

Einfluss von Plasmabehandlung auf laserinduzierte Oberflächenstrukturen

Bachelorarbeit

im
Studiengang
„Bachelor of Science“
im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Lennart Kulik

aus
Bochum

Bochum 2022

Abstract

Für die Effizienzverbesserung von Katalysatoren und die elektrochemische Reduktion von CO_2 sind eine große Oberfläche und die Moleküle CuO und Cu_2O von zentraler Bedeutung. Dazu werden dünne Kupferschichten mit einer Dicke von 3, 5, 7 und 9 nm mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (532 nm / 20 Hz) behandelt, um Nanopartikel zu erzeugen (PLIDS). Anschließend wird ein He/O_2 -Plasma mit dem COST Reference Microplasma Jet gezündet und die Kupferschichten werden gleichzeitig mit dem Laser und dem Plasma behandelt, um die Nanopartikel und die Moleküle CuO und Cu_2O zu erzeugen. Es wird eine Theorie zur Beschreibung des Durchmessers der Nanopartikel vorgestellt und mit den Ergebnissen verglichen. Die Abhängigkeit der Teilchendurchmesser und der Teilchenzahl von der Schichtdicke wird nachgewiesen. Die Plasmabehandlung hindert die Partikel daran, sich zu bilden und die Erzeugung von CuO und Cu_2O wird durch große Anteile von Cu(OH)_2 beeinträchtigt. Beim Kontakt des Kupfers an der Atmosphäre entsteht in kurzer Zeit Cu(OH)_2 . Es werden Lösungsansätze erläutert, um diesen Anteil zu verringern und die Partikel auch unter Einfluss des Plasmas zu erzeugen.

For the efficiency improvement of catalysts and the electrochemical reduction of CO_2 , a large surface area and the molecules CuO and Cu_2O are of central importance. For this purpose, thin copper layers with a thickness of 3, 5, 7 and 9 nm are treated with a pulsed Nd:YAG laser (532 nm / 20 Hz) to create nanoparticles (PLIDS). Then a He/O_2 plasma is generated by the COST Reference Microplasma Jet and the copper layers are treated simultaneously with the laser and the plasma to generate the nanoparticles and the molecules CuO and Cu_2O . A theory describing the diameter of the nanoparticles is presented and compared with the results. The dependence of the particle diameters and the particle number on the film thickness is demonstrated. The plasma treatment prevents the particles from forming and the generation of CuO and Cu_2O is affected by large amounts of Cu(OH)_2 . When the copper comes into contact with the atmosphere, Cu(OH)_2 is formed in a short time. Possible solutions are presented in order to reduce this proportion and to generate the particles even under the influence of the plasma.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Grundlagen	9
2.1. Pulsed Laser Induced Dewetting Structure (PLIDS)	9
2.2. Atmosphärendruckplasmen	12
2.3. Plasmabehandlung auf Oberflächen	12
2.4. X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS)	14
2.5. Scanning Electron Microscope (SEM)	15
3. Aufbau	17
3.1. COST-Jet	17
3.2. Laser- und Plasmajetaufbau	18
3.3. Laserprofiloptimierung	19
4. Auswertung	21
4.1. Morphologie Laserbehandlung	21
4.2. Oberflächenanalyse Laser- und Plasmabehandlung	27
5. Fazit	35
A. Anhang	37
Literatur	38

1. Einleitung

Der Klimawandel stellt eine immer größer werdene Herausforderung für die Menschheit dar. Für die Erwärmung der Erde sind die sogenannten Treibhausgase verantwortlich, welche für die von der Erdoberfläche reflektierte Infrarotstrahlung nur wenig transparent sind. Dadurch wird die Abkühlung der Erde verhindert, was eine steigende Temperatur auf der Erde zur Folge hat. Eines der wichtigsten Treibhausgase ist CO_2 . Dieses entsteht durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, wie Kohle oder Öl [1]. Um dem Klimawandel entgegen zu wirken, sind Methoden zur Reduktion des bereits in der Atmosphäre vorhandenen CO_2 von großem Interesse. Eine vielversprechende Methode ist die elektrochemische Reduktion von CO_2 in wiederverwertbare Stoffe wie Ethanol, Methanol oder Ethylen [2]. Wird die für den Prozess benötigte elektrische Energie durch erneuerbare Quellen erzeugt, entsteht ein klimaneutraler Kreislauf zum Recyceln von CO_2 [3]. Für die elektrochemische Reduktion von CO_2 sind vor allem Metalle, die als Katalysator fungieren, von großer Bedeutung. Für die Optimierung dieses Prozesses wird die Oberfläche vergrößert, etwa durch Änderung der Rauheit [4] oder, wie in dieser Arbeit, durch eine Laserbehandlung. Zusätzlich wird die chemische Zusammensetzung des Metalls verändert, um die Selektivität für diesen Prozess zu erhöhen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Morphologie von Kupferschichten verschiedener Dicke auf einem Siliziumwafer unter Einfluss eines gepulsten Lasers zu untersuchen und die Oberflächenstruktur und Erzeugung von Kupfer(I)Oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)Oxid (CuO) mittels einer gleichzeitigen Behandlung eines Helium- und Sauerstoffplasmas und eines Lasers zu analysieren. Die Morphologie wurde mit dem "Scanning Electron Microscope" (SEM) untersucht. Die Oberflächenstruktur lässt sich in zwei große Unterkapitel aufteilen. "Laser Induced Periodic Surface Structures" (LIPSS) beschreiben eine stark periodisch angeordnete Struktur. Diese treten sowohl bei gepulsten, als auch bei kontinuierlichen Laserbehandlungen auf. Sie sind unter anderem von dem behandelten Material, der Wellenlänge und der Polarisierung des vom Laser emittierten Lichts, sowie dessen Einfallswinkel auf der Oberfläche und der Pulslänge abhängig. LIPSS lassen sich wiederum aufteilen in "Low Spatial Frequency LIPSS" (LSFL), welche eine Periodizität größer $\lambda/2$ besitzen, und "High Spatial Frequency LIPSS" (HSFL) mit einer Periodizität kleiner als $\lambda/2$. LIPSS werden auch in dieser Arbeit erzeugt, aber nicht näher behandelt. Für diese Arbeit sind "Pulsed Laser Induced Dewetting Structures" (PLIDS) von elementarer Bedeutung. Durch die Energie des Lasers wird die Kupferschicht erhitzt und schmilzt auf. Ist das Kupfer flüssig, zieht es sich wegen der Oberflächenspannung zu einzelnen Partikeln zusammen. Durch den gepulsten Laser erhärten die Partikel nach einem Schuss und können erneut beschossen werden, wenn die Partikel noch nicht vollständig ausgebildet sind. Der Endzustand ist stabil und wird durch weitere gepulste Laserschüsse nicht verändert [5]. In diesem Zustand haben die Partikel eine definierte

Größe abhängig von der Schichtdicke. Dieser Zusammenhang wird in dieser Arbeit untersucht. Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung nach der Laser- und Plasmabehandlung wurde das "X-ray Photoelectron Spectrometer"(XPS) verwendet. Die Analyse der Augerspektren von Kupfer, welche eine Bindungsenergie von ungefähr 570 eV besitzen, erlaubt es, Auskunft über die Anteile von Kupfer, Kupfer(I)Oxid, Kupfer(II)Oxid und Kupfer(II)Hydroxid in einer Oberfläche zu geben.

2. Grundlagen

2.1. Pulsed Laser Induced Dewetting Structure (PLIDS)

PLIDS steht für "Pulsed Laser Induced Dewetting Structure". Auf einem Siliziumwafer wird eine dünne Kupferschicht abgeschieden, die anschließend mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser mit der Wellenlänge von 532 nm beschossen wird. Die Kupferschicht schmilzt auf und zieht sich aufgrund der Oberflächenspannung zu kleinen Partikeln zusammen, solange das Kupfer flüssig ist [6]. Nach jedem Laserpuls kühlen die Partikel instantan ab. Bei mehreren Laserpulsen wird dieser Prozess Stück für Stück fortgeführt, bis sich die Partikel gebildet haben. Der Endzustand ist stabil und die Struktur ändert sich nicht durch weitere Laserpulse [5].

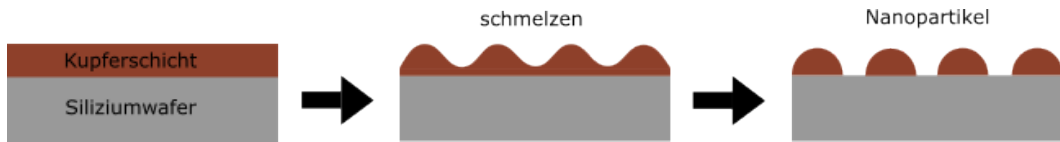


Abbildung 1: Entstehung der Nanopartikel (nicht maßstabsgetreu).

Justin Trice [7] hat sich bereits intensiv mit diesem Prozess beschäftigt und eine theoretische Beschreibung aufgestellt, welche im Folgenden kurz erläutert wird. Für diesen Prozess ist der Wärmefluss von zentraler Bedeutung. Um diesen zu beschreiben, wird nur der Wärmefluss senkrecht zur Oberfläche betrachtet. Es ist also ein eindimensionales Modell, das die Wärmeleitung parallel zur Oberfläche vernachlässigt. Des Weiteren wird der Siliziumwafer als unendlich ausgedehnt betrachtet, weshalb die Temperatur des Siliziumwafers als konstant angenommen wird. Mögliche Störungseffekte beim Kontakt des Kupfers mit dem Silizium und Wärmeverluste an die Umgebung werden ebenfalls vernachlässigt.

Der Laser trifft bei $z = -h$ auf die Kupferschicht, welche bei $z = 0$ auf dem Siliziumwafer liegt. Unter diesen Annahmen lässt sich die Temperatur T in der Kupferschicht beschreiben als:

$$(\rho C_{eff})_{Cu} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = k_{Cu} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + S \alpha_{Cu} \cdot f(t) \cdot e^{-\alpha_{Cu} \cdot (z+h)} \quad (1)$$

Dabei beschreibt ρ die Dichte, C_{eff} die Wärmekapazität, S die Rate, in der die Energie vom Laser absorbiert wird mit der Absorption von Kupfer α_{Cu} . Die Funktion $f(t)$ beschreibt den zeitlichen Verlauf der Energie eines Laserpulses. Für $f(t) = 1$, also für Pulse ohne zeitliche Veränderung der Energiedichte, lässt sich eine Lösung für den

zeitlichen Temperaturverlauf analytisch herleiten. Unter dieser Annahme lässt sich S bestimmen zu

$$S = (1 - R(h)) \cdot \xi \frac{E_0}{t_p} \quad (2)$$

E_0 beschreibt die Energiedichte des Lasers und t_p die Pulslänge. $R(h)$ stellt dabei das Reflektionsvermögen in Abhängigkeit der Schichtdicke dar. Da Wärmeverluste an der Oberfläche an die Umgebung vernachlässigt werden, gilt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=-h} = 0 \quad (3)$$

Da $h < \frac{1}{\alpha_{Cu}}$, ist der Temperaturgradient in der Kupferschicht sehr klein. Der Wärmetransport beim Übergang in das Silizium wird beschrieben durch $q_s(t) = k_{Si} \left(\frac{\partial T_{Si}}{\partial z} \right)_{z=0} = k_{Cu} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0}$ und es gilt $\bar{S} = \frac{S \cdot (1 - e^{-\alpha_{Cu} \cdot h})}{(\rho C_{eff})_{Cu} \cdot h}$. Nun lässt sich die mittlere Temperatur in der Kupferschicht bestimmen:

$$\bar{T} = \frac{1}{h} \int_{-h}^0 T dz \quad (4)$$

$$\Rightarrow (\rho C_{eff})_{Cu} \cdot \frac{d\bar{T}}{dt} = k_{Si} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} + \frac{S \cdot f(t)}{h} (1 - e^{(-\alpha_{Cu} \cdot h)}) \quad (5)$$

$$\Rightarrow \frac{d\bar{T}}{dt} = \bar{S} \cdot f(t) + \frac{q_s(t)}{(\rho C_{eff})_{Cu} \cdot h} \quad (6)$$

Um den zeitlichen Verlauf der Temperatur zu beschreiben, wird eine Hilfsvariable θ_{Si} definiert und daraus eine Differentialgleichung aufgestellt. Sei $\theta_{Si} = T_{Si} - T_0$ und $T_0 = T_{Si}(z \rightarrow \infty)$, dann folgt

$$\frac{\partial \theta_{Si}}{\partial t} = \frac{k_{Si}}{(\rho C_{eff})_{Si}} \cdot \frac{\partial^2 \theta_{Si}}{\partial z^2} \quad (7)$$

Mit Hilfe der Anfangsbedingungen $\theta(z, 0) = \theta(\infty, t) = 0$, $-k_{Si} \frac{d\theta}{dz}(0, t) = q_{Si}(t)$ und der Laplace Transformation erhält man

$$T(t) = T_0 + \frac{2\bar{S}\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}K} + \frac{\bar{S} \cdot (e^{K^2 t} \cdot \operatorname{erfc}(K\sqrt{t}) - 1)}{K^2} \quad (8)$$

Die Funktion beschreibt den zeitlichen Verlauf der Temperatur der Probe unter Einfluss eines Laserpulses. Alle Materialien benötigen eine minimale Temperatur, damit sie schmelzen. Der Schmelzpunkt von Kupfer liegt bei 1357,77 Kelvin [8], wobei der von Silizium mit 1678 Kelvin [9] deutlich höher liegt. Der Laser muss also eine Energiedichte liefern, welche das Kupfer aufschmilzt, aber das Silizium unbehandelt lässt. Damit diese Temperatur erreicht wird, muss der Laser eine minimale Energiedichte überschreiten.

