

Beeinflussung des Wachstums von Metall auf Polymer durch die gepulste Laserdeposition

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

-

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Felix Schlenkrich

aus Delmenhorst

Göttingen, 2014

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs,
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Konrad Samwer,
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Hans-Ulrich Krebs,
Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Konrad Samwer
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Hans Hofsäss,
II. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

PD Dr. Vasily Moshnyaga,
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Michael Seibt,
IV. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Markus Münzenberg,
I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Wachstumsmodelle zu Keimbildung und Wachstum	7
2.2	Einfluss einer hohen Depositionsenergie	14
2.3	Clusterwachstum bei Ionen-Implantation	15
2.4	Koaleszenz metallischer Cluster	17
2.5	Prozesse des Clusterwachstums auf der Polymer-Oberfläche	22
2.6	Diffusion von Metallen im Polymer	25
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Gepulste Laserdeposition (PLD)	27
3.2	In-situ UHV-Widerstandsmessung und Lösungsmittel-Beladung	29
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	31
3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	31
3.5	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	32
3.6	Profilometrie	32
3.7	Röntgendiffraktometrie (XRD)	33
4	Wachstum von Metallen auf Silizium-Substraten	35
4.1	Depositionsparameter für Ag und Pd	35
4.2	Eindringtiefen der Metall-Ionen in Silizium bei PLD	39
4.3	Widerstandsänderung von Ag und Pd auf Silizium	40
4.4	Kornorientierung von Ag und Pd auf Silizium	45
5	Analyse der reinen Polymer-Schichten	51
5.1	Poly(methyl methacrylat) (PMMA)	51
5.2	Polycarbonat (PC)	56
5.3	Bisphenol-A-Dimethacrylat (BisDMA)	58
6	Frühstadien des Wachstums von Metall auf Polymerschichten	59
6.1	Ag-Clusterbildung und -wachstum im Polymer	59
6.2	Variation des Polymers	68
6.3	Variation des Metalls	72
7	Spätstadien des Wachstums von Metall auf Polymerschichten	75
7.1	Bildung perkolierender Metall-Strukturen	75

7.2	Widerstandsänderungen von Metall/Polymer-Systemen	78
7.2.1	Ag auf PMMA bzw. PC	79
7.2.2	Vergleich von Ag auf unterschiedlichen Unterlagen	83
7.2.3	Pd auf PMMA	85
7.2.4	Vergleich von Pd auf unterschiedlichen Unterlagen	86
7.3	Spannungsinduzierte Wellenbildung der einzelnen Wachstumsstadien . .	88
7.4	Bildung geschlossener Metall-Schichten auf der Polymeroberfläche . . .	93
7.4.1	Ag auf PMMA	93
7.4.2	Ag auf PC	96
7.4.3	Pd auf PMMA	98
7.4.4	Pd auf PC	100
8	Wachstumskinetik bei Metall/Polymer-Systemen	103
8.1	Diffusionsgesteuerte Prozesse beim Wachstum von Metall im Polymer .	103
8.1.1	Wachstumskinetik im Bereich der Perkolationsgrenze	105
8.1.2	Wachstumskinetik nach erfolgter Perkolationsgrenze	113
8.2	Schwellen des Polymers in Lösungsmittel-Atmosphäre	115
9	Zusammenfassung	121
	Literaturverzeichnis	137

1 Einleitung

Die Kombination zweier völlig unterschiedlicher Materialklassen, speziell die Einbettung von Nanopartikeln aus dichtest gepacktem, kristallinem Metall in amorphe Gläser, hat bereits sehr eindrucksvoll im vierten Jahrhundert mit dem Lycurgus-Kelch seinen Ursprung genommen. Ebenso wie bei Kirchenfenstern aus dem Mittelalter verleihen veränderte elektronische Eigenschaften der eingebetteten Nanopartikel aus Gold oder Silber den Gläsern ihre spezielle Färbung [1]. Darüber hinaus finden heutzutage Nanokomposite aus Metall/Polymer-Systemen unter anderem als Schutzschichten mit erhöhten Abriebsfestigkeiten [2] oder sogar als Datenspeicher beim Anlegen elektrischer Felder [3] ihre Anwendung.

Während die Miniaturisierung von Bauelementen immer weiter in das Submikrometer- und Nanometer-Längenregime fortschreitet, ist die Kontrolle der Herstellungsprozesse auf atomarer Ebene sowohl bei der Entwicklung neuer Materialien als auch neuer Bauelemente entscheidend [4]. In vielerlei Anwendungen, wie z. B. bei der Katalyse, der magnetischen Speicherung oder auch bei Solarzellen sind dabei metallische Nanopartikel nicht wegzudenken. So kann beispielsweise in organischen Solarzellen durch die Kenntnis der Morphologie und Anordnung von Nanopartikeln in der aktiven Polymerschicht deren Effizienz gesteigert werden [5]. Hierbei ist die Struktur und Morphologie der Nanopartikel durch Wachstumsprozesse bestimmt, und eine genaue Kenntnis dieser Prozesse ist von entscheidender Bedeutung.

Üblicherweise werden dünne Schichten von Metallen auf Polymer (in dieser Arbeit abgekürzt als Metall/Polymer-System) durch eine Kombination klassischer Dünnschichtverfahren hergestellt, die jedoch für die jeweiligen Materialklassen häufig unterschiedlich sind. Dies hat den Nachteil, dass nachträgliche Herstellungs-, Ausbau- bzw. Auslagerungsschritte notwendig werden. Während bei der Polymerherstellung das Spin-Coating-Verfahren industriell häufig verwendet wird, bei dem das Polymer in Lösung auf ein Substrat aufgetropft wird und in seiner langkettigen Molekülstruktur erhalten bleibt, bietet z. B. das Verfahren der Plasmapolymersation eine lösungsmittelfreie

Alternative [6, 7]. Hierbei entstehen jedoch Polymerschichten mit einem sehr hohen Vernetzungsgrad. Andererseits stehen bei der Metalldeposition auf bereits bestehenden Polymerschichten typische Verfahren wie die Sputterdeposition [8, 9], die Ionen-Implantation [10, 11] sowie das thermische Verdampfen im Vordergrund [12, 13].

Die parallele Herstellung von Metall/Polymer-Systemen ist auch mit den Verfahren des thermischen Verdampfens [14] oder der Sputterdeposition [15] möglich, bei denen die polymere Molekülstruktur größtenteils intakt bleibt. Allerdings sind die hier auftretenden kinetischen Energien der deponierten Atome mit etwa 0,1 eV bzw. 10 eV relativ gering.

Auch mit der gepulsten Laserdeposition können dünne Schichten beider Materialklassen - Metall und Polymer - ohne Auslagerungsschritte oder nachträgliche Herstellungsschritte, bei denen das Vakuum gebrochen werden müsste, hergestellt werden [16–18]. Zwei Parameter, die das Wachstum von eingebetteten Metallclustern im Polymer beeinflussen sollten, sind jedoch von besonderer Bedeutung.

Zum einen ist aus Vorarbeiten bekannt, dass mit gepulster Laserdeposition mit einer Wellenlänge im UV-Bereich von 248 nm glatte Polymerschichten aus Poly(methyl methacrylat) (PMMA) und Polycarbonat (PC) herstellbar sind [19, 20]. Allerdings kommt es zu einer Modifizierung der Molekülstruktur des polymeren Materials, insbesondere bei PMMA [20–22]. Die Modifikation der deponierten PMMA-Schicht macht sich größtenteils in einer Kürzung der mittleren Kettenlänge, einer teilweisen Abspaltung von Seitengruppen und einer Verringerung der Glasübergangstemperatur bemerkbar. Dies sollte das Wachstum von Metall auf diesen polymeren Unterlagen im Vergleich etwa zum thermischen Verdampfen auf Polymerfolien oder aufgesponnenen Polymerschichten mit großer Kettenlänge stark beeinflussen.

Andererseits liegt mit der gepulsten Laserdeposition eine Herstellungsmethode vor, bei der ein großer Bruchteil der Metallatome ionisiert ist (typischerweise ca. 50% [23, 24]) und diese Metallionen auf dem Polymer mit einer mittleren kinetischen Energie von ca. 100 eV deponiert werden [23, 25]. Die Auftreffenergie ist sehr groß im Vergleich zu anderen verbreiteten Depositionsverfahren (s.o.). Diese sollte aufgrund teilweiser Implantation zur Bildung von Metallkeimen und Wachstum der Cluster unter der Polymeroberfläche führen, wie es bereits für die Deposition von Metall auf Metall als „*subsurface growth*“ beschrieben wurde [26]. Auch dieser Einfluss sollte die Wachstumsprozesse im Gegensatz zu den bereits genannten Herstellungsverfahren deutlich verändern.

Daher ist das Ziel dieser Arbeit, dünne Polymerschichten mit eingebetteten, metallischen Clustern mit der gepulsten Laserdeposition herzustellen und hinsichtlich ihrer Wachstumsmorphologie und Wachstumskinetik genau zu studieren.

Der gepulste Ablationsprozess und die verwendeten Energiedichten sollten es erlauben, die Größe und Form von Nanoclustern und sogar deren Tiefenverteilung bei Implantation zu kontrollieren. Wie und wo die Wachstumsprozesse durch Implantation des deponierten Materials unter der Polymeroberfläche - also im modifizierten Polymer - stattfinden und welche Wachstumsmorphologien sich dabei einstellen, soll in dieser Arbeit zum einen durch Mikroskopieuntersuchungen unterstützt durch SRIM-Simulationen studiert werden. Hierbei wird sich insbesondere die Frage stellen, inwieweit die Metallmorphologien im Polymer gezielt über die Laserpulsanzahl einzustellen und einzelne Wachstumsstadien wie Clusterbildung und -wachstum, Clusterkoaleszenz, perkolierende Metall-Strukturen bis hin zu geschlossenen Metallschichten voneinander zu trennen sind.

Zum anderen sollen die Auswirkungen der Polymer-Modifikationen auf die Wachstumskinetik von Metall im Polymer durch Messungen der *in-situ*-Widerstandsänderung umfassend untersucht werden. Mit einer geeigneten Probenwahl von metallischen Cluster-Strukturen im Polymer, die sich kurz vor der Perkolationsschwelle befinden, ist zu überprüfen, ob sich mit der Modifikation des laserdeponierten Polymers die Mobilität von Metall im Polymer verändert und dadurch die Wachstumskinetik beeinflusst wird.

Auf der Seite der Polymere sollen neben PMMA auch PC und Bisphenol Dimethacrylat (BisDMA) vergleichend untersucht werden. Diese Polymere unterscheiden sich in ihrer UV-Absorption, was aufgrund eines veränderten Abtrags vom Target einen gravierenden Unterschied der mechanischen Eigenschaften, speziell des Elastizitätsmoduls der deponierten Polymerschichten zur Folge hat. Darüber hinaus soll mit der Wahl von kristallinem Silizium als Substratunterlage ein Vergleichssystem untersucht werden, bei dem durch sehr oberflächennah stattfindende Wachstumsprozesse das klassische Inselwachstum vorliegt. Hinsichtlich der Metalle werden mit Silber (Ag) und Palladium (Pd) zwar sehr masseähnliche Elemente gewählt, jedoch unterscheiden sich beide Metalle in ihrer Diffusivität bzw. Reaktivität im bzw. auf dem Polymer und Silizium.

Dem Ag/PMMA-System kommt in dieser Arbeit die größte Bedeutung zu, da sich dieses System - mit Ag als ein Metall hoher Mobilität und laserdeponiertes PMMA als stark modifiziertes Polymer mit äußerst geringem Elastizitätsmodul [19] - durch eine

besonders stark veränderte Wachstumskinetik auszeichnen sollte. Daher könnte dieses Metall/Polymer-System möglicherweise sogar als ein besonders sensibler Sensor für Gas genutzt werden, wie es bereits bei anderen Metall/Polymer-Systemen eingesetzt wird [27–29].

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

Nach dieser Einleitung (Kapitel 1) wird zunächst in Kapitel 2 der theoretische Hintergrund zu den Wachstumsmodellen der Keimbildung und des Wachstums von deponierten Atomen auf Oberflächen dargestellt. Insbesondere wird dabei auf die Einflüsse der hohen Depositionsenergie der gepulsten Laserdeposition auf das Wachstum von Metallen auf Polymeren eingegangen. Kapitel 3 beinhaltet die Darstellung der verwendeten experimentellen Methoden, die zur Charakterisierung der Metall/Polymer-Systeme beigetragen haben. Erste Einblicke in das grundlegende Verständnis für das Wachstum von Metallclustern und -schichten auf reinen Silizium-Oberflächen liefert Kapitel 4. In Kapitel 5 werden die verwendeten reinen Polymere charakterisiert, die in dieser Arbeit als Matrix für die eingebetteten Metallcluster und -schichten dienen. Zudem werden die das Wachstum von Metall auf Polymer beeinflussenden Modifikationen des Polymers durch die Laserablation erläutert. Während in Kapitel 6 mit der Untersuchung der Keimbildung und des Wachstums metallischer Nanopartikel auf den Polymeren die Frühstadien des Wachstums gezeigt und diskutiert werden, werden in Kapitel 7 die Spätstadien des Wachstums behandelt. Vergleiche zwischen Mikroskopieuntersuchungen und Widerstandsmessungen liefern einen vollständigen Überblick über alle Stadien des Wachstumsprozesses. In Kapitel 8 wird die Diffusionskinetik des Wachstums von Metall im Polymer analysiert, zudem wird mit dem Metall/Polymer-System ein Anwendungsbeispiel für die Sensorik aufgezeigt. Abschließend werden die gewonnenen Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 9 zusammengefasst.

2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen zur Keimbildung und zum Wachstum von Metallen auf bzw. im Polymer erläutert werden. Zunächst wird das Modell des Inselwachstums von thermisch verdampften Metallatomen auf einem festen Substrat als klassischer Fall behandelt. Im Anschluss daran wird auf die Abweichungen eingegangen, die daraus resultieren, dass bei der gepulsten Laserdeposition hohe Ionenenergien vorliegen, da die Ionen z. T. ionisiert werden. Dadurch finden die Wachstumsprozesse nicht mehr ausschließlich auf der Oberfläche, sondern auch einige Nanometer unterhalb dieser aufgrund von Implantation statt.

Desweiteren wird auf die Prozesse der Koaleszenz und Ostwaldreifung eingegangen, die an das Stadium der Keimbildung und des Wachstums metallischer Cluster anschließen. Eine weitere Möglichkeit der Ausbildung sphärischer Cluster unterhalb der Polymeroberfläche wird in dem nachträglichen Einsinken bereits gebildeter Cluster durch eine Minimierung der Oberflächenenergie gesehen, oder aber in der Diffusion von Metallatomen in die Polymerschicht hinein, was zu einer Nukleation von Clustern in einer spezifischen Tiefe führt.

