C verwendet, diese Temperatur wird auch vom Hersteller empfohlen [30]. Anhoj et al. [48] kommen in ihrer Arbeit zum Schluss, dass eine niedrigere Softbake-Temperatur von 65°C optimal sei, ihr Ergebnis ist hier allerdings nicht unmittelbar anwendbar, da sie eine alte Formulierung von SU-8 (noch mit Gamma-Butyrolacton als Lösungsmittel) verwenden.

Die optimale Softbake-Zeit wird vom Hersteller für Proben mit 20-50µm Schichtdicke mit 10-15min angegeben, in der Literatur finden sich für verschiedenste Schichtdicken und

Anwendungen verschiedenste, teilweise stark voneinander abweichende Angaben über "optimale" Softbake-Zeiten.

5.2.4.3 Belichtung und Post Exposure Bake

Durch die Belichtung wird die initiierende und katalysierende Säure gebildet. Je stärker und länger der Photonenfluss auf die Probe ist, desto mehr Säure bildet sich aus dem Photoinitiatorsalz. Es gibt daher einen direkt proportionalen Zusammenhang zwischen der lokalen Säurekonzentration und der jeweils lokalen absorbierten Energie.

Im Fall der interferometrischen oder holographischen Lithographie, wie sie hier angewendet wird, wird mit einem sinusartigen Intensitätsprofil belichtet. Dies bedeutet, dass quasi nirgends auf der Probe kein Licht auftrifft, sondern dass die Belichtungsintensitäten stark unterschiedlich sind. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass an jeder Stelle der Probe initiierende Säure aus dem Photoinitiatorsalz gebildet wird, aber an verschiedenen Stellen abhängig von der Lichtintensität in der gleichen Belichtungszeit unterschiedlich viel. Photolacke reagieren stark nicht-linear auf Belichtung, das heißt, es benötigt einen gewissen Schwellenwert der absorbierten Energie, um effektive Polymerisation. Die Herausforderung besteht nun darin, die Belichtungsenergie (und damit die Belichtungszeit) so einzustellen, dass an den Maxima des Interferenzmusters genug Säure generiert wird, um dort eine effektive Polymerisation sicherzustellen, während an den Minima des Interferenzmusters nicht genug Säure generiert wird, sodass dort keine effektive Polymerisation stattfinden kann.

Eine weitere Herausforderung ist, dass das SU-8-Monomer selbst eine (relativ geringe, aber merkliche) Absorption im nahen UV zeigt, d.h. dass die Lichtintensität an der Oberfläche der Probe höher ist als nahe am Glassubstrat. Daraus folgt, dass auch die Säuregenerationsrate an der Oberfläche höher ist als im Untergrund. Eine zu geringe

Belichtungszeit führt damit nach dem Post Exposure Bake zu einem Effekt, der "Undercutting" genannt wird: Strukturen sind dann nahe dem Substrat unerwünscht schmaler als an der Oberfläche. Bei zu hoher Belichtungszeit folgt ein umgekehrter Effekt: Licht wird in die eigentlich "dunklen" Bereiche hineingestreut und sorgt dort für eine unerwünschte Generation von Säure. Folge ist, dass Strukturen nahe der Oberfläche unerwünscht breiter sind als nahe dem Substrat ("T-topping") [47].

Wenn die Belichtungszeit zu lang gewählt wird, dann tritt T-topping ein. Wenn die Belichtungszeit viel zu lang gewählt wird, dann wird überall in der Probe Säure über dem Schwellenwert generiert und die gesamte Probe polymerisiert durch. Wenn die Belichtungszeit zu kurz gewählt wird, dann tritt Undercutting ein. Wenn die Belichtungszeit viel zu kurz gewählt wird, dann kann es passieren, dass nur an der Oberfläche genug Säure für eine effektive Polymerisation generiert wird, während nahe am Substrat die Schwellenwerte nicht erreicht werden. Die polymerisierten Bereiche haften dann nicht am Substrat und werden beim Entwickeln weggespült. Gleichen Effekt hat es, wenn die Belichtungszeit so kurz eingestellt wird, dass nirgends in der Probe der Schwellenwert für die Polymerisation erreicht wird.

Erst während dem anschließenden Post Exposure Bake, bei dem die Proben wieder für ca. 5min auf 65-95°C erhitzt werden, findet nennenswerte Polymerisation statt. Vor dem Post Exposure Bake sind noch keine Strukturen erkennbar, diese werden erst während dem Post Exposure Bake gebildet. Dieser Arbeitsschritt sollte unmittelbar nach der Belichtung stattfinden, um die Diffusion der während der Belichtung gebildeten Säure gering zu halten.

5.2.4.4 Entfernen von unbelichtetem Photolack („Entwicklung“)

Durch die hohe Viskosität der durch den Softbake-Schritt verfestigten Photolackschicht und die damit einhergehende starke Verminderung der Diffusion aller Bestandteile des

Photolackes ist gewährleistet, dass nur in den belichteten Teilen eine nennenswerte Polymerisation stattfindet. In den unbelichteten Teilen bleiben somit die Monomermoleküle unverändert erhalten. Diese relativ niedermolekularen Monomere können mit einem Lösungsmittel ausgewaschen werden, während das hochmolekulare Polymernetzwerk unlöslich ist. Dieser Auswaschschritt wird üblicherweise (und etwas unpräzise) als "Entwickeln" bezeichnet, ein Begriff, der noch aus der analogen Photographietechnik stammt.

Das Entwickeln ist ein im wesentlichen diffusionskontrollierter Prozess. Bei größeren Temperaturunterschieden kann auch Konvektion eine Rolle spielen [49]. Frische Entwicklerlösung muss an die noch nicht gelösten Monomermoleküle herandiffundieren und diese solvatisieren, während mit Monomeren gesättigter Entwickler wegdiffundieren muss. Bei offenen Strukturen kann dieser Austausch zwischen frischem und gesättigtem Entwickler durch Rühren maßgeblich beschleunigt werden, während dies in geschlossenen Strukturen (Gräben, Löchern etc.) nicht so einfach möglich ist.

In der Literatur finden sich für das Entwickeln im wesentlichen drei verschiedene Methoden [33]: Erstens das Einlegen der Proben in die Entwicklerlösung ("dip development" oder "stagnant development"), zweitens das Einlegen der Proben, wobei zusätzlich mit einem Schaufelrad o.ä. für eine effektivere Umwälzung der Entwicklerlösung gesorgt wird ("dip development with stirring"), sowie drittens das Einlegen der Proben, wobei mithilfe von Ultra- oder Megaschall für eine effektivere Umwälzung des Entwicklers gesorgt wird ("dip development with ultrasonic agitation").

Das bloße Einlegen der Proben in den Entwickler lässt sich besonders bei Strukturen mit niedrigem Aspektverhältnis, also wenig komplexen, groben Strukturen, bei sehr dünnen Schichten (sub-Mikrometer-Bereich) oder bei Strukturen, die eine große Angriffsfläche ("open-field-structures") bieten, einfach durchführen. Die Diffusion erfolgt hier ausreichend schnell, um vertretbare Entwicklungszeiten (in der Regel im Minutenbereich,

maximal wenige Stunden) zu erzielen. Bei Bedarf kann auch durch eine Erhöhung der Temperatur eine größere Diffusionsgeschwindigkeit und damit eine höhere Entwicklungsrate erreicht werden.

Für komplexere Strukturen stößt diese einfachste Möglichkeit sehr schnell an ihre Grenzen. Besonders horizontale Linien oder tiefe Gräben können so kaum vollständig entwickelt werden. Der Prozess dauert in diesem Fall viele Stunden, ohne dass die Strukturen vollständig entwickelt worden wären. Außerdem kann die lange Verweildauer der Proben im Entwicklerbad zu großen Beschädigungen führen, etwa dadurch, dass das Polymer im Entwickler aufquillt und sich schlussendlich vom Substrat ablöst. Eine Erhöhung der Umwälzung durch Rühren führt bei Proben mit niedrigem bis mittlerem Aspektverhältnis (bis zu ca. 10:1) zu guten Ergebnissen und ist die Standardmethode in diesem Bereich.

Für Proben mit hohem bis sehr hohem Aspektverhältnis (über ca. 15:1) ist auch durch Rühren nicht gewährleistet, dass feine Strukturen vollständig entwickelt werden. Es wurde anhand von 30µm breiten und 300µm tiefen Löchern in PMMA gezeigt, dass die Entwicklungsraten sowohl ohne als auch mit Rühren genau gleich groß sind [49]. Dies bedeutet, dass die durch das Rühren außen erzielte Umwälzung nicht bis in die kleinen Löcher hineinreicht. Solche Strukturen werden also rein diffusionskontrolliert entwickelt, zusätzliche Transporteffekte durch Rühren des Entwicklers spielen keine Rolle mehr. Das Rühren kann sogar eine zusätzliche Gefahr für die feinen Strukturen darstellen: Der stetige Fluss des Entwicklers kann besonders auf feine, frei stehende Strukturen einen großen Druck ausüben. Dies kann dazu führen, dass solche Strukturen umkippen oder brechen [33]. Für die Entwicklung von komplizierten Strukturen müssen deshalb andere Lösungsmöglichkeiten gesucht werden. Die Gruppe um Zanghellini [49] zeigt in ihrer praktischen Studie, dass die Verwendung von Ultra- oder Megaschall im Vergleich zum konventionellen Rühren deutlich gesteigerte Entwicklungsraten bringt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Arbeit der Gruppe um Khelif [50]. Diese berechnete, dass es abhängig von der Weite der Kanäle bei bestimmten

Schallfrequenzen zu Resonanzen kommt, die innerhalb der Kanäle große Druckunterschiede aufbauen können. Die Amplituden dieser Drücke können das zehnfache der eintreffenden Schallwellen betragen. Bei ausreichend großer Intensität des akustischen Feldes kommt es zu Kavitation, wodurch anhaftende Partikel effizient aus dem Kanal entfernt werden können. Je schmaler die Kanäle sind, desto höhere Frequenzen müssen angelegt werden, um möglichst effizient zu sein. Handelsübliche Ultraschall-Reinigungsbäder verwenden meist Frequenzen im zweistelligen Kilohertz-Bereich. Diese Frequenzen liegen etwa im Bereich der Resonanz mit den polymerisierten Photolack-Strukturen. Dadurch ergibt sich eine große Gefahr für das Auftreten zusätzlicher Schäden, Ultraschall in diesem Bereich ist somit nur schlecht geeignet. Für Sub-Mikrometer-Kanäle (und -Partikel) sind Frequenzen im niedrigen Megahertz-Bereich effizient [33] [49] [50]. Diese Frequenzen im Megaschallbereich haben darüber hinaus den Vorteil, dass sie Resonanzen mit kleinen Sub-Mikrometer-Partikeln ausbilden können, jedoch bereits oberhalb der Resonanzfrequenzen mit den polymerisierten Photolack-Strukturen liegen. Dies vermeidet Schäden an den Strukturen.

Ein weiteres Problem, das beim Entwickeln auftritt, ist der Kollaps von Strukturen während dem Trocknen. Besonders feine, dicht gepackte Strukturen unterliegen dieser Gefahr. Kapillarkräfte wirken auf die Photolackstrukturen und können diese verbiegen oder kippen. Die auf zwei parallele Flächen mit Abstand l_x wirkende Kapillarkraft ist [51]:

$$F = 2\pi l_z l_y \gamma \cos(\varphi) \frac{1}{l_x} \quad (36)$$

γ Oberflächenspannung der verwendeten Spülflüssigkeit

φ Benetzungswinkel der verwendeten Spülflüssigkeit

Diese Kapillarkräfte sind also direkt proportional zur Oberflächenspannung γ der verwendeten Spülflüssigkeit [44]. Zur Lösung dieses Problems wurde (erfolgreich [52]) vorgeschlagen, die Entwicklerflüssigkeit, die eine relativ hohe Oberflächenspannung besitzt, in einem Spülgang durch Isopropanol, das eine relativ dazu geringere Oberflächenspannung besitzt, zu ersetzen. Diese Untersuchung wurde für den Photolack AZ-PN 100 von Hoechst Japan Ltd gemacht [52]. Dieselbe Vorgehensweise wird auch vom Hersteller des Photolackes SU-8 empfohlen [30].

Die auftretenden Kapillarkräfte sind jedoch (über den Cosinus) auch indirekt proportional zum Benetzungswinkel φ . Isopropanol besitzt zwar eine vergleichsweise geringe Oberflächenspannung, benetzt jedoch SU-8 sehr gut (Benetzungswinkel $\varphi = 20^\circ$). Aus diesem Grund wird deshalb (ebenfalls erfolgreich und im Widerspruch zum vorher beschriebenen Untersuchungsergebnis [51]) vorgeschlagen, die Entwicklerflüssigkeit in einem letzten Schritt durch Wasser zu ersetzen, das das hydrophobe SU-8 eher schlecht benetzt (Benetzungswinkel $\varphi = 81^\circ$), obwohl Wasser eine sehr große Oberflächenspannung besitzt [44] [51].

Ein Indikator, ob die Proben vollständig entwickelt sind, ist das Auftreten eines weißen Filmes, wenn die Proben nach Herausnehmen aus der Entwicklerlösung mit Isopropanol nachgespült werden. SU-8 Monomer ist in Isopropanol nicht gut löslich und fällt daher als weißer Feststoff aus. Dieses Ausfallen eines weißen Feststoffes zeigt sich auch, wenn Isopropanol zu mit SU-8 Monomeren gesättigtem Entwickler dazugeleert wird, beispielsweise wenn beide Flüssigkeiten als organischer Abfall zusammengeleert werden.

5.2.5 Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Durchführung folgt dem in seinen Grundzügen bereits beschriebenen, großteils standardisierten Schema, das im Wesentlichen der Anleitung folgt, die die SU-8-Herstellerfirma MicroChem vorgibt [30], und das aus Spincoaten, Soft Bake, Belichtung (Exposure), Post Bake und Entwickeln besteht. Die größten Anstrengungen, die optimalen Parameter für die hier gewünschte Anwendung zu finden, wurden in den Bereichen Belichtung sowie Entwickeln gemacht, weiters wurde eine kleine Probenserie zum Untersuchen der Soft Bake-Parameter hergestellt.

5.2.5.1 Material und Geräte

SU-8 3025 wurde von Baisiyou (南京白思优科技有限公司) gekauft, der dazu passende Entwickler ("SU-8-Photolack-Entwickler, Typ S-1") stammt ebenfalls von dieser Firma. Es gibt dazu keine Spezifikation des Vertreibers, um welche Substanz es sich bei diesem Entwickler genau handelt. Aus der Literatur ist anzunehmen, dass dieser Entwickler (entweder vollständig oder großteils) aus 2-Methoxy-1-methylethylacetat besteht. Der Adhesion Enhancer TI Prime wurde von Microchemicals (Ulm) gekauft, Hauptbestandteile sind Titan- oder Titanoxidnanopartikel sowie wiederum 2-Methoxy-1-methylethylacetat als Trägerflüssigkeit.

Als Substrat für die Proben wurde gewöhnliches, dünnes Deckglas (Dicke 0,13-0,17mm) verwendet.

Verwendeter Spincoater war ein Gerät von Xinyouyan (鑫有研电子科技有限公司), Typ KW-4A, an den eine Vakuumpumpe von Yangyi (温岭市阳一机电有限公司), Typ VP-1 angeschlossen war. Als Heizplatte für Soft und Post Bake wurde eine dicke

Aluminiumplatte verwendet, die auf einen üblichen Heizrühr Tisch gelegt werden kann und die eine Einführmöglichkeit für einen Thermosensor hat. Verwendeter Heizrühr Tisch war von Tianjin Honour Instruments Ltd. (天津欧诺仪表有限公司), Typ EMS-2A, verwendetes Ultraschallbad war von Kunshan Chaosheng Yiqi (昆山超声仪器有限公司), Typ KQ-100KDE.

5.2.5.2 Vorbereitung der Proben, Spincoaten

In einem ersten Schritt wurden die verwendeten Deckglasplättchen von organischen Verunreinigungen gesäubert. Dazu wurden diese etwa 10 Minuten lang in frisch zubereitete „Piranha-Lösung“ (konz. H_2SO_4 :30%-ige H_2O_2 = 5:1) eingelegt. Diese Lösung bildet Peroxoschwefelsäure H_2SO_5 , die sehr stark oxidierend ist und organische Verunreinigungen zu H_2O und CO_2 zersetzt. Die in seiner Handhabung nicht ungefährliche Piranha-Lösung wurde der für den gleichen Zweck ebenfalls verwendeten Dichromat-Schwefelsäure-Lösung („Chromsäure“) vorgezogen, weil mit Piranha-Lösung die Glasplättchen nicht mit Chromationen verunreinigt werden und die Verwendung des giftigen, kanzerogenen Dichromates vermieden werden kann. Nach dem Herausnehmen wurden die Plättchen mit destilliertem Wasser gespült und mit Linsenpapier trocken gerieben. Unmittelbar vor der weiteren Verarbeitung wurden die jetzt sauberen Deckglasplättchen auf eine Heizplatte bei über 100°C oder in einen Ofen bei über 120°C gelegt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen.