Je dünner die Kupferschicht ist, desto mehr Licht wird durch das Kupfer transmittiert und am Silizium reflektiert. Dies hat zur Folge, dass durch die geringere Absorption in dünneren Kupferschichten der Temperaturanstieg geringer ist und die Kupferschicht langsamer, beziehungsweise gar nicht aufschmilzt. Ist das Kupfer flüssig, sorgt die Oberflächenspannung dafür, dass sich das Kupfer zu kleinen Partikeln zusammenzieht. Während dessen kühlt das Kupfer ab und wird wieder fest. Danach folgt der nächste Laserpuls und der Prozess wiederholt sich. Beschrieben wird dieser Prozess durch die "Thin film hydrodynamic instability" (TFH). Nach diesem Modell verhält sich der Abstand der Partikel $\Lambda \propto h^2$ und der mittlere Durchmesser $D \propto h^{\frac{5}{3}}$. Mit diesem Modell hat sich Christopher Favazza [6] beschäftigt. Er beschreibt den Prozess, indem er einen Zusammenhang zwischen temporären Schichtdickenvariationen und den wirkenden Kräften aufstellt.

$$3\eta \frac{\partial h'}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\gamma h'^3 \nabla \cdot \nabla^2 h' + \frac{A}{2\pi h'} \nabla h' \right) \quad (9)$$

η beschreibt die Viskosität und γ beschreibt die Oberflächenenergie zwischen der Kupferschicht und dem Vakuum. A ist die Hamaker Konstante, welche bei der Berechnung von Van-der-Waals Wechselwirkungen benötigt wird. Sie hängt von der Temperatur, der Größe und der Permittivität der Teilchen sowie des dazwischen liegenden Mediums ab [10]. $h' = h + \hat{h}$ stellt die momentane Schichtdicke dar, die von der ursprünglichen Schichtdicke um eine Höhe von $\hat{h}$ abweicht. Setzt man dies in Gleichung 9 ein, so ergibt sich:

$$3\eta \frac{\partial \hat{h}}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\gamma h^3 \nabla \cdot \nabla^2 \hat{h} + \frac{A}{2\pi h} \nabla \hat{h} \right) \quad (10)$$

Substituiert man $\hat{h} = \epsilon \cdot e^{ik_x \cdot x + ik_y \cdot y + \sigma t}$ und setzt dies in Gleichung 10 ein, erhält man eine Dispersionsrelation, welche die Wachstumsrate der Partikel auf der Oberfläche beschreibt.

$$3\eta\sigma = -\gamma h^3 k^4 + \frac{Ak^2}{2\pi h} \quad (11)$$

Das Maximum berechnet sich nach $\frac{\partial \sigma}{\partial k} = 0$ und liefert $k_m^2 = \frac{A}{4\pi h^4 \gamma}$ und $k_m = 0$. k_m beschreibt die Wellenzahl dieses periodischen Systems und die charakteristische Wellenlänge ist definiert als

$$\Lambda = \frac{2\pi}{k_m} = \sqrt{\frac{16\pi^3 \gamma}{A}} h^2 \quad (12)$$

Sie beschreibt den Abstand, den die Partikel voneinander haben. Daraus lässt sich leicht ein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und dem Durchmesser der Partikel

herleiten. Nimmt man an, dass sich ein zylindrisches Volumen mit Durchmesser D_Z zu einer Kugel mit Durchmesser D_K zusammenzieht, folgt:

$$\frac{\pi D_Z^2 h}{4} = \frac{4\pi}{3} f(\theta) \frac{D_K^3}{8} \quad (13)$$

Die Funktion $f(\theta)$ ist abhängig von dem Kontaktwinkel und stellt einen Formfaktor für das Kugelvolumen dar. Dabei sind $f(180^\circ) = 1$ und $f(90^\circ) = 0,5$. Durch die Funktion wird nur der Teil der Kugel oberhalb des Siliziumwafers beschrieben. Setzt man nun $D_Z = \Lambda$, dann folgt:

$$D = \left(\frac{24\pi^3 \gamma}{A f(\theta)} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot h^{\frac{5}{3}} = C \cdot h^{\frac{5}{3}} \quad (14)$$

Der Durchmesser der Partikel ist also proportional zu $h^{\frac{5}{3}}$ und der Vorfaktor C besteht nur aus Materialkonstanten und dem Kontaktwinkel des Partikels auf dem Siliziumwafer.

2.2. Atmosphärendruckplasmen

Ein Plasma ist ein Gasgemisch aus frei beweglichen Elektronen und Atomkernen, wodurch lokale Inhomogenitäten im elektrischen Feld entstehen können. Atmosphärendruckplasmen sind Plasmen, die unter Atmosphärendruck gezündet werden können. Sie eignen sich hervorragend für die Behandlung von Oberflächen, da sie keine Druckkammer benötigen und im Regelfall mit wenig Aufwand gezündet werden können. Nach dem Paschengesetz hängt die Zündspannung eines Plasmas von der Dichte des Gases und den Elektrodenabständen ab [11]. Um die Zündspannung möglichst klein zu halten, ist ein geringer Elektrodenabstand notwendig. Bei einer Radiofrequenzentladung (RF-Entladung) folgen die Elektronen dem sich ändernden elektrischen Feld, während die Ionen aufgrund ihrer größeren Masse nahezu in Ruhe bleiben. Es liegt ein nicht-thermisches Gleichgewicht vor, da die Elektronen und Ionen verschiedene Temperaturen besitzen. Eine zuverlässliche Quelle stellt der COST Reference Microplasma Jet dar, welcher in Kapitel 3.1 genauer erläutert wird.

2.3. Plasmabehandlung auf Oberflächen

Plasmen können auf verschiedene Arten für die Oberflächenbehandlung genutzt werden. Häufig werden sie zum Säubern verwendet, da sie keinen direkten Kontakt erfordern und somit keine organischen Spurenelemente hinterlassen [12]. Des Weiteren können mit Plasmen Oberflächen beschichtet werden. Dieses wird in der High Power Impulse Magnetron Sputtering Methode (HiPIMS) [13] angewendet, mit der auch die Kupferschicht auf dem Siliziumwafer hergestellt wurde. Dabei lösen Argonionen auf einem Kupfertarget Kupferatome heraus, welche sich auf dem Siliziumwafer absetzen. Über die

Brenndauer des Plasmas kann die Schichtdicke auf dem Siliziumwafer variiert werden. Eine weitere wichtige Anwendung ist die chemische Modifikation von Oberflächen, die auch in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung ist [14] [15]. Die chemische Modifizierung von Oberflächen mit Hilfe von Plasmen wird in der Literatur häufig diskutiert. Durch eine gezielte Zusammensetzung des Plasmas können bestimmte Reaktionen auf der Oberfläche stattfinden, indem Flüsse von Reaktivteilchen auf Oberflächen gelenkt werden. Für die Erzeugung von Kupfer(I)Oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)Oxid (CuO) wird ein Helium-Sauerstoffplasma verwendet. Helium ist nicht sehr reaktiv und stellt das Trägergas dar mit einer 0,5 % Sauerstoffbeimischung. Das Plasma dissoziiert molekularen Sauerstoff zu atomaren Sauerstoff. Im COST Jet finden folgende Reaktionen zur Erzeugung von atomarem Sauerstoff statt [16]:



Der atomare Sauerstoff rekombiniert aufgrund von Stößen mit Helium zu molekularem Sauerstoff und Ozon [16]:



Aus den Reaktionen stellt sich im Entladungskanal des COST-Jet ein Maximum der atomaren Sauerstoffdichte ein (vgl. Abb. 2).

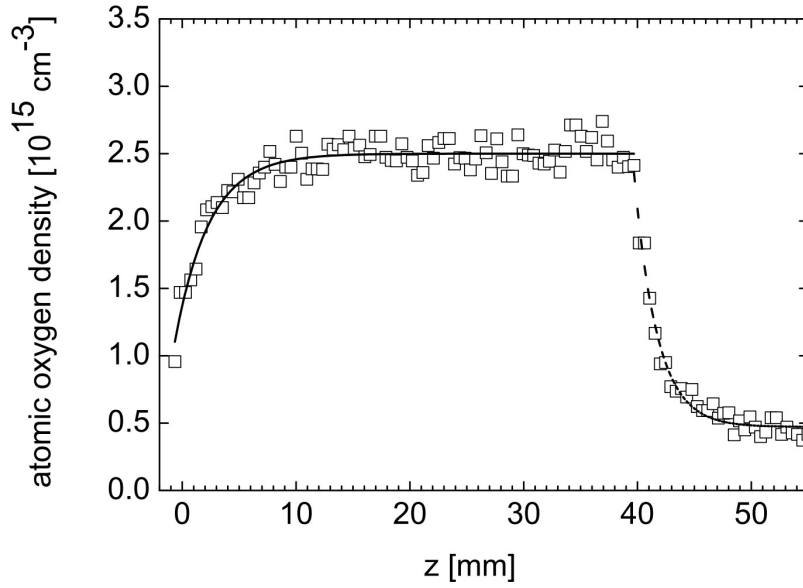


Abbildung 2: Örtliche atomare Sauerstoffdichte im Entladungskanal entlang der Gasflussrichtung bei 1,5 slm He, 9 sccm O_2 und 12 W entnommen aus [17].

In Abbildung 2 erkennt man, dass die atomare Sauerstoffdichte zunächst ansteigt und sich einem Maximum annähert. Beim Verlassen des Entladungskanals nimmt die atomare Sauerstoffdichte rapide ab. Für eine hohe atomare Sauerstoffdichte muss der Jet sich so nah wie möglich an der Probe befinden. Der atomare Sauerstoff wird zur Oberflächenmodifikation verwendet. Auf der Oberfläche reagiert das Kupfer mit dem Sauerstoff und es bildet sich Kupfer(I)Oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)Oxid (CuO). Die für diesen Prozess nötige Aktivierungsenergie wird durch den Laser zu Verfügung gestellt [18].

2.4. X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS)

Das X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) wird zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung einer Probe verwendet. Dazu werden Röntgenstrahlen einer bestimmten Energie auf die Probe geschossen. Diese schlagen Elektronen aus der Probe heraus und über die kinetische Energie der Elektronen lassen sich Rückschlüsse auf die chemischen Bindungen ziehen (vgl. Abb. 3). Für die Bindungsenergie der Elektronen gilt:

$$E_{\text{Bindung}} = E_{\text{xray}} - E_{\text{kin}} - E_{\Phi} \quad (22)$$

Da die Bindungsenergien für Kupfer, Kupfer(I)Oxid und Kupfer(II)Oxid sehr nahe beieinander liegen, ist es hilfreich, sich die Augerspektren anzuschauen. Augerspektren sind ein Nebenprodukt der XPS Untersuchung. Die von der Röntgenstrahlung herausgeschlagenen Elektronen hinterlassen ein Loch in ihrer ursprünglichen Position. Ein

anderes Elektron in einer höheren Schale fällt nun herunter und es wird Energie frei. Das bei diesem Vorgang emittierte Photon kann wiederum ein Elektron aus einer höheren Schale herausschlagen, welches vom XPS detektiert wird. Die Bindungsenergien in den Augerspektren liegen für Kupfer weiter auseinander und haben eine charakteristische Form, als die der $2p_{3/2}$ -Schale, welche häufig in der Literatur untersucht werden [19]. Dieses macht die Identifizierung der atomaren Bindung einfacher, denn die einzelnen Peaks müssen in das Spektrum gefittet werden. Mark Biesinger hat für die Augerspektren von Kupfer die charakteristische Form von Cu, CuO, Cu₂O und Cu(OH)₂ analysiert, welche in dieser Arbeit für die Identifizierung der atomaren Bindung verwendet werden [19].