Werden Atome, Ionen oder Moleküle auf einem Substrat deponiert, so entstehen im Falle des hier behandelten Volmer-Weber-Wachstums nanometergroße Strukturen als Konsequenz einer Vielzahl an atomistischen Prozessen. Dieses sind größtenteils Wachstumsprozesse im Nicht-Gleichgewicht, die durch die Konkurrenz zwischen Kinetik und Thermodynamik beschrieben werden können [4,30]. Die Abbildung 2.1 zeigt die ersten Mechanismen des Wachstums von Strukturen auf der Substratoberfläche. Die deponierten Atome und/oder Ionen diffundieren über Hüpfprozesse auf dem Substrat (in dieser Arbeit werden jedoch aufgrund der gepulsten Laserdeposition neben niederenergetischen Atomen (einige eV) auch hochenergetische Metallionen (ca. 100 eV) in einem Verhältnis von 50% zu 50% deponiert [23, 24], eine genauere Erläuterung folgt in Kapitel 3.1). Als Maß für die Beweglichkeit der adsorbierten

Atome auf der Oberfläche kann bei der thermisch aktivierten Oberflächendiffusion die Diffusivität D betrachtet werden, die die mittlere quadratische Wegstrecke pro Zeiteinheit angibt. Zudem ist der Fluss F , mit dem die Adsorbate auf der Oberfläche pro Zeiteinheit deponiert werden, bei den Wachstumsprozessen von großer Relevanz. Betrachtet man das Verhältnis aus Diffusivität und Fluss D/F bei konstantem Fluss, so

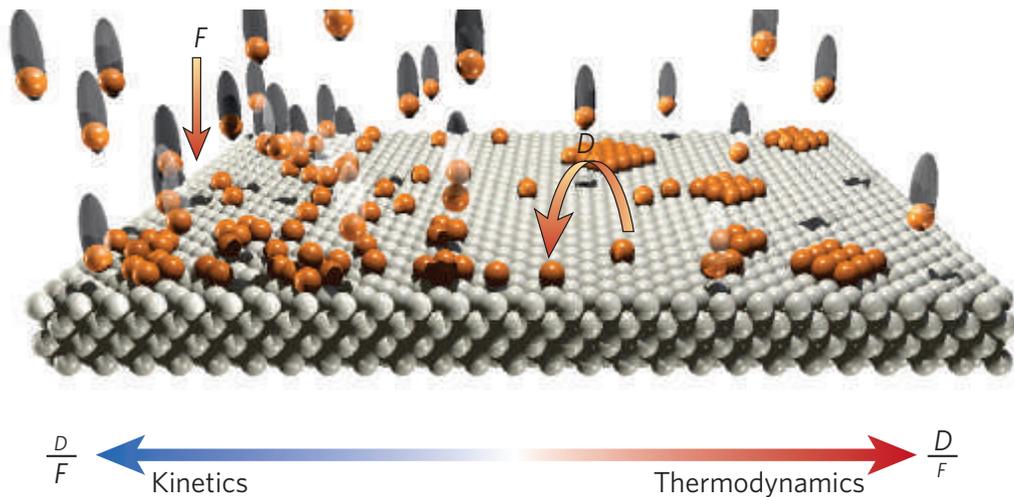


Abbildung 2.1: Wachstumsprozesse von adsorbierten Atomen auf einer Substratoberfläche in atomistischer Ansicht. Adsorbieren Atome auf der Oberfläche, diffundieren sie zu nächstgelegenen Bindungspartnern und bilden neue Keime aus oder aber lagern sich an bereits ausgebildete Strukturen an. Das Verhältnis aus Diffusivität D und Fluss F gilt als ein Schlüsselparameter bei der Beschreibung der Wachstumsprozesse. Die Abbildung ist aus der Nature-Veröffentlichung von Barth *et al.* entnommen [30].

gibt dieses die durchschnittliche Distanz an, die sich ein adsorbiertes Atom zum nächsten Oberflächenatom bewegen muss, um entweder einen neuen Keim zu nukleieren oder sich an einen bereits gebildeten Keim oder Insel anzulagern.

Dieses Verhältnis kann somit als der Schlüsselparameter gesehen werden, der die Wachstumskinetik steuert. Ist die Depositionsrage gering bzw. die Diffusion schnell (d. h. großer Wert für D/F), verläuft das Wachstum nahe am Gleichgewicht, da die adsorbierten Atome genügend Zeit haben, um an ein energetisches Minimum auf der Potentiallandschaft des Substrats zu diffundieren. Im umgekehrten Fall (d. h. kleiner Wert für D/F), wird das Wachstum eher durch die Kinetik beschrieben. Damit ist gemeint, dass den individuellen Diffusionsprozessen, wie die Diffusion von Atomen auf der Oberfläche, über Stufen, entlang von Kanten etc., jeweils eine ganz bestimmte Energiebarriere für den Platzwechselfvorgang zuzuschreiben ist [4]. Da jedem Materialsystem eine Hierarchie dieser Energiebarrieren zugrunde liegt, entscheidet sich

hieraus die endgültige Form, Größe und geometrische Anordnung der wachsenden Strukturen [30].

Typischerweise ist die mittlere Depositionsrates bei der gepulsten Laserdeposition recht hoch. Sie liegt im Bereich einiger Ångstrom pro Sekunde. Die momentane Depositionsrates ist sehr hoch, da die Atome und Ionen innerhalb einiger μs gepulst auf dem Substrat auftreffen. Bei Raumtemperatur ist das Diffusionsvermögen relativ klein und wird nur im Falle von Ag etwas verstärkt, da dieses als wenig reaktiv gilt und eine hohe Beweglichkeit zeigt [31, 32]. Schätzt man so also die Größe der beiden Parameter D und F für die gepulste Laserdeposition bei Raumtemperatur ab, so sollte man sich mittig, vielleicht mit einer leichten Tendenz in Richtung Kinetik, auf der Leiste der Wachstumscharakterisierung in Abbildung 2.1 befinden.

Die Erläuterungen zur klassischen Nukleationstheorie und die Herleitung der Raten-gleichungen werden im folgenden Kapitel thermodynamisch betrachtet. Die Koaleszenzprozesse, beschrieben in Abschnitt 2.4, welche in der Literatur größtenteils durch Monte-Carlo- bzw. Molekular-dynamik-Simulationen untersucht werden, sind, wie sich zeigen wird, durch die Kinetik der beteiligten Atome bestimmt.

2.1 Wachstumsmodelle zu Keimbildung und Wachstum

Für einen tröpfchenförmigen Keim auf einer Substratoberfläche gilt im Gleichgewicht nach Young die Formel $\gamma_S = \gamma_{KS} + \gamma_K \cdot \cos \varphi$ [33]. Hierbei sind γ_S und γ_K die Oberflächenspannungen des Substrats bzw. des Keims und γ_{KS} die Grenzflächen-spannung zwischen diesen beiden Phasen. Der Kontakt- bzw. Benetzungswinkel zwischen Keim und Substrat ist mit φ bezeichnet. Für den Grenzfall des Inselwachstums (dies ist eine von drei möglichen Wachstumsmoden, die von Bauer als *Volmer-Weber*-Mechanismus vorgeschlagen wurde [34]), gilt die Relation:

$$\gamma_S < \gamma_{KS} + \gamma_K \quad \text{mit} \quad \varphi > 0 \quad (2.1)$$

Seit der Entwicklung der klassischen Nukleationstheorie [35–37] ist die sogenannte Kapillarnäherung weitestgehend benutzt worden. Der Näherung liegt zugrunde, dass die Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien eines Keims („Kristall-Embryo“) mit denen eines *bulk*-Kristalls gleichgesetzt werden. Allerdings ist dieser Fall eher unwahrscheinlich, da Keime nur sehr wenige Atome enthalten. Somit ist die Energiebarriere, die zu einer ungeordneten, weniger stabilen Phase führt, kleiner als diejenige, die zu einer

stabilen Phase führt [38].

Diese Näherung erweitern Hickey *et al.* durch eine Ersetzung der konstanten Oberflächenenergie der klassischen Nukleationstheorie durch eine vom Radius des Keims abhängigen Oberflächenenergie [39]. Das von ihnen benutzte nicht-klassische, zweidimensionale *lattice-gas automata (LGA)*-Modell der Keimbildung in übersättigten Systemen führt sogar zu einer Verbesserung der Übereinstimmung mit der Theorie und hat hinsichtlich der Umsetzung, des Testens und des Speicherbedarfs Vorzüge gegenüber Molekulardynamik-Simulationen oder Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen. Mit der Kapillarnäherung wird die Keimbildung weitgehend thermodynamisch betrachtet. Sie beruht auf der Annahme, dass die heterogene Keimbildung auf einer defektfreien Oberfläche bzw. Substrat abläuft, man also wie anfangs beschrieben einen tropfenförmigen Keim auf einem Substrat annimmt. Eine wesentliche Größe, die zur Beschreibung der *Volmer-Weber*-Kapillaritätstheorie herangezogen wird, ist die freie Bildungsenthalpie ΔG_K eines aus j Atomen bestehenden Keims.

Die freie Enthalpie $\Delta G_K(j)$ berechnet sich aus der Summe aus einem Enthalpie-Volumenanteil, der bei der Kondensation eines Dampfes gewonnen wird, und einem Enthalpie-Flächenanteil, der durch die Ausbildung von Oberflächen und Grenzflächen aufgewendet werden muss. Die Kontaktfläche zwischen Keim und Substrat (KS) und die freie Oberfläche des Keims (K) können durch die Zahl der Atome j im Volumen des Keims ersetzt werden. Wegen $j = \frac{4}{3}\pi \frac{\rho}{m} r^3$, hierbei sind ρ und m die Dichte bzw. Masse des Atoms j und r der Keimradius, und $A = 4\pi r^2$ ergibt sich:

$$A = (36\pi)^{1/3} \cdot \left(\frac{m}{\rho}\right)^{2/3} \cdot j^{2/3}, \quad \text{also} \quad A \propto j^{2/3} \quad (2.2)$$

Für die folgenden Gleichungen können die ersten beiden Faktoren zu einem Geometriefaktor C zusammengefasst werden. Die freie Bildungsenthalpie $\Delta G_K(j)$ in Abhängigkeit von der Atomanzahl j ergibt sich somit zu:

$$\Delta G_K(j) = -j \Delta\mu + j^{2/3} \cdot X \quad \text{mit} \quad X = (\gamma_{KS} - \gamma_S) C_{KS} + \gamma_K C_K \quad (2.3)$$

Hierbei ist im Volumenterm $\Delta\mu$ die Änderung der freien Enthalpie beim Übergang von der gasförmigen zur festen Phase, und γ_K bzw. γ_S sind die Oberflächenspannungen zwischen Keim bzw. Substrat und Umgebung. Die Grenzflächenspannung zwischen Keim und Substrat ist mit γ_{KS} bezeichnet. Aufgrund des unterschiedlichen Vorzeichens und der unterschiedlichen Potenz der Atomanzahl durchläuft die freie Bildungsenthal-

pie $G_K(j)$ ein Maximum.

Vor Durchlaufen des Maximums sind die Keime nicht stabil und können lediglich durch Fluktuationen wachsen. Bei Erreichen des Maximums $j = i$ liegt ein kritischer Keim vor, der erst nach Überwindung der Energiebarriere $\Delta G_K(i)$ unter Energiegewinn weiter wächst. In Molekulardynamik-Simulationen ist für Platin-Cluster beispielsweise eine kritische Größe von unter 4-5 Atomen bei 800 K von Lümnen und Kraska bestimmt worden [40]. Die kritischen Größen für den Cluster berechnen sich durch die Ableitung und dem gleich Null setzen selbiger, also $\frac{\partial \Delta G_K(j)}{\partial j} \Big|_{j=i} = 0$.

$$i = \left(\frac{2}{3} \frac{X}{\Delta\mu} \right)^3$$

$$\Delta G_K(i) = \frac{4}{27} \frac{X^3}{\Delta\mu^2}$$

Da sich das Wachstum dünner Schichten auf Substraten aus der Dampfphase und im thermodynamischen Gleichgewicht wohl mit dem Aufdampfverfahren am besten studieren lässt, soll im Folgenden für die Herleitung der Ratengleichungen auf diese Art der Gleichgewichtsprozesse eingegangen werden. Bei diesen ist die Menge an evaporiertem Material identisch mit derjenigen Menge, die bei der Keimbildung und dem Wachstum dünner Schichten verbraucht wird. Es ist jedoch zu beachten, dass sich bei der in dieser Arbeit verwendeten gepulsten Laserdeposition gerade keine Wachstumsbedingungen im Gleichgewicht einstellen [41]. Die mittlere Depositionsrate bei der gepulsten Laserdeposition liegt typischerweise bei einigen $\text{\AA}/\text{s}$ für Repetitionsraten von 10 Hz. Da allerdings die Atome und Ionen durch die gepulste Laserdeposition auf dem Substrat innerhalb einiger μs gepulst auftreffen, vervielfacht sich die momentane Depositionsrate im Vergleich zum thermischen Verdampfen um das bis zu 10^6 -fache. Innerhalb kürzester Zeit $<10^{-11}$ s haben die auftreffenden Atome und Ionen nach Lennard-Jones [42] ihren Überschuss an kinetischer Energie an das Substratgitter abgegeben. Die hohe Depositionsrate sollte somit für die langsamer ablaufenden Prozesse wie Diffusion (Einschränkung der Oberflächendiffusion), Keimbildung (Verkleinerung der kritischen Keimgröße) [43–45] und Kornwachstum und -orientierung (Bevorzugung von bestimmten Kornorientierungen, starke Texturierung) [46] eine wichtige Rolle spielen. Dieses wurde bereits am Anfang des Kapitels bei der Vorstellung des Verhältnisses von Diffusivität und Fluss erwähnt.

Beim Aufdampfverfahren wird das zu verdampfende Material jedoch in einer Knudsen-Zelle, einem bis auf eine winzige Öffnung geschlossenen Topf, geheizt, und es stellt

sich ein Gleichgewichtsdampfdruck des Verdampfungsmaterials in Abhängigkeit von der Heiztemperatur ein. Die Verdampfungsrate kann präzise durch die Heiztemperatur geregelt werden, da die Öffnung bewusst sehr klein gewählt wird, so dass das austretende Material lediglich von der Heiztemperatur abhängig ist. Die Rate R gehorcht der Hertz-Knudsen-Gleichung 2.4, bei der p den Gleichgewichtsdampfdruck, m das Molekulargewicht, k_B die Boltzmann-Konstante und T_Q die Heiztemperatur darstellen [47, 48].

Wird das verdampfte Material auf einem Substrat aufgefangen, finden auf diesem Ad- bzw. Absorptions-, Desorptions- und Diffusionsprozesse statt [49], wie sie bereits in der Abbildung 2.1 skizziert wurden.

$$R = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T_Q}} \quad (2.4)$$

Das verdampfte Material, in der Regel sind dies Atome, adsorbiert im ersten Schritt auf der Substratoberfläche mit einer Konzentration n_1 [Adatome/cm²]. Anschließend werden die Adatome auf der Oberfläche gemäß der Gleichung $x^2 = 2D \cdot t$ diffundieren. x^2 beschreibt den mittleren quadratischen Abstand der Atome, die sich nach einer gewissen Zeit t in eine beliebige Richtung bewegt haben. Die Diffusionskonstante D lässt sich gemäß Gleichung 2.5 beschreiben [50, 51].

$$D = a_0^2 \cdot \nu_d \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Hierbei ist a_0 die Sprungdistanz pro Sprung, ν_d die Sprunghäufigkeit, T die Substrattemperatur und E_d die Aktivierungsenergie für Diffusion.

Für die Bewegung auf der Substratoberfläche haben die Atome nur begrenzt Zeit. Nach der mittleren Aufenthaltszeit τ_A können die Atome auch wieder desorbieren. Es gilt:

$$\tau_A = \frac{1}{\nu_a} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

In dieser Formel beschreibt E_a die Adsorptionsenergie und ν_a die Schwingungsfrequenz der Adatome, die genauso wie die Sprunghäufigkeit ν_d bei ca. 10^{13} Hz liegt ($\nu_a \approx \nu_d$).