Als Adhesion Enhancer für einen besseren Halt des SU-8 Photolackes auf dem hydrophilen Glassubstrat wurde TI Prime (MicroChemicals, Ulm) verwendet. Dazu wurde auf die vom Desorbieren des Oberflächenwassers noch warmen Gläser einige Tropfen (ca. $200\mu\text{l}$) TI Prime aufgebracht. Durch Spincoaten (20s bei ca. 3000rpm) wurde eine dünne, möglichst gleichmäßige Schicht erzeugt. Um eine gute Adsorption der in TI Prime enthaltenen, für den gewünschten Effekt wirksamen Titan- oder Titanoxidnanopartikel an

die Glasoberfläche zu gewährleisten sowie um das unerwünschte Lösungsmittel zu verdampfen, wurden die behandelten Glasplättchen ca. 6 Minuten auf eine 95°C heiße Platte gelegt.

Auf die jetzt wieder trockenen Glasplättchen wurde unmittelbar nach diesem Schritt ein großer Tropfen SU-8 aufgebracht. Durch Wahl der Spingeschwindigkeit sowie -zeitdauer kann die Dicke des SU-8-Filmes kontrolliert werden. Für die meisten Proben wurde eine Schichtdicke von circa 25µm angestrebt, was durch Spincoaten für 5s bei 600rpm, gefolgt von 30s bei 3000rpm erreicht wird. Eine Schichtdicke von circa 6µm ergibt sich durch Spincoaten für 5s bei 600rpm, gefolgt von 60s bei 7700rpm.

5.2.5.3 Soft Bake

Für das Softbake wurde die Methode mit der heißen Platte verwendet. Die Temperatur dieser Platte wurde auf 95°C eingestellt, was insofern einen Kompromiss zwischen der Herstellerempfehlung (95°C) [30] und der Empfehlung von Anhoj et al [48] (65°C) darstellt, als diese Temperatur im Einführspalt in der Mitte der heißen Platte und nicht an ihrer Oberfläche gemessen wurde, wo die Proben aufliegen. Die effektive Softbake-Temperatur wird also etwas niedriger als 95°C gelegen sein.

Zur Ermittlung der optimalen Zeitspanne wurden fünf Proben einer Serie einem jeweils unterschiedlich langen Softbake-Prozess unterzogen. Diese untersuchten Zeiten waren zwischen 10 und 20 Minuten. Nach der Weiterverarbeitung zeigten sich keine auffälligen Unterschiede zwischen diesen Proben. Die verwendete Softbake-Zeit wurde deshalb (eher willkürlich) für alle weiteren Proben auf 12 Minuten festgelegt.

5.2.5.4 Belichtung

Die Belichtung der Proben fand üblicherweise noch am gleichen Tag statt, an dem die Proben gespincoatet wurden.

Ein erster Hinweis für die passende Belichtungsenergie ist wieder das Handbuch des Herstellers, der für Schichtdicken von 20-50µm eine passende Belichtungsenergie von 150-250mJ/cm² angibt. Erste Untersuchungen haben schnell ergeben, dass Werte, die weit außerhalb dieses Bereiches liegen (<110mJ/cm², >1000mJ/cm²), tatsächlich keinerlei brauchbare Strukturen ergeben. Die weitere Arbeit hat ergeben, dass Werte am unteren Rand des vom Hersteller angegebenen Bereiches durchschnittlich die besten Strukturen ergeben (Belichtungsenergien zwischen 150mJ/cm² und 180mJ/cm²), es gibt aber auch einige Ausreißer mit höheren Belichtungsenergien, die ebenfalls schöne Gitter ergeben haben.

Die Frage der optimalen Belichtung wird bei der Charakterisierung des Gesamtbauteiles im entsprechenden Kapitel näher besprochen.

5.2.5.5 Post Exposure Bake

Während dem Postbake wird die Temperatur der Proben erhöht, um die Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhöhen. Um Diffusion der durch die Belichtung gebildeten Säure gering zu halten, sollte das Postbake sofort nach der Belichtung stattfinden.

Postbake wird auf der gleichen heißen Platte durchgeführt, die auch für das Softbake verwendet wurde. Die Zeit beträgt einige Minuten (ca. 5min), die Temperatur ist optimalerweise die gleiche, die für das Softbake verwendet wurde (hier ca. 95°C) [48].

Erst nach dem Postbake-Schritt ist die erzeugte Struktur auch sichtbar.

5.2.5.6 „Entwickeln“

Beim Entwickeln der Proben (also dem Herauswaschen des nicht-polymerisierten Photolackes) wurden zunächst die in der Literatur beschriebenen Möglichkeiten verwendet.

Erste Versuche wurden mit dem bloßen Einlegen der Proben in den Entwickler gemacht ("dip development without stirring"). Es zeigte sich nach einer Entwicklungszeit von drei Stunden, dass die Proben nicht vollständig entwickelt waren, deshalb wurde die maximale Einlegzeit auf bis zu 20 Stunden verlängert (Proben wurden über Nacht eingelegt). Dies führte zum Abheben der Polymerschicht vom Glassubstrat, die Photolackschicht trieb dann frei schwimmend im Entwickler. Es gibt eine Arbeit, in der dieses Abheben durch lange Entwicklungszeit bewusst herbeigeführt wird, allerdings für Nano-Siebe [39]. Ähnlich unbefriedigend verliefen die Erfahrungen mit zusätzlicher Umwälzung des Entwicklers ("dip development with stirring").

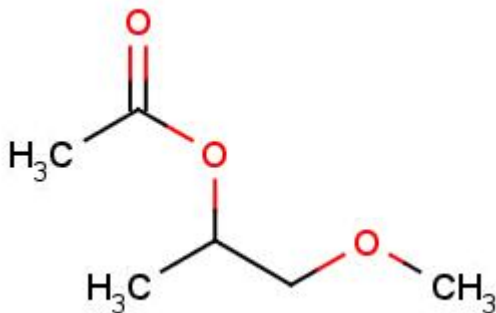


Abb. 12: Entwickler 2-Methoxy-1-methylethylacetat [53]

Weitere Versuche wurden deshalb mit verschiedenen Ultraschallbädern gemacht. Die höchste dabei erzielte Frequenz waren 80kHz, es stand weder in Laibach noch in Tianjin ein Gerät im Megaschallbereich zur Verfügung. Die Entwicklung im Ultraschallbad zeichnete sich durch besondere Unvorhersehbarkeit und außerordentlich schlechte Reproduzierbarkeit des Entwicklungsergebnisses aus. Unabhängig von der vorhergehenden Belichtungsenergie zeigten sich die Proben entweder vollkommen zerstört, teilweise entwickelt oder beides nebeneinander. Vollkommen zerstört waren beispielsweise Proben, bei denen die Gitterlinien zusammengeschoben, verknäuelte, gewellt oder abgebrochen und teilweise abgelöst wurden. Als relativ gut entwickelt zeigten sich Proben, die im optischen Mikroskop einen scharfen, deutlichen schwarz-weiß Kontrast zwischen Gitterlinien und Zwischenräumen zeigten und bei denen die Gitterlinien nach wie vor gerade und nicht irgendwie verbogen vorlagen.

Die Unzuverlässigkeit dieser Methode stieß die Entwicklung einer neuen Methode an, die ich "Splash"-Methode nenne. Die Probe wird dafür aufrecht gestellt, sodass die Gitterlinien senkrecht nach unten zeigen. Anschließend wird die Probe von oben mit Entwickler gespült. Die Idee dahinter ist, dass der Fluss des Entwicklers parallel zu den Gitterlinien für die Probe schonend sein soll, weil kaum Kräfte auftreten sollten, die die Gitterlinien nach links oder rechts drücken können. Der Entwickler sollte aber trotzdem gut in die Gitterzwischenräume eindringen. Der zusätzliche Fluss sollte auch die Probleme, die die rein diffusionskontrollierte Entwicklung in stagnierenden Entwicklerbädern mit sich bringen, reduzieren und für eine schnellere Entwicklung sorgen. Ein Hauptproblem dieser Methode ist, dass sie mit den vorhandenen Geräten nicht automatisiert werden konnte. Das Aufbringen des Entwicklers am oberen Ende der Probe erfolgte mit einer Tropfpipette ("Splash"), ein stetiger, gleichmäßiger Fluss konnte somit nicht gewährleistet werden. Außerdem ist die Methode dadurch ausgesprochen langwierig und für den Experimentator sehr ermüdend. Mit einer kleinen Pumpe sollte diese Methode jedoch relativ einfach zu automatisieren sein. Die Ergebnisse der "Splash"-Methode waren vorhersehbarer und reproduzierbarer als mit dem Ultraschallbad. Die Proben waren jedoch allgemein eher schwach entwickelt, Schäden traten in geringerem Umfang auf und stellten sich vorwiegend als gewellte Gitterlinien ein.

Die meisten Proben wurden nach dem Entwickeln mit Isopropanol nachgespült und trocknen gelassen, manche Proben wurden einfach aus der Entwicklerlösung genommen, nicht mehr nachgespült und trocknen gelassen. Es ergaben sich keine markanten Unterschiede zwischen beiden Varianten.

5.3 Holographischer Aufbau zum Einschreiben des Gitters – Holographische Lithographie

5.3.1 Theorie

Eine frühe Standardmethode zur Herstellung von optischen Gittern ist das Ritzen eines Glasplättchens, auf das eine dünne Metallschicht aufgebracht wurde, mit einem Diamanten [6]. Diese Methode stellt jedoch große maschinelle und feinmechanische Anforderungen, bedenkt man die Halterung und Justierung von Diamant und Glassubstrat, das gleichmäßige Aufbringen der Metallschicht, die mechanischen und thermischen Belastungen während des Ritzens, Umwelteinflüsse wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur oder Vibrationen. Es wurden deshalb bereits früh Alternativen zu dieser Herstellungsmethode gesucht.

Eine dieser Alternativen waren photographische Drucktechniken (Lithographie). Bereits 1872 dachte Lord Rayleigh darüber nach, ein großes Bild mit Linien photographisch so zu verkleinern, dass die Abbildung ein brauchbares, optisches Gitter ergeben sollte. Er schloss jedoch, dass diese Methode undurchführbar sei, weil das Originalbild wegen seiner Größe "auf die Mauern einer Kathedrale" gemalt sein müsste. Hutley [6] führt dazu folgendes Beispiel an: Wenn es praktikabel ist, Striche im Abstand von 5mm zu zeichnen, dann bräuchte man für ein Gitter mit einer Fläche von 100 mm^2 mit 600 Linien pro mm ein Originalbild mit der Größe von 300 m^2 . Die Herausforderung bestünde auch darin, ein Linsensystem so aufzubauen, dass dieses riesige Bild wirklich akkurat verkleinert wird. Dies erscheint auf den ersten Blick schwer vorstellbar, aber tatsächlich wird ein ähnliches Verfahren (mit "step and repeat cameras") heute für vergleichsweise grobe Gitter angewandt. 1927 schlug Michelson vor, Gitter durch das Photographieren von Interferenzmustern herzustellen. Zu dieser Zeit waren aber weder brauchbare Lichtquellen noch brauchbare Materialien verfügbar. Seine Idee wurde jedoch in den 1950er-Jahren wiederaufgenommen, als Burch [54] Fotoplatten mit dem Interferenzmuster von Licht einer Hg-198-Lampe belichtete. Dadurch wurde die holographische Lithographie (auch: interferometrische Lithographie) geboren. Ein großes Problem jener Zeit war die mangelnde Leistung der Lichtquellen. Dies führte dazu, dass

auch bei Belichtungszeiten von einigen Stunden nur höchst lichtempfindliche photographische Emulsionen verwendet werden konnten. Andere Materialien wie Photolacke, die weniger lichtempfindlich sind, verlangten unpraktikabel lange Belichtungszeiten.

Erst die Erfindung des Lasers in den 1960er-Jahren stellte eine Lichtquelle zur Verfügung, die ausreichende Intensitäten von streng monochromatischem Licht liefert. Dadurch wurde es möglich, andere Materialien als Fotoplatten mit Interferenzmustern zu belichten. 1967 stellten Labeyrie in Frankreich und Rudolph und Schmahl in Deutschland mit dieser Methode erstmals optische Gitter in Photolack her, die so hochqualitativ waren, dass sie sich für spektroskopische Anwendungen eigneten [6]. Seit dieser Zeit ist die holographische Lithographie eine einfache, schnelle Methode, um optische Gitter mit verschiedensten Gitterkonstanten in verschiedenen Photolacken herzustellen.

Wenn sich zwei Strahlen kohärenten Lichtes in einem Winkel von 2θ schneiden, so erhält man in dem Volumen, das beide Lichtstrahlen gemeinsam haben, ein streifenförmiges Interferenzmuster, wobei der Abstand x zwischen den einzelnen Streifen

$$x = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (37)$$

beträgt.

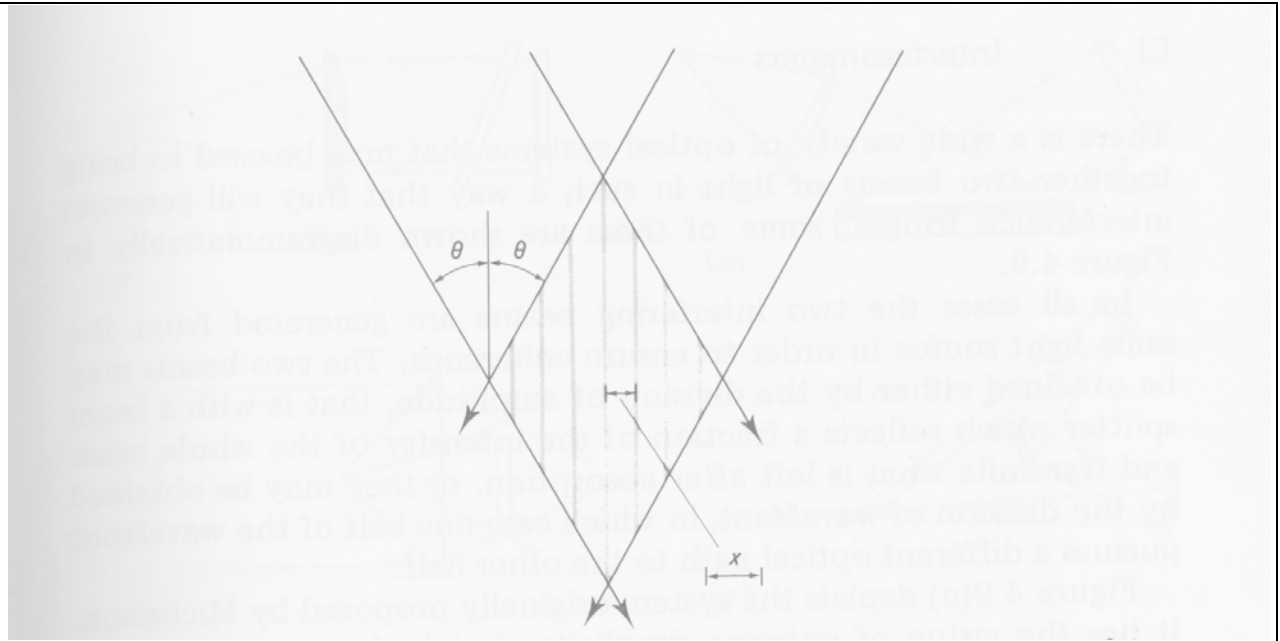


Abb. 13: Die Generierung von Interferenzstreifen an der Schnittfläche zweier kohärenter Strahlen [6, S.99]

Wenn man photosensitive Materialien in diese Schnittfläche einbringt, so werden diese Interferenzmuster auf dieses Material abgebildet. Es entsteht ein Gitter, dessen Gitterlinien ebenfalls den Abstand x haben. Durch Variation des Winkels θ lässt sich der Abstand der Gitterlinien (innerhalb eines gewissen Bereiches abhängig von der verwendeten Wellenlänge) beliebig variieren. Das theoretisch feinstmögliche Gitter erhält man bei einem Winkel von $\theta = 90^\circ$, x wäre in diesem Fall $\lambda/2$. Dies ist praktisch undurchführbar, weil dazu die beiden interferierenden Strahlen parallel zur Oberfläche des Materials einfallen müssten. Ein gerade noch praktikabler Winkel ist $\theta = 60^\circ$, was einen Gitterlinienabstand von $x = 0,6\lambda$ liefert. Mit der Argon-Ionen-Linie bei 351nm ist so theoretisch ein Gitterlinienabstand von 210nm (entspricht 4700 Linien pro mm), mit der frequenzverdoppelten Argon-Linie bei 257nm ein Abstand von 150nm (oder 6600 Linien pro mm) erreichbar [6]. Noch feinere Gitter sind durch Immersionstechniken zugänglich, wo man die Interferenz in einem optisch dichteren Medium als Luft stattfinden lässt. Die Wellenlängen erniedrigen sich dann um den Brechungsindex des Mediums, wodurch auch die Interferenzstreifen einen geringeren Abstand zueinander haben.

5.3.2 Praktischer Aufbau

Für den Versuchsaufbau wurde die einfachste Möglichkeit der Realisierung einer Zwei-Strahl-Interferenz herangezogen. Der fokussierte UV-Laserstrahl eines starken Argon-Ionen-Lasers (Wellenlänge 351nm) wurde durch ein Strahlaufweitungssystem bestehend aus zwei Konvexlinsen und einer zwischen den beiden Linsen angeordneten Lochblende aufgeweitet. Durch eine weitere Lochblende wurden die achsenfernen Bereiche dieses aufgeweiteten Strahles abgeblockt, sodass schließlich ein kreisförmiger Strahl mit einer Querschnittsfläche von ca. 1cm^2 zur Verfügung stand. Es wurde erwartet, dass die Lichtintensität des auf diese Weise präparierten Strahles über seine ganze Querschnittsfläche möglichst homogen ist. Oftmals ist in solchen Anordnung an dieser Stelle noch ein Polarisator oder eine $\lambda/2$ -Platte mitverbaut, um eine bestimmte Polarisierung des Lichtes zu bewirken. Dies ist hier nicht notwendig, weil der Photolack rein auf die Lichtintensität und nicht auf die Lichtpolarisation reagiert. Durch einen halbdurchlässigen Spiegel wurde dieser Strahl in zwei Strahlen aufgespaltet, die über adjustierbare Spiegel auf die drehbare Probenhalterung gerichtet wurden.