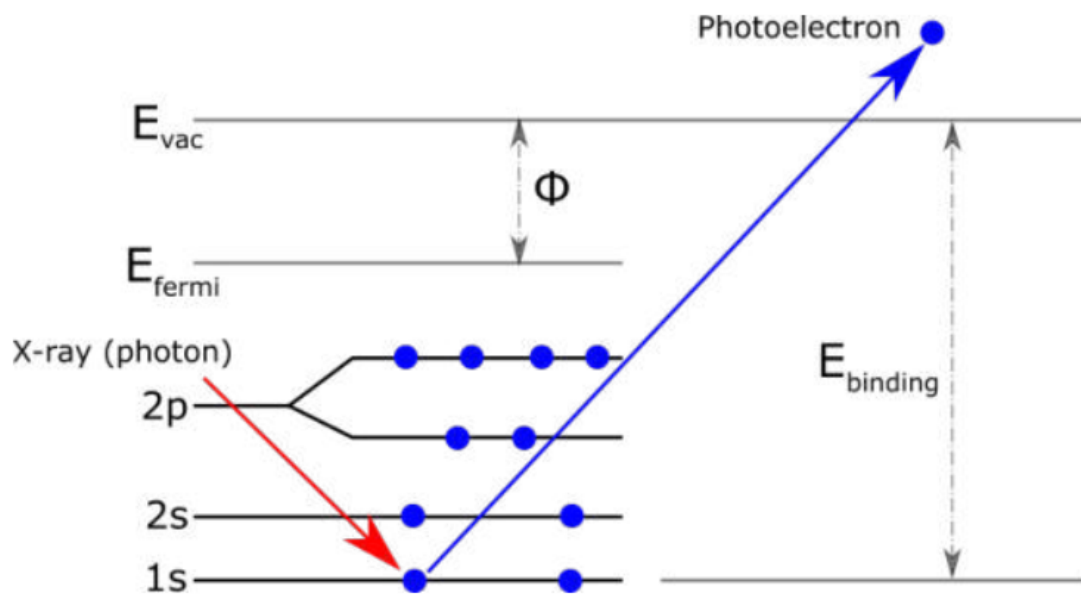


Abbildung 3: Funktionsprinzip des XPS entnommen aus [20].

2.5. Scanning Electron Microscope (SEM)

Mit dem Scanning Electron Microscope (SEM) kann die Morphologie einer Oberfläche untersucht werden. Ein Elektronenstrahl wird auf die Probe fokussiert und die in der Probe gestreuten Elektronen und emittierten Sekundärelektronen werden detektiert. Dabei wird der Elektronenstrahl Stück für Stück über die Probe gefahren und erstellt anhand der Anzahl der detektierten Elektronen ein Bild der Probe [21]. Aus den Daten wird ein Graustufenbild erstellt. Helle Bereiche sind dabei höher als dunkle Bereiche. Der Vorteil des SEM liegt in der sehr guten Auflösung von nur 1 Nanometer, was mit optischen Mikroskopen aufgrund der deutlich größeren Wellenlänge von Licht gegenüber Elektronen nicht möglich ist.

3. Aufbau

3.1. COST-Jet

Zur Erzeugung des Heliumplasmas und als Quelle für atomaren Sauerstoff wird der COST Reference Microplasma Jet verwendet, welcher schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist. Er zeichnet sich durch zwei parallele Elektroden aus. Im dazwischen liegenden Entladungskanal fließt das Gas, das durch zwei Quarzfenster im Entladungskanal gehalten wird. Der Entladungskanal ist 50 mm lang und 1 mm breit. An der Spitze befindet sich eine Öffnung, durch die die Teilchen auf die Probe gelenkt werden können. An den Elektroden wird nun eine Wechselspannung von 13,56 MHz angelegt, welche durch Resonanz in einem LC Schwingkreis (vgl. Abb. 5) weiter verstärkt wird, sodass das Plasma im Entladungskanal zündet. Die Amplitude der Spannung wird dabei möglichst hoch eingestellt, damit möglichst viel Sauerstoff dissoziiert wird [22]. Der Verlauf der atomaren Sauerstoffdichte im Entladungskanal wird in Abbildung 2 gezeigt. Bei zu hohen Spannung tritt eine Bogenentladung am Ausgang des Jets auf (constricted mode), wodurch die Elektroden beschädigt werden können und deshalb vermieden wird [22]. Um Kupfer(I)- und Kupfer(II)Oxid zu erzeugen, wird Sauerstoff in atomarer Form benötigt. Über zwei Massflow Controller (MFC) wird die Gaszusammensetzung eingestellt. Dazu wird zu den 1 slm Helium, welches das Trägergas darstellt, 5 sccm Sauerstoff beigemischt. Für diese Werte liegt am Ausgang des Entladungskanals ein Maximum von atomarem Sauerstoff vor, wie in Abbildung 4 gezeigt [23].

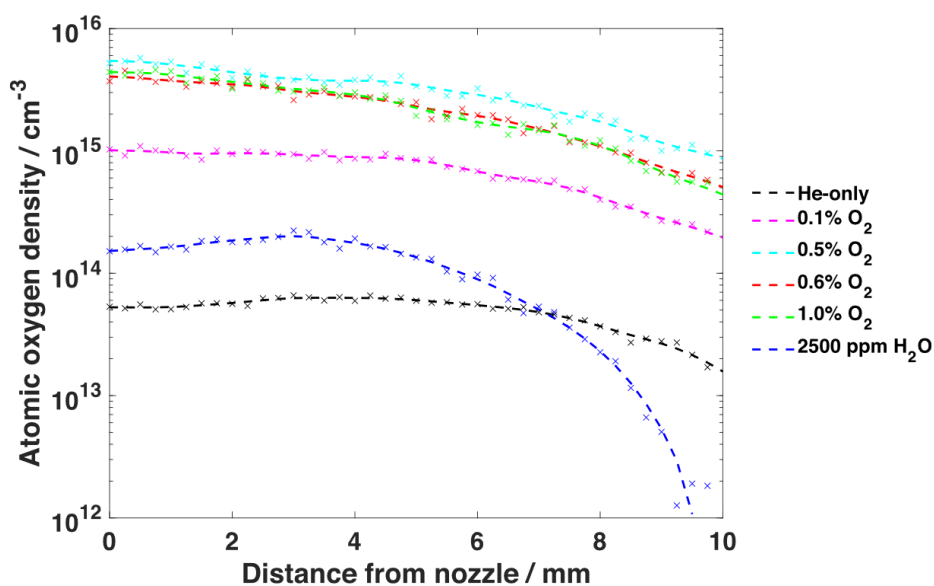


Abbildung 4: Atomare Sauerstoffdichte für verschiedene Beimischungen von O₂ am Ausgang des COST Jet. Entnommen aus [23].

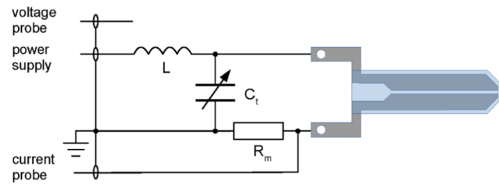


Abbildung 5: LC Schwingkreis des COST Jet [22].

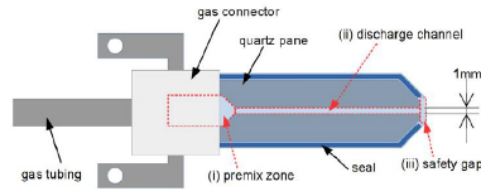


Abbildung 6: Entladungskanal des COST Jet [22].

3.2. Laser- und Plasmajetaufbau

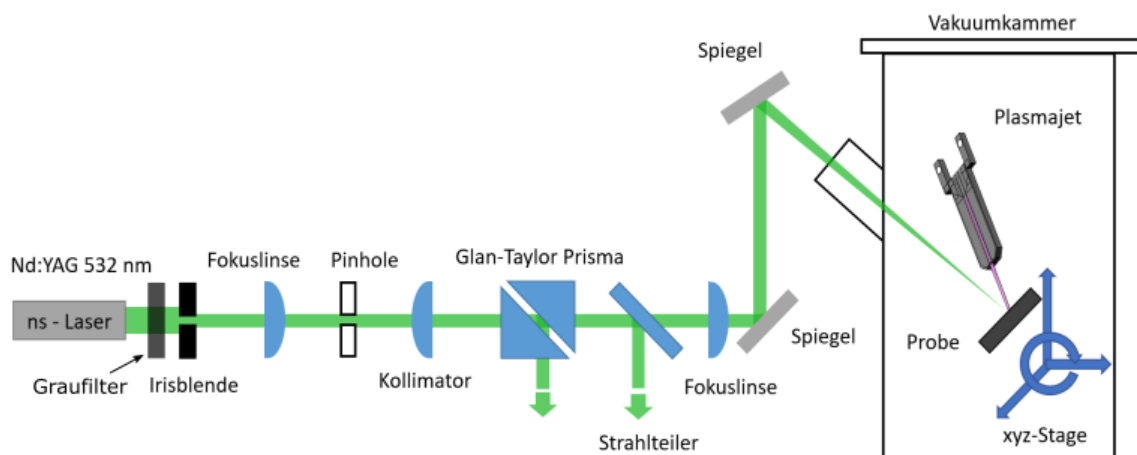


Abbildung 7: Strahlengang des Lasers und Positionierung der Probe.

Es wurde ein Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) mit der Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Durch einen Verdopplungskristall wird die zweite Harmonische von 532 nm angeregt, welche auch für die Erzeugung von PLIDS verwendet wurde. Zur Schonung des Pinholes wurde ein Graufilter mit einer Transmission von $T = 46,3\%$ vor die Irisblende gesetzt. Die Irisblende wurde fast vollständig geschlossen, sodass der Durchmesser 5 mm beträgt und wie in Abbildung 8 a) dargestellt im Laserprofil positioniert. Durch eine plan-konvexe Linse mit $f = 750$ mm wird der Laserstrahl fokussiert und im Fokuspunkt wird ein Pinhole mit einem Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ positioniert. Dieses schirmt höhere Moden des Lasers ab, sodass im Wesentlichen die Gaußmode durch das Pinhole passt. Eine weitere plan-konvexe Linse mit $f = 750$ mm kolimiert den Laserstrahl, damit er durch weitere optische Bauteile geschickt werden kann. Mittels eines Glan-Taylor-Prismas kann die Lichtintensität des Lasers eingestellt werden, indem ein einfallender Strahl in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl aufgeteilt wird. Der außerordentliche Strahl kann das Prisma ungehindert durchqueren, während der ordentliche Strahl

ausgekoppelt wird und in einer Strahlfalle endet. Die Intensität des außerordentlichen Strahls hängt vom Winkel zwischen der Polarisierung des Lichtes und dem Hauptschnitt des Kristalls ab [24]. Mithilfe des ausgekoppelten Strahles eines Strahlteilers, welcher in einer ICCD-Kamera detektiert wird, kann die Intensitätsverteilung des Laserprofils gemessen werden. Die Energie pro Puls wird hinter dem Strahlteiler mithilfe eines Energiemesskopfes der Sensitivität $11,6 \frac{\text{V}}{\text{J}}$ gemessen. Durch eine weitere plan-konvexe Linse wird der Laser in die Druckkammer fokussiert, in der sich der Siliziumwafer befindet. In der Druckkammer kann eine definierte Atmosphäre hergestellt werden, die sich aus Helium mit 0,5 % Sauerstoff zusammensetzt. Der Fokuspunkt liegt dabei etwas vor dem Wafer, damit der Spot größer wird und die Energie homogener verteilt wird. Unmittelbar vor dem Eingang in die Druckkammer ist ein Shutter in den Strahlengang eingebracht. Dieser zählt die Anzahl der Pulse mittels des Q-Switch Signals des Lasers und schaltet den Jet gleichzeitig dazu. In der Druckkammer befindet sich der COST Jet, dessen Öffnung 2 mm unter einem Winkel von 45° auf den Siliziumwafer justiert ist. Der Laser wird genau vor die Öffnung des Jets justiert, damit eine gleichzeitige Behandlung der Probe mit Laser und Plasma möglich ist und um die Oberflächenmodifikation definiert durchführen zu können.