Die mittlere Distanz, die die Adatome während ihrer Aufenthaltszeit τ_A auf dem Substrat zurücklegen, ergibt sich zu:

$$\sqrt{x^2} = \bar{2} \cdot a_0 \exp\left(\frac{E_a - E_d}{2 k_B T}\right) = \sqrt{D \cdot \tau_A} \quad (2.7)$$

Für die Desorptionsrate R_{des} gilt mit n_1 als Oberflächenkonzentration der Adatome folgender Zusammenhang:

$$R_{des} = n_1 \cdot \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) = \frac{n_1}{\tau_A} \quad (2.8)$$

Aus dem Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption, welches sich bei konstanter Aufdampftrate ergeben kann, lässt sich die Oberflächenkonzentration n_1 der Adatome berechnen [52].

$$\begin{aligned} \frac{dn_1(t)}{dt} &= R - R_{des} \\ \frac{dn_1(t)}{dt} &= R - \frac{n_1}{\tau_A} = 0 \quad n_1 = R \cdot \tau_A \end{aligned} \quad (2.9)$$

Die aus der Dampfphase adsorbierten und nun über die Substratoberfläche diffundierenden Atome werden im folgenden Keime bilden oder sich an bereits gebildeten Keimen anlagern. In der klassischen Theorie beschreibt ω_i die Anlagerungsrate, welche die Sprunghäufigkeit der im Empfangsbereich eines Keims befindlichen Atome beschreibt (siehe Abbildung 2.2). Es liegen n'_1 Atome vor, die in einem Diffusionsprung den Keim erreichen können.

$$\omega_i = n'_1 \cdot \nu \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \quad (2.10)$$

In der klassischen Theorie ließe sich die über den gesamten Probenbereich konstante Adatomkonzentration n_1 aus dem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bestimmen. Allerdings erwartet man, dass direkt an den Keimen Adatomsenken auftreten, die Konzentration also ortsabhängig ist. Diesem Umstand wird in der kinetischen Theorie [53] Rechnung getragen. Hier wird die Adatomkonzentration $n_1(t)$ aus Differentialgleichungen berechnet. Auch die Anlagerungsrate ω_K kann als Differential dargestellt werden und ergibt sich aus dem Keimumfang multipliziert mit der Diffusionskonstanten und dem Gradienten der Atomkonzentration am Keimrand.

$$\omega_K = 2\pi r_K D \left(\frac{\partial n_1(r, t)}{\partial r} \right)_{r_K} \quad (2.11)$$

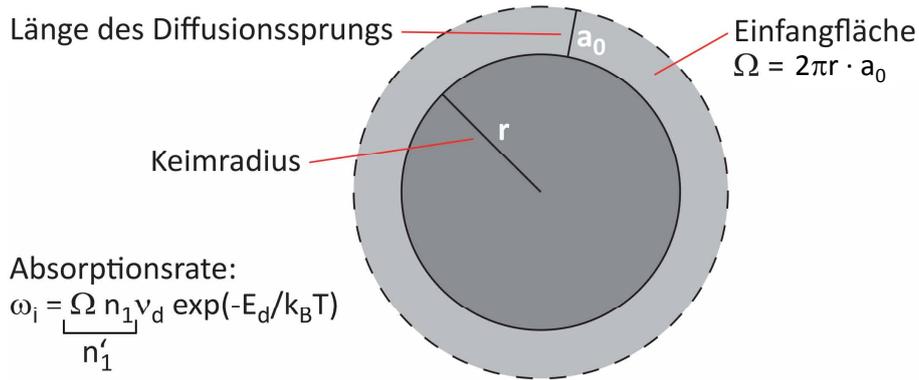


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung zum Einfangradius eines gebildeten Keims. Die klassische Theorie beschreibt die Anlagerungsrate ω_i durch die Sprunghäufigkeit der im Einfangbereich eines Keims befindlichen Atome.

Diese Anlagerungsrate beschreibt somit den diffusiven Verlust an Adatomen im Bereich eines Keims. Für eine einfachere Darstellung dieser Rate können sogenannte Einfangzahlen σ_K eingeführt werden, wodurch sich die Rate in der Form $\omega_K = \sigma_K D n_1$ leicht mit der Anlagerungsrate aus der klassischen Theorie 2.10 vergleichen lässt. Es ergibt sich für die Einfangzahl σ_K in der Differentialdarstellung somit trivialerweise:

$$\sigma_K = \frac{2\pi r_K}{n_1} \left(\frac{\partial n_1}{\partial r} \right)_{r_K} \quad (2.12)$$

Für die Einfangzahl σ_K kann im Falle einer unvollständigen Kondensation ein Ausdruck aus der Ratenbilanzgleichung 2.13 bestimmt werden. Bei der unvollständigen Kondensation tritt eine Wechselwirkung einzelner Atome nur mit den nächstgelegenen Keimen auf, nicht aber mit den übernächsten. Des Weiteren ist die Konzentration an kritischen und metastabilen Keimen gering [54]. Für jedes Oberflächenelement enthält die Ratengleichung Terme für die Prozesse der Adsorption, Desorption und Diffusion und in zweiter Näherung auch für die Anlagerung [51].

Es lässt sich somit folgende Bilanzgleichung für die lokale Adatomkonzentration um einen Keim der Größe K aufstellen:

$$\frac{\partial n_1(r, t)}{\partial t} = D \Delta n_1(t) + R - \frac{n_1(t)}{\tau_A} \quad (2.13)$$

Für diese Differentialgleichung gelten die Nebenbedingungen $n_1(r_K, t \geq 0) = 0$ (am Keimrand) und $n_1(r, t) = R \cdot \tau_A$ (in größerer Entfernung vom Keim). Dies führt zu folgender Lösung:

$$n_1(t) = R \cdot \tau_a \left[1 - K_0 \left\{ \left(\frac{r^2}{D\tau_A} \right)^{1/2} \right\} / K_0 \left\{ \left(\frac{r_K^2}{D\tau_A} \right)^{1/2} \right\} \right] \quad (2.14)$$

K_0 und K_1 stellen die Besselfunktion dar!

Die Einfangzahl σ_K ergibt sich nun durch Einsetzen von Gleichung 2.14 in Gleichung 2.12 und partieller Ableitung nach der Ortskoordinate.

$$\sigma_K = \frac{2\pi r_K}{(D\tau_A)^{1/2}} \cdot K_1 \left[\left(\frac{r_K^2}{D\tau_A} \right)^{1/2} \right] / K_0 \left[\left(\frac{r_K^2}{D\tau_A} \right)^{1/2} \right] \quad (2.15)$$

Diese Berechnungen können jedoch noch ausgeweitet werden. Nach der von Venables [54] benannten „*uniform depletion approximation*“, die auf Computersimulationen von Lewis [55] zurückgeht, sind bei dieser Näherung die Keime zufällig verteilt.

Eine andere Herangehensweise sieht nach Stowell und Hutchinson [56], Stowell [57] und Sigsbee [58] eine regelmäßige Anordnung der Keime auf einem Gitter vor, die „*lattice approximation*“.

Nicht nur der direkte Einfang von Atomen σ_X durch stabile Keime, auch die Verkleinerung der zur Verfügung stehenden Oberfläche durch eine zunehmende Bedeckung Z an wachsenden Keimen geht in die „*uniform depletion approximation*“ ein und erweitert somit die Ratenbilanzgleichung 2.13 zu:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \Delta n_1(r, t) + \underbrace{R(1-Z)}_{R_1} - n_1(r, t) \underbrace{[\tau_A^{-1} + \sigma_X D n_X]}_{\tau^{-1}} \quad (2.16)$$

Hier steht n_X für die Konzentration an stabilen Keimen der Größe X .

Da die Keimbildung als ein stochastischer Prozess einen gewissen Grad an räumlicher Ordnung mit sich bringt, liegt die Lösung hier zwischen den beiden Extremen der „*uniform depletion approximation*“ und der „*lattice approximation*“ [59]. Durch eine triviale Substitution ($\tau^{-1} = \tau_A^{-1} + \sigma_X D n_X$ und $R_1 = R(1-Z)$) können die Gleichungen 2.13 und 2.16 ineinander überführt werden.

2.2 Einfluss einer hohen Depositionsenergie

Im vorangegangenen Kapitel 2.1 ist zur Erläuterung der theoretischen Grundlagen ausschließlich auf das Wachstum von niederenergetischen Atomen auf einer harten Substratunterlage eingegangen worden. Jedoch muss beachtet werden, dass aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten Depositionsmethode der gepulsten Laserablation hochenergetische Ionen von etwa 100 eV das Substrat erreichen [25]. Zudem werden unter anderem in dieser Arbeit die Metallschichten auf Polymerschichten hergestellt, die sich zum Teil durch einen sehr geringen Elastizitätsmodul auszeichnen. Mit der Dotierung von mit Polymeren (Photolacken) maskierten Halbleitern durch Ionenbeschuss wuchs das Interesse der involvierten physikalischen und chemischen Prozesse, die zu strukturellen Modifizierungen des Polymers durch hochenergetische Ionen führen [60]. Das implantierte Ion wird durch Wechselwirkungen mit den Kernen und Elektronen der Targetatome (hier: Substrat bzw. Schicht) sukzessive durch elastische und inelastische Stöße abgebremst, bis es schließlich im Target zur Ruhe kommt. Hier hat das Ion nicht mehr genügend Energie, um die Potentialbarriere zwischen den Targetatomen zu überwinden. Beim thermischen Verdampfen beispielsweise ist die kinetische Energie der deponierten Atome kleiner als 1 eV, so dass dem getroffenen Targetatom weniger Energie zugeführt wird als der Verlagerungsenergie entspricht, wodurch es lediglich um seine Gleichgewichtsposition oszillieren wird. Bei der gepulsten Laserdeposition jedoch beträgt die Energie im Mittel 100 eV, mit denen die Ionen auf dem Substrat deponiert werden [23, 24]. Diese durch Stöße an die Target- bzw. Substratome übertragene Energie ist damit teilweise größer als die Verlagerungsenergie von typischerweise 20 – 50 eV [61–63], wodurch das Targetatom aus seiner Position herausgeschlagen werden kann. Es kommt zu einer Kollisionskaskade mit anderen Atomen, oder das Atom wird sogar das Target verlassen. Teichler konnte zeigen, dass bei kristallinen CrTi-Legierungen oberhalb einer Schwellenenergie von 25 eV eine Implantation von Cr-Atomen im Kristall stattfindet [64]. Auf amorphen NiZr-Unterlagen hingegen reicht für die Implantation von Ni in die Unterlage bereits eine kinetische Energie von unter 4 eV [65], was eine Implantation von laserdeponierten Metall-Ionen ins Polymer, wie es in dieser Arbeit untersucht wird, nur bekräftigt.

Die Implantation von einem hochenergetischen Ion führt zu einer Kollisionskaskade im Target- bzw. Substratmaterial. Ist diese Kaskade auf engen Raum begrenzt, zeigen Molekulardynamik-Simulationen, dass alle Atome innerhalb der Kaskade durch die Verteilung der kinetischen Energie mobil werden [66, 67]. Unter dieser Bedingung kann eine Temperatur „*thermal spike*“ definiert werden. Neben dieser erhöhten Temperatur

im Substrat können auch die Ionenstöße zu Modifizierungen der chemischen Struktur durch z. B. eine Spaltung der Kohlenstoff-Hauptkette, Abreißen von Seitengruppen oder Abspalten des Polymers führen [68]. Als Konsequenz dieser Modifizierung resultiert eine Verringerung der mittleren Molmasse und ein Ausgasen von flüchtigen Elementen (z. B. H, N, O, ...) an der Oberfläche [69] oder Gruppen (z. B. CH₃, CO₂, und CO) [70]. Desweiteren können freie Radikale entstehen, die eine Quervernetzung des Polymers begünstigen.

Das Ausgasen und Abspalten wird Löcher und freies Volumen im Polymer entstehen lassen, welche eine Aufnahme von Luftfeuchtigkeit oder anderen Kontaminationen erleichtert. Das wird im Folgenden in Hinblick auf die Möglichkeit des Einsatzes von Metall/Polymer-Systemen als Sensor für flüchtige Lösungsmittel in Kapitel 8.2 noch von Interesse sein.

2.3 Clusterwachstum bei Ionen-Implantation

Die hohe Ionenenergie führt wie im vorangegangenen Kapitel 2.2 beschrieben zu einer Einbettung der Ionen knapp unterhalb der Oberfläche des Substrats bzw. der zuvor hergestellten Schicht, wobei die Eindringtiefe mit einer Gauss-förmigen Verteilung bei wenigen Nanometern für die in dieser Arbeit verwendeten Ionenenergie liegt. Die Vielzahl an implantierten Ionen in der Schicht führt zu einer Übersättigung an Metall in einem eng begrenzten Bereich, so dass es hier zur Nukleation von Clustern kommt, die unter anderem durch strahlungsinduzierte Schäden im Polymer induziert werden kann [71]. Verschiedene Strahlungsschäden sind neben dem Brechen von kovalenten Bindungen in Makromolekülen, der Bildung freier Radikale, Vernetzung oder der Ausbildung neuer chemischer Bindungen [72, 73] beobachtet worden. Die in dieser Arbeit deponierten Edelmetalle, Ag und Pd, gehen mit dem Polymer keine chemischen Wechselwirkungen ein. Somit kann hier der Prozess der Clusterbildung und des -wachstums betrachtet werden, ohne die Beeinflussung einer Bildung von chemischen Bindungen zwischen dem Metall und Elementen des Polymers, wie H, C oder N [74]. Nach der Nukleation kommt es zu einem diffusionskontrollierten Wachstum der Cluster durch den Einfang umgebender Ionen bzw. Atome, auf das gezielt in Kapitel 8.1.1 eingegangen werden soll. Somit bleibt die Zahl der Cluster im Polymer zunächst konstant, lediglich der Radius der Cluster wird anwachsen gemäß Gleichung 2.17:

$$R^2(t) = R_0^2 + 2 \frac{c_0 - c_e}{c_p - c_e} Dt \quad (2.17)$$

Hierbei ist R_0 der Clusterradius zum Zeitpunkt $t = 0$, D die Diffusionskonstante des Metalls im Polymer und c_p die Konzentration des Metalls in den Clustern. c_0 bezeichnet die Ausgangskonzentration des Metalls im Polymer zum Zeitpunkt $t = 0$ und c_e ist die Gleichgewichtskonzentration im Polymer. Die Differenz $c_0 - c_e$ beschreibt hier den Grad der Übersättigung, die während des Wachstum weiter absinkt [75].

Bei fortschreitendem Ionenbeschuss werden neben dem diffusionsgesteuertem Wachstum auch neue Cluster nukleiert. Somit nimmt die Zahl und Größe der Cluster weiter zu, und sie werden sich zwangsläufig berühren müssen. Es setzt der Prozess der Koaleszenz ein, auf den im folgenden Kapitel 2.4 genauer eingegangen werden soll.

Zu einem späteren Zeitpunkt setzt der Prozess der Ostwald-Reifung ein, der zu einem weiteren Wachstum der Clustergrößen führt. Dessen Triebkraft ist die Verringerung der Oberflächenenergie der Metallcluster, wodurch große Cluster auf Kosten kleinerer wachsen [76]. Bei der Ostwald-Reifung beschreibt die Gibbs-Thomson-Beziehung, dass ein Metallcluster vom Radius R sich im Gleichgewicht in einer unendlich ausgedehnten Matrix befindet, wenn die Konzentration an Metallatomen in der Matrix den Wert hat, der durch die folgende Gleichung festgelegt ist [77].

$$c(r) = c \exp\left(\frac{2\sigma\Omega}{k_B T R}\right) \cong c \left(1 + \frac{2\sigma\Omega}{k_B T R}\right) \quad (2.18)$$

Hierbei ist c die Gleichgewichtskonzentration an Metallatomen in der Matrix, die im Gleichgewicht zu einem Metallcluster ist, der eine ebene Grenzfläche zur Matrix bildet. σ und Ω bezeichnen die spezifische Grenzflächenenergie bzw. das mittlere Atomvolumen. Der Exponent in der Gleichung $\Gamma = \frac{2\sigma\Omega}{k_B T R}$ bezeichnet man auch als Kapillarlänge und hat die Dimension einer Länge [78].

Die Wachstumsrate eines Clusters ergibt sich aus der Überlegung, dass die zeitliche Änderung des Clustervolumens V gleich der Zahl der Atome I ist (Transportstrom), die sich pro Zeiteinheit an den Cluster anlagern multipliziert mit dem Volumen eines jeden Atoms Ω , also $\partial V / \partial t = I \cdot \Omega$. Mit dem Kugelvolumen $V = 4/3\pi R^3$ folgt

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Omega \cdot I}{4\pi R^2} \quad (2.19)$$

Mit dem Transportstrom $I = j \cdot 4\pi R^2$ und der Transportstromdichte j aus der 2. Fickschen Gleichung $j = -D \frac{dc}{dr} \Big|_{r=R}$ folgt die Wachstumsrate eines Clusters zu:

$$\frac{dR}{dt} = -D \cdot \Omega \frac{dc}{dr} \Big|_{r=R} \quad (2.20)$$

Für diese partielle Differentialgleichung konnten Lifshitz und Slyozov eine asymptotische Lösung analytisch ermitteln [79]:

$$R^3(t) = R_0^3 + \frac{8}{9} \frac{\sigma \Omega c}{k_B T} Dt \quad (2.21)$$

Somit gibt es zwei kinetische Regime des Clusterwachstums. Im ersten Fall, dem diffusionsgesteuerten Frühstadium des Clusterwachstums skaliert der Clusterradius mit $(Dt)^{\frac{1}{2}}$ (siehe Gleichung 2.17), wohingegen im Stadium der Vergrößerung (Ostwald-Reifung) der Radius mit $(Dt)^{\frac{1}{3}}$ (siehe Gleichung 2.21) skaliert [80].