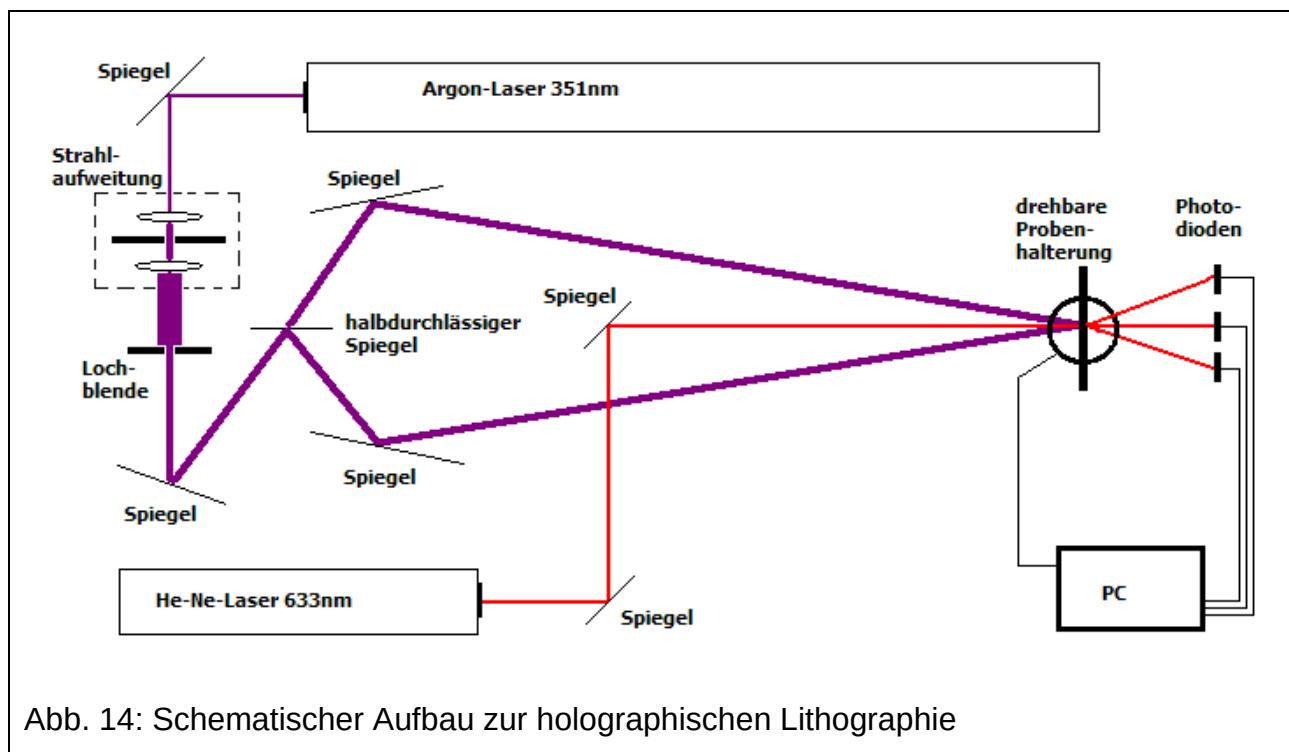


Abb. 14: Schematischer Aufbau zur holographischen Lithographie

Durch diese Anordnung erhält man (wie oben beschrieben) am Schnittpunkt der beiden Strahlen ein streifenförmiges Intensitätsmuster, dessen Gitterkonstante vom eingeschlossenen Winkel der beiden eintreffenden Strahlen abhängt. Dieser Winkel konnte über die adjustierbaren Spiegel im Bereich von ca. 2° bis 20° verändert werden.

Damit die beiden Lichtstrahlen miteinander interferieren können, darf die lineare Kohärenzlänge nicht überschritten werden.

$$l_c = \tau_c \frac{c}{n} \quad (38)$$

Auch wenn diese lineare Kohärenzlänge bei Lasern sehr groß ist, ist doch darauf zu achten, dass der Lichtlaufweg beider Strahlen näherungsweise ident ist. Am einfachsten wird dies durch einen spiegelsymmetrischen Aufbau bezüglich der beiden eintreffenden Strahlen erreicht, wie dies im Schema des Versuchsaufbaus dargestellt ist.

5.4 Zusammenfügen der Komponenten Gitter und Nanopartikel

Das Zusammenfügen der beiden Komponenten Gitter und Nanopartikel stellt den letzten Arbeitsschritt zur Herstellung des gewünschten Gerätes dar. Die Eigenschaften dieser beiden Komponenten bringen es mit sich, dass ein direktes Einführen der festen Nanopartikel (beispielsweise durch Einblasen) undurchführbar erscheint. Einerseits sind die Gitterzwischenräume sehr eng, was das Einführen erschwert, zweitens verklumpen Ansammlungen von festen Nanopartikeln rasch, was ihre superparamagnetischen Eigenschaften verringert und drittens würden diese Nanopartikel in den Gitterzwischenräumen kaum festgehalten, sondern könnten wieder herausfallen.

Es ist deshalb notwendig, ein Trägermedium für diese Nanopartikel zu finden, das sowohl mit dem Gitter als auch den Nanopartikeln harmoniert. Das bedeutet, dass das Trägermedium sicherstellen muss, dass erstens die Nanopartikel dauerhaft vor Verklumpen geschützt sind, diese zweitens über das Trägermedium in die engen Gitterzwischenräume gelangen können und drittens dort an Ort und Stelle festgehalten werden können. Dieses Trägermedium wurde in Form verschiedener Ferrofluide gefunden.

Wie bereits im entsprechenden Abschnitt beschrieben, wurden drei verschiedene Ferrofluide hergestellt, einmal mit MMA als Trägerflüssigkeit, einmal mit Isopropanol und einmal mit SU-8-Entwickler (Methoxy-2-propylacetat) als Trägerflüssigkeit. MMA und Methoxy-2-propylacetat sowie Isopropanol unterscheiden sich wesentlich hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften: Erstere sind nur wenig mit Wasser mischbar und deshalb hydrophobe Flüssigkeiten, während das letztere Isopropanol in jedem Mischungsverhältnis mit Wasser mischbar und deswegen stark hydrophil ist. Prinzipiell sollten aus Gründen der chemischen Ähnlichkeit mit dem hydrophoben Photolack die beiden ebenfalls hydrophoben Ferrofluide besser in die Gitterzwischenräume eindringen können. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde auch das Isopropanol-Ferrofluid untersucht.

Es wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, die Ferrofluide in die

Gitterzwischenräume einzufüllen.

5.4.1 Tropfenmethode

Diese Methode stellt die denkbar einfachste Methode dar. Man nimmt das fertig entwickelte Gitter, hält es entweder waagrecht oder leicht schräg und lässt anschließend einen Tropfen Ferrofluid auf die Oberfläche des Gitters fallen. Diese große Einfachheit birgt gleichzeitig einen großen Nachteil dieser Methode: Hier wird das Ferrofluid im großen Überschuss eingesetzt, sodass sich nach dem Verdunsten der Trägerflüssigkeit über dem gesamten Gitter eine braune Schicht aus Nanopartikeln (mitsamt Umhüllung) bildet. Aufgrund dieser Deckschicht war es mir anschließend unmöglich, die erhaltenen Gitter sinnvoll weiter zu untersuchen und zu charakterisieren.

5.4.2 Kapillarmethode

Die Kapillarmethode geht davon aus, dass schön ausgebildete Gitterzwischenräume wie Kapillaren wirken und deshalb das Ferrofluid in die Gitterzwischenräume hineinziehen sollten. Dazu wurden die Gitter in der Mitte gebrochen, mit einem zusätzlichen Deckglas versehen und dann senkrecht mit der Bruchfläche nach unten in das Ferrofluid gehalten. Der große Vorteil bei dieser Methode ist, dass sich keine dicke, braune Deckschicht bildet, die jede weitere Charakterisierung unmöglich macht. Der Nachteil ist, dass die Gitterzwischenräume in ihrer gesamten Länge vollständig ausgewaschen sein müssen, weil die Kapillare sonst von nicht-ausgewaschenem Photolack-Monomeren blockiert ist und nicht in ihrer gesamten Länge das Ferrofluid aufnehmen kann. Es zeigte sich, dass genau diese Blockierung der Kapillaren sehr rasch eintritt und deshalb die Kapillarwirkung nicht mehr zum Tragen kommt.

5.4.3 Entwicklungsmethode

Die Entwicklungsmethode greift auf das Ferrofluid zurück, das mit SU-8-Entwickler (Methoxy-2-propylacetat) als Trägerflüssigkeit hergestellt wurde. Dadurch, dass der Entwickler während des Auswaschens von SU-8-Monomer ohnehin in die Gitterzwischenräume eindringen muss, um seine Wirkung entfalten zu können, kann dies ausgenutzt werden, um dabei gleichzeitig Nanopartikel in die Zwischenräume einzubringen. Für diese Methode wurden deshalb die Gitter aufgestellt und anhand der "Splash"-Entwicklung das SU-8-Entwickler-Ferrofluid über die Gitter laufen gelassen.

Fraglich ist, wie viele Nanopartikel bei diesem Vorgang tatsächlich in den Zwischenräumen haften bleiben und ob diese Partikel den Vorgang des Entwickelns stören. Es zeigte sich nach dem Entwickeln mit SU-8-Entwickler-Ferrofluid eine deutliche Braunfärbung des gesamten Gitters. Außerdem zeigte sich im IR-Spektrum im Vergleich zu einem "normal" ohne Ferrofluid entwickelten Gitter eine deutlich vergrößerte Absorptionsbande, was beides darauf hinweist, dass tatsächlich Nanopartikel haften blieben. Es konnte jedoch nicht näher untersucht werden, an welchen Stellen und in welcher Konzentration diese Nanopartikel am Gitter haften.

5.4.4 Zusammenfassung

Aus dem Vergleich der verschiedenen Ferrofluide lässt sich folgendes Bild zeichnen:

Das MMA-Ferrofluid konnte hochkonzentriert hergestellt werden und bleibt aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit gut am Gitter haften. Das SU-8-Entwickler-Ferrofluid konnte nur wenig konzentriert hergestellt werden, es zeigte sich jedoch, dass durchaus Nanopartikel am Gitter haften. Das Isopropanol-Ferrofluid konnte ebenfalls nur wenig konzentriert hergestellt werden, haftet schlecht am Gitter und liefert bei Anwendung der Tropfenmethode ebenso eine braune Schicht, die sich über die Oberfläche des gesamten Gitters legt.

Insgesamt betrachtet scheinen die hydrophoben Trägerflüssigkeiten besser geeignet zu sein. Als Herausforderung bleibt die genaue Charakterisierung der Nanopartikelverteilung innerhalb und außerhalb der Gitterzwischenräume ein ungelöstes Problem.

6. Charakterisierung der Proben

Im folgenden Abschnitt soll die Charakterisierung der Proben beschrieben werden. Der Fokus liegt dabei auf der Charakterisierung des Gitters, da für die Charakterisierung des Gesamt-Devices die am besten geeigneten Methoden erst entwickelt werden müssen. Außerdem soll am Ende dieses Kapitels eine kurze Übersicht über diejenigen Parameterwerte gegeben werden, die am besten für die Herstellung der gewünschten Beamsplitter geeignet erscheinen.

Das Gelingen oder Fehlschlagen der Herstellung des gewünschten Strahlteilers hängt von vielen Parametern im Herstellungsprozess ab, insbesondere sollen hier die Spincoat-Geschwindigkeit und -Zeit, die Softbake-Zeit und -Temperatur, die Belichtungsenergie sowie die Entwicklungszeit und -methode erwähnt werden. Um bei dieser Vielzahl an veränderbaren Parametern die jeweils optimalen Herstellungsbedingungen herauszufinden, ist es notwendig, eine Vielzahl verschieden hergestellter Proben genau auf ihre Qualität hin zu untersuchen. Aus den so festgestellten Eigenschaften können dann Schlüsse auf die optimalen Herstellungsbedingungen gezogen werden.

Es ist außerdem notwendig, sich nicht nur auf eine einzige Methode zu verlassen, sondern ein breites Spektrum an verschiedenartigen Charakterisierungsmethoden abzudecken, um nicht von den Ergebnissen einer einzigen Methode auf eine falsche Spur geführt zu werden. Die gewählten Charakterisierungsmethoden umfassen deshalb

- 1) die optische Mikroskopie (im Auflicht- sowie im Durchlichtverfahren)
- 2) AFM (Atomic Force Microscope/Rasterkraftmikroskop)-Aufnahmen
- 3) SEM (Scanning Electron Microscope/Rasterelektronenmikroskop)-Aufnahmen sowie
- 4) die Messung von Rocking Kurven.

Diese Charakterisierungsmethoden umfassen somit nicht nur bildgebende Methoden, die dem Auge des Betrachters direkt Aufschlüsse über die Proben bieten, sondern auch eine Methode, die über die Auswertung von Messkurven Rückschlüsse auf die Proben zulässt. Alle diese Methoden sind Standardmethoden, die in der Untersuchung von Werkstücken

und bestimmten, neuen Materialien routinemäßig eingesetzt werden.

Diese umfangreiche Charakterisierung und die damit verbundenen Herausforderungen führten dazu, dass der größere Teil der Laborarbeitszeit hierfür aufgewendet werden musste, die eigentliche Herstellung der Proben nahm einen geringeren Teil der Arbeitszeit ein.

6.1 Optische Mikroskopie

Die optische Mikroskopie ist eine einfache Methode, um schnell einen Überblick über eine Probe zu gewinnen. Die Gitterlinien der herzustellenden Beamsplitter haben eine Breite von einigen Mikrometern, dementsprechend lassen sich diese durch eine einfache, optische 20- oder 40-fache Vergrößerung bereits sichtbar machen.

6.1.1 Betrachtung des Gitters "von oben"

Direkt nach dem Postbake-Schritt kann man bereits Gitterlinien im optischen Mikroskop erkennen. Der Kontrast ist allerdings sehr schwach. Dies erklärt sich dadurch, dass die optischen Eigenschaften des polymerisierten Fotolackes (das sind die Gitterlinien) und des nicht-polymerisierten Fotolackes (das sind die Bereiche zwischen den Gitterlinien) praktisch identisch sind. Direkt nach dem Postbake-Schritt lässt sich also nur feststellen, ob ein Gitter erfolgreich eingeschrieben wurde und welche Gitterkonstante dieses Gitter hat. Über die Qualität des Gitters (also Tiefe und Breite der Linien sowie die Beständigkeit dieser Linien) lassen sich noch keine Aussagen treffen.

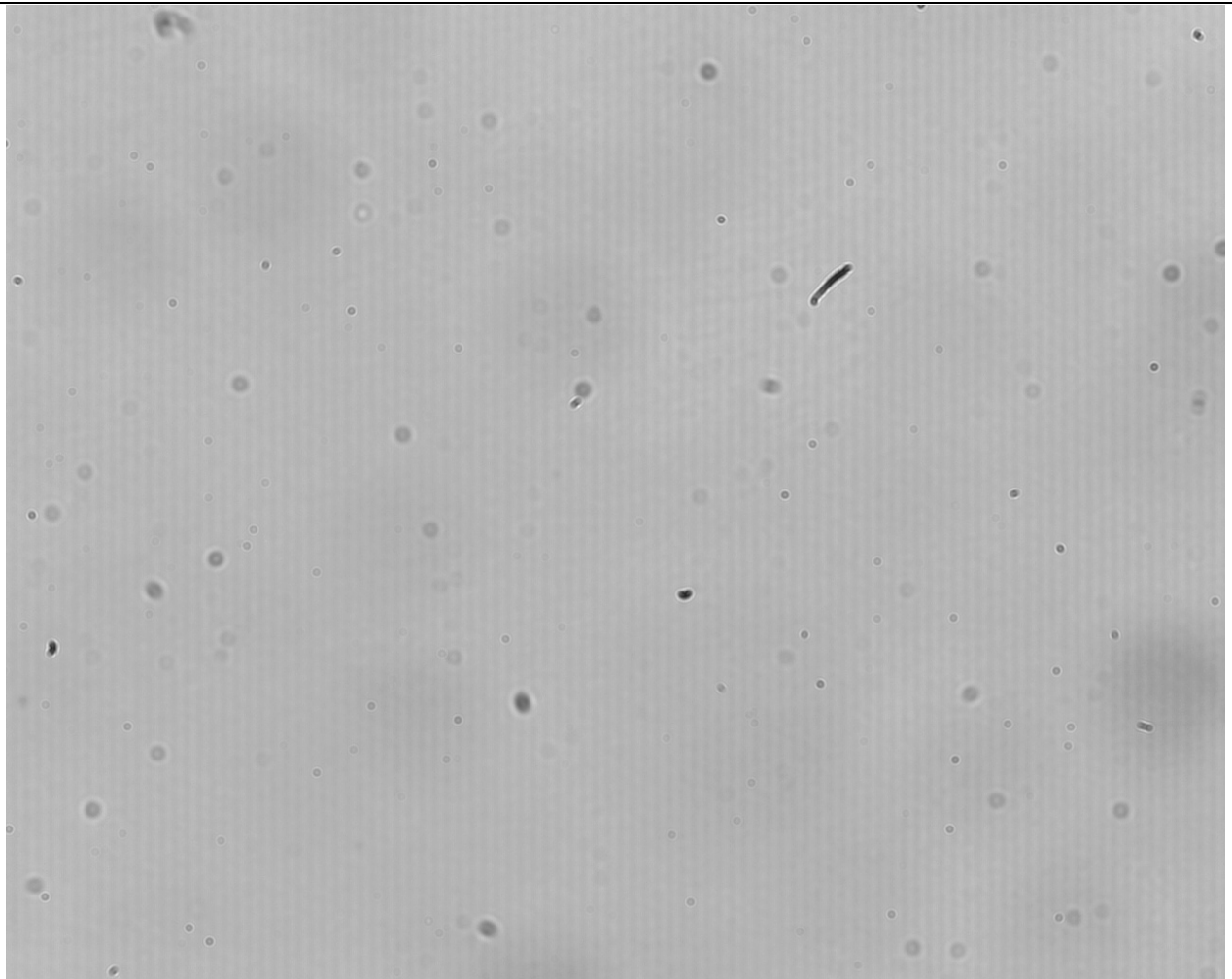


Abb. 15: Probe 2012-07-12-#2 aus einer Vorserie in Slowenien, direkt nach dem Post Exposure Bake aufgenommen. Die Gitterlinien sind bereits schwach sichtbar.