3.3. Laserprofiloptimierung

Um die behandelten Oberflächen besser miteinander vergleichen zu können, muss eine definierte Energieverteilung des Laserprofils vorliegen. Das unveränderte Laserprofil besteht aus vielen überlagerten Moden, welche miteinander interferieren. Der Profilverlauf durch die Irisblende und das Pinhole wird in Abbildung 8 dargestellt. Die Irisblende schirmt Inhomogenitäten des Lasers ab, sodass ein möglichst homogener Teil durchgelassen wird. Der rote Kreis in Abbildung 8 a) stellt die Öffnung der Irisblende dar. Auffällig ist, dass die einzelnen Ringe miteinander verschmieren und dadurch etwas homogener werden. Einzelne Extrema sind aber immernoch vorhanden (vgl. Abbildung 8 b)). Durch das Fokussieren eines Gaußprofils mit zusätzlichem Rauschen auf ein Pinhole, wird das Rauschen herausgefiltert und man erhält ein optimiertes Gaußprofil [25]. Dieser Effekt kann auch genutzt werden, um höhere Moden herauszufiltern. Das Profil in Abbildung 8 c) kann als Gaußförmig beschrieben werden.

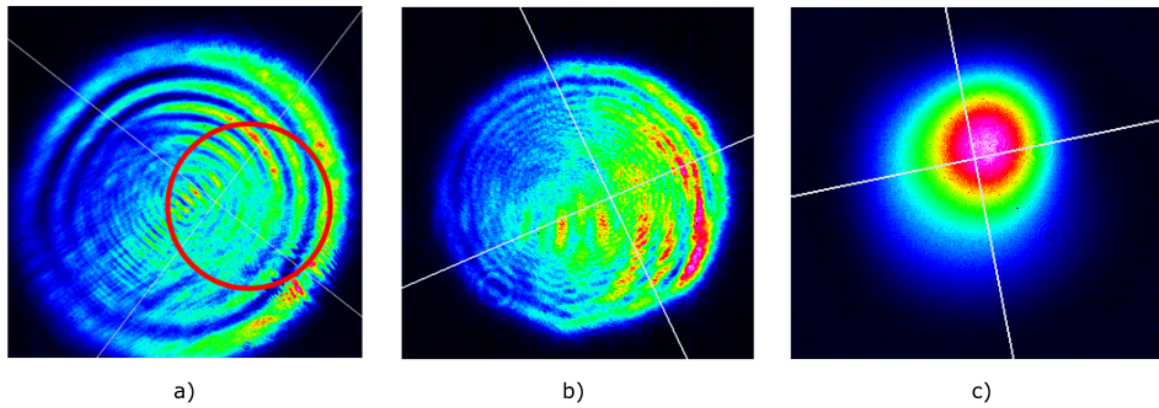


Abbildung 8: Laserprofil an verschiedenen Orten im Strahlengang (nicht maßstabsgetreu). a) Vor der Irisblende, b) Hinter der Irisblende, c) Hinter dem Pinhole.

Im Zentrum des Profils nimmt die Energiedichte ihr Maximum an und der Gradient der Energiedichte wird kleiner und definierter, als in dem Profil aus Abbildung 8 a). Die behandelten Oberflächen können mit dem neuen Laserprofil deutlich besser miteinander verglichen werden.

4. Auswertung

4.1. Morphologie Laserbehandlung

Für gute katalytische Eigenschaften ist eine große Oberfläche wichtig. Dafür wurden auf Siliziumwafern Kupferschichten verschiedener Dicke aufgetragen und anschließend mit dem Laser unter den in Tabelle 1 dargestellten Parametern behandelt. Für die Analyse der Morphologie wurden die behandelten Stellen mit dem SEM untersucht. Ziel ist es, den Durchmesser der Partikel und die Teilchenzahl gegen die Schichtdicke aufzutragen und die Abhängigkeit der Behandlungszeit zu untersuchen.

Tabelle 1: Parameter des Lasers

Messpunkt	Zeit / s	Anzahl Schüsse	Energie pro Puls / mJ
1	10	200 ± 1	$5,17 \pm 0,09$
2	30	600 ± 1	$5,17 \pm 0,09$
3	60	1200 ± 1	$5,17 \pm 0,09$
4	90	1800 ± 1	$5,17 \pm 0,09$
5	120	2400 ± 1	$5,17 \pm 0,09$

Die Ungenauigkeit der Anzahl der Schüsse kommt wegen der Reaktionszeit des Shuttters zustande und die Ungenauigkeit der Energie pro Puls aus der Messung der Energie am Oszilloskop. Die gemessene Spannung beträgt $60 \pm 1\text{mV}$. Die Daten der behandelten Flächen wurden dabei immer aus dem Zentrum eines Messpunktes aufgenommen, da dort die Energiedichte des Lasers homogener ist und durch die definierte Position besser miteinander verglichen werden können. Die Oberflächenstruktur der einzelnen Schichten für verschiedene Behandlungszeiten des Lasers wird in Abbildung 9 dargestellt. Es wurden verschiedene Skalen für die Abbildungen verwendet.

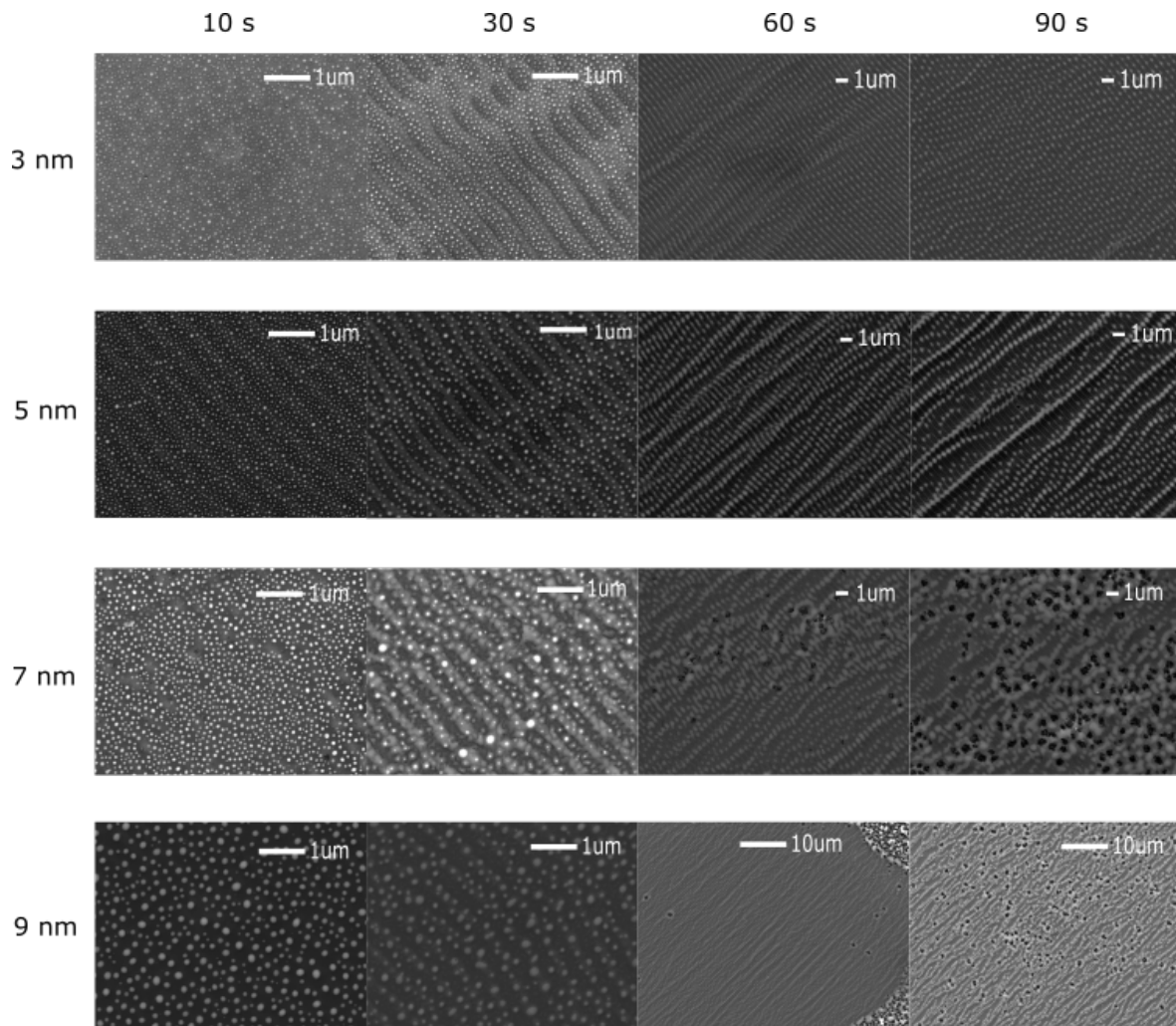


Abbildung 9: Oberflächenstruktur der Schichtdicken 3, 5, 7 und 9 nm bei einer Energie pro Puls von 5,17 mJ und einer Behandlungszeit von 10, 30, 60 und 90 s.

In Abbildung 9 erkennt man für eine Behandlungszeit von 10 und 30 s weiße Punkte, welche die PLIDS-Struktur darstellen, die untersucht werden. Ab einer Behandlungszeit von 60 s sind die Partikel nicht mehr zu sehen. Eine LIPSS-Struktur tritt auf, welche aus zwei aufeinander orthogonal stehende Richtungen besteht (vgl. Abb. 9 5 nm, 60 s). Für 7 und 9 nm bei 60 und 90 s sind schwarze Stellen zu erkennen, die Löcher in der Schicht darstellen. Ob die LIPSS-Struktur noch aus Kupfer besteht oder diese nur aus Silizium bestehen, geht aus den Bildern nicht hervor. Eine LIPSS-Struktur ist auch in den Bildern für eine Behandlungszeit von 30 s zu erkennen. Die Partikel sind sowohl in den Tälern, als auch auf den LIPSS selbst zu finden. Der helle Hintergrund bei 9 nm und 30 s bedeutet, dass der Höhenunterschied zwischen der Partikel und dem Zwischenraum kleiner ist, als der bei 9 nm und 10 s. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel flacher werden und sich etwas Kupfer im Zwischenraum sammelt. Ähnliches kann bei 3 nm und 10 s beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die Bildung der Partikel für die entsprechende Behandlungszeit noch nicht abgeschlossen ist (vgl. 3 nm

und 10 s) oder wieder Rückläufig ist (vgl. 9 nm und 30 s), da bei 9 nm und 10 s fast vollständig ausgebildete Partikel zu erkennen sind.

Ziel ist es, den Durchmesser der Nanopartikel in Abhängigkeit der Schichtdicke zu bestimmen. Dazu werden die Bilder für eine Behandlungszeit von 10 und 30 s aus Abbildung 9 in die Software ImageJ [26] eingelesen. Mit der Software wird eine Maske über das Bild gelegt und nur die Bereiche über einer bestimmten Helligkeit werden betrachtet. Mit der Längenskala aus dem SEM wird jedem Partikel eine Fläche zugeordnet, aus der dann der Durchmesser berechnet wird. Bei Bildern mit einem geringem Kontrast hat die Grenze der Helligkeit einen großen Einfluss auf die detektierten Teilchen. Das ist vor allem bei Bildern mit einer LIPSS-Struktur im Hintergrund (z.B. Abb. 9. 5 und 7 nm bei 30 s) ein Problem, da alle Teilchen, die sich im Zwischenraum der LIPSS Struktur befinden, deutlich kleiner oder gar nicht aufgenommen werden. Die Masken der Software ImageJ der 5 nm Schicht können im Anhang unter A eingesehen werden. Des Weiteren wird für die Berechnung der Durchmesser angenommen, dass die Teilchen einen Kreis darstellen. Die Rundheit ist definiert als

$$Z = 4\pi \cdot \frac{A}{U^2} \quad (23)$$

wobei A die Fläche des Teilchens und U der Umfang des Teilchens darstellt [27]. Für die Auswertung mit ImageJ werden dafür alle Teilchen, die eine Rundheit $< 0,4$ besitzen, nicht betrachtet. Die Teilchenzahl wird gegen den Durchmesser aufgetragen und es wird eine Normalverteilung verwendet, um den mittleren Durchmesser zu bestimmen.