Li zeigt in seiner Arbeit ein dreidimensionales Modell, mit dem die Nukleation, das Wachstum und die Ostwald-Reifung durch Ionenbeschuss eingebetteter Nanopartikel durch theoretische Modelle in Abhängigkeit der Ionenmasse, Fluenz und Temperatur erfolgreich rekonstruiert werden kann [81]. Yuan *et al.* beschreiben die Clustergrößenverteilungen während der Implantation mit Hilfe von Monte-Carlo-Rechnungen und einem Satz von gekoppelten Ratengleichungen [82]. Hierbei sind zwei Parameter entscheidend bei der Beschreibung: die charakteristische Länge, mit der die implantierten Ionen eindringen, und die Grenzflächenenergie zwischen den implantierten Ionen und der Matrix. Auch Ratsch und Venables verweisen darauf, dass Molekulardynamik- und kinetische Monte-Carlo-Simulationen eine Alternative zu analytischen Rechnungen liefern, die die Differentialgleichungen der Ratengleichungen aus Abschnitt 2.1 darstellen. Hier werden atomistische Modelle herangezogen, die explizit die stochastische Natur der mikroskopischen Prozesse von Keimbildung und -wachstum dünner Schichten berücksichtigen [49].

2.4 Koaleszenz metallischer Cluster

Die Triebkraft zur Koaleszenz zweier metallischer Cluster ist die Verringerung der Oberflächenenergie, da die Oberfläche zweier einzelner Cluster größer ist, als die Summe beider. Dies kann man leicht für den Fall zeigen, dass zwei Cluster mit

dem Volumen $V_1 = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} r_1^3$ zu einem Cluster mit dem Volumen $V_2 = \frac{4\pi}{3} r_2^3$ mit Volumenerhalt $V_1 = V_2$ koaleszieren. Mit den zugehörigen Oberflächen $A_1 = 2 \cdot 4\pi r_1^2$ und $A_2 = 4\pi r_2^2$ ergibt sich $A_2 = 2^{-\frac{1}{3}} A_1$. Es lässt sich zudem zeigen, dass die Oberfläche mit zunehmendem Clusterradius immer weiter sinkt, wodurch die Effektivität, mit der die Koaleszenz stattfindet, mit fortschreitender Koaleszenz immer kleiner wird [83]. Die Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch den Prozess der Koaleszenz, der in einer TEM-Untersuchung von Yacamán *et al.* untersucht wurde.

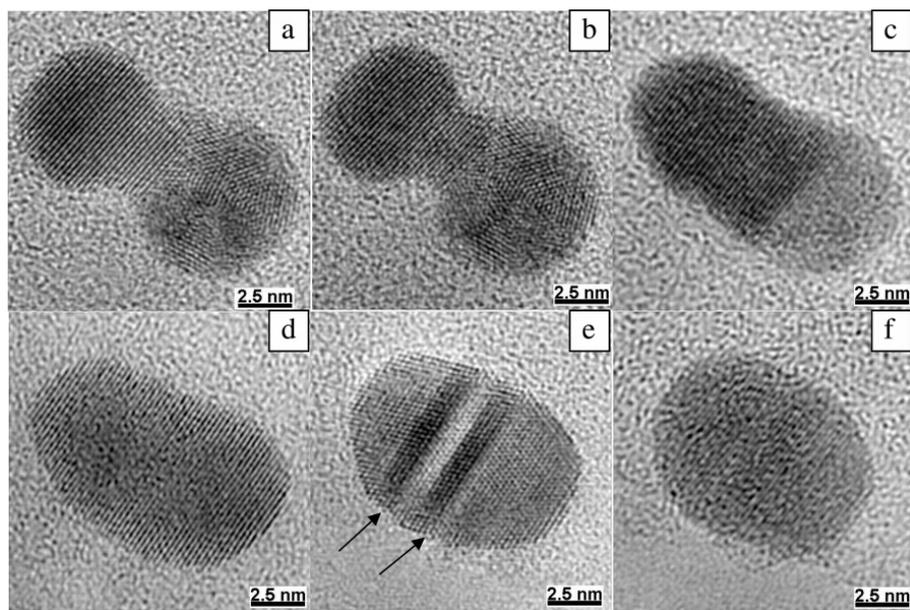


Abbildung 2.3: TEM-Untersuchung von Yacamán *et al.* [83] des Koaleszenzprozesses zweier Au-Cluster. In den Bildern (a,b) ist die Halsausbildung an der Kontaktfläche zu erkennen. Bild (c) zeigt die Verbreiterung des Halses und ein Fortschreiten der Gitterebenenanpassung. In Bild (d) sind alle Gitterebenen angeordnet und der Cluster hat eine sehr runde Gestalt. Aufgrund von Spannungen im neu gebildeten Cluster entstehen Defekte wie Zwillingsgrenzen oder Stapelfehlern (Bild (e)). Bild (f) zeigt den relaxierten Cluster, in dem keine Defekte mehr zu beobachten sind.

Der Prozess der Koaleszenz beginnt mit der Berührung zweier Cluster und einer Ausbildung eines Halses zwischen diesen beiden, für die die Mobilität der Atome an der Grenzfläche sehr groß sein muss. Das kann damit erklärt werden, dass ein Cluster aus einem in eine flüssige, aufgeschmolzene Oberflächenlage eingebetteten „Kern“ besteht. Das resultiert daraus, dass der Schmelzpunkt von Nanopartikeln kleiner ist als beim *bulk*-Material und die Atome an Oberflächen generell schwächer gebunden sind [84–86]. Dieser Aufschmelzprozess ist z. B. molekular-dynamisch von Lewis *et al.* an zwei Au-Clustern [87] und von Zhao *et al.* an drei Ag-Clustern [88] simuliert worden. Die große Mobilität der Atome bringt auch eine Orientierungsanordnung der Grenzflächen im

Hals mit sich, wobei die entstehende Gitterstruktur im Hals von der in den jeweiligen Clustern durchaus abweichen kann (siehe Bild (b,c) in Abbildung 2.3).

Nach Lehtinen und Zachariah führt die Freisetzung der Wärme durch die Verringerung der Oberflächenenergie zum Aufschmelzen von immer mehr Clustermaterial im Volumen. Auch die Ausbildung neuer chemischen Bindungen zwischen den Clustern während der Halsausbildung heizt den neu entstandenen Cluster immer weiter auf und beschleunigt somit den Prozess der Koaleszenz [89], wie in der skizzierten Darstellung in Abbildung 2.4 zu sehen ist.

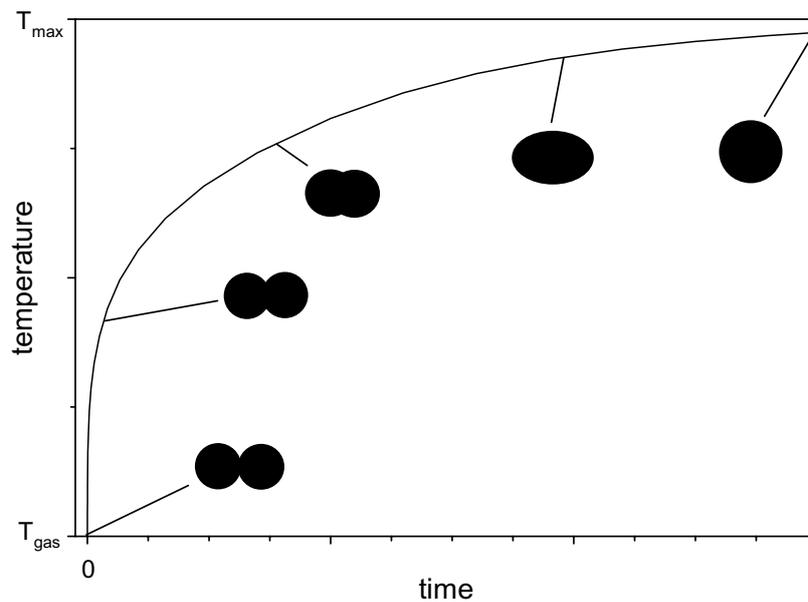


Abbildung 2.4: Zunahme der Clustertemperatur und Änderung der Clusterform mit fortschreitender Koaleszenz. Mit der Verringerung der Oberflächenenergie und der Ausbildung neuer chemischer Bindungen wird immer mehr Wärme freigesetzt, die den Cluster weiter aufheizt. Die Abbildung ist aus [89] entnommen.

In Molekulardynamik-Simulationen zeigen Lümmer und Kraska eine detaillierte Untersuchung der Koaleszenz von Fe-Clustern in einer Argon-Atmosphäre [90]. Dabei sind neben der bereits erwähnten Temperaturänderung auch die atomare Struktur und Clustermorphologie untersucht worden. Als Fazit ihrer Studie charakterisieren sie einen dreistufigen Koaleszenzprozess. Beginnend mit der Halsausbildung an der Kontaktfläche der beiden beteiligten Cluster, identifiziert durch eine plötzliche Abnahme des Oberflächenanteils (d. h. das Verhältnis aus der Anzahl an Oberflächenatomen zu der Gesamtzahl an Atomen im Cluster), ist in der zweiten Stufe der Oberflächenanteil nahezu konstant. Dieser Zustand entspricht der morphologischen Änderung des hantelförmigen Clusters zu einer ovaleren Gestalt, welche innerhalb mehrerer hundert

Pikosekunden abläuft. Im letzten Prozessschritt nimmt die Clusterform eine immer sphärischere Gestalt an. Da dieser Prozess aufgrund des geringen Unterschieds in der Oberflächenenergie sehr lange dauert, ist dieser letzte Schritt nicht durch die MD-Simulationen abgedeckt [90].

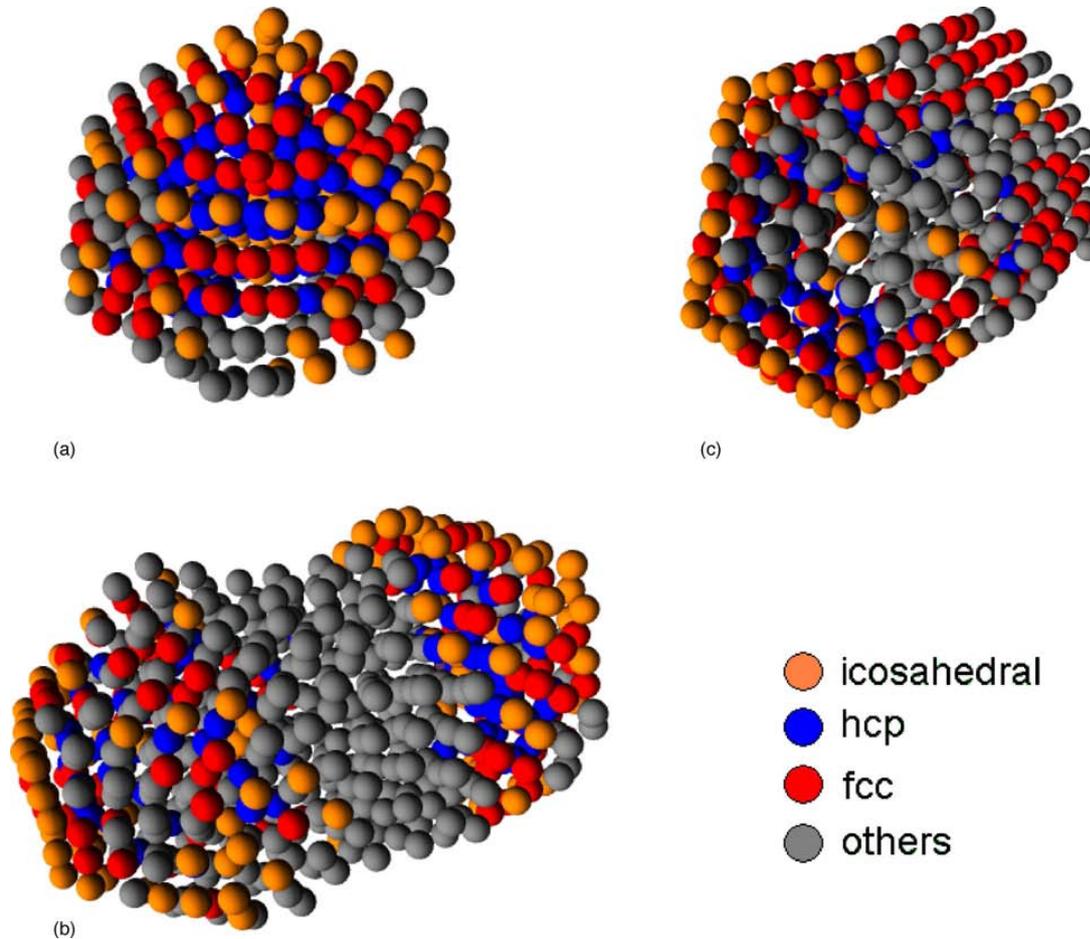


Abbildung 2.5: Schnappschüsse der Koaleszenz zweier Fe-Cluster mit 397 und 284 Atomen. Das Bild (a) zeigt den größeren der beiden Cluster vor der Koaleszenz. Bild (b) zeigt den neuen Cluster nur 0,165 ns nach dem Beginn der Koaleszenz. Der hantelförmige Cluster zeigt lediglich in den jeweiligen Enden noch strukturierte Gebiete, innerhalb des Halses verliert der Cluster aufgrund der Diffusion von Atomen in die Hals-Region seine Ordnung, wie die farbliche Codierung der Strukturtypen zeigt. 11,3 ns nach Beginn der Koaleszenz zeigt Bild (c), dass der Cluster eine ovale, facettierte Gestalt angenommen hat. Die Abbildung ist aus [90] entnommen.

Abbildung 2.5 zeigt Schnappschüsse der Clustermorphologie und atomaren Struktur des Clusters während des Koaleszenzprozesses. Die atomare Struktur ist mit Hilfe der „*common-neighbor analysis (CGA)*“ identifiziert worden, und die jeweiligen Strukturtypen, wie fcc, bcc, hcp, ikosaedrisch, als auch die Atome, die keiner Struktur

zuzuordnen sind, sind farblich codiert. Man erkennt sehr deutlich, dass zum Zeitpunkt der Koaleszenz die Strukturierung im Cluster verloren geht, da die Kollision beider Cluster für eine Reorganisation der atomaren Ordnung sorgt, was wie oben beschrieben und in Abbildung 2.4 gezeigt thermisch begünstigt wird [40].

Durch den steten Drang die Oberfläche zu minimieren, um in ein energetisches Gleichgewicht zu gelangen, müssen innerhalb der Cluster Spannungen abgebaut werden, die aufgrund von Umordnungen der mobilen Atome im Cluster herrschen. Der Spannungsabbau kann typischerweise zu Punkt- und Flächendefekten wie Zwillingen, Stapelfehlern etc. führen (wie in Bild (e) in Abbildung 2.3 zu erkennen). Ist die Mobilität der Atome groß und sind die Cluster noch recht klein, so können diese Defekte zur Grenzfläche abtransportiert werden, so dass generell sehr runde Cluster entstehen. Ist der Durchmesser eines Clusters jedoch sehr groß, so kommt es nur zu einer partiellen Aufschmelzung des Materials und es endet mit einer unvollständigen Koaleszenz von unförmigen (nicht mehr sphärischen) Clustern [83].

Dieses Auftreten der unvollständigen Koaleszenz untersuchten auch Jeffers *et. al.* experimentell an Blei-Clustern auf SiO_2 . Hierzu entwickelten sie ihr „kinetic freezing model“, mit dem sie den Übergang von isolierten Clustern zu perkolierten Strukturen beschrieben [91]. Der Übergang resultiert aus der Konkurrenz der Koaleszenz- und Depositionszeit. So ergibt sich eine kritische Clustergröße, bei dem die Cluster nicht mehr vollständig sondern partiell koaleszieren und elongierte Strukturen bilden, weil die Zeit zur vollständigen Koaleszenz diejenige Zeit überschreitet, in der die Cluster durch Deposition, also direkten Atomeinfang, wachsen. Für die Koaleszenzzeit τ_{coal} kann folgende Gleichung nach [92, 93] für zwei sphärische Cluster unter Vernachlässigung von Substrat-Pinning und Korngrenzeneffekten aufgestellt werden:

$$\tau_{\text{coal}} \approx 0,4 \frac{kTR^4}{D_s \gamma \Omega^{4/3}} \quad (2.22)$$

Hierbei ist D_s die Oberflächen-Diffusionskonstante, γ die Oberflächenspannung und Ω das Atomvolumen. Diese starke Abhängigkeit der Koaleszenzzeit vom Clusterradius R benutzen auch Carrey und Maurice in ihren kinetischen Monte-Carlo-Simulationen, mit der sie verschiedene Typen des dreidimensionalen Clusterwachstums unter Berücksichtigung von atomarer Diffusion und unterschiedlicher Geschwindigkeit der Koaleszenz berechnen [94]. Die Simulationsergebnisse bezüglich der Clustermorphologie sind in Abbildung 2.6 gezeigt. In ihren Simulationen sind sie zudem in der Lage, den Übergang von der Nukleation isolierter Cluster zu perkolierten Strukturen zu

bestimmen und Aussagen über die Skalengesetze in der Nähe der Perkolationsgrenze zu treffen.