Die Vorzüge dieser Methode zeigen sich erst nach dem Entwicklungsschritt, also wenn das nicht-polymerisierte Material (wenigstens teilweise) ausgewaschen wurde. Im Unterschied zu vorher zeigt sich jetzt ein deutlicher Schwarz/Dunkelgrau-Weiß-Kontrast zwischen den Gitterlinien und den Zwischenräumen. Wenn man Unterschiede im Kontrast beobachtet, wird es möglich, lokale Differenzen zwischen verschiedenen Bereichen der Probe zu ermitteln. Außerdem ist es möglich, einzelne Gitterlinien quer über die gesamte Probe zu verfolgen. Die optische Mikroskopie eignet sich deswegen vornehmlich dazu, die Qualität und Effizienz des Entwicklungsvorganges zu bestimmen.

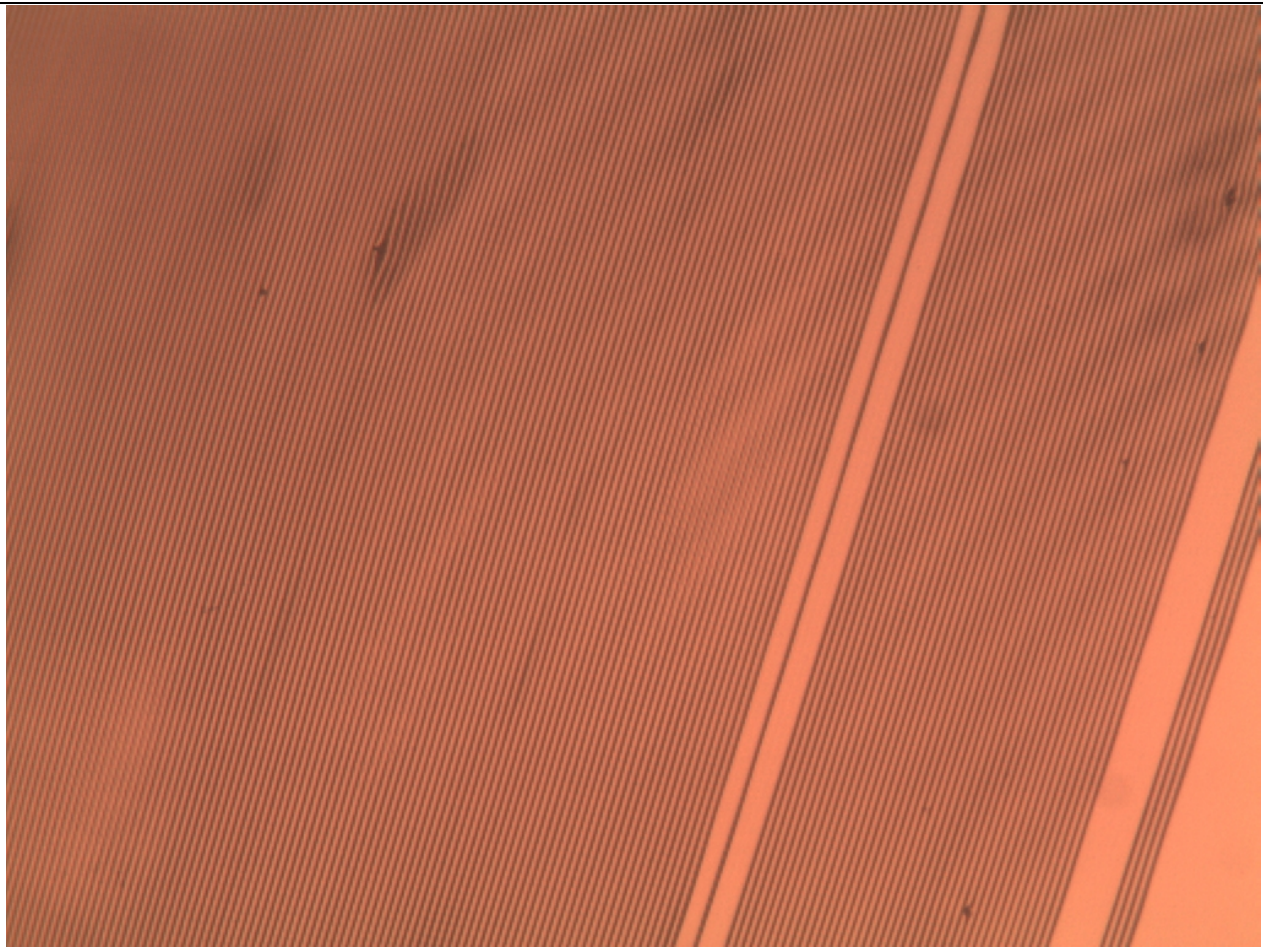


Abb. 16: Probe 2012-09-28-#8, nach dem Entwickeln, 20-fache Vergrößerung

Wichtig ist noch zu bemerken, dass die beobachteten Gitterlinien tatsächlich dem vorausberechneten Gitterlinienabstand entsprechen. Dies beweist, dass die gewählte Methode der interferometrischen Lithographie (holographischen Lithographie) tatsächlich in der Lage ist, Gitterlinienn im gewünschten Abstand zu erzeugen.

Einige Besonderheiten der Proben wurden relativ rasch klar:

- **Gitter sind am Rand stärker entwickelt**

Die Fläche eines Gitters beträgt circa einen Quadratzentimeter. Es hat sich gezeigt, dass unabhängig von der verwendeten Entwicklungsmethode die Gebiete am Rand der Proben

einen deutlich stärkeren Kontrast zeigen als die Gebiete in der Mitte der Proben. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass das Auswaschen des nicht-polymerisierten Materials aus den Gitterzwischenräumen am Rand besser funktioniert als in der Mitte.

- **Gitter lösen sich am Rand ab**

Es zeigt sich, dass am Rand der Proben die Gitterlinien abgerissen oder verschoben sind oder überhaupt vollständig verknäueln. Dieser "Spaghetti-Effekt" kann nur daran liegen, dass die Gitterlinien am Rand der Proben von der Entwicklerlösung zu stark angegriffen und somit vom Substrat abgehoben werden. Beim Herausnehmen aus dem Entwickler reißen diese Gitterlinien entweder ab oder legen sich in wildem Durcheinander wieder an das Substrat an. Die Verwendung des Haftungsvermittlers "TI-Prime" verbessert zwar die Haftung des Fotolackes am Glassubstrat, wodurch verhindert wird, dass das gesamte Gitter abgelöst wird und wegschwimmt. An stark exponierten Stellen wie eben am Rand der Proben reicht diese Maßnahme jedoch nicht aus.



Abb. 17: Probe 2012-10-24-#7, nach dem Entwickeln, 40-fache Vergrößerung. Dieses Photo zeigt einen kleinen Ausschnitt am Rand der Probe, wo ein ausgeprägter „Spaghetti-Effekt“ beobachtet werden kann.

Als Lösungsstrategie für dieses Problem wurde folgende Vorgehensweise entwickelt: Es wurde die gesamte Fläche des Glassubstrates zuerst mit TI-Prime präpariert und anschließend ebenfalls die gesamte Fläche mit Fotolack in der gewünschten Filmdicke gespinoctet. Anschließend wurde die Fläche in der Mitte, die für das Gitter vorgesehen ist, mit einem runden Metallstück (z.B. ein Schraubenkopf) abgedeckt. Der äußere Bereich wurde anschließend mit einer UV-Lampe belichtet. In die noch unbelichtete Mitte der Probe wurde anschließend das Gitter eingeschrieben. Nach dem Post Exposure Bake polymerisierten somit einerseits die Gitterlinien in der Mitte der Probe und andererseits der gesamte äußere Bereich der Probe. Die Gitterlinien wurden somit an beiden Enden von festem, polymerisiertem Fotolack fixiert und konnten nicht mehr verrutschen.

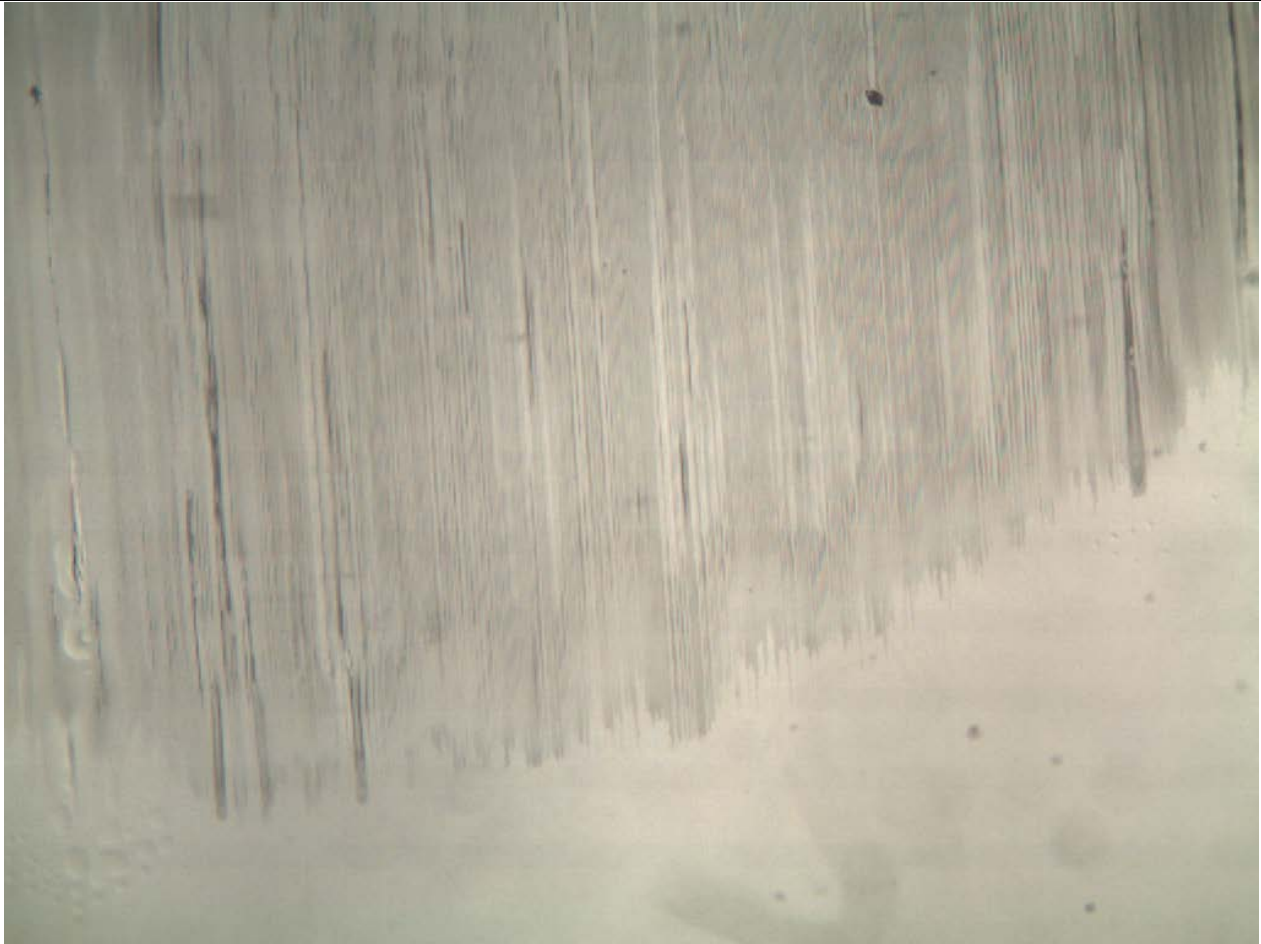


Abb. 18: Probe 2012-10-31-#10, nach dem Entwickeln, 4-fache Vergrößerung. Dieses Bild zeigt, wie der „Spaghetti-Effekt“ durch die Fixierung der Gitterlinien im ebenfalls polymerisierten Außenbereich vermieden werden kann.

- **Bei Entwicklung mit Ultraschall zeigen sich periodische Schäden im Gitter**

Die Entwicklung mithilfe von Ultraschallbädern zeigte besonders unreproduzierbare Ergebnisse. Einige wenige Proben wiesen einen guten Kontrast zwischen Gitterlinien und Zwischenräumen auf, andere Proben wiesen dagegen nur geringen Kontrast auf. Eine große Anzahl an Proben zeigte jedoch bei der Untersuchung im Mikroskop markante Schäden im Gitter. Diese Schäden bestehen darin, dass die Gitterlinien aus ihrer ursprünglich geraden Lage nach links und rechts weggedrückt wurden, sodass in der Mitte ein leerer Bereich übrigbleibt. Außerdem treten diese Schäden räumlich periodisch

auf, verteilen sich also annähernd regelmäßig über das gesamte Gitter.

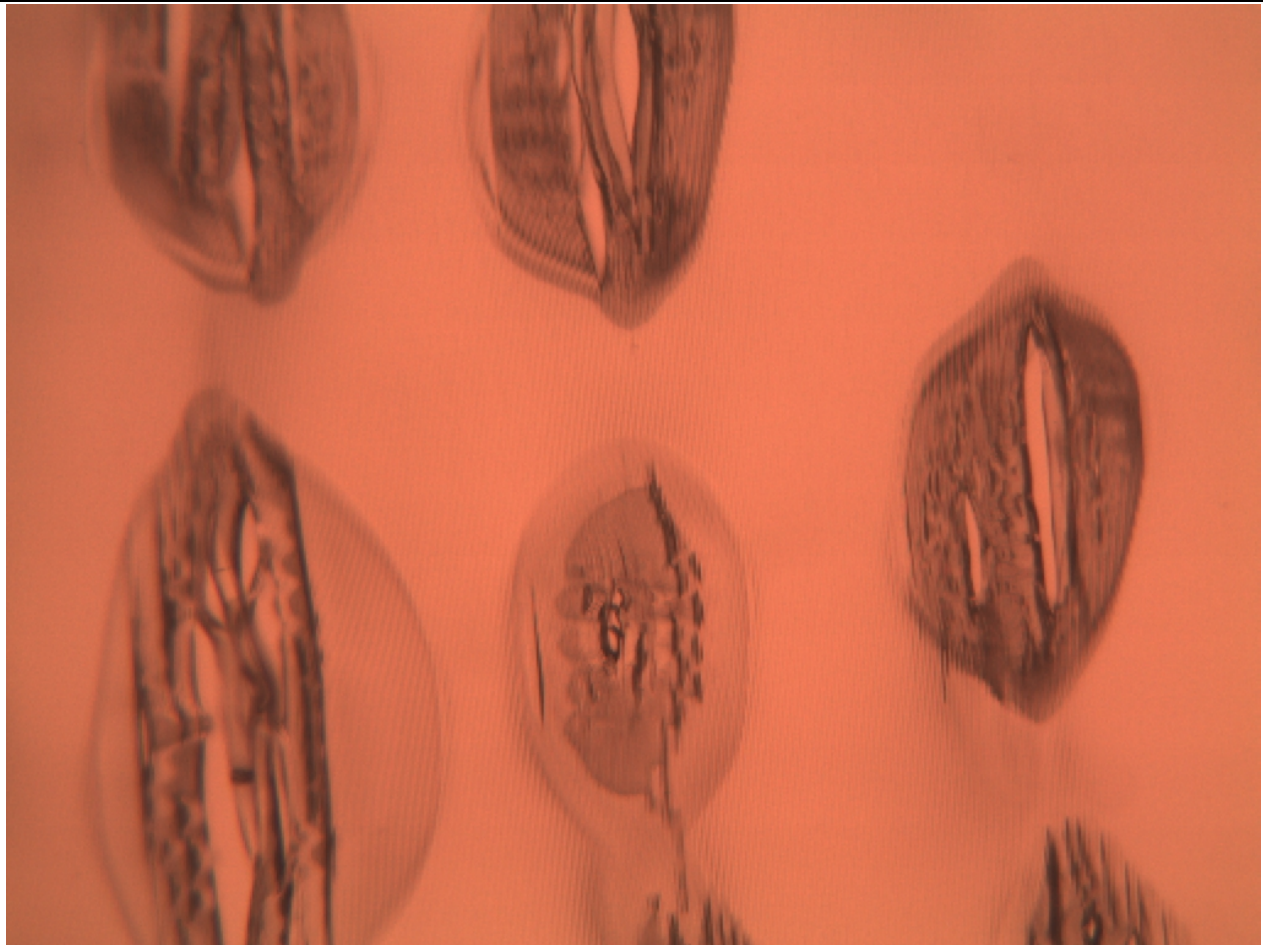


Abb. 19: Probe 2012-09-28-#10, nach dem Entwickeln im Ultraschallbad, 10-fache Vergrößerung. Diese Probe zeigt die typischen, periodischen Fleckenmuster, die nach dem Entwickeln im Ultraschallbad auftraten.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass sich während dem Entwickeln im Ultraschallbad stehende (Longitudinal-)Wasserwellen ausbilden konnten. An den Schwingungsknoten dieser stehenden Welle werden die Wassermoleküle kaum bewegt, das Gitter wird so nicht zusätzlich beeinflusst. An den Schwingungsbäuchen werden die Wassermoleküle deutlich bewegt, was zusätzlichen Druck auf die Gitterlinien ausübt. Die Gitterlinien werden dann analog zur Bewegung der Wassermoleküle nach links und rechts weggedrückt. Ein ähnliches Bild lässt sich auch mithilfe des Effektes der Kavitation zeichnen. Es bauen sich durch das Anlegen eines Ultraschallfeldes in den engen

Gitterzwischenbereichen große Druckunterschiede auf, denen die Gitterlinien nicht standhalten können und diese dadurch weggedrückt werden. Eine dritte Erklärung ist, dass die verwendete Schallfrequenz im zweistelligen Kilohertz-Bereich in Resonanz zu den Gitterlinien getreten ist, und die Gitterlinien dadurch weggedrückt wurden. Die räumlich periodische Anordnung der Schäden lässt sich durch diese dritte Erklärungsmöglichkeit jedoch nicht zufriedenstellend auflösen.