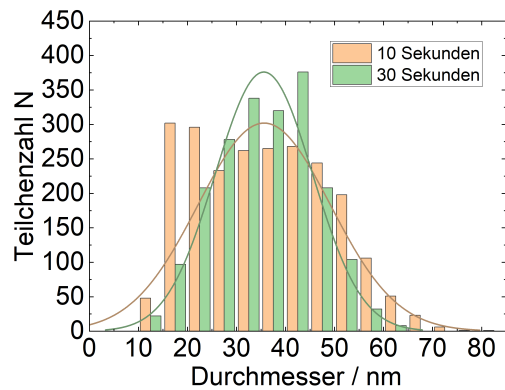


Abbildung 10: Verteilung der Teilchendurchmesser für eine Schichtdicke von 3 nm

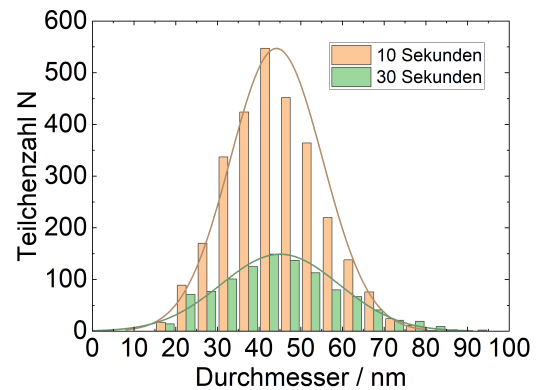


Abbildung 11: Verteilung der Teilchendurchmesser für eine Schichtdicke von 5 nm

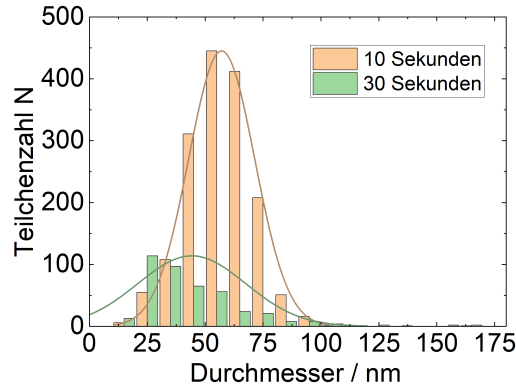


Abbildung 12: Verteilung der Teilchendurchmesser für eine Schichtdicke von 7 nm

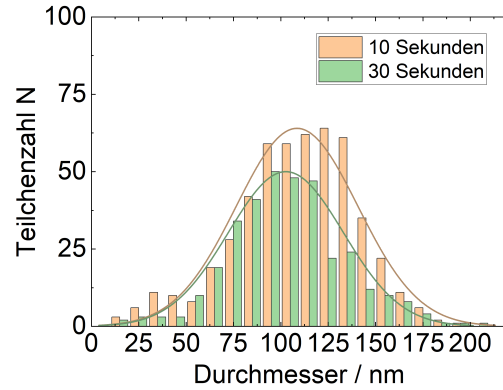


Abbildung 13: Verteilung der Teilchendurchmesser für eine Schichtdicke von 9 nm

Der Durchmesser steigt für größere Schichtdicken. In Abbildung 10 und 11 erkennt man, dass sich der mittlere Durchmesser der Kupferpartikel bei einer Behandlungszeit von 30 Sekunden im Vergleich zu 10 Sekunden nicht ändert. Anders ist dies bei der 7 und 9 Nanometer Schicht in Abbildung 12 und 13. Für eine Behandlungszeit von 30 Sekunden sinkt der mittlere Durchmesser und die Teilchenzahl ist geringer. Auffällig ist die große Differenz der Teilchenzahl N zwischen einer Behandlungszeit von 10 und 30 s in Abbildung 11 und 12. In Abbildung 10 und 13 ist die Differenz der Teilchenzahl deutlich geringer. Vergleicht man die Verteilungen mit den SEM Bildern aus Abbildung 9, fällt auf, dass die geringe Teilchenzahl für 30 s aus Abbildung 11 und 12 mit der LIPSS-Struktur zusammen hängen könnte, da die Partikel in den Zwischenräumen teilweise nicht durch die Software erkannt werden. Die LIPSS-Struktur ist bei der 7 nm Schicht für 30 s Behandlungszeit so stark, dass diese auch für die große Abweichung des mittleren Durchmessers in Abbildung 12 verantwortlich sein könnte. Da die Verteilung für diese Messung und die 3 nm und 30 s deutlich von einer Normalverteilung abweicht, werden diese Messungen im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Der hellere Hintergrund in Abbildung 9 für die 9 nm Schicht bei 30 s im Vergleich zu 10 s könnte für die leichte Abweichung des mittleren Durchmessers in Abbildung 13 verantwortlich sein. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich etwas Kupfer in den Zwischenräumen befindet und dadurch nicht für die Bildung der Partikel genutzt wird, wodurch der Durchmesser der Partikel sinkt. Die genauen Werte können in Tabelle 2 betrachtet werden. $\bar{D}$ ist dabei der Mittelwert von D_{10s} und D_{30s} . $\Delta D = 20$ nm und $\Delta N = 300$ wurde gewählt, da die Bildung der Partikel bei allen außer für 9 nm und 10 s nicht vollständig abgeschlossen war und sich dadurch der Durchmesser und die Zahl der Teilchen verändert. Weiterhin wurden die Ungenauigkeiten durch die Rundheit und der LIPSS-Struktur berücksichtigt.

Tabelle 2: Parameter

h / nm	Δh / nm	D_{10s} / nm	D_{30s} / nm	$\bar{D}$ / nm	ΔD / nm	N_{10s}	N_{30s}
3	0,5	36	36	36	20	2304	1991
5	0,5	44	45	45	20	2873	1027
7	0,5	57	44	51	20	1614	418
9	0,5	109	103	106	20	509	343

In Tabelle 2 erkennt man, dass die Teilchenzahl zwischen 10 s und 30 s abnimmt. Die Verläufe sind in Abbildung 14 und 15 gezeigt.

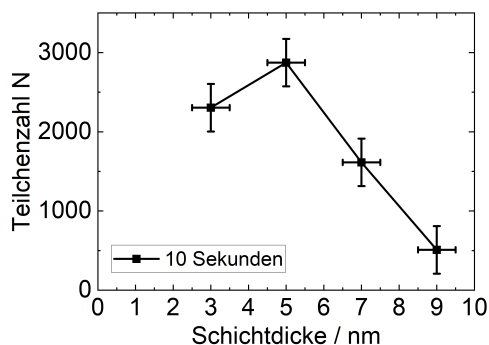


Abbildung 14: Teilchenzahl für 10 s Behandlungszeit über die Schichtdicke aufgetragen

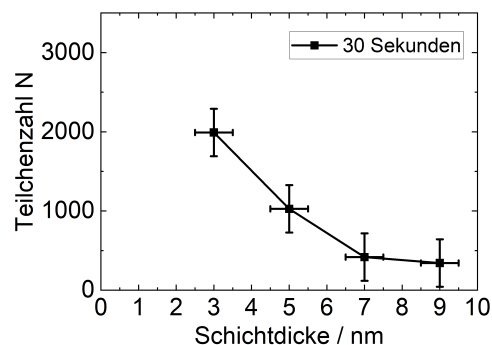


Abbildung 15: Teilchenzahl für 30 s Behandlungszeit über die Schichtdicke aufgetragen

Die Verläufe in Abbildung 14 und 15 zeigen, dass die Teilchenzahl mit steigender Schichtdicke abnimmt. Ein Anstieg ist nur in Abbildung 14 von 3 nm auf 5 nm erkennbar. Da in Abbildung 9 für 3 nm und 10 s sich viel Kupfer in den Zwischenräumen der Partikel befindet, ist die gemessene Teilchenzahl geringer, als bei 5 nm und 10 s, wodurch der Anstieg in Abbildung 14 erklärt werden könnte. Wie sich die Abnahme der Teilchenzahl verhält, lässt sich aus den Daten nicht sagen, da sich in Abbildung 15 eine immer schwächer werdende Abnahme andeutet, wohingegen in Abbildung 14 auch ein linearer Zusammenhang herrschen könnte. In Abbildung 16 ist der mittlere Durchmesser über die Schichtdicke h aufgetragen.

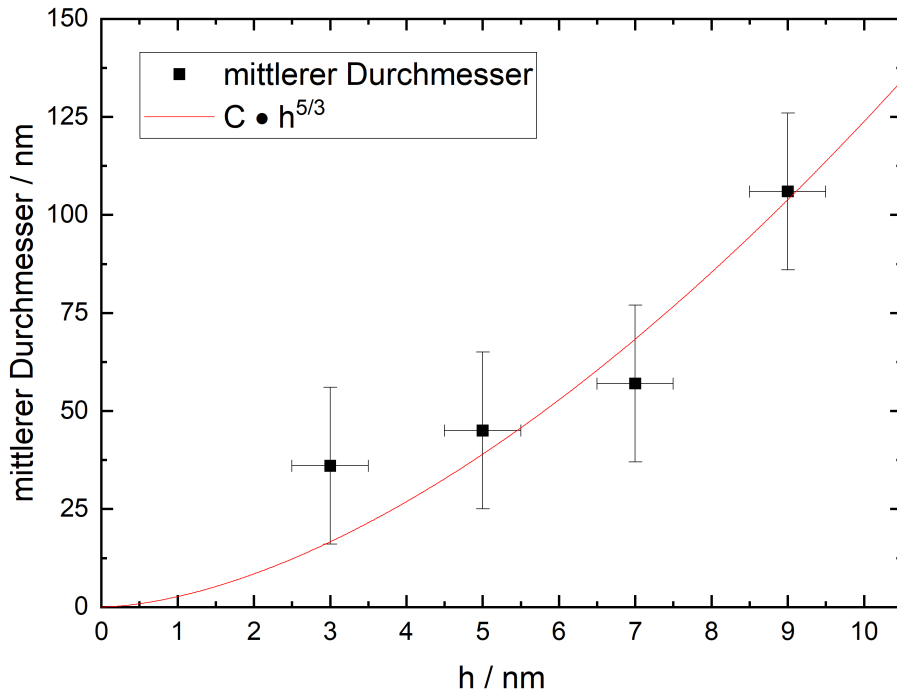


Abbildung 16: Mittlerer Durchmesser in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Die Funktion wird nach Gleichung 14 angefitet. Der Vorfaktor C der angefiteten Funktion wird bestimmt zu $C = (2,7 \pm 0,4) \text{m}^{-2/3}$. Der Faktor hängt nur von Konstanten und dem Kontaktwinkel (vgl. Gleichung 14) der Partikel ab, welcher mit dem mittlerem Durchmesser der Partikel bestimmt werden kann. Die Messwerte passen gut zu der theoretischen Beschreibung. Abbildung 16 zeigt, dass der mittlere Durchmesser wächst, wenn die Schichtdicke größer wird. Allerdings ist es schwer zu sagen, ob die Werte tatsächlich mit $h^{5/3}$ skalieren. Die Messwerte für eine Schichtdicke von 3 Nanometern weichen stark nach oben ab, sodass sie nur noch knapp im Vertrauensintervall liegen. Ein Problem könnte der Kontaktwinkel sein, denn es ist anzunehmen, dass die Partikel für verschiedene Schichtdicken und gleiche Parameter des Lasers unterschiedlich lang brauchen, um sich vollständig gebildet zu haben. Es war außerdem zu beobachten, dass, entgegen der Vorhersage aus Krishna u. a. [5], die Partikel bei längerer Behandlung wieder auseinander laufen und das Kupfer möglicherweise verschwindet, beziehungsweise sich eine LIPSS-Struktur bildet (vgl. Abb 9). Eine mögliche Erklärung könnte die Erwärmung des Siliziumwafers sein, wodurch sich die Partikel nicht so schnell abkühlen können und möglicherweise gar nicht mehr erstarren. Dadurch könnten die Partikel auseinander laufen, und die PLIDS-Struktur wäre nicht mehr erkennbar. Da die Messungen alle für gleiche Behandlungszeiten aufgenommen wurden, ist anzunehmen, dass der Kontaktwinkel bei jedem Messpunkt anders war, wodurch für jeden Messpunkt ein eigener Vorfaktor C vorhanden war. Weitere Ungenauigkeiten können durch die

schwankende Energie des Lasers zustande kommen. Durch eine höhere Energie wird das Kupfer heißer, wodurch sich die Partikel länger bilden können, da die Erstarrung durch die höhere Temperatur länger dauert. Die Energie schwankt besonders stark, wenn der Laser nicht vollständig aufgewärmt war. Zusätzliche Ungenauigkeiten liegen in der Schichtdicke, was zu verschiedenen Teilchengrößen führt. Durch die Messung wurde die Entstehung der Kupferpartikel gezeigt und dass deren Größe und Teilchenzahl von der Schichtdicke abhängt. Um die Skalierung des Durchmessers der Partikel mit $h^{5/3}$ zu zeigen, sollten weitere Messungen für weiteren Schichtdicken und Behandlungszeiten durchgeführt werden. Außerdem sollte man die Messungen für weitere Behandlungszeiten durchführen, um Messwerte für vollständig ausgebildete Partikel zu erhalten.