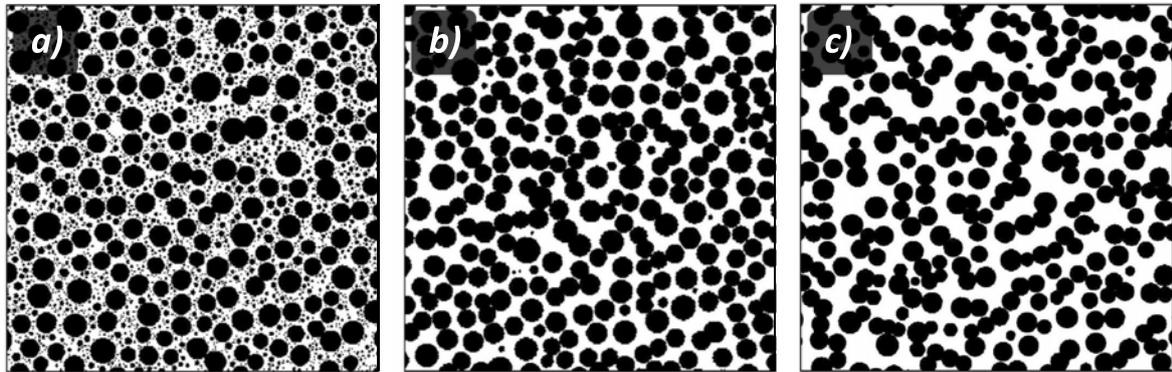


Abbildung 2.6: MC-Simulation von Carrey und Maurice zum dreidimensionalen Clusterwachstum unter Berücksichtigung von atomarer Diffusion und unterschiedlicher Geschwindigkeit der Koaleszenz. Bild a) zeigt die Clustermorphologie bei Annahme von fehlender atomarer Diffusion und einer nicht-instantanen Koaleszenz, Bild b) ergibt sich bei der Simulation einer schnellen Koaleszenz mit atomarer Diffusion und Bild c) resultiert aus der Annahme von atomarer Diffusion, aber fehlender Koaleszenz. Die Abbildung ist aus [94] entnommen.

2.5 Prozesse des Clusterwachstums auf der Polymer-Oberfläche

Der Anteil an hochenergetischen Ionen, die bei der Ablation eines Metalltargets bei PLD auftreten, liegt bei ca. 50% [23, 24]. Den Rest machen ablatierte Atome mit einer mittleren Energie von lediglich 5 eV aus. Der Haftungskoeffizient von Metall auf Polymer ist allerdings nicht sonderlich groß. So haben Thran *et al.* einen Haftungskoeffizienten von $C \sim 0,1$ für Ag auf Polycarbonat bei Raumtemperatur über radioaktive Indikatoren bestimmt [13]. Somit bleibt nur jedes zehnte Atom haften. Faupel hat in seiner Dissertation den Haftungskoeffizienten von Ag auf PMMA über *in-situ*-Ratenmonitormessungen in der PLD-Kammer bestimmt und kommt auf einen Wert von $C \sim 0,6$ [17]. Da prinzipiell der Kondensationskoeffizient dem Trend der Oberflächenenergie folgt, und PMMA und PC in etwa gleiche Oberflächenenergien aufweisen, scheint der Unterschied in den Koeffizienten mit dem recht hohen Grad an Implantation bei der PLD zusammenzuhängen.

Die niederenergetischen, auf der Substratoberfläche absorbierten und diffundierenden Atome bilden kritische Keime auf der Oberfläche. Es werden somit Inseln auf der

Substratoberfläche gebildet, die im Falle der Adsorption auf einem Polymer sphärische Gestalt annehmen, da der Unterschied in den Oberflächenenergien von Metall (Ag: 1205 mJ/m^2 [95], Pd: 2050 mJ/m^2 [96]) und Polymer (PMMA: $31 - 41 \text{ mJ/m}^2$, PC: $39 - 45 \text{ mJ/m}^2$ [97]) sehr groß ist. Nach Arbeiten von Kovacs und Vincett [98–100] besteht die Tendenz der auf dem Polymer liegenden Metallcluster unter die Oberflächen einzusinken. Hierfür verantwortlich sind Oberflächenbeiträge der Freien Energie, deren Minimum thermodynamisch den bevorzugten Zustand eines Systems beschreibt. Gleichung 2.23 gibt die Freie Energie F_s in Abhängigkeit der Einsinktiefe z für den Fall an, dass ein sphärischer Cluster in das Polymer einsinkt (Abbildung 2.7 zeigt die schematische Darstellung dazu).

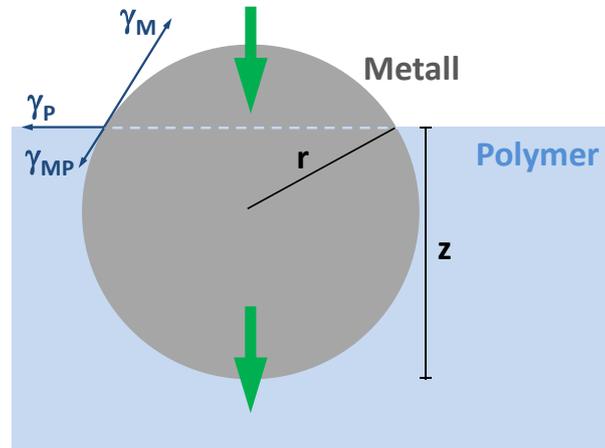


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines teilweise im Polymer eingebetteten, sphärischen Metallclusters mit dem Radius r . Die Größe z bezeichnet die Einsinktiefe, bezogen auf den untersten Punkt des Clusters.

$$F_s(z) = 2\pi r z \cdot \gamma_{MP} + 2\pi r (2r - z) \cdot \gamma_M - \pi z (2r - z) \cdot \gamma_P \quad \text{mit } 0 \leq z \leq 2r \quad (2.23)$$

In dieser Gleichung sind γ_M und γ_P die Oberflächenspannungen des Metalls bzw. Polymers und γ_{MP} die Grenzflächenspannung zwischen diesen beiden.

Bei Gültigkeit der Ungleichung 2.24 ist die Freie Energie im Intervall $0 \leq z \leq 2r$ monoton fallend. Die Ungleichung beschreibt dann den Grenzfall, bei dem die Cluster den Gleichgewichtszustand nur durch ein komplettes Einsinken ins Polymer erreichen.

$$\gamma_M > \gamma_P + \gamma_{MP} \quad (2.24)$$

Diese einfachen Zusammenhänge können dadurch etwas komplizierter werden, dass sich beim Einsinken durch das Ausgleichen der Oberflächenspannungen die Gleichgewichtsgestalt des zuvor angenommen sphärischen Clusters zu einem Ellipsoiden ändert. Dies soll in diesem Zusammenhang aber nicht näher betrachtet werden.

Zwar sind die Oberflächenspannungen von vielen Materialien bekannt, nicht aber zwangsläufig die Grenzflächenspannungen. Nach der Theorie von Fowkes [101] kann die Grenzflächenspannung über folgende Gleichung 2.25 berechnet werden. Nach dieser Theorie setzt sich die Oberflächenspannung additiv aus einem Dispersionskraft-Beitrag γ^d und anderen Beiträgen aufgrund von Wasserstoff- und Metallbindungen oder polaren Kräften zusammen.

$$\gamma_{MP} = \gamma_M + \gamma_P - 2 (\gamma_M^d \gamma_P^d)^{1/2} \quad (2.25)$$

Gleichung 2.24 in Gleichung 2.25 eingesetzt liefert $\gamma_M^d \gamma_P^d > \gamma_P^2$. Dadurch, dass das Polymer nur Dispersionsanteile zur Oberflächenspannung hat, vereinfacht sich es zu $\gamma_M^d > \gamma_P$. Nach Fowkes gilt dieser Zusammenhang für jedes organische Polymer in Verbindung mit einem anorganischen Material (Metall).

Die einsinkenden Cluster ins Polymer erreichen nur eine ganz spezifische Tiefe, da sich ein Kräftegleichgewicht einstellt. Die zwei konkurrierenden Kräfte sind zum einen die attraktiven van-der-Waals-Kräfte, die den Cluster immer tiefer ins Polymer ziehen. Und zum anderen existiert eine repulsive, entropische Kraft aufgrund der Kompression der Polymerketten, was dazu führt, dass der Cluster zurück zur Oberfläche gedrückt wird [98].

Es ist allerdings zu beachten, dass für ein Einsinken metallischer Cluster erhöhte Temperaturen von einigen hundert Grad erforderlich sind. Neben der Minimierung der Oberflächenenergie als Triebkraft fürs Einsinken kann demnach auch die erhöhte Mobilität der Kettensegmente oberhalb der Glasübergangstemperatur gesehen werden [102].

Der Prozess des Einsinkens ist nicht ausschließlich auf Metall/Polymer-Systeme beschränkt. Zimmermann *et al.* beobachteten auch für Co-Cluster auf Cu(001)- und Ag(001)-Oberflächen ein Einsinken bei Temperaturen von ca. 600 K aufgrund der Minimierung der Oberflächenenergie [103, 104].

2.6 Diffusion von Metallen im Polymer

Es ist bekannt, dass Edelmetalle – wie Au, Ag, Cu und Pd – nur sehr schwach mit Polymer wechselwirken. So zeigen oberflächenspektroskopische Studien mit XPS, HREELS bzw. UPS, dass Au und Pd chemisch inert sind, wohingegen bei Ag und Cu im Polymer nur physikalische [105] und sehr schwache chemische Wechselwirkungen auftreten [106]. Strunskus *et al.* führen die Wechselwirkungen zwischen Edelmetallen – wie Ag und Cu – mit Polymeren auf eine Dipol-/induzierte Dipol-Wechselwirkung mit der Carbonylgruppe des Polymers und dem polarisierten Metallatom zurück [105]. Diese kaum existente Wechselwirkung zwischen Metall und Polymer ermöglicht eine metallische Clusterbildung aufgrund erhöhter Oberflächenmobilität.

Mit der Diffusion von Metallatomen ins Polymer und der dort stattfindenden Clusterbildung liegt somit ein klarer Unterschied zu dem Einsinkprozess vor, der im vorangegangenen Kapitel 2.5 beschrieben wurde. Die Methoden zur Oberflächenspektroskopie zeigen einheitlich die Möglichkeit, dass die Edelmetallatome zunächst auf der Polymeroberfläche, dann aber ins Polymer diffundieren und Cluster aufgrund der hohen Kohäsionsenergie bilden. Bei Raumtemperatur ist der Diffusionsweg ins Polymer sehr klein. Bei erhöhten Temperaturen und geringen Depositionsraten sind die Atome in der Lage, tief ins Polymer (um die 100 nm [102]) zu diffundieren. Sie werden nicht an der Oberfläche von benachbarten Atomen gefangen, wie am System von Cu/PMDA-ODA (Polyimid) [107, 108] gezeigt werden konnte. Ist die Depositionsrate zu groß, so bilden sich zu schnell Cluster an der Oberfläche, die ein Diffundieren ins Polymer durch ein effektives „Absaugen“ der Metallatome an der Oberfläche (auch durch die größere Oberflächendiffusivität) verhindern. Diese erhöhte Mobilität ist nicht auf die Oberfläche des Polymers beschränkt, sondern auch knapp unterhalb dieser. So weisen Böddeker und Teichler durch Molekulardynamik-Simulationen auf eine Existenz einer oberflächennahen Diffusionszone hin, in der eine amorphe Ni/Zr-Legierung eine um zwei Größenordnungen höhere Mobilität zeigt [109].

Die zwar sehr schwache aber doch existente Wechselwirkung zwischen Polymer und Metall gilt als Ursache für die um einige Größenordnungen geringeren Diffusionskoeffizienten der Edelmetalle im Vergleich zu denen von einfachen Gasmolekülen, wie z. B. CO₂, O₂, CH₄ oder H₂O, obwohl diese Moleküle durchaus größer sind [110, 111]. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich aufgrund der kleinen Diffusivität und der starken Tendenz des Metalls Cluster auszubilden um eine Clusterdiffusion handelt. Diese Clusterdiffusion kann allerdings ausgeschlossen werden, weil z. B. über radioaktive Tracermessungen für Au und Ag in Polycarbonat die Diffusion metallischer Atome

durch einen linearen Arrhenius-Verlauf klar belegt werden konnte [112]. Die geringe Diffusivität der Metallatome im Polymer kann mit einer drastischen Verringerung der Kettenmobilität durch ein in der Nachbarschaft sitzendes Metallatom mit einer Quervernetzung induzierenden Wirkung erklärt werden [113].

Da alle Proben dieser Arbeit bei Raumtemperatur hergestellt wurden, wird die Clusterbildung größtenteils innerhalb des Polymers durch implantierte Ionen und atomarer Diffusion von Atomen an der Oberfläche ins Polymer und einer sich ausbildenden Übersättigung erfolgen. Der beschriebene Einsinkprozess der Cluster spielt dabei eine stark untergeordnete Rolle, bis auf die Tatsache, dass der große Unterschied in den Oberflächenenergien zwischen Metall und Polymer zu einer Ausbildung von perfekt sphärischen Clustern im Polymer in den Frühstadien der Clusterbildung führt.

3 Experimentelle Methoden

Im Folgenden werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die zur Herstellung und einer umfassenden Charakterisierung der Metall/Polymer-Systeme angewendet wurden. Zunächst wird auf die gepulste Laserdeposition mit der in der Kammer integrierten Widerstandsmessmethode eingegangen. Die folgenden Unterkapitel beschreiben anschließend die verwendeten Untersuchungsmethoden.

3.1 Gepulste Laserdeposition (PLD)

Aufgrund der Möglichkeit eine Vielzahl an Materialklassen, wie Metalle, Halbleiter, Oxide sowie Polymere zu ablatieren, zeichnet sich die gepulste Laserdeposition (PLD) als hervorragende Dünnschicht-Herstellungsmethode für diese Arbeit aus, um Metallcluster in laserdeponierte Polymere einzubetten.