Eine mögliche Alternative wäre die Entwicklung durch Megaschall (Schall im Megahertz-Bereich), es stand jedoch weder ein derartiges Gerät zur Verfügung noch konnte eines beschafft werden. Als Konsequenz wurde die Ultraschall-Methode nicht mehr weiter verfolgt und in Form der "Splash-Methode" nach schonenderen Alternativen gesucht.

- **Bei Entwicklung mit "Splash-Methode" sind Gitter weniger entwickelt**

Die "Splash-Methode" zeigte Gitter, die einen weniger ausgeprägten Kontrast zwischen Gitterlinien und Zwischenräumen, gleichzeitig jedoch auch eher wenige Schäden aufwiesen.

6.1.2 Betrachtung des Gitters im Querschnitt

Die Betrachtung des Gitters im Querschnitt ist nur durch ein Brechen des Gitters möglich, es handelt sich somit nicht um eine zerstörungsfreie Methode. Darüberhinaus ist dieses Brechen des Gitters eine heikle Angelegenheit, die viel Fingerspitzengefühl erfordert. Diese teilweise Zerstörung ist jedoch unumgänglich, um Auskunft darüber zu erhalten, ob die Gitterlinien nur an der Oberfläche der Probe bestehen oder durch die gesamte Schichtdicke hindurchgehen.

Um solche Querschnittaufnahmen zu erhalten, wurde das Glassubstrat auf der Rückseite (nicht auf der Probenseite) mit einem Glasschneider angeritzt und anschließend die Probe entlang dieser Linie gebrochen. Es wurde darauf achtgegeben, dass dabei die

Probenseite möglichst wenig beschädigt wird. Der Bruch sollte jeweils in der Mitte der Probe verlaufen und somit zwei in etwa gleich große Probenteile ergeben. Tatsächlich sind einige Proben in mehrere Teile zerbrochen, weiters sind nicht alle Bruchlinien gerade, sondern auch wild gezackt. Die geraden Bruchlinien eignen sich gut dazu, im Mikroskop untersucht zu werden. Die gezackten Bruchlinien können ebenfalls untersucht werden, dies ist jedoch mühsam, weil beim Scannen über den Querschnitt ständig der Fokus nachgestellt werden muss und sich immer nur sehr kleine Bereiche (einige wenige Gitterlinien) scharf stellen lassen.

Es hat sich gezeigt, dass die Gitterlinien tatsächlich durch die gesamte Schichtdicke des Fotolackes hindurchgehen. Man kann außerdem erkennen, dass die Gitterlinien im gesamten Volumen die gleiche Breite haben, d.h. dass sie an der Oberfläche genauso breit sind wie an ihrer Basis. Dieses Ergebnis war höchst erfreulich, zeigt es doch, dass die gewählte Methode der holographischen Lithographie in der Lage ist, die gewünschten Gitter über die gesamte Schichtdicke des Fotolackes herzustellen.



Abb. 20: Probe 2012-10-31-#5, nach dem Entwickeln, 40-fache Vergrößerung. Man kann im mittleren Bereich erkennen, dass die Gitterlinien durch die gesamte Schichtdicke hindurch konstante Breite haben.

Der Kontrast im optischen Mikroskop lässt es jedoch nicht zu, mit Bestimmtheit zu sagen, ob die Gitterzwischenräume nach dem Entwicklungsschritt tatsächlich nur mit Luft gefüllt sind oder ob noch nicht-polymerisiertes Material in ihnen haftet. Um diese Frage zu beantworten, wurden mit AFM und SEM empfindlichere Methoden verwendet.

6.2 AFM-Aufnahmen

AFM-Aufnahmen wurden dankenswerterweise von Xiang Yinxiao am universitätseigenen

AFM-Gerät in TEDA gemacht.

Diese wurden nur von bereits entwickelten Proben und nur in der Ansicht von oben (also nicht im Querschnitt) gemacht. Von den so erhaltenen Aufnahmen lässt sich die Gitterstruktur wieder sehr schön erkennen, was aber keinen zusätzlichen Informationsgewinn verglichen mit den Aufnahmen des optischen Mikroskopes darstellt. Es können zwar "Landkarten" der Oberfläche erstellt werden, in denen die Gitterlinien als "Berge" und die Zwischenräume als "Täler" aufscheinen, die tatsächliche Tiefe dieser Täler ist mit AFM jedoch nicht zugänglich, weil mit dem verwendeten Gerät nur Höhenunterschiede bis ca. 500nm vermessen werden können, die gewünschte Tiefe dieser "Täler" jedoch im Mikrometerbereich liegt. Nichtsdestotrotz können diese Aufnahmen als Bestätigung der Ergebnisse der optischen Mikroskopie betrachtet werden, d.h. dass die schwarzen und weißen Linien, die man unter dem optischen Mikroskop sieht, tatsächlich die gewünschten Gitterlinien sind.

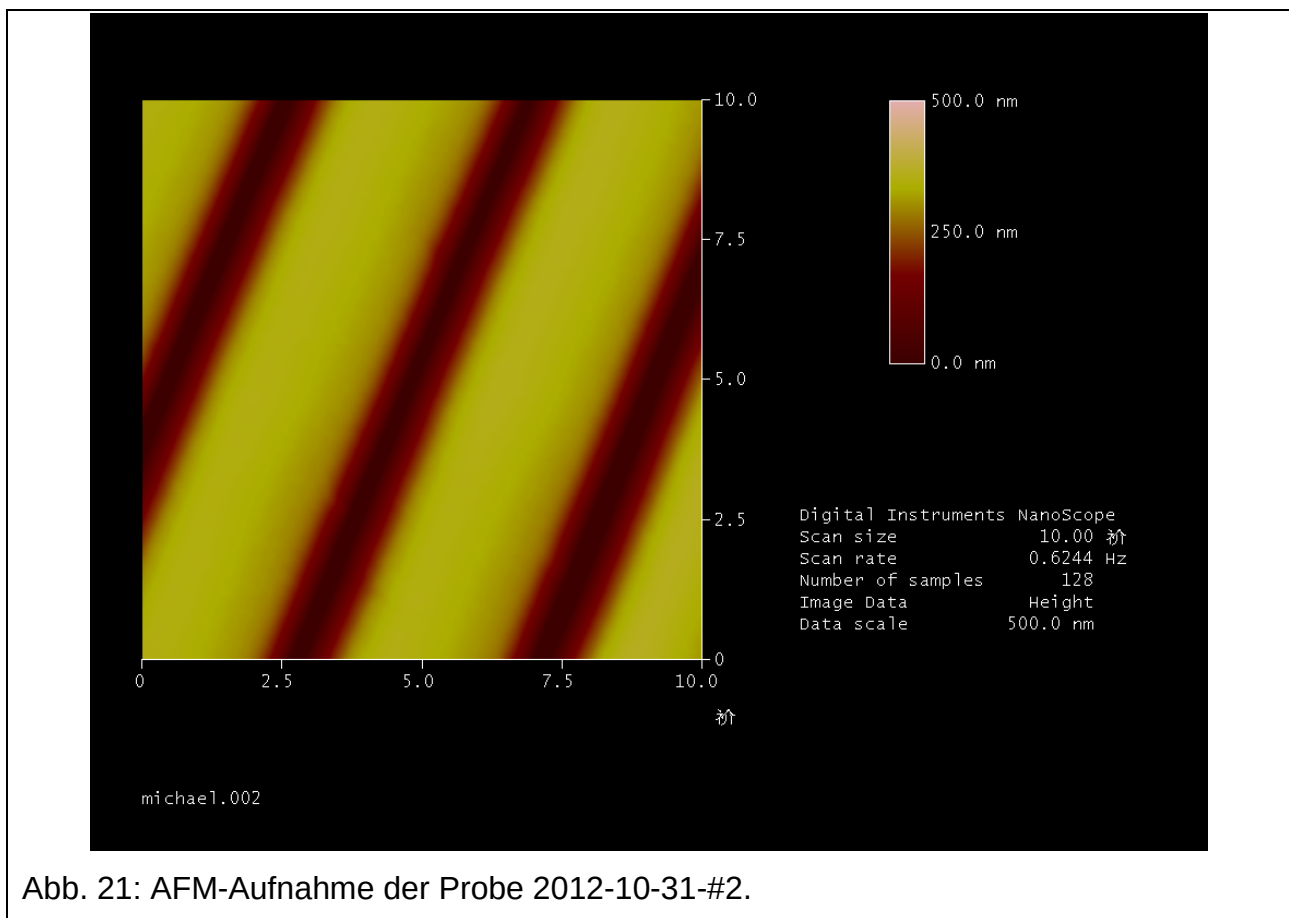
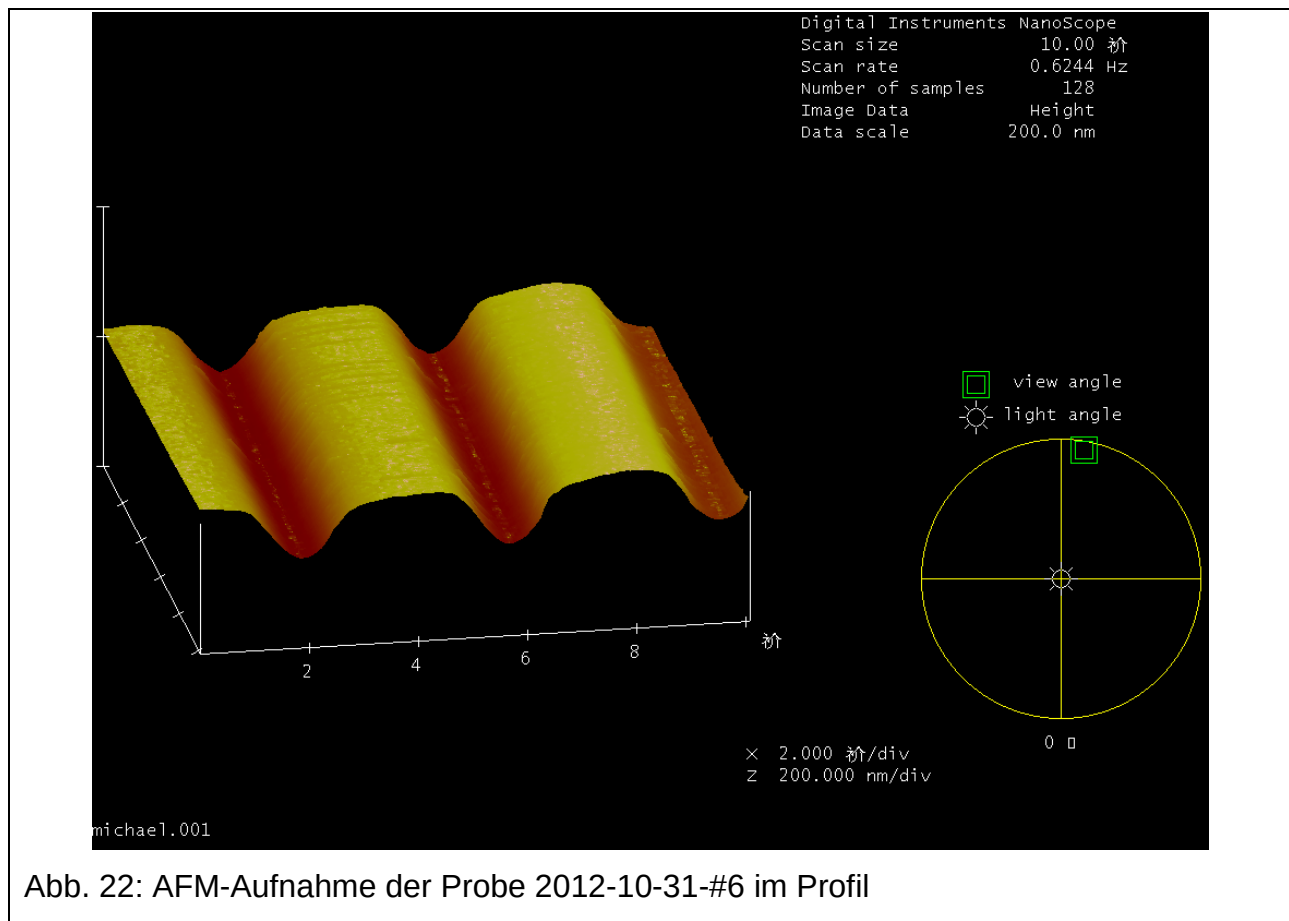


Abb. 21: AFM-Aufnahme der Probe 2012-10-31-#2.

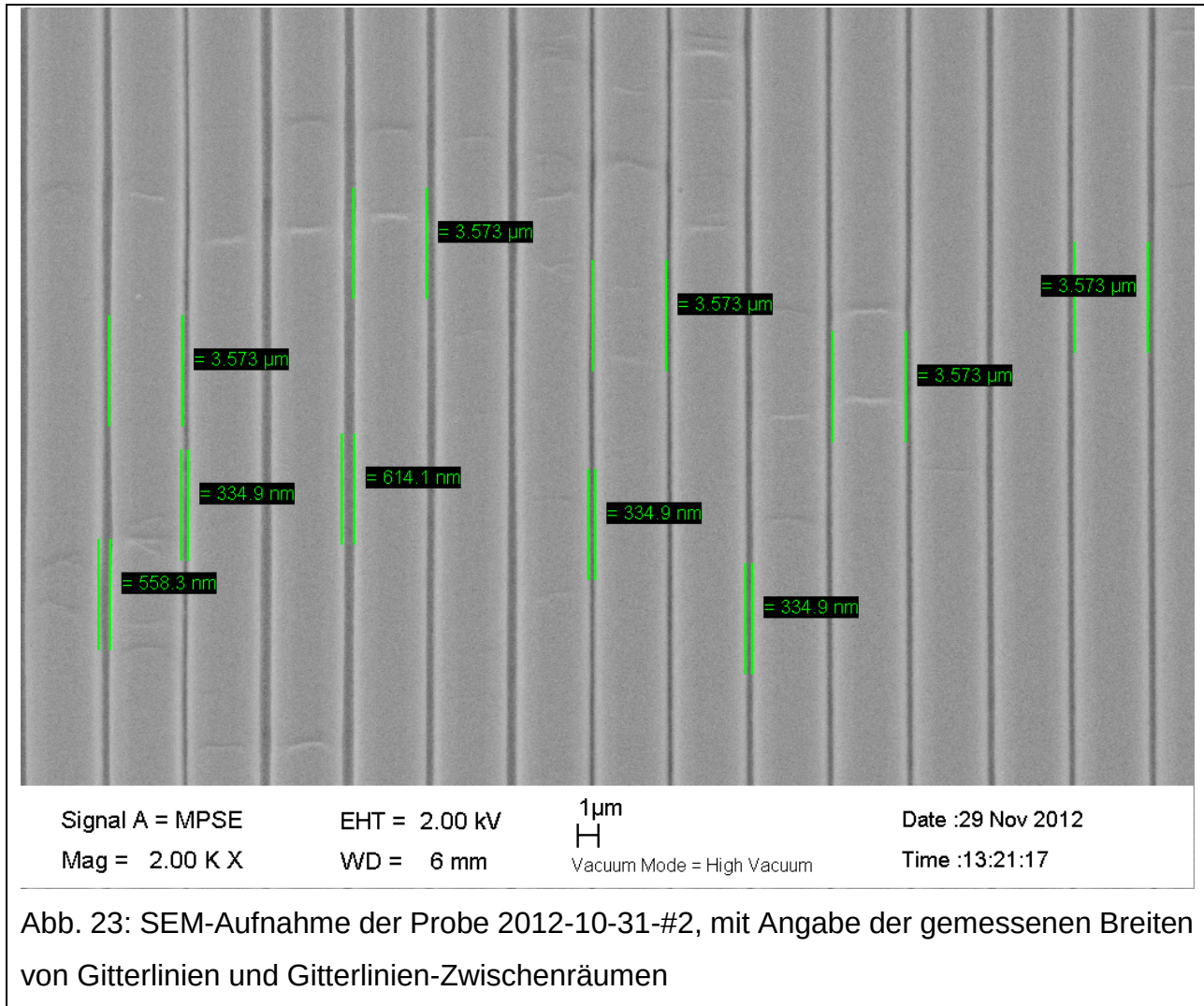


6.3 SEM-Aufnahmen

SEM-Aufnahmen wurden am staatlichen Nanozentrum (国家纳米中心 Guojia Nami Zhongxin) in TEDA gemacht. Diese Aufnahmen stellen die detailliertesten, zugänglichen Bilder der hergestellten Proben dar und wurden sowohl in der Ansicht von oben, als auch im Querschnitt gemacht. Da die Proben aus Isolatormaterial bestehen und elektrisch nichtleitend sind, wurden sie vor der Untersuchung jeweils mit einer dünnen (ca. 20nm dicken) Lage Gold beschichtet.