4.2. Oberflächenanalyse Laser- und Plasmabehandlung

Nachdem die Entstehung der Kupferpartikel unter Einfluss des Lasers gezeigt werden konnte, wird nun die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche unter gleichzeitiger Behandlung des Lasers und des Helium/Sauerstoffplasmas untersucht. Es wird die Erzeugung von Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Cu und die Entstehung der PLIDS-Struktur analysiert. Dazu wurden neben dem SEM zusätzlichen Daten mit dem XPS (s. Kapitel 2.4) aufgenommen. Mit dem XPS wird die chemische Zusammensetzung der Probe untersucht. Eine Messreihe wurde jeweils für die Schichtdicke von 9, 7, 5 und 3 Nanometern in dieser Reihenfolge mit den Parametern aus Tabelle 3 aufgenommen.

Tabelle 3: Parameter für die chemische Analyse

Messpunkt	Zeit / s	Laser	Plasma
1	0	Nein	Nein
2	5	Ja	Ja
3	10	Ja	Nein
4	10	Ja	Ja
5	20	Ja	Ja

Die Parameter des Lasers sind dabei identisch zur Analyse der Morphologie in Kapitel 4.1. Es ist zu beachten, dass bei den Messpunkten 1 und 3 das Plasma nicht gezündet wurde, aber der Gasfluss von 1slm Helium und 5sccm Sauerstoff trotzdem stattgefunden hat, um eine identische Helium/Sauerstoff Atmosphäre zu den Messungen mit PLasmaabehandlung in der Durckkammer zu gewährleisten. Für die Auswertung der Daten des XPS wurde die Software CasaXPS [28] verwendet, mit der verschiedene Funktionen in die Daten gefittet werden können. Der Flächenanteil einer Kurve ist dabei proportional zum Anteil eines Moleküls in der Probe. Es wurden die CuLMM Region, in der sich die Augerspektren von Kupfer befinden, und die C1s Region aufgenommen, die für die Kalibrierung der Spektren benötigt wird. In jeder Probe befindet sich von

Natur aus Kohlenstoff. Die Bindungsenergie der C-C Bindung ist bei 284,8 eV festgelegt [29]. Für jeden Messpunkt wurde diese Bindung gemessen und die Spektren werden verschoben, sodass die Messung mit der Bindungsenergie des C-C Peaks übereinstimmt. Die Messung zur Kalibrierung für die 5 nm und 10 s Laserbehandlung kann im Anhang unter Kapitel A in Abbildung 27 und 28 betrachtet werden. Für die Bestimmung der Anteile in den Augerspektren wurden Peakkurven für Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und Cu von Biesinger [19] verwendet. Er hat sich intensiv mit den Augerspektren von Kupfer auseinandergesetzt und für die oben genannten Elemente Kurven bestimmt, welche häufig für diese Analyse genutzt werden. Es wird ein linearer Hintergrund gewählt, da die Kurven mit linearen Hintergründen erstellt worden sind. In Abbildung 17 ist die CuLMM-Region beispielhaft abgebildet.

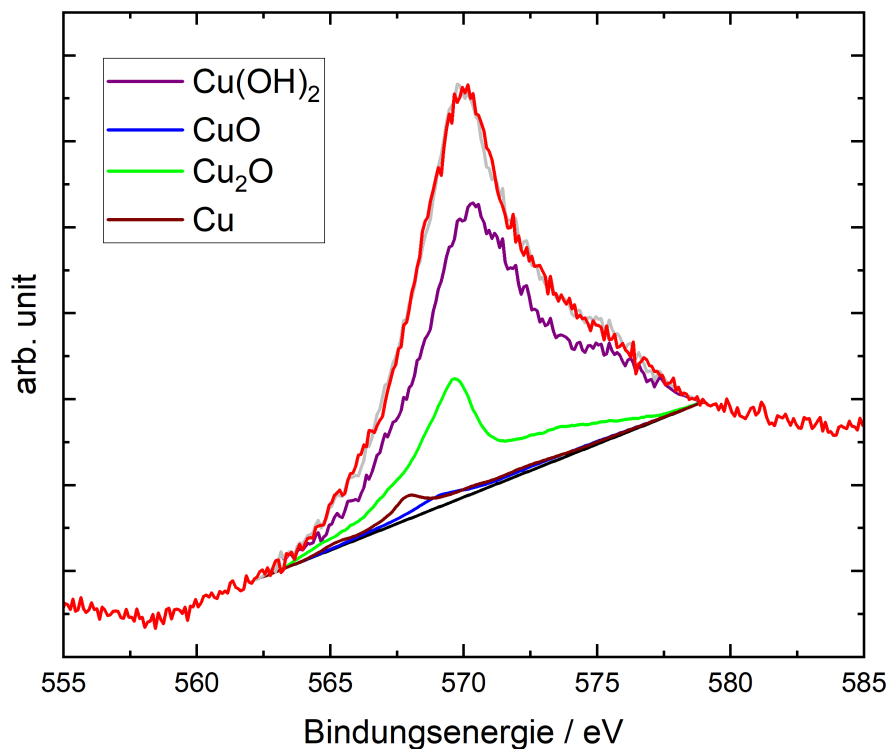


Abbildung 17: CuLMM Region bei 5 Nanometern Schichtdicke und 10 Sekunden Laserbehandlung

Die rote Linie stellt die Daten aus dem XPS dar und die graue Linie ist die Summe der gefitteten Anteile, welche in der Legende beschrieben sind. Die Form der Fits ist vorgegeben und die Größe wird so angepasst, dass die Summe möglichst gut der roten Linie entspricht. Es wird ein großer Anteil an Kupfer(II)Hydroxid beobachtet. Kupfer(II)Hydroxid entsteht beim Kontakt von Kupfer mit der Atmosphäre. Kupfer(I)Oxid ist ebenfalls vorhanden, wohingegen Kupfer(II)Oxid und Kupfer fast gar nicht vorhanden

sind. Die Peaks der Fitkurven liegen nur knapp ein Elektronenvolt auseinander, was die Kalibrierung der Spektren anhand des Kohlenstoffpeaks sehr wichtig für die absoluten Werte macht. Die Anteile der einzelnen Elemente bei steigender Behandlungszeit des Plasmas werden in Abbildung 18, 19, 20 und 21 dargestellt. Der Messpunkt bei 0 Sekunden wurde 10 Sekunden lang mit dem Laser behandelt. Die Messungenauigkeit wurde auf 10% gesetzt, welche durch Fehler bei der Kalibrierung zustande kommen. Sie wurde beispielhaft für die 9 nm Schicht eingetragen.

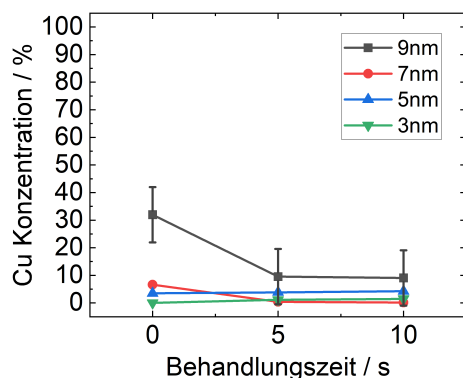


Abbildung 18: Anteil von Cu auf verschiedenen Schichtdicken bei steigender Behandlungszeit mit Laser und Plasma.

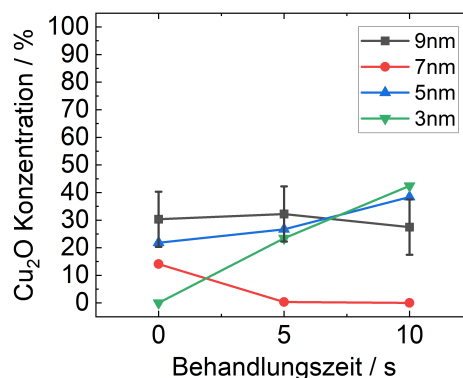


Abbildung 19: Anteil von Cu₂O auf verschiedenen Schichtdicken bei steigender Behandlungszeit mit Laser und Plasma.

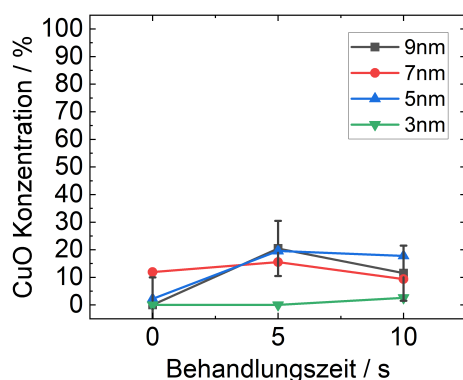


Abbildung 20: Anteil von CuO auf verschiedenen Schichtdicken bei steigender Behandlungszeit mit Laser und Plasma.

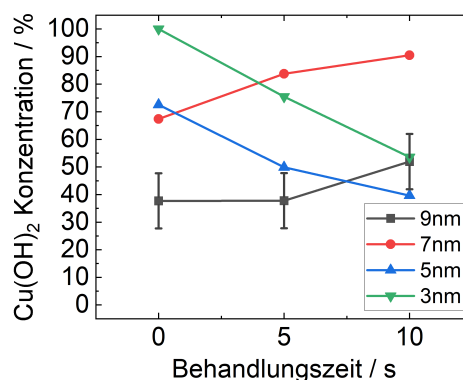


Abbildung 21: Anteil von Cu(OH)₂ auf verschiedenen Schichtdicken bei steigender Behandlungszeit mit Laser und Plasma.

Die Konzentration von Kupfer (vgl. Abb. 18) ist für dickere Schichten ohne Behandlung mit dem Plasma größer. Dies ist plausibel, da sich bei dickeren Schichten mehr Kupfer

auf der Probe befindet, wodurch der prozentuale Anteil von Kupfer gegenüber anderen Stoffen steigen sollte. Mit steigender Behandlungszeit nimmt die Konzentration ab, was auf eine Änderung der chemischen Zusammensetzung hindeutet. Des Weiteren steigt die Konzentration von Kupfer(I)Oxid (vgl. Abb. 19) bei den Schichtdicken 3, 5 und 9 Nanometern mit steigender Behandlungszeit an, allerdings fällt diese bei der 7 Nanometer Schicht auf 0%. Ein leichter Abfall ist ebenfalls bei der 9 Nanometer Schicht bei einer Behandlungszeit von 10 Sekunden zu beobachten. Die Konzentration von Kupfer(II)Oxid (vgl. Abb. 20) wird durch die Plasmabehandlung auf den 3 und 5 Nanometern Schichten erhöht, wohingegen auf den Schichten 7 und 9 Nanometern die Konzentration erst steigt, danach aber wieder abfällt. Betrachtet man die Konzentration von Kupfer(II)Hydroxid (vgl. Abb. 21), fällt auf, dass sich diese auf der 3 und 5 Nanometer Schicht deutlich verringert, aber auf der 7 und 9 Nanometer Schicht deutlich erhöht. Nach der Herstellung der Proben befanden sich diese an der Atmosphäre, wodurch sich das Kupfer in den Proben zu Kupfer(II)Hydroxid verbindet. Die 3 Nanometer Schicht befand sich nur wenige Minuten nach der Plasmabehandlung an der Atmosphäre, wodurch die Zeit, in der sich Kupfer(II)Hydroxid bilden kann, kurz ist. Die 5 Nanometer Schicht lag ungefähr eine Stunde an der Atmosphäre, die anderen Schichten lagen mehrere Stunden an der Atmosphäre, was die höheren Konzentrationen an Kupfer(II)Hydroxid erklären könnte. Um diese Hypothese zu überprüfen, ob das Kupfer(II)Hydroxid an der Oberfläche der Probe entsteht und welche Bestandteile die Probe unter der oberen Schicht besitzt, wurde eine Messung mit dem XPS an einer unbehandelten Stelle vorgenommen. Nach der Messung wurde die Probe gesputtert, was die oberen Schichten der Probe herauslöst und die Messung wurde wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 und 23 zu sehen.