Bei dieser Methode wird ein Laserstrahl auf ein sich im Ultrahochvakuum befindliches Target (das zu ablatierende Material: Metall bzw. Polymer) fokussiert. Dadurch kommt es innerhalb weniger Nanosekunden zu einer extremen Wärmeeinkopplung ins Targetmaterial von bis zu 6000 K bei metallischen Targets [25]. Diese Absorption der Laserenergie führt zu einem thermischen Verdampfen von Material aus der Targetoberfläche. Es bildet sich die sogenannte Knudsenlage vor dem Target aus, und der zeitlich andauernde Laserpuls erhitzt dieses bereits verdampfte Material weiterhin. In der Folge kommt es daher zum einen zum Abkühlen der eigentlichen Targetoberfläche aufgrund der Absorption der Laserenergie durch die Knudsenlage, zum anderen wird diese stark ionisiert, und es bildet sich ein Plasma aus. Dieses Plasma expandiert in einer keulenartigen Form senkrecht zum Target, wodurch - bedingt durch die geringere Masse - die Elektronen im Plasma den schweren Ionen vorausseilen. Daraus resultiert eine Raumladungszone, mittels der die Ionen in Richtung Substrat beschleunigt werden und so für PLD typische mittlere Ionenenergien von ca. 100 eV erreichen [23, 24]. Diese hohe kinetische Energie sorgt bei der gepulsten Laserdeposition dafür, dass die Ionen

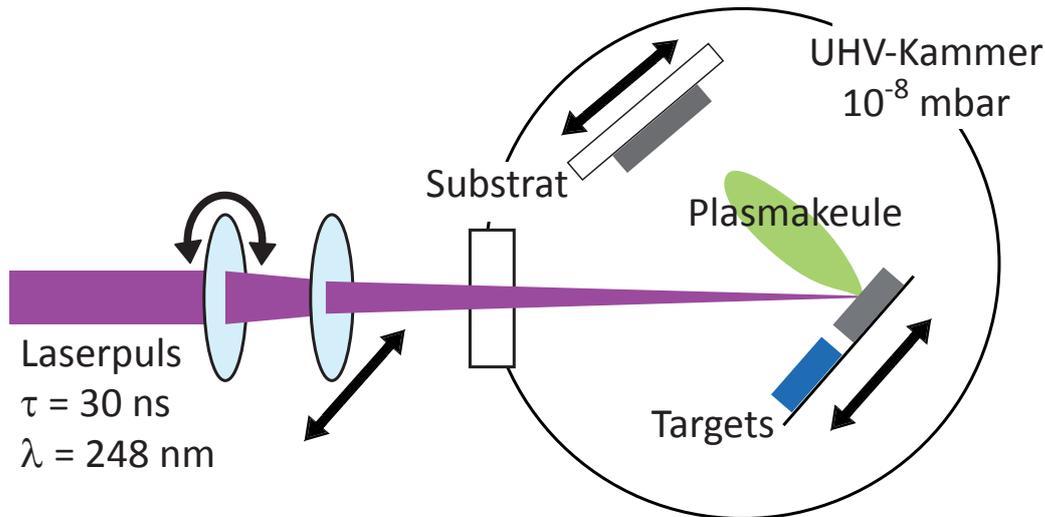


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der gepulsten Laserdeposition (PLD). Ein fokussierter Laserstrahl verdampft das zu ablatierende Material (Target) innerhalb einer Ultrahochvakuumkammer. Die dabei entstehende Plasmakeule expandiert senkrecht von der Targetoberfläche, und durch die Entstehung einer Raumladungszone werden Ionen auf mittlere kinetische Energien von ca. 100 eV beschleunigt. Diese treffen anschließend zusammen mit rekombinierten Atomen auf dem Substrat auf und bilden eine Schicht aus.

zu einem gewissen Teil ins Substratmaterial implantiert werden können (*subsurface growth*) [26]. Neben den Ionen treffen allerdings auch Atome - entstanden durch Rekombinationen innerhalb der Plasmakeule - mit typischen Energien von 5 bis 10 eV auf der Substratoberfläche auf, und es kommt zur Ausbildung einer Schicht.

Der Ablationsmechanismus von Polymeren ist wesentlich komplexer als der beschriebene für Metalle. Hierauf wird gezielt in Kapitel 5.1 eingegangen. Grundlegender Unterschied zwischen den beiden Materialklassen ist jedoch, dass aufgrund der höheren Reflektivität und Wärmeleitfähigkeit der Metalle die Ablationsschwelle wesentlich höher liegt und viel größere Energiedichten am Target realisiert werden müssen.

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Herstellungskammer. Der Strahl eines KrF-Excimerlaser (LAMBDA PHYSIK, LPX 110i) mit einer Wellenlänge von 248 nm und einer Pulsdauer von $\tau = 30 \text{ ns}$ wird außerhalb der Kammer durch Linsen fokussiert und in die UHV-Kammer eingekoppelt. Die Verwendung zweier (teilweise verfahrbarer) Linsen mit Brennweiten von 70 cm ermöglicht die Ablation unterschiedlicher Materialklassen, wie Metalle und Polymere, da so unterschiedliche Energiedichten an den Targets eingestellt werden konnten. Typischerweise betrug die Energiedichte für die Ag- bzw. Pd-Deposition $1,3 \text{ J/cm}^2$ bzw. $1,6 \text{ J/cm}^2$. Der defokussiertere Laserstrahl bei der Polymerherstellung ergab eine Energiedichte von

ca. 80 mJ/cm^2 . Die Repetitionsrate des Lasers betrug für die Metalldeposition 10 Hz, bei Polymeren wurde diese auf 5 Hz aufgrund des höheren Abtrags verkleinert. Als Metalltargets dienten hochreine Ag- und Pd-Folien und als Polymertargets PMMA- und PC-Platten von der Firma Goodfellow. Zwei bis drei unterschiedliche Targets konnten auf einem beweglichen Halter innerhalb der Kammer befestigt werden, so dass ohne das Vakuum zu brechen Schichten davon hergestellt werden konnten.

Als Substrate wurden neben (111)-orientierten Silizium-Einkristallen auch Netzchen mit Kohlenstoff- und Si_3N_4 -Membranen für die TEM-Untersuchung der Proben verwendet. Der Target-Substrat-Abstand wurde zwischen 4 und 6 cm variiert. Der Basisdruck in der UHV-Kammer betrug stets um die $1 \cdot 10^{-8}$ mbar.

3.2 In-situ UHV-Widerstandsmessung und Lösungsmittel-Beladung

Für die Widerstandsmessungen an den Metall/Polymer-Systemen ist innerhalb der Depositionskammer im Ultrahochvakuum eine *in-situ*-Vierpunkt-Widerstandsmessanlage eingebaut worden.

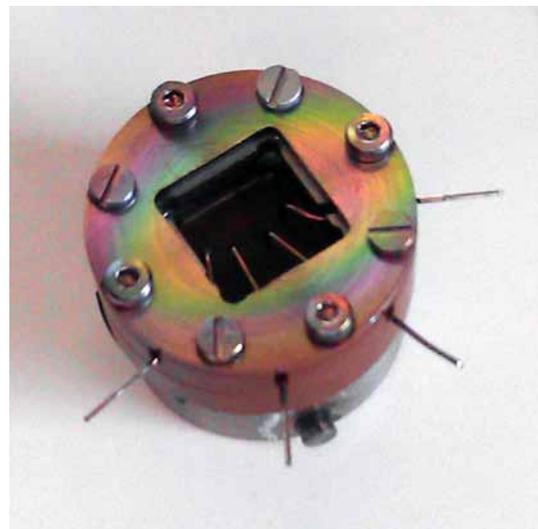
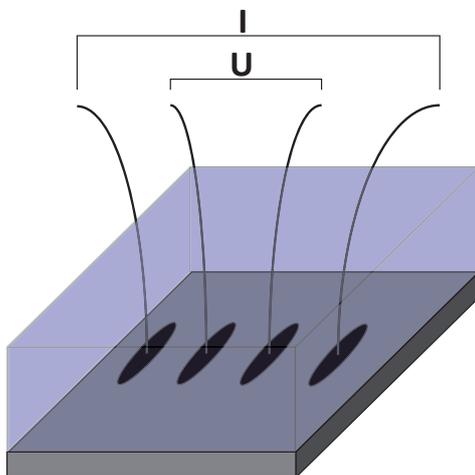


Abbildung 3.2: Schematische Probengeometrie (links) und Probenhalter für *in-situ*-Widerstandsmessungen (rechts). Das blanke Silizium-Substrat wird kontaktiert und anschließend die Polymerschicht deponiert. Die so präparierte Probe wird in den Widerstandshalter eingebaut, und die vier Messspitzen werden durch das weiche Polymer auf die Kontakte gepresst.

Zur Probenaufnahme ist in der Feinmechanikwerkstatt von Frank Köhler ein spezieller Widerstandshalter gebaut worden (siehe Abbildung 3.2 rechts). Abbildung 3.2 links zeigt die Probengeometrie mit der für die Messungen nötigen Kontaktierung. Zunächst sind Si(111)-Substrate mit einer Größe von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ aus den Wafern gebrochen worden. Anschließend sind auf diesen blanken Substraten in einem Abstand von jeweils 1 mm in linearer Anordnung Leitsilber-Kontakte aufgebracht worden, über die dann eine bis zu $1,5 \mu\text{m}$ dicke Polymerschicht deponiert wurde. Beim Einbau dieser Proben in den Widerstandshalter wurden die vier Messspitzen im Halterdeckel durch das weiche Polymer in die Kontakte gedrückt.



Abbildung 3.3: Kammeransicht der *in-situ*-Widerstandsmessung. Zwischen präparierter Probe im Widerstandshalter und Targethalter (im Bildvordergrund) ist ein Target-Substrat-Abstand von 6 cm eingestellt worden. Die elektrischen Zuführungen wurden an einem Keithley2000 außerhalb der UHV-Kammer angeschlossen.

Abbildung 3.3 zeigt einen Blick ins Innere der Depositionskammer. Zwischen dem Targethalter (im Bildvordergrund PMMA und Ag-Target) und der Probe im Widerstandshalter ist ein Target-Substrat-Abstand von 6 cm eingestellt worden. Mit jeweils 50 Pulsen (ca. $0,2 \text{ nm}$) bzw. 25 Pulsen (ca. $0,13 \text{ nm}$) auf das Ag- bzw. Pd-

Target ist schließlich die kontaktierte Probe mit Metall beschichtet worden. Nach einer durchschnittlichen Wartezeit von 2 min direkt nach der jeweiligen Pulsabgabe sind die Widerstandswerte mit einem Keithley2000 ausgelesen worden. Zur Datenaufnahme ist mit der Hilfe von Tobias Liese ein Labview-Programm geschrieben worden.

Die Lösungsmittel-Beladung der Metall/Polymer-Systeme erfolgte ebenfalls direkt in der Depositionskammer. Das Lösungsmittel (Isopropanol) wurde dazu in eine zusätzliche Kammer geträufelt und über ein Nadelventil in die Depositionskammer evaporiert. Durch Abklemmen der Pumpen konnte über eine Druckmessröhre ein beliebiger Gasdruck zwischen 10^{-4} und 1 mbar eingestellt werden.

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie diente zur Untersuchung des Wachstums von metallischen Clustern, die in einer Polymer-Matrix eingebettet wurden. Durch die Herstellung von Proben direkt auf Kohlenstoff- bzw. Si_3N_4 -Membranen mit maximalen Probendicken von ca. 100 nm konnte eine gute Durchstrahlbarkeit und daher kontrastreiche Aufnahmen im TEM garantiert werden. Neben dieser Untersuchung der Morphologie senkrecht zur Oberfläche wurden auch mit der fokussierten Ionenstrahltechnik (FIB) präparierte Querschnittslamellen im TEM analysiert. Diese sind von Susanne Schlenkrich und Volker Radisch für diese Arbeit hergestellt worden.

Die Funktionsweise des Mikroskops ähnelt der eines Lichtmikroskops, wobei beim TEM ein Elektronenstrahl mit der Probe in Transmission wechselwirkt [114]. Elastisch gestreute Primärelektronen dienen der hauptsächlichen Bildgebung mittels eines CCD-Detektors. In dieser Arbeit wurde ein CM30 von PHILIPS mit einer Beschleunigerspannung von 30 kV eingesetzt.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Durch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist die Oberflächenmorphologie der hergestellten Proben untersucht worden. Zur Bildgebung wird ein Elektronenstrahl fokussiert über die Probenoberfläche gerastert. Die beschleunigten Elektronen des Elektronenstrahls wechselwirken durch elastische Streuprozesse und inelastische Prozesse mit dem Coulomb-Feld der Kerne und Elektronen der Atome an der Probenoberfläche [115]. Hauptsächlich rückgestreute Elektronen (BSE) bzw. Sekundärelektronen (SE)

sind in dieser Arbeit die maßgeblichen Signalarten am Detektor. Neben der Anzahl der von verschiedenen Bereichen der Oberfläche emittierten BSE bzw. SE sind auch die Trajektorien der Elektronen im Verhältnis zur Lage des Detektors (verwendet wurden Everhart-Thornley- und Through-the-Lens-Detektoren) für einen hohen topographischen Kontrast entscheidend. Verwendet wurde in dieser Arbeit ein Nova NanoSEM 650 der Firma FEI.

3.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) (atomic force microscopy) wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung der Topographie der Metall/Polymer-Systeme verwendet. Zudem wurde die RMS-Rauigkeit der stark gewellten Proben aufgrund hoher kompressiver Spannungen in diesen Systemen bestimmt. Das Messprinzip beruht auf einer Blattfeder mit Spitze (Cantilever), der nahe seiner Resonanzfrequenz schwingt und nur im unteren Umkehrpunkt die Probe berührt (*tapping mode* bzw. *AC-mode*). Zeilenweise wird die Probe unter der Spitze in einem sehr geringen Abstand mit Hilfe von piezoelektrischen Scannern verfahren. Abhängig vom Höhenprofil der Probe verbiegt sich der Cantilever, wodurch ein auf der spiegelnden Rückseite des Cantilevers reflektierter Laserstrahl auf einem Photodetektor (position sensitive detector) bewegt wird. Die Positionsänderungen des Laserflecks auf dem Photodetektor werden in Oberflächeninformationen der Probe umgewandelt. Für die Oberflächencharakterisierungen der einzelnen Proben wurde ein MFP-3D Stand Alone AFM der Firma ASYLUM RESEARCH verwendet. Zur Auswertung der bis zu $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ großen Scanbereiche in einer Auflösung von 512×512 Pixeln wurde das Programm *Gwyddion* benutzt.

3.6 Profilometrie

Das Profilometer Dektak 150 von VEECO ist zur Bestimmung der Rate laserdeponierter Metall- und Polymerschichten eingesetzt worden. Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass die Probe auf einer Verfahrereinheit unter einer diamantbesetzten Spitze bewegt wird, und das Höhenprofil der Probe dabei detektiert wird. Dazu ist die Spitze mechanisch mit einer Spule eines Lineartransformators (LVDT) gekoppelt, und die strominduzierten Signale durch die Spitzenbewegung werden in Höheninformationen umgewandelt.

Aus der Kenntnis der deponierten Schichtdicke kann die Depositionsrates für das deponierte System bestimmt werden. Dazu wird das zu deponierende Substrat zunächst mit einem Kapton-Klebestreifen abgeklebt, um eine messbare Kante zu erzeugen. Neben der Scanweite und -geschwindigkeit ist für die unterschiedlichen Materialklassen die Spitzenauflagekraft zwischen 50 und 150 μN passend eingestellt worden.

3.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Untersuchung der Mikrostruktur der Metallschichten auf Polymeren wurde die Röntgenstreuung (*X-Ray Diffraction, XRD*) verwendet. Hierbei interferieren Röntgenstrahlen an verschiedenen Netzebenen der Metallkörner und ermöglichen eine Aussage über die Orientierungen der Kristallite. Neben der Orientierungsbestimmung sind neben der Auswertung der Korngröße auch Rocking-Scans durchgeführt worden, aus denen sich Aussagen über die Kornverkipfung treffen lassen.

Verwendet wurde dazu ein PHILIPS X'Pert Vierkreisdiffraktometer mit Co-Röhre einer Wellenlänge von $\lambda = 0,179 \text{ nm}$ in Bragg-Brentano-Geometrie [116].

4 Wachstum von Metallen auf Silizium-Substraten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Wachstums von Metallen auf reinen Silizium-Substraten beschrieben und die grundlegende Messmethode, die in-situ-Vierpunkt-Widerstandsmessung, vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit sind die Edelmetalle Silber und Palladium verwendet worden, die sich in ihrem Diffusionsvermögen voneinander abgrenzen. Während Ag als ein sehr guter Diffusor gilt, ist die Mobilität von Pd auf Oberflächen eher beschränkt. Dieser Unterschied sollte demnach zu einem veränderten Schichtwachstum führen, da trotz hoher Ionenenergien bei der gepulsten Laserdeposition die Implantation ins Silizium sehr oberflächennah stattfinden sollte. Diesem Punkt werden Simulationen der Eindringtiefen von Ag- und Pd-Ionen gerecht, welche im folgenden Kapitel behandelt werden. Insgesamt bietet dieses Kapitel erste Einblicke in das grundlegende Verständnis für das Wachstum von Metallclustern und -schichten.

Alle Stadien des Wachstums der metallischen Schicht (Keimbildung und Wachstum - Koaleszenz - Perkolations - geschlossene Schicht) können mit in-situ-Widerstandsmessungen untersucht werden. Die Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie-Untersuchungen ermöglichen Aussagen über die Topologie und Rauigkeit der Metallschichten. Die Röntgendiffraktometrie-Messungen zielen darauf ab, die Wachstumsorientierung der Metallschichten auf Silizium zu bestimmen.

Einleitend wird zunächst die Raten- und Dropletbestimmung zur optimalen Herstellung der Metallschichten mit der gepulsten Laserdeposition behandelt.