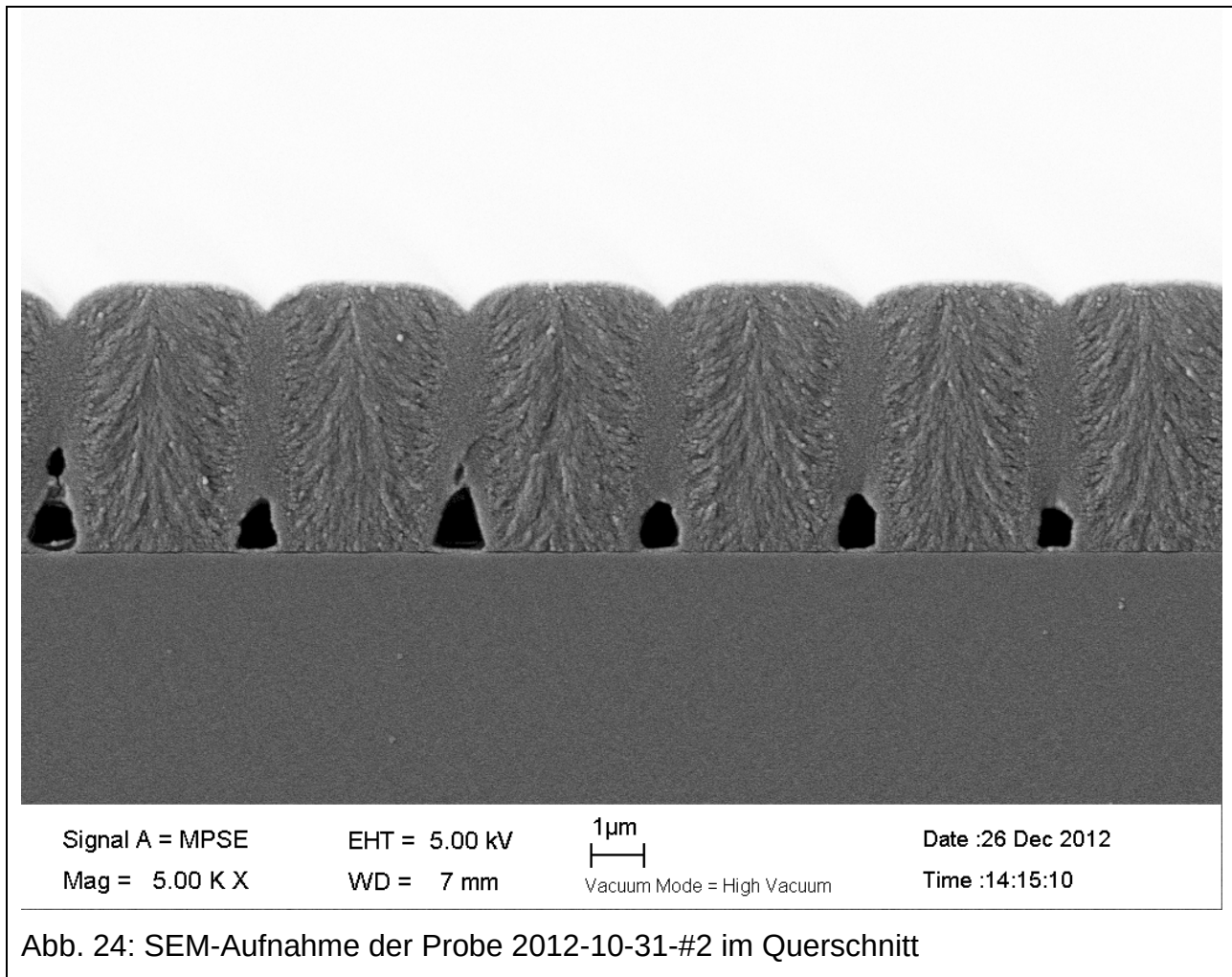
Die Aufnahmen in der Ansicht von oben zeigen wieder das bereits aus der optischen Mikroskopie bekannte Muster und können somit als weitere Bestätigung der Ergebnisse der vorhergehenden optischen Untersuchung dienen. Wieder lässt sich einen deutlichen

Kontrast zwischen Gitterlinien und Gitterzwischenräumen erkennen.



Die SEM-Aufnahmen des Querschnittes bestätigen einerseits wieder die optische Mikroskopie, zeigen jedoch andererseits noch zusätzliche, besonders interessante Ergebnisse. Zum einen kann man wieder erkennen, dass die Gitterlinien wirklich durch die gesamte Schichtdicke des Fotolackes hindurch gehen und dass sich darüber hinaus die Dicke der Gitterlinien von der Oberfläche bis zur Basis nicht merklich verändert. Zum anderen lassen sich jetzt zusätzlich Aussagen darüber treffen, inwieweit die Zwischenräume zwischen den Gitterlinien tatsächlich ausgewaschen sind. Man sieht, dass diese Zwischenräume zum größten Teil nicht ausgewaschen sind, sondern dass sich noch Material in ihnen befindet. Es wurde erwartet, dass vor allem an der Oberfläche

das nicht-polymerisierte Material ausgewaschen wurde, dies lässt sich auch in einigen Aufnahmen erkennen. Absolut unerwartet war jedoch, dass sich auch an der Basis ausgewaschene Bereiche finden. Diese Bereiche müssen dementsprechend mit Entwicklerlösung in Berührung gekommen sein, was aber nur möglich ist, wenn dieser Entwickler über erfolgreich ausgewaschene Kanäle bis an die Basis gelangt ist.



In den wenigen SEM-Aufnahmen konnten jedoch keine solchen vollständig oder teilweise ausgewaschenen Zwischenräume gefunden werden. Es wäre möglich, dass sich diese vollständig ausgewaschenen Kanäle zufällig vor oder hinter der jeweiligen Bruchlinie der Probe befinden, jedoch nicht auf der Bruchlinie selbst. Die diffizilen Probleme, die das saubere Brechen der Proben mit sich bringen, ließen es jedoch nicht zu, von einer Probe mehr als zwei Bruchlinien zu analysieren. Es wäre sicherlich notwendig, eine Vielzahl von

Schnitten durch eine Probe zu machen, um hier genauere Aussagen treffen zu können.

Mit dem zuständigen Ingenieur des staatlichen Nanozentrums wurde auch die Frage besprochen, ob es möglich sei, entwickelte und mit Eisenoxid-Nanopartikeln gefüllte Gitter im SEM zu untersuchen. Diese Möglichkeit wurde entschieden verneint, denn durch das Aufdampfen von Gold entsteht eine gefleckte Oberflächenstruktur, deren Korngröße in der gleichen Größenordnung wie die verwendeten Nanopartikel liegt. Die Eisenoxid-Nanopartikel wären somit nicht mehr vom Gold zu unterscheiden. Die Möglichkeit, eine dünne Schicht Graphit anstelle von Gold aufzubringen, bestand in TEDA nicht. Die Untersuchung von gefüllten Gittern musste somit wieder fallengelassen werden.

6.4 Rocking-Kurven

Rocking-Kurven beschreiben die Intensität der verschiedenen Beugungsmaxima, wenn das Gitter gedreht wird. Dies bedeutet, dass bei der Drehung von der Bragg-Bedingung abgewichen wird. Je nachdem, wie sich die Intensität der Beugungsmaxima mit der Abweichung von der Bragg-Bedingung verändert, können Rückschlüsse auf die Struktur des Gitters gezogen werden. Es handelt sich damit um ein indirektes Charakterisierungsverfahren.

Die detaillierte Ableitung der Auswertung dieser Rocking-Kurven ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, diese kann u.a. bei Kogelnik [55, S.2921-2924] nachgeschlagen werden. Aus den von Kogelnik abgeleiteten Formeln ergibt sich eine einfache Möglichkeit, die effektive Dicke von holographischen Gittern abzuschätzen. Dazu wird im wesentlichen nur die Breite des Bragg-Peaks auf halber Höhe benötigt.

$$2 \Delta\theta_{\frac{1}{2}} \approx \frac{\Lambda}{d} \quad (39)$$

Λ Gitterlinienabstand

$\Delta\theta_{\frac{1}{2}}$ Breite des Bragg-Peaks auf halber Höhe

Eine zweite Möglichkeit ist die Bestimmung der Beugungseffizienz. Auch daraus lässt sich die effektive Dicke des Gitters abschätzen.

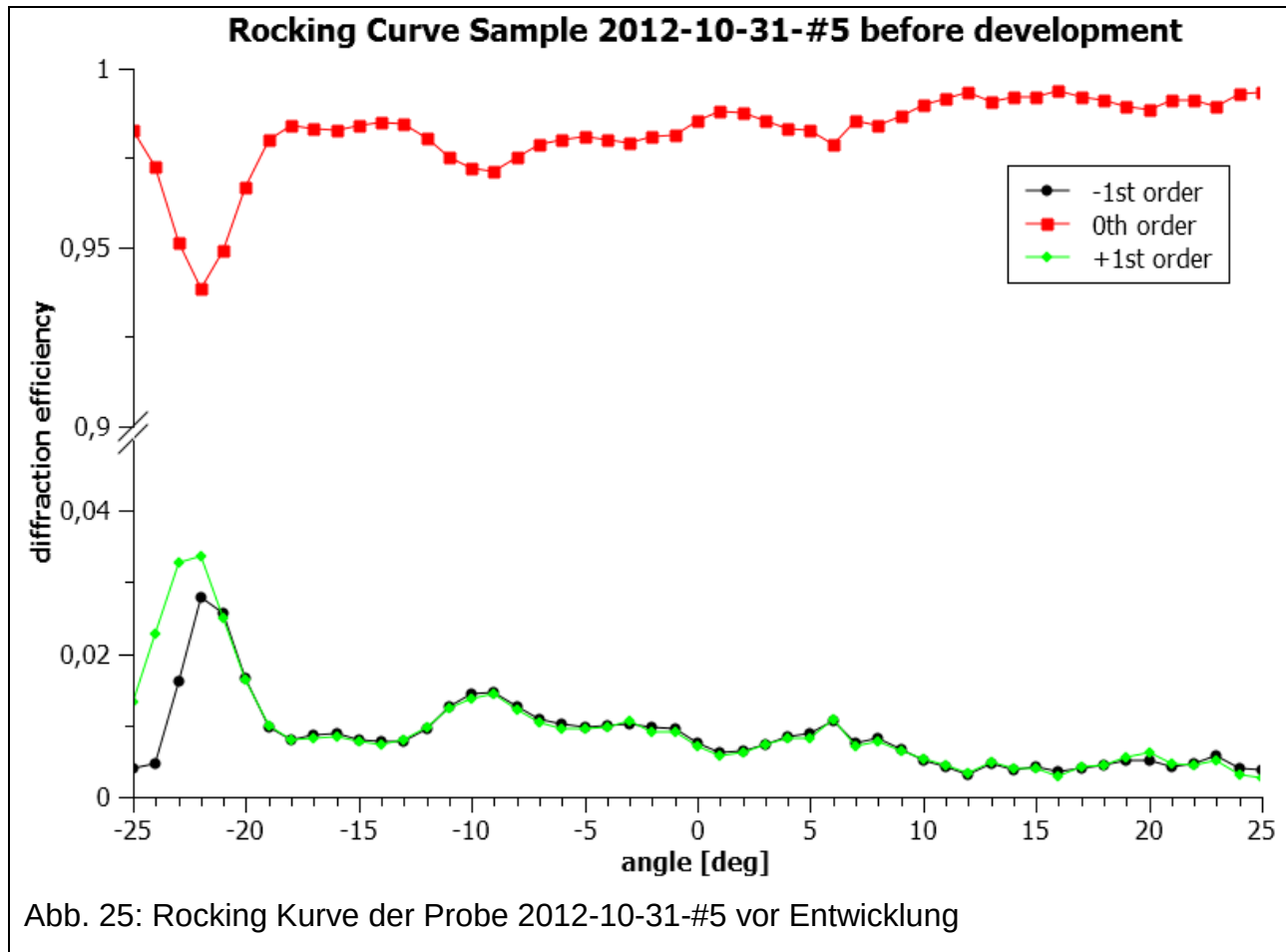
Daraus ersieht man, dass die effektive Dicke des Gitters umso größer ist, je schmaler der Bragg-Peak ist.

Zur Messung der Rocking-Kurven wurde die Probe entweder nach dem Postbake und/oder nach dem Entwickeln wieder in die Probenhalterung eingelegt. Das Licht eines roten Lasers (633nm, He-Ne-Laser) wurde (wie in der schematischen Abbildung des Versuchsaufbaus dargestellt, siehe Abb. 14) durch die Probe geschickt, mit einer Photodiode wurde die Lichtintensität der verschiedenen Beugungsordnungen vermessen. Für das Aufzeichnen der Rocking-Kurven konnte die Probenhalterung durch einen regelbaren Elektromotor gedreht werden, so konnte abhängig vom Drehwinkel die Intensität der einzelnen Beugungsordnungen vermessen werden. Zur einfacheren und schnelleren Durchführung dieser Messungen wurde dankenswerterweise von Herrn Prof. Rupp ein LabView-Programm geschrieben, wodurch das Drehen der Probe und das Vermessen der Lichtintensitäten weitgehend automatisiert werden konnten.

Diese Methode liefert nur Abschätzungen der effektiven Dicke des Gitters, auch weil der Messaufbau mit den vorhandenen Geräten nur sehr grobe Messungen zuließ.

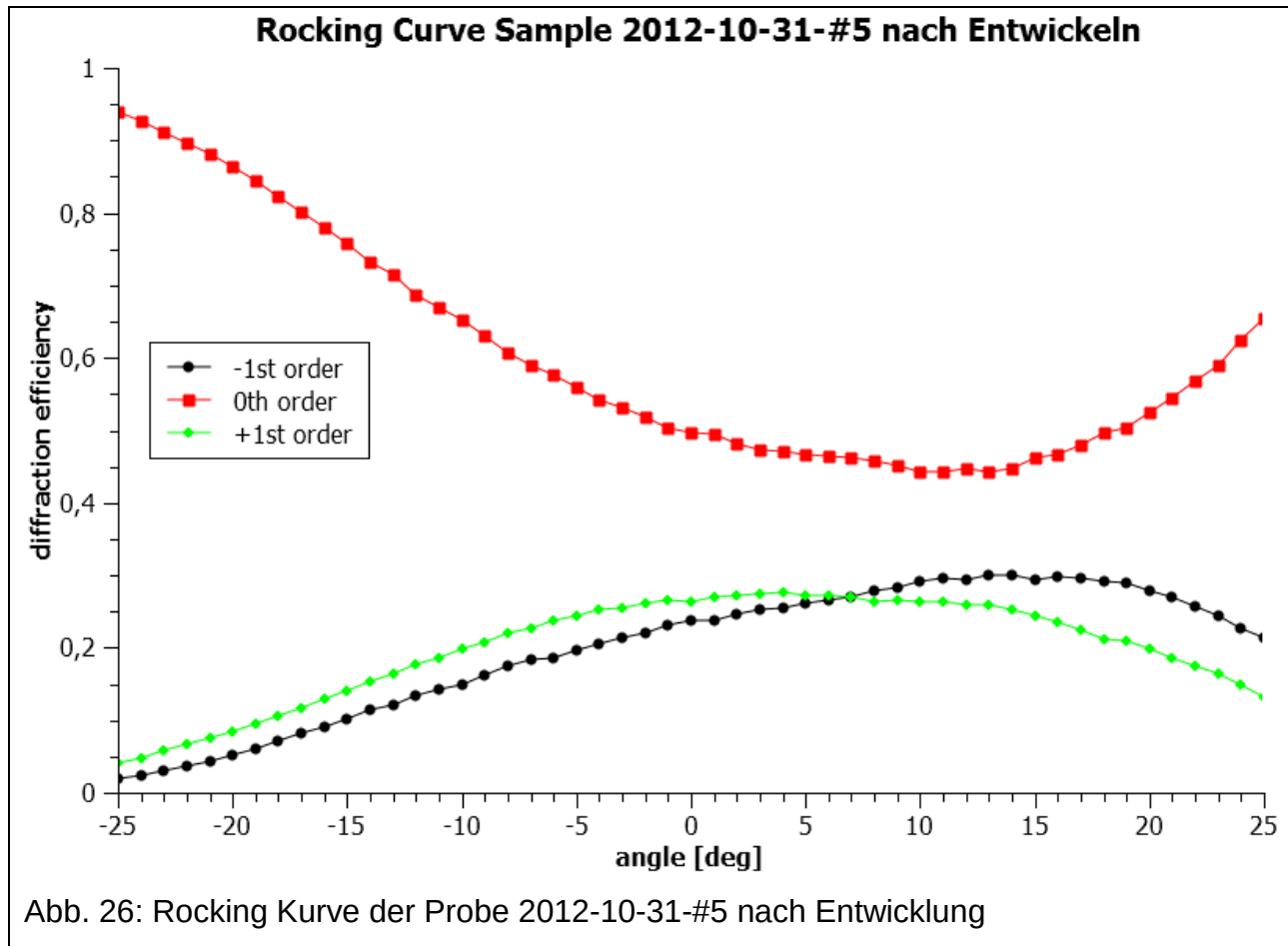
Als Beispiele sollen zwei Proben herausgegriffen werden, nämlich die Proben 2012-10-31-#5 sowie die Probe 2012-11-14-#1:

- 2012-10-31-#5 vor Entwicklung



Diese Probe ist charakteristisch für den Zustand aller Proben vor dem Entwicklungsschritt. Die Beugungseffizienz ist äußerst gering und liegt im Bereich niedriger, einstelliger Prozentwerte (hier: ca. 1%). Gleichzeitig ist diese Beugungseffizienz praktisch unabhängig vom Drehwinkel, weshalb es keine sinnvolle Methode gibt, wie die Breite eines Bragg-Peaks identifiziert werden könnte. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die effektive Dicke der Gitter vor dem Entwicklungsschritt äußerst gering ist.