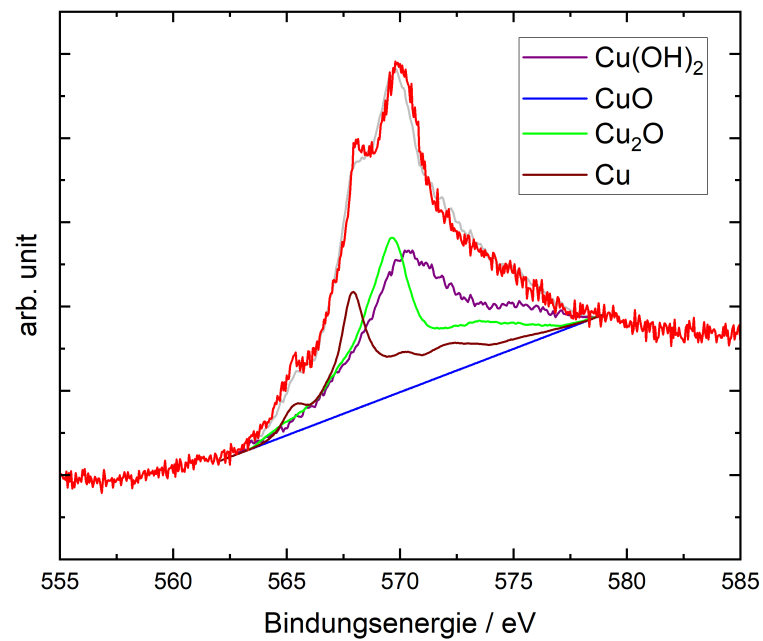


Abbildung 22: Augerspektrum der 9nm Schicht an einer unbehandelten Stelle

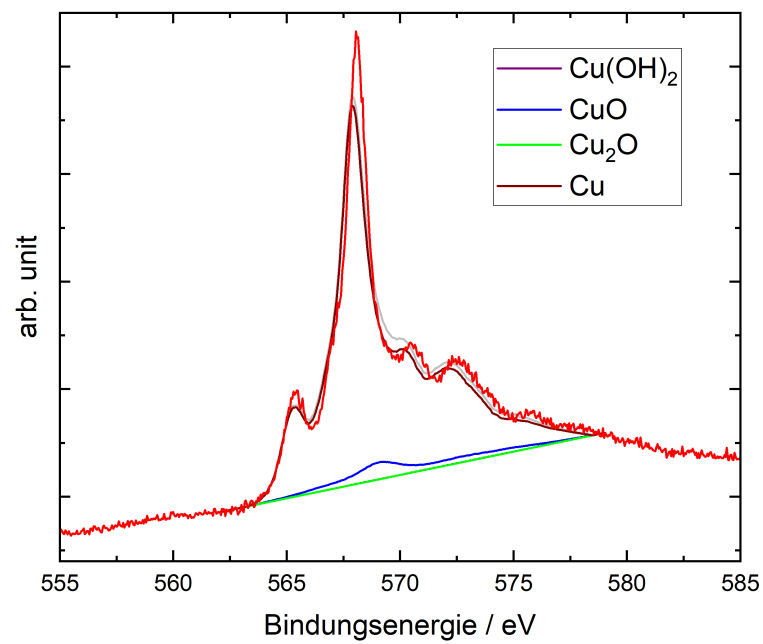


Abbildung 23: Augerspektrum der 9nm Schicht an einer unbehandelten Stelle nach dem Sputtern

Nach dem Sputtern war der Kohlenstoffpeak nicht mehr zu identifizieren, wodurch keine Kalibrierung des Spektrums möglich war. Da das Spektrum dem Kupferfit von Biesinger sehr ähnlich sieht, wurde die Verschiebung per Hand durchgeführt, sodass diese gut miteinander übereinstimmen. Man erkennt, dass sich durch das Sputtern der Anteil von Kupfer deutlich erhöht, wohingegen die Anteile von Kupfer(I)Oxid und Kupfer(II)Hydroxid deutlich abnehmen. Dies legt den Schluss nahe, dass die Plasma-behandlung und die Verunreinigung durch Kontakt mit der Atmosphäre nur an der Oberfläche stattfinden. Durch die Plasmabehandlung könnte also Kupfer(II)Hydroxid in Kupfer(I)- und Kupfer(II)Oxid umgewandelt werden, da sich beides an der Oberfläche der Probe befindet. Welcher Anteil mehr steigt, wird aus den Daten nicht ersichtlich, da sie durch die unterschiedlich lange Zeit an der Atmosphäre mit großen Ungenauigkeiten behaftet sind. Die Proben wurden danach mit dem SEM untersucht, um die Morphologie zu untersuchen. Wegen der Ergebnisse aus Kapitel 4.1 werden auch hier kleine Kupferpartikel erwartet. Die Ergebnisse für eine Schichtdicke von 5 Nanometern können in Abbildung 24 betrachtet werden.

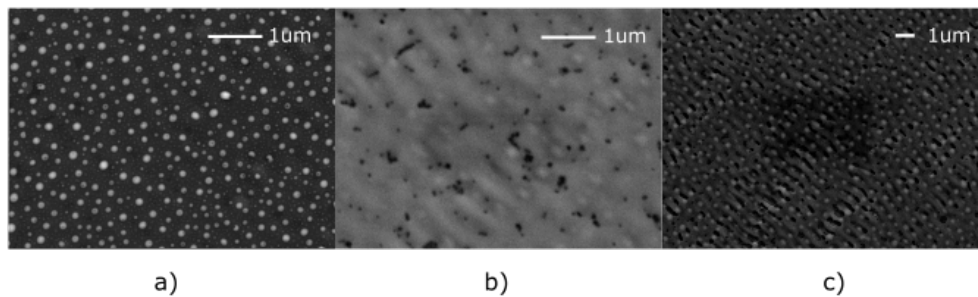


Abbildung 24: Morphologie nach Laser- und Plasmabehandlung für eine Schichtdicke von 5 Nanometern bei verschiedenen Plasmabehandlungszeiten: a) 0 Sekunden b) 5 Sekunden c) 10 Sekunden

Es ist zu erkennen, dass sich, anders als in Kapitel 4.1 und Abbildung 24 a) keine PLIDS-Struktur bildet, sobald das Plasma eingeschaltet ist, obwohl die Parameter des Lasers gleich gewählt wurden. Das Plasma, beziehungsweise der Gasfluss haben also einen Einfluss auf die Morphologie der Oberfläche. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Gasfluss einen Wind erzeugt, der die Partikel daran hindert, sich zusammen zu ziehen. Dadurch könnte die Struktur aus Abbildung 24 b) und c) entstehen. In Abbildung 24 b) erkennt man trotzdem die Partikel, allerdings sind diese deutlich flacher auf der Probe, da der Hintergrund deutlich heller ist als bei Abbildung 24 a). Dadurch ist die Schichtdicke in den Zwischenräumen etwas dünner als an einer unbehandelten Stelle, da auch etwas Kupfer zur Bildung der Partikel verwendet wird. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der Struktur könnte die höhere Wärmeleitfähigkeit von Helium sein. Dadurch wird mehr Wärme über die Atmosphäre abgeführt, anstatt durch das Kupfer, wodurch sich die Oberfläche nicht so stark erhitzen kann. Es wäre möglich, dass bei

einer Behandlungszeit von 10 Sekunden mit Laser und Plasma die Partikel durch die geringere Temperatur nicht genug Zeit haben, sich zu bilden. Die Temperatur könnte sogar so gering sein, dass sich die Partikel gar nicht bilden können und die Oberfläche nur etwas angeschmolzen wird.

Der Kupfer(II)Hydroxid Anteil der 3 nm Probe, welche 10 Sekunden lang mit dem Laser behandelt wurde, beträgt 100 % (vgl. Abb 21). Im dazugehörigen Bild in Abbildung 9 erkennt man Partikel mit etwas Kupfer in den Zwischenräumen. Die Schicht ist so dünn, dass sie komplett aus Kupfer(II)Hydroxid besteht. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die steigenden Kupfer(II)Hydroxid Anteile der 7 nm und 9 nm Schicht sein, da die Oberfläche größer wird und durch die Zeit an der Atmosphäre mehr Kupfer(II)Hydroxid entsteht, als bei dem nur mit dem Laser behandelten Spot möglich war (vgl. Abb. 21). Man erkennt bei der 9 Nanometerschicht und 0 Sekunden Behandlungszeit einen Anteil von knapp 40 %. Die Probe lag mehrere Tage an der Atmosphäre, wodurch vermutlich die gesamte Oberfläche mit Kupfer(II)Hydroxid benetzt war. Nach der Behandlung mit Laser und Plasma steigt der Anteil auf fast 55 % an. Mit der Behandlung von Kupfer mit einem Laser und Helium/Sauerstoffplasma ist es möglich, Kupfer(I)- und Kupfer(II)Oxid zu erzeugen. Es wurde gezeigt, dass diese Modifikation nur an der Oberfläche stattfindet und dass das Plasma, beziehungsweise der Gasfluss die Erzeugung der PLIDS-Struktur erschwert.

5. Fazit

Für die Effizienzverbesserung von Katalysatoren ist die Morphologie und die chemische Zusammensetzung von großer Bedeutung. In dieser Arbeit wurde die Morphologie einer Kupferschicht auf einem Siliziumwafer unter Einfluss eines gepulsten Lasers untersucht. Es wurde gezeigt, dass der Durchmesser der Partikel steigt, wenn dickere Schichten betrachtet werden. Die Teilchenzahl sinkt dabei. Die Schichtdicke h hat einen Einfluss auf die Entstehung der Partikel, da sich für gleiche Laserparameter bei 10 Sekunden Behandlungszeit bei der 3 nm Schicht noch viel Kupfer in den Zwischenräumen befindet, wohingegen bei 9 nm die Partikel voll ausgebildet sind (vgl. Abb. 9). Dies führte zu Abweichungen zur theoretischen Beschreibung, nach der der Durchmesser der Partikel mit $h^{5/3}$ skaliert. Eine mögliche Ursache dieser Abweichung könnten unterschiedliche Kontaktwinkel der Partikel sein, da sie auf den verschiedenen Schichten unterschiedlich weit entwickelt sind. Um die Skalierung mit $h^{5/3}$ zu verifizieren, könnten weitere Messreihen mit aufeinander abgestimmten Behandlungszeiten durchgeführt werden, damit sich die Partikel auf den unterschiedlichen Schichten im gleichen Bildungsstand befinden. Entgegen der Erwartungen aus Krishna u. a. [5] war der Zustand der Partikel im Endstadium nicht stabil, sondern die Partikel liefen auseinander und es bildete sich eine LIPSS-Struktur. Eine mögliche Erklärung könnte die Erwärmung des Siliziumwafers sein, wodurch die Wärme schlechter abgeführt wird und die Partikel bei längerer Behandlung nicht mehr erstarren. Um dies zu überprüfen, könnte man die Frequenz der Laserpulse verringern, damit sich der Siliziumwafer zwischen den Pulsen stärker abkühlt.