4.1 Depositionsparameter für Ag und Pd

Eine genaue Kenntnis der Ablationsparameter für ein metallisches Target ist von großer Wichtigkeit, um homogene Metallschichten - frei von Rauigkeit und Artefakten,

wie Droplets - mit der gepulsten Laserdeposition herstellen zu können (siehe Kapitel 3.1). Für die Höhe der Laserenergiedichte, mit der das Metalltarget vom Laserstrahl abgerastert wird, muss ein Kompromiss aus effizienter Depositionsrate und möglichst geringer Droplettdichte gefunden werden. Durch die Bestimmung der Depositionsschwelle, also derjenigen Energiedichte, bis zu der kein Schichtmaterial auf dem Substrat deponiert wird, kann die korrekte Energiedichte durch Vergleich mit der resultierenden Droplettdichte bestimmt werden.

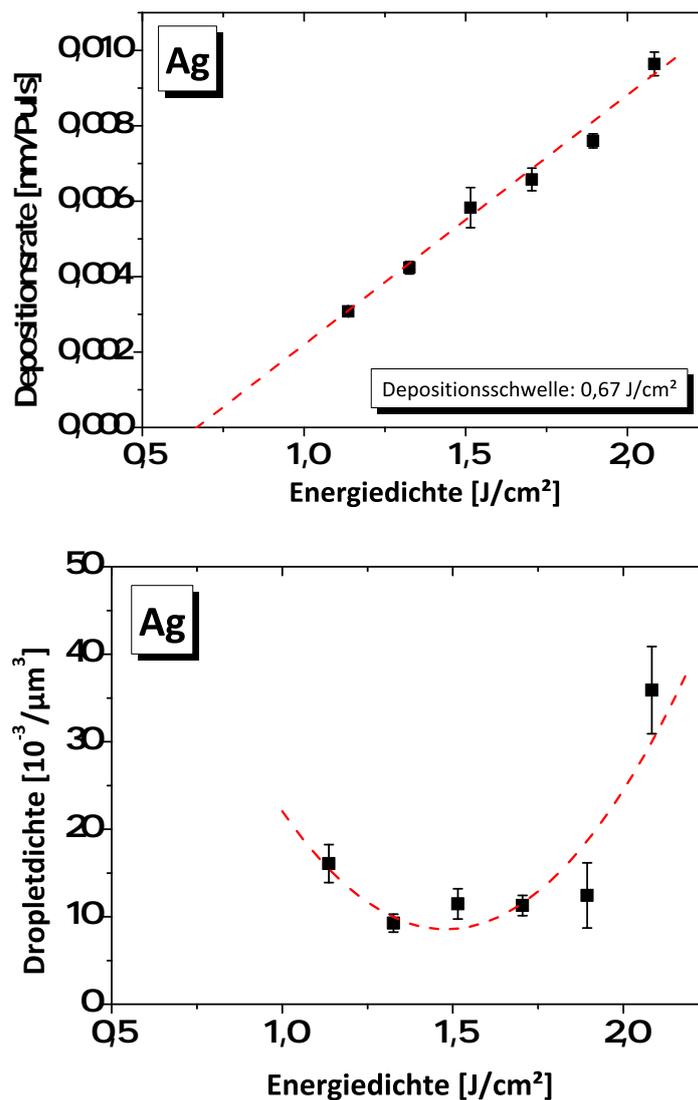


Abbildung 4.1: Depositionsrate und Droplettdichte in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte für Silber. Aus Bild 4.1 links kann die Depositionsschwelle von ca. 0,67 J/cm² bestimmt werden. Bild 4.1 rechts zeigt die Droplettdichte, die im Bereich zwischen 1,3 und 1,7 J/cm² ein Minimum durchläuft. Für die Herstellung wird eine Laserenergiedichte von 1,3 J/cm² mit der dazugehörigen Rate von ca. 0,004 nm/Puls gewählt.

Die Abbildung 4.1 links zeigt die Depositionsrate in Abhängigkeit der Laserenergiedichte (Brennfleck des fokussierten Laserstrahls: $A = 0,05 \text{ cm}^2$), aus der sich die Depositionsschwelle leicht bestimmen lässt. Die Depositionsrate in Nanometer pro Puls für die jeweilig eingestellte Laserenergiedichte ergibt sich aus der Bestimmung der Schichtdicke mittels Profilometrie. Für alle Proben sind 12.000 Pulse auf das Target abgegeben worden, der Target-Substrat-Abstand betrug 6 cm.

Bei den hergestellten Schichten sind neben der Schichtdicke auch die Topographien mit dem REM untersucht worden, um die Anzahldichte der durch den Ablationsprozess entstehenden Droplets zu bestimmen. Die Droplettdichten sind auf eine Schichtdicke von 100 nm normiert worden, da aufgrund der unterschiedlich hohen Laserenergiedichten auch die Proben unterschiedlich dick sind. Die Einheit der Droplettdichte ist in $10^{-3}/\mu\text{m}^3$ angegeben, da aus allen REM-Aufnahmen jeweils die gleiche Bildausschnittsgröße von ca. $19.000 \mu\text{m}^2$ gewählt wurde. Die Normierung ist nötig, um der unterschiedlich großen Schichtdicke Rechnung zu tragen, da bei fester Laserenergiedichte die Schichtdicke lediglich durch die Pulszahl festgelegt ist. Je dicker die Schicht, desto länger wird das Target abgerastert, und desto größer ist die Droplettdichte aufgrund der Aufrauung/Zapfenbildung am Target.

Als Kompromiss aus hoher Rate und geringer Droplettdichte wird für die Arbeit als Depositionsparameter für Silber eine Laserenergiedichte von $1,3 \text{ J/cm}^2$ mit der dazugehörigen Rate von ca. $0,004 \text{ nm/Puls}$ oder auch 250 Pulse/nm gewählt. Für diese Energiedichte ist die Droplettdichte mit $0,01/\mu\text{m}^3$ minimal. Die Depositionsschwelle liegt für Silber bei ca. $0,67 \text{ J/cm}^2$.

Für Palladium ist die gleiche Auswertung in Zusammenarbeit mit Anja Westphal zu ihrer Masterarbeit erfolgt [117]. Die Messwerte sind auf einen in dieser Arbeit verwendeten Target-Substrat-Abstand von 6 cm angepasst worden. Es zeigt sich, dass die Rate in etwa vergleichbar ist. Die Depositionsschwelle liegt ein wenig höher bei Palladium mit $0,8 \text{ J/cm}^2$.

Als Depositionsparameter für Palladium wird eine Laserenergiedichte von $1,6 \text{ J/cm}^2$ mit der dazugehörigen Rate von ca. $0,005 \text{ nm/Puls}$ oder auch ca. 200 Pulse/nm gewählt. Bei dieser Energiedichte ist die Droplettdichte mit ca. $0,005/\mu\text{m}^3$ sehr gering.

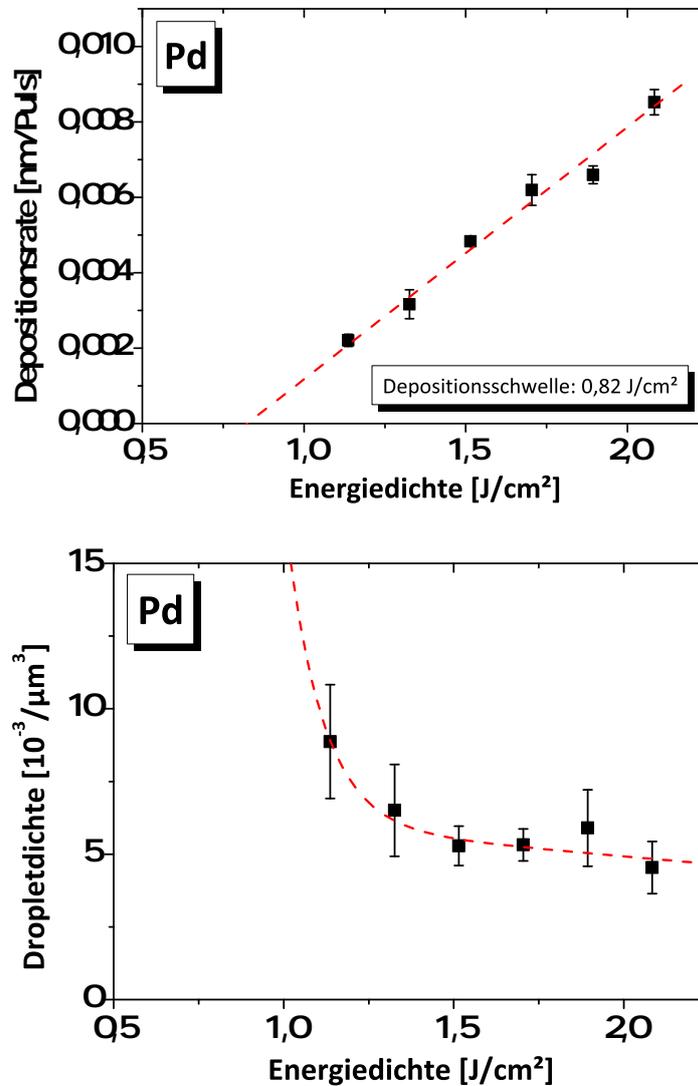


Abbildung 4.2: Depositionsrate und Droplettdichte in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte für Palladium (in Zusammenarbeit mit Anja Westphal, Werte auf 6 cm Target-Substrat-Abstand angepasst). Aus Bild 4.2 links kann die Depositionsschwelle von ca. 0,8 J/cm² bestimmt werden. Bild 4.2 rechts zeigt die Droplettdichte, die ab ca. 1,5 J/cm² ein konstantes Minimum zeigt. Für die Herstellung wird eine Laserenergiedichte von 1,6 J/cm² mit der dazugehörigen Rate von ca. 0,005 nm/Puls gewählt.

4.2 Eindringtiefen der Metall-Ionen in Silizium bei PLD

Mittels SRIM-Simulationen (*Stopping and Range of Ions in Matter*, [118]) ist die Eindringtiefe der Metall-Ionen ins Silizium berechnet worden. Für die Ionenenergie ist der für die gepulste Laserdeposition mittlere Wert von 100 eV [25] angenommen worden. Exemplarisch sind in diesem Abschnitt nur die Ergebnisse für Ag in Silizium gezeigt, da die Werte für Eindringtiefe und integralem Sputteryield für das massenähnliche Pd nahezu identisch sind.

In Abbildung 4.3 links ist die laterale Reichweite der Ag-Ionen in Abhängigkeit der Eindringtiefe ins Silizium-Substrat zu erkennen. Die Ag-Ionen treffen mittig am linken Rand der Abbildung auf das Silizium-Substrat auf, und vom Auftreffpunkt werden die Ionen radialsymmetrisch verteilt. Die äquidistanten Häufungen der Ionenpositionen sind als ein Artefakt der SRIM-Messung zu sehen, da die Substratatome auf „Monolagen“ - hier nimmt das Programm die inverse Kubikwurzel der Atomdichte an - verteilt werden, und somit Stöße nur in diskreten Abständen stattfinden. Die Stoßkaskaden sind farbig kodiert, so geben die roten Punkte die Spur der implantierten Ag-Ionen an, und in schwarz sind deren Ruhelagen markiert. Die gestoßenen Si-Atome im Substrat sind in grün eingezeichnet. Genauen Aufschluss über die mittlere Implantationstiefe gibt das Histogramm in Abbildung 4.3 rechts. Größtenteils werden die Ag-Ionen in eine Tiefe von $\bar{z} = 1,9$ nm implantiert. Die Abbildung 4.4 zeigt den integralen Sputteryield von Ag-

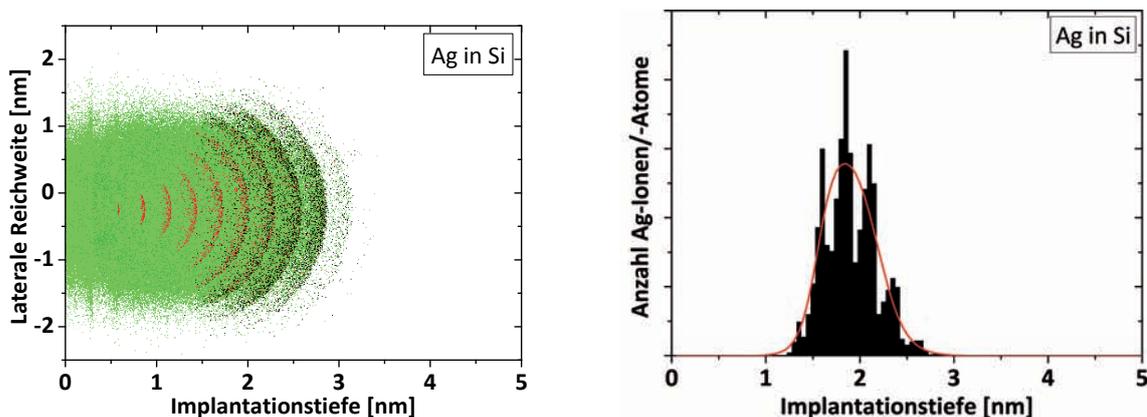


Abbildung 4.3: SRIM-Simulation von Ag auf Silizium bei einer Ionenenergie von 100 eV. Die linke Abbildung zeigt die laterale Reichweite der Ag-Ionen (rot/schwarz) im Si-Substrat, in grün dargestellt sind die gestoßenen Si-Atome. Rechts zeigt das Histogramm die mittlere Implantationstiefe der Ag-Ionen von $\bar{z} = 1,9$ nm.

Ionen auf Silizium in Abhängigkeit von der an die gestoßenen Si-Atome übertragende Energie. Für die Simulation sind 100.000 Ag-Ionen unter senkrechtem Einfall mit einer

Energie von 100 eV auf ein 5 nm dickes Si-Substrat angenommen worden. Aus der Grafik lässt sich erkennen, dass es zu einem sehr geringen Absputtern von Silizium-Atomen kommt, deren durch Stoßprozesse übertragene Energie die Oberflächenbindungsenergie von 4,7 eV übersteigt. Der Sputteryield beträgt $Y_{Ag\ Si} = 0,01$. Es wird also nur ein Si-Atom pro hundert einfallender Ag-Ionen abgetragen.

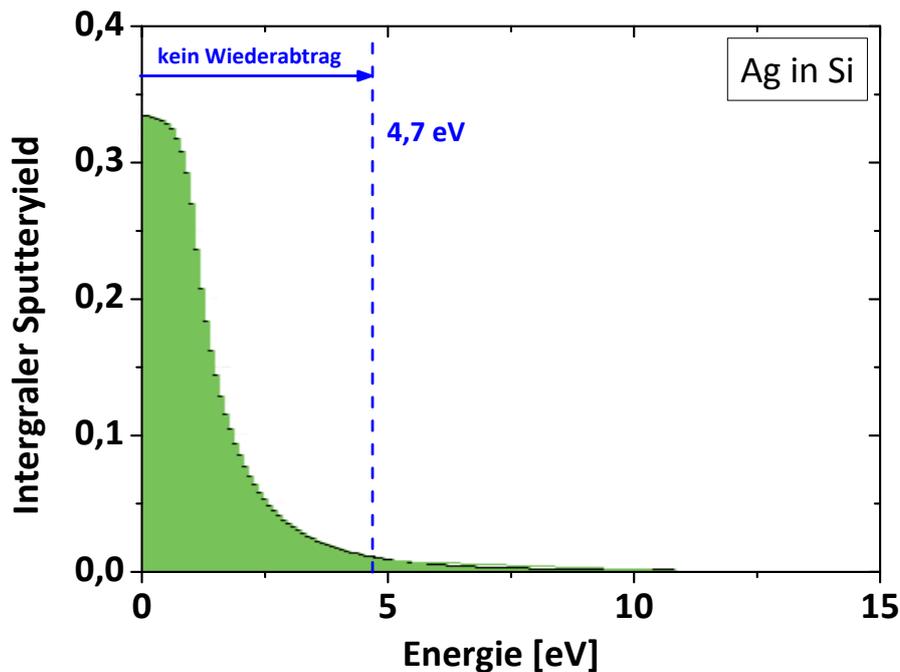


Abbildung 4.4: Integraler Sputteryield von Silizium in Abhängigkeit von der an die gestoßenen Si-Atome übertragene Energie bei einer Ag-Ionenenergie von 100 eV. Nur diejenigen Si-Atome, deren durch Stöße übertragene Energie die Oberflächenbindungsenergie von 4,7 eV übertrifft, tragen zum Absputter-Prozess bei.