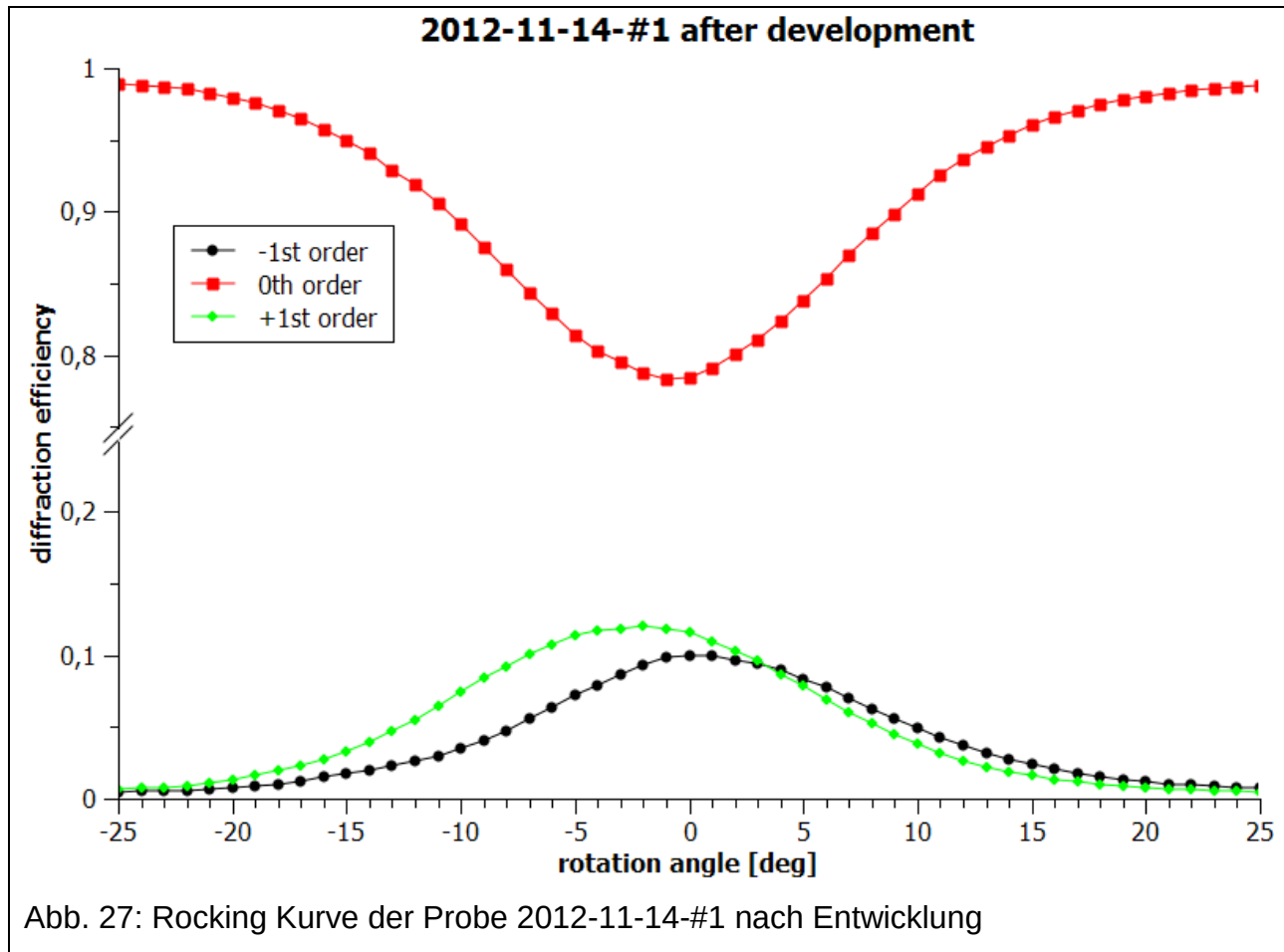
- 2012-10-31-#5 nach Entwicklung



Die aus der optischen Mikroskopie bestimmten Werte betragen $\Lambda \approx 4,0$ Mikrometer, die tatsächliche Schichtdicke SU-8 beträgt ca. 6,0 Mikrometer.

Aus den Rocking-Kurven (nach Entwicklung) ergeben sich die halbe Breite des Bragg-Peaks zu $\approx 0,35$ rad. Die effektive Schichtdicke ergibt sich somit zu 5,7 Mikrometer.

- 2012-11-14-#1 nach Entwicklung



Die Parameterwerte für diese Probe betragen: $\Lambda \approx 3$ Mikrometer, die Soll-Schichtdicke beträgt ca. 25 Mikrometer.

Aus den Rocking-Kurven (nach Entwicklung) ergibt sich die halbe Breite des Bragg-Peaks zu 0,13rad (untere Abschätzung). Die effektive Schichtdicke ergibt sich somit zu 8,6 Mikrometer (obere Abschätzung).

Man erkennt, dass diese Werte grundsätzlich im Bereich des Möglichen liegen, d.h. die effektive Schichtdicke ist kleiner als die tatsächliche Dicke der SU-8-Schicht. Gleichzeitig ist die effektive Dicke nicht sehr viel kleiner als die Dicke dieser SU-8-Schicht, sondern bewegt sich in der gleichen Größenordnung. Man erkennt weiters, dass der

Entwicklungsschritt eine deutliche Erhöhung der effektiven Schichtdicke verursacht. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass durch den Entwicklungsschritt tatsächlich nicht-polymerisiertes Material aus den Gitterzwischenräumen ausgewaschen wird. Die geringe Präzision dieser Messungen lassen jedoch keine genauen Schlüsse darauf zu, wie viel wirklich ausgewaschen wird.

6.5 Übersicht über die besten Parameter

6.5.1 Softbake-Zeit

Zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Softbake-Zeiten wurde eine Probenserie (2012-11-22) mit insgesamt fünf Proben angefertigt. Diese Proben wurden einem unterschiedlich langen Softbake-Prozess bei 95°C unterzogen, diese Zeiten variierten zwischen 10 Minuten und 20 Minuten. Anschließend wurden sie mit der gleichen Energiemenge belichtet (180mJ/cm^2) und mit der gleichen Methode (Ultraschall 15min) entwickelt. Die fertigen Gitter wurden unter dem optischen Mikroskop verglichen, wobei sich keinerlei deutliche Unterschiede erkennen ließen. Auch die anderen Probenreihen zeigen keinen Einfluss von unterschiedlichen Softbake-Zeiten.

Es ist möglich, dass sich erst durch eine noch größere Variation der Softbake-Zeiten merkliche Unterschiede ergeben. Jedenfalls würde man sich dann aber weit außerhalb der vom Hersteller empfohlenen Parameterwerte bewegen.

6.5.2 Exposure

Vom Hersteller wird für Schichtdicken zwischen 20 und 100 Mikrometer eine Belichtungs-dosis von 150 bis 250 mJ/cm^2 empfohlen [30]. In einer Vorserie, die noch im Juli 2012 in Slowenien am Institut Jožef Stefan gemacht wurde und für die die ältere Formulierung SU-8 2025 verwendet wurde, wurden Proben mit Dosen zwischen 35mJ/cm^2 und 1100mJ/cm^2 belichtet, was 0,5 bis 16 Sekunden Belichtungszeit entsprach.

Es zeigte sich, dass Proben mit einer Dosis unter 100mJ/cm^2 unterbelichtet waren, während Dosen über 350mJ/cm^2 überbelichtet waren. Für den Fall der Unterbelichtung fand kaum Polymerisation statt, weshalb sich die SU-8-Schicht beim Entwickeln vollständig auflöste. Für den Fall der Überbelichtung war die Polymerisation zu stark, sodass auch die Gitterzwischenräume polymerisierten. Am besten schienen jene Proben, die mit einer Energiedosis von ca. 200mJ/cm^2 belichtet wurden. Diese zeigten unter dem optischen Mikroskop deutliche Gitterlinien, beim Entwickeln blieb das Gitter meistens am Glassubstrat haften und nach dem Entwickeln zeigten sich deutliche Beugungsmuster.

In weiterer Folge wurden auch in China für die neuere Formulierung SU-8 3025 solche Versuche durchgeführt (Probenserie 2012-09-28, #1 bis #10). Hier wurden die Proben mit Energiedosen zwischen 150 und 250mJ/cm^2 belichtet, was einer Belichtungszeit von 6 bis 10 Sekunden entsprach. Es zeigte sich, dass die Proben mit höherer Beugungseffizienz eher am unteren Rand der Belichtungsenergiedosis angesiedelt waren, die Proben mit niedrigerer Beugungseffizienz eher am oberen Rand. In der Folge wurde versucht, die Energiedosis mit 150mJ/cm^2 bis 200mJ/cm^2 festzusetzen.

Zu bemerken ist, dass es immer wieder Ausreißerproben gab, die auch bei etwas höheren Dosen bis zu 350mJ/cm^2 gute Ergebnisse lieferten. Es ist möglich, dass Dosen bis 350mJ/cm^2 möglich sind, wenn gewährleistet ist, dass die Proben während der Belichtung (bis zu 15 Sekunden Belichtungszeit) nicht verwackeln können.

6.5.3 Post Exposure Bake

Für das Post Exposure Bake wurde keine eigene Probenserie angefertigt. Ergebnisse der Proben zeigten, dass eine Post Exposure Bake-Zeit von ca. 5 Minuten bei ca. 95°C gut geeignet war. Es ist jedoch zu bemerken, dass die vorhandenen Geräte nur die ungefähre Einstellung der Temperatur erlaubten. Um hohen mechanischen Belastungen durch schnelles Aufheizen und Abkühlen zu vermeiden, wäre das Anlegen eines Temperaturprogrammes möglich. Die benötigten Geräte standen jedoch nicht zur Verfügung.

6.5.4 Entwicklung

Die Frage der Entwicklung wurde bereits detailliert im Kapitel ... beschrieben. An dieser Stelle ist nur zu bemerken, dass für die Entwicklung bis dato die optimalen Parameter und Methoden nicht gefunden werden konnten.

6.5.5 Übersichtstabelle

Parameter	zu niedrig	gut	zu hoch
Soft Bake	keine Angabe	10-20 Minuten bei 95°C	keine Angabe
Exposure	< 150mJ/cm ²	150 - 200 mJ/cm ²	> 200 mJ/cm ²
Post Exposure Bake	< 5 Minuten	5 Minuten bei 95°C	keine Angabe
Entwicklung	keine Angabe		

Tab. 1: Übersichtstabelle über optimale Parameter

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist ein Teil eines größeren Projektes, das die Herstellung der gewünschten, polarisierenden Beamsplitter für kalte Neutronen zum Ziel hat. Diese Arbeit wurde hauptsächlich deshalb begonnen, um ein grundlegendes Wissen über das chemische und physikalische Verhalten der einzelnen Bestandteile, über die grundlegenden Arbeitsschritte und über die Probleme, die in all diesen Bereichen auftreten können, zu gewinnen. Im Speziellen stellte die Entwicklung und Anpassung von geeigneten Methoden zur Probenherstellung und –charakterisierung eine besondere Herausforderung dar. Obwohl am Ende dieser Arbeit kein gebrauchsfertiger Beamsplitter steht (was den Arbeitsumfang und die Ansprüche an diese Arbeit auch sicherlich bei weitem gesprengt hätte), so stimmen die Ergebnisse zuversichtlich, dass diese Beamsplitter eines Tages Wirklichkeit werden könnten.

Im Bereich der Ferrofluide konnte gezeigt werden, dass stabile Suspensionen von superparamagnetischen Nanopartikeln in ausreichend hohen Konzentrationen darstellbar sind. Im Bereich des gewählten Photolacks konnte gezeigt werden, dass dieser tatsächlich dazu geeignet ist, auf dem Wege der holographischen Lithographie Gitter der gewünschten Dimensionen herzustellen. Weiters konnten grundlegende Erkenntnisse über das Handhabung des Materials, insbesondere über die zur Belichtung benötigte Energiedosis gefunden werden. Im Bereich der Zusammenführung von Gitter und Ferrofluid konnten verschiedene Techniken erprobt werden, die in Zukunft in elaborierterer Form Anwendung finden können. Schließlich konnten auch im Bereich der Charakterisierung wesentliche Erkenntnisse gefunden werden, wie die gute Eignung der optischen Mikroskopie sowie der SEM, die Begrenzungen der AFM und die Schätzwerte, die aus Rocking-Kurven erhalten werden können. Ebenso konnten hier wesentliche Herausforderungen identifiziert werden, wie die bis dato ungelöste Lokalisierung und Quantifizierung derjenigen Nanopartikel, die sich im Gitter befinden sollen.

Diese Arbeit kann so einen Grundstock an Wissen und Erkenntnissen für weiterführende Arbeiten bilden.

Literaturverzeichnis

- [1] Willis B.T.M. und Carlile C.J. (2009): Experimental Neutron Scattering. New York, Oxford: Oxford University Press
- [2] Rauch H. und Werner S.A. (2000): Neutron Interferometry (*Neutron scattering in condensed matter, Vol. 12*). New York, Oxford: Oxford University Press
- [3] Klepp J., Drevensek-Olenik I., Gyergyek S., Pruner C., Rupp R. A. und Fally M.: Towards polarizing beam splitters for cold neutrons using superparamagnetic diffraction gratings. (*5th European Conference on Neutron Scattering*). Journal of Physics Conference Series 340 (2012), 012031
- [4] Mezei F.: Novel polarized neutron devices. Supermirror and spin component amplifier. Communications on Physics 1 (1976), 81-85
- [5] Fally M., Klepp J., Tomita Y., Nakamura T., Pruner C., Ellaban M.A., Rupp R.A., Bichler M., Drevensek Olenik I., Kohlbrecher J., Eckerlebe H., Lemmel H. und Rauch H.: Neutron Optical Beam Splitter from Holographically Structured Nanoparticle-Polymer Composites. Physical Review Letters 105 (2010), 123904
- [6] Hutley M.C. (1982): Diffraction gratings (*Techniques of Physics, Vol. 6*). London u.a.: Academic Press
- [7] Born M. und Wolf E. (⁷1999): Principles of Optics. Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Cambridge: Cambridge University Press
- [8] Cowley J. M. (³1995): Diffraction physics. Amsterdam u.a.: Elsevier
- [9] Wooding A., Kilner M. und Lambrick D.B.: Studies of the Double Surfactant Layer Stabilization of Water-Based Magnetic Fluids. Journal of Colloid and Interface Science 144 (1991), 236-242
- [10] Tadmor R., Rosensweig R.E., Frey J. und Klein J.: Resolving the Puzzle of Ferrofluid Dispersants. Langmuir 16 (2000), 9117-9120
- [11] Gyergyek S., Makovec D. und Drofenik M.: Colloidal stability of oleic- and ricinoleic-acid-coated magnetic nanoparticles in organic solvents. Journal of Colloid and Interface Science 354 (2011), 498-505
- [12] Khalafalla S. und Reimers G.: Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. IEEE Transactions on Magnetics 16/2 (1980), 178-183
- [13] Melle S. und Martin J.E.: Chain model of a magnetorheological suspension in a rotating field. Journal of Chemical Physics 118 (2003), 9875-9881