Um durch die chemische Zusammensetzung bessere katalytische Eigenschaften zu erhalten, wurde die Kupferschicht zusätzlich zum Laser mit einem Helium/Sauerstoffplasma behandelt, um Kupfer(I)- und Kupfer(II)Oxid zu erzeugen. Durch den Kontakt der Kupferschicht an der Atmosphäre wurden große Anteile Kupfer(II)Hydroxid gemessen. Da die 3 nm und 5 nm Schicht deutlich kürzer an der Atmosphäre lagen, sind die Ergebnisse vermutlich präziser, als die der 7 nm und 9 nm Schicht. Für eine Behandlungszeit von 10 Sekunden mit dem Plasma auf der 3 nm Schicht nimmt der Kupfer(II)Hydroxid Anteil um $(47 \pm 20)\%$ ab, wohingegen der Kupfer(I)Oxid Anteil um den gleichen Wert steigt. Für die 5 nm Schicht beträgt die Abnahme von Kupfer(II)Hydroxid $(32 \pm 20)\%$. Die Anteile von Kupfer(I)- und Kupfer(II)Oxid steigen um jeweils $(16 \pm 20)\%$. Für genauere Ergebnisse muss die Kontaktzeit der Probe an der Atmosphäre verringert werden. Dazu könnte man die Probe für den Transport zwischen den Experimenten in eine tragbare Transferkammer isolieren und diese mit Helium fluten. Da Kupfer(II)Hydroxid nur an der Oberfläche entsteht, wäre eine weitere Möglichkeit, die Oberfläche vor der Plasmabehandlung zu sputtern und dadurch zu säubern. Dadurch lässt sich die Messung definierter durchführen, was zu genaueren Ergebnissen führen sollte. Durch einen

geringeren Kupfer(II)Hydroxid Anteil kann man die Peaks in den Augerspektren besser identifizieren und den einzelnen Elementen zuordnen, da diese eine individuelle, vorgegebene Form besitzen (vgl. Abb. 23). Dies verringert den Fehler, der durch die Kalibration entsteht, da das Spektrum bei Bedarf noch per Hand verschoben werden kann.

Die PLIDS-Struktur konnte nicht beobachtet werden, allerdings wurde die Oberfläche trotzdem angeschmolzen. Eine mögliche Erklärung wäre die bessere Wärmeleitfähigkeit von Helium gegenüber Luft, wodurch weniger thermische Energie durch die Probe geleitet wird. Durch den Gasfluss wird die thermische Energie direkt abgeführt. In einer stationären Heliumatmosphäre entstehen die Partikel unter den gewählten Laserparametern. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der Teilchenstrom aus dem COST-Jet beim Kontakt mit der Oberfläche die Partikel daran hindert, sich zusammen zu ziehen. Um die PLIDS-Struktur zu erzeugen, könnte man weitere Messreihen mit einer höheren Energie des Laser und längeren Behandlungszeiten durchführen. Eine weitere Möglichkeit wäre den Gasfluss im COST-Jet zu verringern, da dann weniger thermische Energie durch den Gasfluss abgeführt werden kann. Allerdings verringert ein geringerer Gasfluss auch die Konzentration von atomarem Sauerstoff, wodurch weniger Kupfer(I)- und Kupfer(II)Oxid entstehen sollte.

A. Anhang

ImageJ Teilchenerfassung

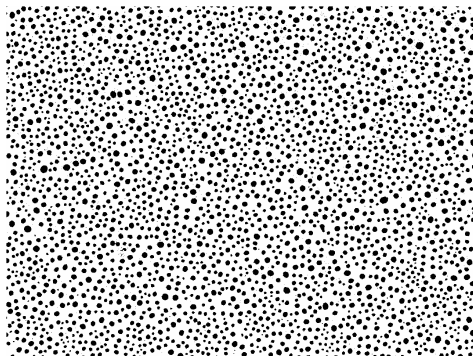


Abbildung 25: Maske aus ImageJ der 5 nm und 10 s Messung

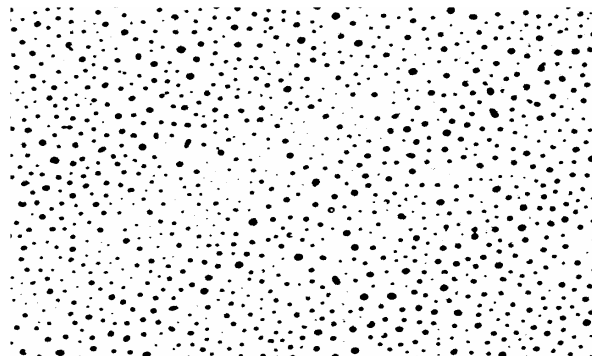


Abbildung 26: Maske aus ImageJ der 5 nm und 10 s Messung

Kalibrierungsspektrum

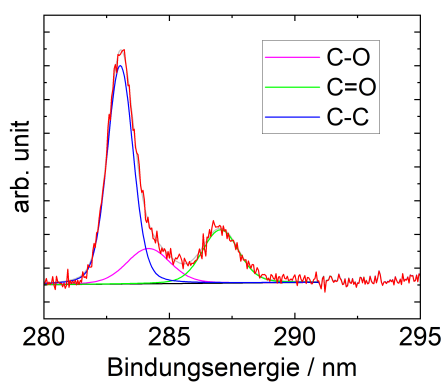


Abbildung 27: C1s-Region der Probe 5 nm und 10 s Laserbehandlung vor dem Verschieben des Spektrums anhand des C-C Peaks

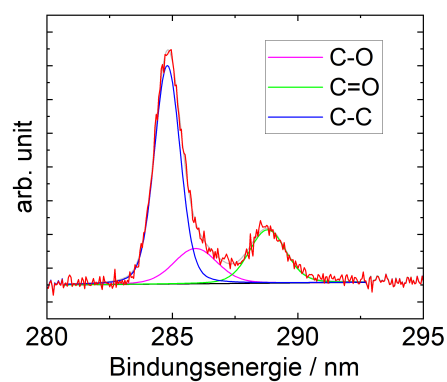


Abbildung 28: C1s-Region der Probe 5 nm und 10 s Laserbehandlung vor dem Verschieben des Spektrums anhand des C-C Peaks

Literatur

- [1] D. G. Kessel, *Global Warming Facts, Assessment, Countermeasures*. Journal of Petroleum Science und Engineering 26, no. 1-4, 2000 (siehe S. 7).
- [2] J.-P. Jones, G. K. S. Prakash und G. A. Olah, „Electrochemical CO₂ reduction: Recent advances and current trends,“ *Israel Journal of Chemistry*, Jg. 54, Nr. 10, S. 1451–1466, 2014. DOI: 10.1002/ijch.201400081 (siehe S. 7).
- [3] K. P. Kuhl u. a., „Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces,“ *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 136, Nr. 40, S. 14 107–14 113, 8. Okt. 2014, Publisher: American Chemical Society. DOI: 10.1021/ja505791r (siehe S. 7).
- [4] R. Kas u. a., „Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions,“ *ChemElectroChem*, Jg. 2, Nr. 3, S. 354–358, 2015. DOI: 10.1002/ce1c.201402373 (siehe S. 7).
- [5] H. Krishna u. a., „Energy driven self-organization in nanoscale metallic liquid films,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Jg. 11, Nr. 37, S. 8136–8143, 2009, Publisher: Royal Society of Chemistry. DOI: 10.1039/B906281P (siehe S. 7, 9, 26, 35).
- [6] C. Favazza, R. Kalyanaraman und R. Sureshkumar, „Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms,“ *Nanotechnology*, Jg. 17, Nr. 16, S. 4229–4234, Aug. 2006, Publisher: IOP Publishing. DOI: 10.1088/0957-4484/17/16/038 (siehe S. 9, 11).
- [7] J. Trice u. a., „Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: Theory and experiments,“ *Physical Review B*, Jg. 75, Nr. 23, S. 235 439, 22. Juni 2007, Publisher: American Physical Society. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.235439 (siehe S. 9).
- [8] H. K. Hieu und N. N. Ha, „High pressure melting curves of silver, gold and copper,“ *AIP Advances*, Jg. 3, Nr. 11, S. 112 125, Nov. 2013, Publisher: American Institute of Physics. DOI: 10.1063/1.4834437 (siehe S. 10).
- [9] *WebElements*, <https://www.webelements.com/silicon/> Letzter Zugriff: 6. September 2022 (siehe S. 10).
- [10] K. Jiang und P. Pinchuk, „Temperature and size-dependent hamaker constants for metal nanoparticles,“ *Nanotechnology*, Jg. 27, Nr. 34, S. 345 710, 25. Juli 2016, Publisher: IOP Publishing. DOI: 10.1088/0957-4484/27/34/345710 (siehe S. 11).
- [11] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 5. Mai 2008, 1025 S., Google-Books-ID: ZzmtGEHCC9MC (siehe S. 12).

-
- [12] E. M. Liston, „Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review,“ *The Journal of Adhesion*, Jg. 30, Nr. 1, S. 199–218, 1. Jan. 1989, Publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/00218468908048206>. DOI: 10.1080/00218468908048206 (siehe S. 12).
 - [13] N. Britun u. a., „Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: A review,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 47, Nr. 22, S. 224001, Mai 2014, Publisher: IOP Publishing. DOI: 10.1088/0022-3727/47/22/224001 (siehe S. 12).
 - [14] A. Dey u. a., „Cu₂O/CuO heterojunction catalysts through atmospheric pressure plasma induced defect passivation,“ *Applied Surface Science*, Jg. 541, S. 148571, 1. März 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148571 (siehe S. 13).
 - [15] L. Di u. a., „Cold plasma treatment of catalytic materials: A review,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 54, Nr. 33, S. 333001, Juni 2021, Publisher: IOP Publishing. DOI: 10.1088/1361-6463/ac0269 (siehe S. 13).
 - [16] J. Waskoenig u. a., „Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Jg. 19, Nr. 4, S. 045018, Juni 2010, Publisher: IOP Publishing. DOI: 10.1088/0963-0252/19/4/045018 (siehe S. 13).
 - [17] KNAKE, Nikolas. *Build-up of atomic oxygen densities in the discharge core of a micro-scaled atmospheric pressure plasma jet. 2011. Doktorarbeit. Ruhr-Universität Bochum.* (Siehe S. 14).
 - [18] H. Mistry u. a., „Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene,“ *Nature Communications*, Jg. 7, Nr. 1, S. 12123, 30. Juni 2016, Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group. DOI: 10.1038/ncomms12123 (siehe S. 14).
 - [19] M. C. Biesinger, „Advanced analysis of copper x-ray photoelectron spectra,“ *Surface and Interface Analysis*, Jg. 49, Nr. 13, S. 1325–1334, 2017. DOI: 10.1002/sia.6239 (siehe S. 15, 28).
 - [20] *Technician’s PHI5000 System Hardware Manual.* (Siehe S. 15).
 - [21] C. L. Hernandez, „Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis-goldstein, newbury.pdf,“ (siehe S. 15).
 - [22] J. Golda u. a., „Concepts and characteristics of the ‘COST reference microplasma jet’,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 49, Nr. 8, S. 084003, Jan. 2016, Publisher: IOP Publishing. DOI: 10.1088/0022-3727/49/8/084003 (siehe S. 17, 18).

- [23] B. Myers, E. Barnat und K. Stapelmann, „Atomic oxygen density determination in the effluent of the COST reference source using in situ effective lifetime measurements in the presence of a liquid interface,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Jg. 54, Nr. 45, S. 455 202, Aug. 2021, Publisher: IOP Publishing. DOI: 10.1088/1361-6463/ac1cb5 (siehe S. 17).
- [24] C. Gerhard, *Optische Komponenten*. Springer Berlin Heidelberg, 2016 (siehe S. 19).
- [25] *Thorlabs*, https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=14350 Letzter Zugriff: 6. September 2022 (siehe S. 19).
- [26] *ImageJ Software*, <https://imagej.nih.gov/ij/index.html> Letzter Zugriff: 14. September 2022 (siehe S. 23).
- [27] *ImageJ Analyse Menu*, <https://imagej.nih.gov/ij/docs/menus/analyze.html#ap> Letzter Zugriff: 15. September 2022 (siehe S. 23).
- [28] N. Fairley et al, <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100112>, *Applied Surface Science Advances (2021), SSytematic and Collaborative Approach to Problem Solving using X-ray Photoelectron Spectroscopy*" (siehe S. 27).
- [29] D. Fang u. a., „Calibration of binding energy positions with c1s for xps results,“ *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Jg. 35, Nr. 4, S. 711–718, 1. Aug. 2020. DOI: 10.1007/s11595-020-2312-7 (siehe S. 28).

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern des EP2 Lehrstuhls für die tolle Arbeitsatmosphäre und die unterhaltsamen Gespräche in der Mensa. Ganz besonders möchte ich mich bedanken bei

- Prof. Judith Golda, für einen Platz am EP2 Lehrstuhl und die Möglichkeit, die Bachelorarbeit anzufertigen
- Sascha Chur, für die tolle Betreuung und die vielen hilfreichen Tipps
- Dr. Marc Böke, für die geleistete Hilfe jeglicher Art
- Dr. Marina Prenzel und Phillip Maaß für die Unterstützung beim XPS
- Fatma-Nur Seferoglu, für die lustigen Bürogespräche und ein offenes Ohr für Fragen jeglicher Art
- Robin Labenski, für die Unterstützung am Laser
- Martha Finke, für die unterhaltsamen Mittagspausen