- [14] Park B.J., Song K.H. und Choi H.J.: Magnetic carbonyl iron nanoparticle based magnetorheological suspension and its characteristics. *Materials Letters* 63 (2009), 1350-1352
- [15] Raj K., Moskowitz B. und Casciari R.: Advances in ferrofluid technology. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 149 (1995), 174-180
- [16] Brown W.: Thermal Fluctuations of a Single-Domain-Particle. *Physical Review* 130/5 (1963), 1677-1686
- [17] Bailey R.: Lesser known applications of ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 39 (1983), 178-182
- [18] Rosensweig R.E., Hirota Y., Tsuda S. und Raj K.: Study of audio speakers containing ferrofluid. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), 204147
- [19] Patent Application - HAPTIC COMMUNICATION > Description (2012): <http://www.patexia.com/us-publications/20120062371/summary/highlight/20120062371>, zuletzt gesehen 7.12.2012
- [20] N.N.: Nokia patentiert vibrierende Tattoos. *Spiegel Online* 23.3.2012. <http://www.spiegel.de/netzwelt/gadgets/nokia-will-vibrations-tattoos-patentieren-a-823117.html>, zuletzt gesehen 7.12.2012
- [21] Shen L., Laibinis B.E. und Hatton T.A.: Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. *Langmuir* 15 (1999), 447-453
- [22] López-López M.T., Durán J.D.G., Delgado A.V. und González-Caballero F.: Stability and magnetic characterization of oleate-covered magnetite ferrofluids in different nonpolar carriers. *Journal of Colloid and Interface Science* 291/1 (2005), 144-151
- [23] Ovtar S., Lisjak D. und Drofenik M.: Barium hexaferrite suspensions for electrophoretic deposition. *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009), 456-463
- [24] Néel L.: Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Annales de Géophysique* 5/2 (1949), 99-136
- [25] Lopez-Diaz L., Torres L. und Moro E.: Transition from ferromagnetism to superparamagnetism on the nanosecond time scale. *Physical Review B* 65 (2002), 224406
- [26] Srivastava K.K.P.: The theory of superparamagnetic relaxation: Mossbauer study. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), 549-560
- [27] Kosmulski M.: The pH-dependent surface charging and points of zero charge. V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (2011), 1-15

[28] United States National Library of Medicine - ChemIDplus Advanced:
<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>

[29] 天津市希恩思生化科技有限公司 [He Owns], Eintrag zu CAS-Nr. 27176-87-0:
<http://www.heowns.com/productshowcontinue.asp?cxid='D-00429'>

[30] SU-8 3000 Data Sheet. <http://www.microchem.com/pdf/SU-8%203000%20Data%20Sheet.pdf>, zuletzt gesehen 27.12.2012

[31] Teh W.H., Dürig U., Drechsler U., Smith C.G. und Güntherodt H.-J.: Effect of low numerical-aperture femtosecond two-photon absorption on (SU-8) resist for ultrahigh-aspect-ratio microstereolithography. *Journal of Applied Physics* 97 (2005), 054907

[32] Crivello J.V. und Lam J.H.W.: Photoinitiated Cationic Polymerization with Triarylsulfonium Salts. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 17 (1979), 977-999

[33] Williams J.D. und Wang W.: Using megasonic development of SU-8 to yield ultra-high aspect ratio microstructures with UV lithography. *Microsystem Technologies* 10 (2004), 694-698

[34] Genolet G.: Ph.D.-thesis, EPFL Lausanne (2001), zit. n. [31]

[35] Abgrall P., Conedera V., Camon H., Gue A.-M., Nguyen N.-T.: SU-8 as a structural material for labs-on-chips and microelectromechanical systems (Review). *Electrophoresis* 28 (2007), 4539-4551

[36] Le Gac S., Carlier J., Camart J.-C., Cren-Olivé C. und Rolando C.: Monoliths for microfluidic devices in proteomics. *Journal of Chromatography B* 808 (2004), 3-14

[37] Haefliger D. und Boisen A.: Three-dimensional microfabrication in negative resist using printed masks. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16 (2006), 951-957

[38] Esquivel J.P., Senn T., Hernández-Fernández P., Santander J., Lörger M., Rojas S., Löchel B., Cané C. und Sabaté N.: Towards a compact SU-8 micro-direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* 195 (2010), 8110-8115

[39] Gutierrez-Riviera L.E. und Cescato L.: SU-8 submicrometric sieves recorded by UV interference lithography. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 18 (2008), 115003

[40] Le Dac T., Cheng Y., Tran K.A., Le Quoc M., Kan H. und Chia C.: Fabrication and optical characterisation of SiO₂ opal and SU-8 inverse opal photonic crystals. *Journal of Experimental Nanoscience* 7/2 (2012), 198-204

- [41] Lu B., Wan J., Shu Z., Xie S., Chen Y., Huq E., Qu X. und Liu R.: Metallic and dielectric photonic crystals with chiral elements by combined nanoimprint and reversal lithography in SU-8. *Microelectronic Engineering* 86 (2009), 619-621
- [42] Knapczyk J.W. und McEwen W.E.: Photolysis of Triarylsulfonium Salts in Alcohol. *Journal of Organic Chemistry* 35/8 (1970), 2539-2543
- [43] Zifferer G.: Skriptum zur Vorlesung „Physikalische Chemie III“ an der Universität Wien, Sommersemester 2012, 85
- [44] del Campo A. und Greiner C.: SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 17 (2007), R81-R95
- [45] SU-8 Table of Properties. <http://www.microchem.com/pdf/SU-8-table-of-properties.pdf>, zuletzt gesehen 27.12.2012
- [46] Becnel C., Desta Y. und Kelly K.: Ultra-deep x-ray lithography of densely packed SU-8 features: II. Process performance as a function of dose, feature height and post exposure bake temperature. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 15 (2005), 1249-1259
- [47] Daunton R., Gallant A.J. und Wood D.: Manipulation of exposure dose parameters to improve production of high aspect ratio structures using SU-8. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 22 (2012), 075016
- [48] Anhoj T.A., Jorgensen A.M., Zauner D.A. und Hübner J.: The effect of soft bake temperature on the polymerization of SU-8 photoresist. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16 (2006), 1819-1824
- [49] Zanghellini J., Achenbach S., El-Kholi A., Mohr J. und Pantenburg F.J.: New development strategies for high aspect ratio microstructures. *Microsystem Technologies* 4/2 (1998), 94-97
- [50] Khelif A., Vasseur J.O., Lambin P., Djafari-Rouhani B. und Deymier P.A.: Theory of acoustic scattering by supported ridges at a solid-liquid interface. *Physical Review E* 65 (2002), 036601
- [51] Kondo T., Juodkazis S. und Misawa H.: Reduction of capillary force for high-aspect ratio nanofabrication. *Applied Physics A* 81 (2006), 1583-1586
- [52] Tanaka T., Morigami M. und Atoda N.: Mechanism of resist pattern collapse during development process. *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993), 6059-6064
- [53] graphische Darstellung von <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/ProxyServlet?>

objectHandle=Search&actionHandle=getAll3DMViewFiles&nextPage=jsp%2Fchemidhe
avy%2FChemStruct.jsp&chemid=0000108656&formatType=_3D

[54] Burch J.M. (1960): Research 13/2, zit. n. [6]

[55] Kogelnik H.: Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings. The Bell System
Technical Journal 48 (1969), 2909-2947

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abb. 1: Darstellung eines schiefen Gitters mit sinusoidaler Modulation des Brechwertes	10
Abb. 2: Veränderung der Streulänge b für Neutronen (...)	15
Abb. 3: Die drei Bestandteile eines Ferrofluids: Trägerflüssigkeit, Partikel, Tenside	21
Abb. 4: Herstellung der Doppelschicht für wässrige Ferrofluide	25
Abb. 5: Vergleich der Struktur von Stearinsäure, Ölsäure und Ricinolsäure	28
Abb. 6: Vergleich verschiedener linearer Dodecylbenzolsulfonsäuren	41
Abb. 7: Hauptbestandteile des Photolackes SU-8	43
Abb. 8: Reaktionen des Photoinitiatorsalzes	47
Abb. 9: Ketteninitiation	47
Abb. 10: Kettenfortpflanzung	47
Abb. 11: Monomereinheit im Polymernetzwerk	49
Abb. 12: Entwickler 2-Methoxy-1-methylethylacetat	62
Abb. 13: Die Generierung von Interferenzstreifen an der Schnittfläche zweier kohärenter Strahlen	67
Abb. 14: Schematischer Aufbau zur holographischen Lithographie	68
Abb. 15: Probe 2012-07-12-#2 aus einer Vorserie in Slowenien, direkt nach dem Post Exposure Bake aufgenommen.	76
Abb. 16: Probe 2012-09-28-#8, nach dem Entwickeln, 20-fache Vergrößerung	77
Abb. 17: Probe 2012-10-24-#7, nach dem Entwickeln, 40-fache Vergrößerung.	79
Abb. 18: Probe 2012-10-31-#10, nach dem Entwickeln, 4-fache Vergrößerung.	80
Abb. 19: Probe 2012-09-28-#10, nach dem Entwickeln im Ultraschallbad, 10-fache Vergrößerung.	81
Abb. 20: Probe 2012-10-31-#5, nach dem Entwickeln, 40-fache Vergrößerung.	84
Abb. 21: AFM-Aufnahme der Probe 2012-10-31-#2.	85
Abb. 22: AFM-Aufnahme der Probe 2012-10-31-#6 im Profil	86
Abb. 23: SEM-Aufnahme der Probe 2012-10-31-#2,	87
Abb. 24: SEM-Aufnahme der Probe 2012-10-31-#2 im Querschnitt	88
Abb. 25: Rocking Kurve der Probe 2012-10-31-#5 vor Entwicklung	91
Abb. 26: Rocking Kurve der Probe 2012-10-31-#5 nach Entwicklung	92
Abb. 27: Rocking Kurve der Probe 2012-11-14-#1 nach Entwicklung	93
Tab. 1: Übersichtstabelle über optimale Parameter.....	96

Abstract (English version)

The generation of polarized neutron beams is a key issue not only in basic research but also in applied materials science. The devices that are currently being used for this purpose all show certain drawbacks and disadvantages, so that the development of a new kind of polarizing elements for neutrons seems to be an urgent task. During this work, first experimental steps towards this new kind of polarizing devices were made. It could be shown that practical realization of these new devices seems to be feasible in the near future.

The new kind of polarizing elements make use of the magnetic properties of neutrons. Thin layers of magnetic and non-magnetic material are arranged in turns, in a way that when an external magnetic field is applied, the device becomes invisible for all neutrons of one spin state, whereas all neutrons with the other spin state are being reflected from the device. Via this method, neutrons can be sorted according to their spin state and polarized neutron beams can be generated.

The practical realization is made in the style of a (neutron-optical) diffraction grating, comparable in size to a name card and consisting of a nanoparticle-polymer-composite. The manufacturing process consists of three steps: First the structuring of the polymer (the off-the-shelf photoresist SU-8) via holographic (interferometric) methods, so that a polymer mold in the shape of a grating is obtained. Second the preparation of a ferrofluid that contains and stabilizes superparamagnetic maghemite nanoparticles. Third the combination of polymer mold and ferrofluid, which gives a structured nanoparticle-polymer-composite.

The manufacturing work is supplemented by intense characterization of the manufactured elements. This was done by optical microscopy, measuring rocking curves and SEM- and AFM-measurements.

Abstract (deutsche Fassung)

Die Herstellung polarisierter Neutronenstrahlen ist eine Schlüsselfrage sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die angewandte Materialforschung. Die bisher dazu verwendeten Geräte und Bauteile weisen verschiedene Nachteile und Einschränkungen auf, weshalb die Herstellung neuartiger Polarisationsselemente dringend geboten scheint. Für diese Arbeit wurden erste experimentelle Schritte auf dem Weg zu diesen neuartigen Polarisationsselementen gesetzt und zeigt die Möglichkeit auf, solche Bauteile in der näheren Zukunft in marktreifer Form zu produzieren.

Für die hier besprochenen, neuartigen polarisierenden Beamsplitter werden die magnetischen Eigenschaften des Neutrons ausgenutzt. Dazu werden abwechselnd dünne Schichten eines magnetischen und eines nicht-magnetischen Stoffes so angeordnet, sodass bei Anlegen eines externen magnetischen Feldes das Bauteil für alle Neutronen einer Polarisation unsichtbar wird, während alle Neutronen entgegengesetzter Polarisation reflektiert werden. Dadurch können die Neutronen nach ihrer Polarisation getrennt werden, man erhält polarisierte Neutronenstrahlen.

Die konkrete Realisierung findet diese Anordnung in der Form eines (neutronenoptischen) Gitters, vergleichbar mit der Größe einer Visitenkarte und bestehend aus einem Nanopartikel-Polymer-Kompositmaterial. Der Herstellungsprozess besteht aus drei Teilschritten: Erstens der Strukturierung des Polymers (der handelsübliche Photolack SU-8) mittels holographischer (interferometrischer) Methoden, sodass eine Polymer-Form mit Gitterstruktur erhalten wird. Zweitens der Herstellung eines Ferrofluids, das die superparamagnetischen Maghemit-Nanopartikel enthält und stabilisiert. Drittens das Zusammenführen von Polymer-Form und Ferrofluid, wodurch ein strukturiertes Polymer-Nanopartikel-Kompositmaterial erhalten wird.

An die präparative Arbeit schließt eine umfangreiche Charakterisierung der erhaltenen Bauteile an. Diese erfolgte mittels optischer Mikroskopie, der Aufnahme von Rocking-Kurven sowie mittels SEM- und AFM-Aufnahmen.

Lebenslauf

Michael Siegfried Meingaßner, Bakk. phil.

geb. am 23. Jul. 1987 in Ried im Innkreis

Kontakt: michael.meingassner@univie.ac.at

Studium und Schulbildung

- **Studium der Physik und Chemie**

Okt. 2007 – Jul. 2014 Lehramtsstudium Physik und Chemie (Universität Wien, Österreich)
Sep. 2012 – Feb. 2013 Forschungsaufenthalt für die Physik-Diplomarbeit (TEDA Applied Physics School, Nankai University, Tianjin, VR China)
Jul. 2012 Forschungsaufenthalt für die Physik-Diplomarbeit (Institut Jožef Stefan, Ljubljana, Slowenien)

- **Studium der Sinologie**

Okt. 2011 – lfd. Masterstudium Sinologie, Studienzweig „Unterrichtskompetenz“ (Universität Wien, Österreich)
Sep. 2010 – Jul. 2011 Chinesisch-Sprachstudium (Dalian Maritime University, VR China)
Okt. 2006 – Jun. 2010 Bakkalaureatsstudium Sinologie (Universität Wien, Österreich), *Abschluss mit Auszeichnung*
Jul. 2008 – Aug. 2008 Chinesisch-Sprachstudium (Shanghai University, VR China)

- **Mittelschule**

Sep. 1997 – Jun. 2005 Bundesgymnasium Ried im Innkreis, *Matura mit Auszeichnung*

Berufliche Erfahrung

Okt. 2013 – Jul. 2014 Studentischer Tutor, Universität Wien, Fakultät für Chemie
Mär. 2013 – Jul. 2013 Studentischer Tutor, Universität Wien, Fakultät für Physik
Feb. 2006 – lfd. Rettungssanitäter, Österreichisches Rotes Kreuz, Bezirk Grieskirchen (Zivildienst, hauptamtlich als Urlaubsvertretung und ehrenamtlich)
Aug. 2005 – Jän. 2006 Produktionsmitarbeiter, Fa. KUVAG, Neumarkt im Hausruckkreis

Danksagungen

Die Erstellung dieser Arbeit und der Abschluss meines Studiums wären ohne die tatkräftige Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken.

Mein Dank gilt besonders meiner Familie, die mir während der gesamten Zeit meines Studiums mit finanzieller und moralischer Unterstützung zur Seite stand.

Ebenso danken möchte ich meinen Freunden und Studienkollegen, nicht nur für die Zusammenarbeit während des Studiums, sondern auch für viele gemeinsam verbrachte Stunden der Freizeit.

Meine praktische Forschungstätigkeit für diese Diplomarbeit wäre ohne die zahlreichen Unterstützer seitens der Universitäten und Forschungsinstitute nicht vorstellbar gewesen. Mein Dank gilt insbesondere meinem Betreuer, Herrn Prof. Rupp, der mir die beiden Auslandsaufenthalte in Slowenien und Tianjin durch seine tatkräftige Organisation ermöglicht hat und mir während dieser Aufenthalte eine große Stütze war. Stellvertretend für die ganze Arbeitsgruppe „Physik funktioneller Materialien“ der Universität Wien möchte ich mich bei Herrn Prof. Fally und Herrn Dr. Klepp bedanken, die mit ihrer Vorarbeit die theoretische Basis für meine Arbeit gelegt und mich bei Unklarheiten mit ihrem Wissen unterstützt haben. Stellvertretend für das Team des „Institut Jozef Stefan“ in Laibach möchte ich mich bei Frau Prof. Drevenšek-Olenik, Herrn Prof. Gyergyek und Herrn Dr. Devetak bedanken, die mich in zahlreiche Arbeitsverfahren eingeführt haben. Für die Gruppe in TEDA möchte ich mich insbesondere bei Herrn Prof. Zhang und meinen dortigen Studienkollegen bedanken, die mich so herzlich in ihre Arbeitsgruppe aufgenommen und sofort bereit waren, mir mit allen auftauchenden Problemen weiterzuhelfen.

Finanzielle Unterstützung seitens folgender Stellen wurde dankbar angenommen:

	ÖAD-WTZ Programm (Nr. SI 07-2011) <i>für den Aufenthalt in Slowenien</i>
 universität wien	KWA- (Kurzfristige Wissenschaftliche Auslandsaufenthalte)- Stipendium der Universität Wien (Nr. 000185/2012) <i>für den Aufenthalt in China</i>
	International S&T cooperation program of China (Nr. 2011DFA52870), <i>für den Aufenthalt in China</i>