Insgesamt findet somit die Implantation der Ag-Ionen sehr oberflächennah statt.

4.3 Widerstandsänderung von Ag und Pd auf Silizium

Eine während der Arbeit neu aufgebaute und in die PLD-Depositionskammer integrierte *in-situ*-Widerstandsmessanlage in Vierpunkt-Geometrie ermöglichte es, die einzelnen Stadien des Wachstums von Silber und Palladium auf einem einkristallinen Silizium-Substrat in (111)-Orientierung messen zu können.

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben wurde der Widerstand dauerhaft aufgenommen. Für Ag auf Silizium wurden jeweils 50 Pulse auf das Target abgegeben, was also einer

Schichtdicke von etwa 0,2 nm auf dem Si-Substrat entspricht (siehe Abschnitt 4.1), und anschließend 2 min gewartet, bis sich grob ein Gleichgewichtswert im Widerstand einstellte. Dieser Vorgang wurde bis zur Ausbildung einer geschlossenen Metallschicht fortgeführt. Die Abbildung 4.5 zeigt für Ag auf Silizium den typischen Verlauf des Widerstandsabfalls in Abhängigkeit von der deponierten Schichtdicke, der sich über sechs Größenordnungen erstreckt. Die markierten Bereiche sind vergrößert in Abbildung 4.6 in einer zeitlichen Auftragung dargestellt. Die sekundlich aufgenommenen Widerstandswerte nähern sich grob innerhalb der 2 min Wartezeit asymptotisch einem konstanten Wert. Der jeweils letzte Wert innerhalb dieser Wartezeit in der zeitlichen Auftragung in Abbildung 4.6 entspricht demjenigen in Abbildung 4.5.

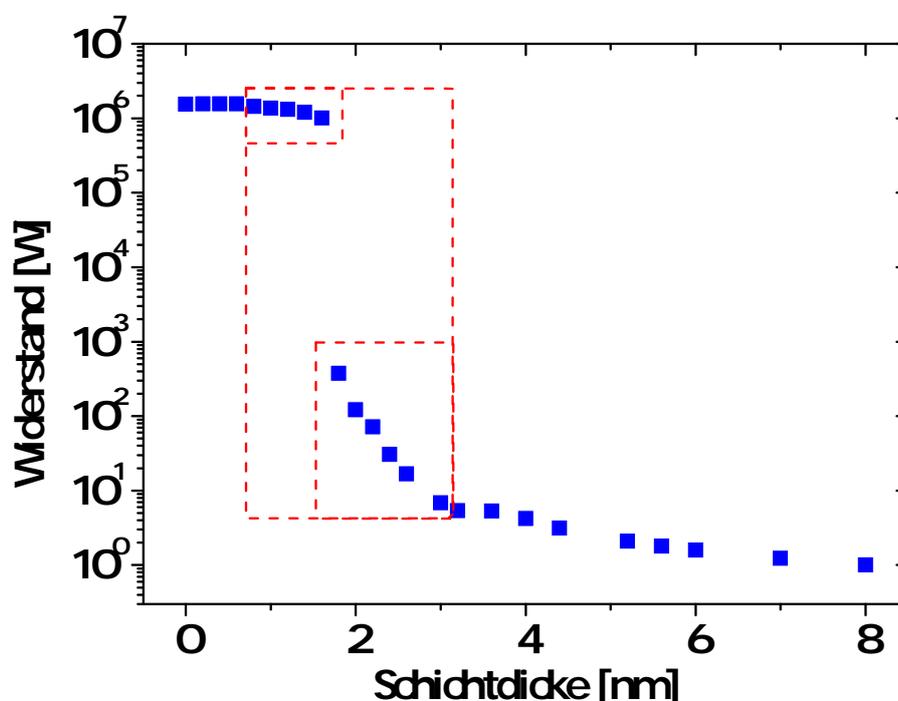


Abbildung 4.5: *In-situ*-Widerstandsmessung von Ag auf Si. Die Widerstandsänderung bei sukzessiver Pulsabgabe von jeweils 50 Pulsen bzw. 0,2 nm und einer zweiminütigen Wartezeit erstreckt sich über sechs Größenordnungen. Der Kurvenverlauf spiegelt die charakteristischen Wachstumsstadien deutlich wider.

Typischerweise liegt der Grundwiderstand vom kontaktierten Silizium-Substrat vor der Metalldosition bei ca. 1 – 2 MΩ. Nachdem die einzelnen Wachstumsstadien durchlaufen sind und sich eine geschlossene Metallschicht ausgebildet hat - der Widerstand ändert sich hier kaum noch - ist der Probenwiderstand auf nur noch wenige Ohm abgefallen.

Die Widerstandskurve kann grob in drei Teile aufgeteilt werden, in denen die unterschiedlichen Wachstumsstadien eingeordnet werden können.

So verbirgt sich hinter dem Plateau bei geringer Schichtdicke bis ca. 1,5 nm das Stadium der Keimbildung und des Wachstums isolierter Cluster. Der Widerstand ändert sich zunächst kaum. Der Probenstrom fließt nahezu ausnahmslos durch das halbleitende Silizium, da die Cluster sehr klein sind, und somit ihr Abstand zu groß voneinander für Ladungstransporte ist. Mit zunehmender Clustergröße reduziert sich der Clusterabstand, wodurch der Widerstand im Bereich zwischen 1,5 und 1 M Ω ab einer Schichtdicke von ca. 0,7 nm leicht abfällt. Dies ist auch deutlich in Abbildung 4.6 links zu erkennen. Die Plateauwerte der fünf letzten Intervalle vor dem gravierenden Widerstandseinbruch zeigen eine stetige Abnahme im Widerstand.

Mit zunehmender deponierter Metallmenge bricht der Widerstand abrupt ein und fällt über ca. 3 Größenordnungen ab. Hier bildet sich ab einer kritischen Metallschichtdicke, die mit 1,6 nm angegeben werden kann, zwischen zwei Randbereichen der Probe zum ersten Mal ein leitfähiger Pfad ausschließlich durch das sich ausgebildete Metallnetzwerk aus. Man spricht vom Prozess der Perkolation. Die kritische Schichtdicke ist gleichzusetzen mit der Perkolationsschwelle. Zu diesem signifikanten Abfall kommt es dadurch, dass die wachsenden Metallcluster ab einer gewissen Größe miteinander koaleszieren. Je nachdem wie hoch die Mobilität des Metalls auf der Silizium-Oberfläche ist, werden sich wieder runde Cluster oder aber unförmige Strukturen ausbilden. Auf diese unvollständige Koaleszenz ist in Abschnitt 2.4 eingegangen worden. Die ablaufende Koaleszenz der sich ausbildenden Strukturen bei fortschreitender Metalldeposition sorgt für einen zunehmenden Bedeckungsgrad der Probenoberfläche, bis sich die Perkolation einstellt.

In dem stetigen Abfall über die verbleibenden 3 Größenordnungen von 1 k Ω bis 1 Ω werden die Lücken in dem Metallnetzwerk immer weiter gefüllt. Bei einer deponierten Metallschicht von 8 nm liegt der Probenwiderstand nahezu konstant bei 1 Ω . Der spezifische Widerstand von *bulk*-Ag liegt bei $\rho_{Ag} = 1,57 \mu\Omega \text{ cm}$ bei Raumtemperatur [119]. De Vries zeigte in der Untersuchung des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Temperatur einiger dünner Metall-Schichten, dass der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur sehr dünner Ag-Schichten mit einer Schichtdicke von 23 nm aufgrund der Oberflächenstreuung von Elektronen mit ca. $\rho_{Ag,dünn} = 3,5 \mu\Omega \text{ cm}$ erhöht ist [120]. Als Endwert in der Messung ergibt sich ein Widerstandswert von 1,0 Ω im Vergleich zum erwarteten Wert von 4,4 Ω bei der benutzten Messgeometrie (Schichtdicke: 8 nm, Kontaktdrahtbreite: 0,1 mm, Kontaktabstand: 1 mm). Der gemessene und theoretische Widerstandswert liegt in der

gleichen Größenordnung. Der Unterschied beider Werte kann damit zusammenhängen, dass im Experiment der Leitungspfad nicht für eine genaue Messung strukturiert ist.

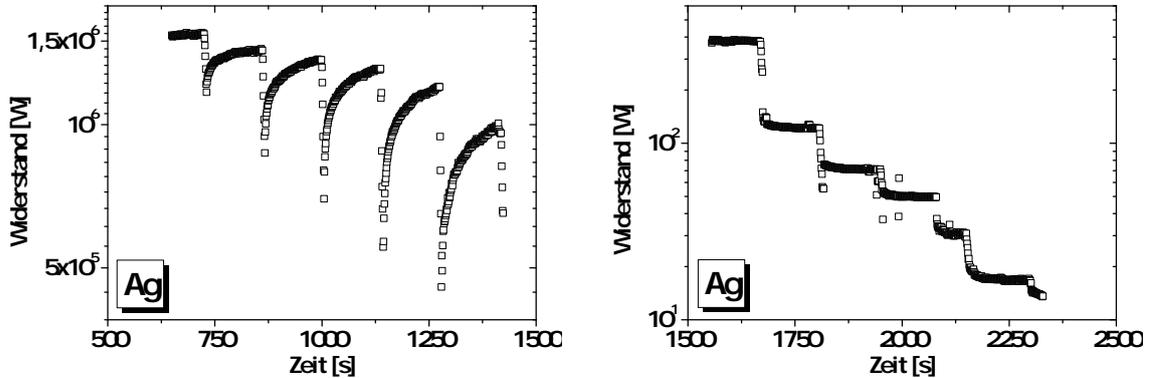


Abbildung 4.6: Die zeitliche Änderung des Widerstands ermöglicht den Vergleich der Früh- bzw. Spätstadien des Wachstums von Ag auf Silizium. Während die Widerstandswerte in den Frühstadien sich asymptotisch einem Gleichgewichtswert nähern, bleiben sie bei der Ausbildung nahezu geschlossener Schichten näherungsweise konstant. Die Endwerte nach der 2 min Wartezeit entsprechen denen aus Abbildung 4.5.

Aus dem Vergleich der Widerstandsänderung zwischen den Früh- und Spätstadien des Wachstums in Abbildung 4.6 zeigt sich ein grundlegender Unterschied während der 2 min Wartezeit. So steigt der Widerstand nach der Abgabe von 50 Pulsen in den Frühstadien sukzessive und nähert sich asymptotisch einem Gleichgewichtswert, wohingegen im späten Stadium des Wachstums, in dem die Metallschicht nahezu geschlossen ist, der Widerstandswert nach 50 Pulsen leicht abfällt, generell aber sehr schnell konstant ist. Eine genauere Betrachtung dieser Kinetik des Wachstums erfolgt in Kapitel 8.

Beim Wachstum von Pd auf Silizium ist der Verlauf der Widerstandsänderung in Abbildung 4.7 grundlegend der gleiche. Bei der Messung des Widerstands sind die Messparameter leicht geändert worden. So werden jeweils 25 Pulse auf das Target abgegeben, was einer Schichtdicke von etwa 0,13 nm entspricht. Insgesamt fällt der Widerstand nicht ganz so stark ab, da der spezifische Widerstand einer dünnen Pd-Schicht mit $\rho_{\text{Pd,dünn}} = 19,5 \mu\Omega \text{ cm}$ (bei einer Schichtdicke von 26 nm und Raumtemperatur [120]) um etwa eine Größenordnung höher liegt als im Vergleich zu Ag. Nach Abschluss der Widerstandsmessung mit Pd sind ca. 10,2 nm deponiert worden.

Auffällig ist, dass bei Pd die Perkolationschwelle mit ca. 0,4 nm zu einer sehr viel

kleineren Schichtdicke verschoben ist. Da Pd eine kleinere Oberflächendiffusivität als Ag hat [121], werden sich sehr viel kleinere Cluster ausbilden, da die auf der Oberfläche diffundierenden Atome keine großen Wegstrecken zurücklegen können. Dies führt dazu, dass der Bedeckungsgrad sehr schnell sehr hoch ist, und insgesamt weniger Pd ablatiert werden muss, um eine geschlossene Schicht auszubilden als im Falle von Ag. Der Widerstandsbereich, in dem sich die nicht bedeckten Bereiche des Substrats mit Metall füllen, bis die Schichten jeweils geschlossen sind, ist mit 3 Größenordnungen für beide Metalle gleich groß. Daraus kann man erkennen, dass es trotz zügiger Ausbildung eines leitfähigen Pfads bei Pd länger dauert, bis die Schicht endgültig geschlossen ist.

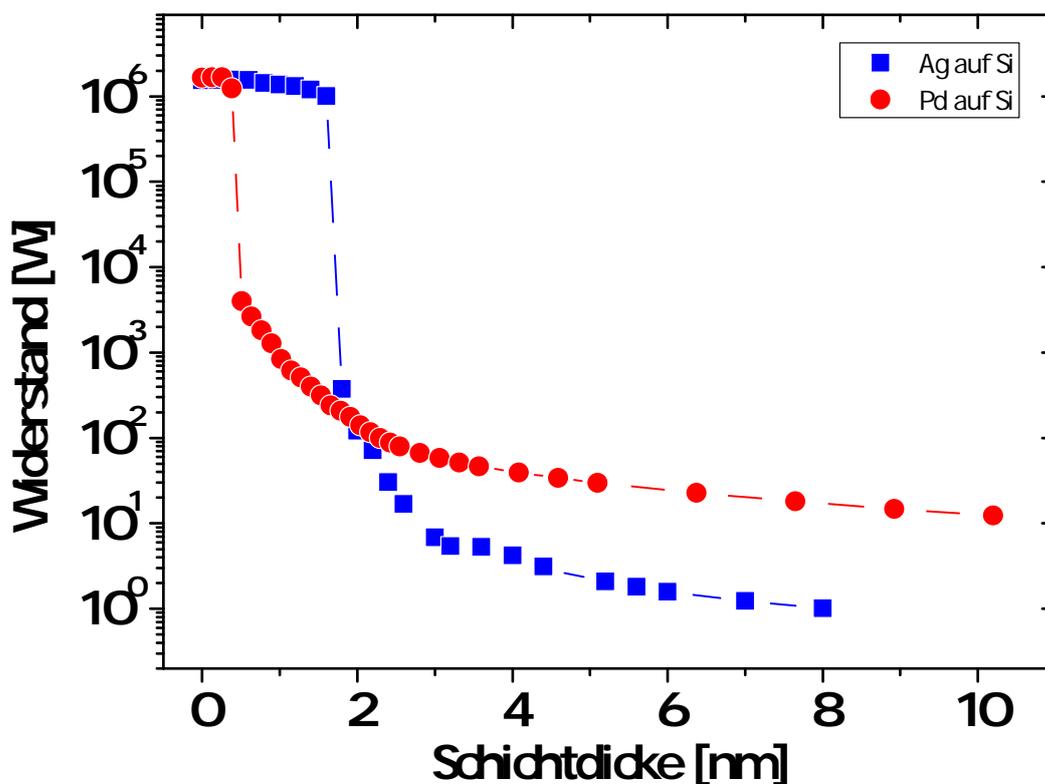


Abbildung 4.7: Vergleich der Widerstandsänderung von Ag und Pd auf Silizium. Aufgrund der geringeren Mobilität von Pd stellt sich die Perkolationschwelle für Pd bei einer wesentlich kleineren Schichtdicke ein. Bei Pd bilden sich sehr viele, kleine Cluster aus, der Bedeckungsgrad ist somit schneller höher bei gleicher deponierter Schichtdicke als im Vergleich zu Ag. Der stark unterschiedliche spezifische Widerstand beider Materialien zeigt sich auch im Unterschied von grob einer Größenordnung in den Endwiderstandswerten.

4.4 Kornorientierung von Ag und Pd auf Silizium

Zur Bestimmung der Wachstumsorientierung der geschlossenen Metallschicht auf Silizium sind Röntgendiffraktometrie-Messungen durchgeführt worden (siehe Kapitel 3.7). Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten, sind Metallschichten mit einer Dicke von ca. 200 nm auf Silizium hergestellt worden. Abbildung 4.8 zeigt das Röntgendiffraktogramm der $\theta/2\theta$ -Messung von 30° bis 110° für Ag auf Silizium. Durch das gleichzeitige Vorhandensein sowohl des Si(111)-Substratreflexes als auch

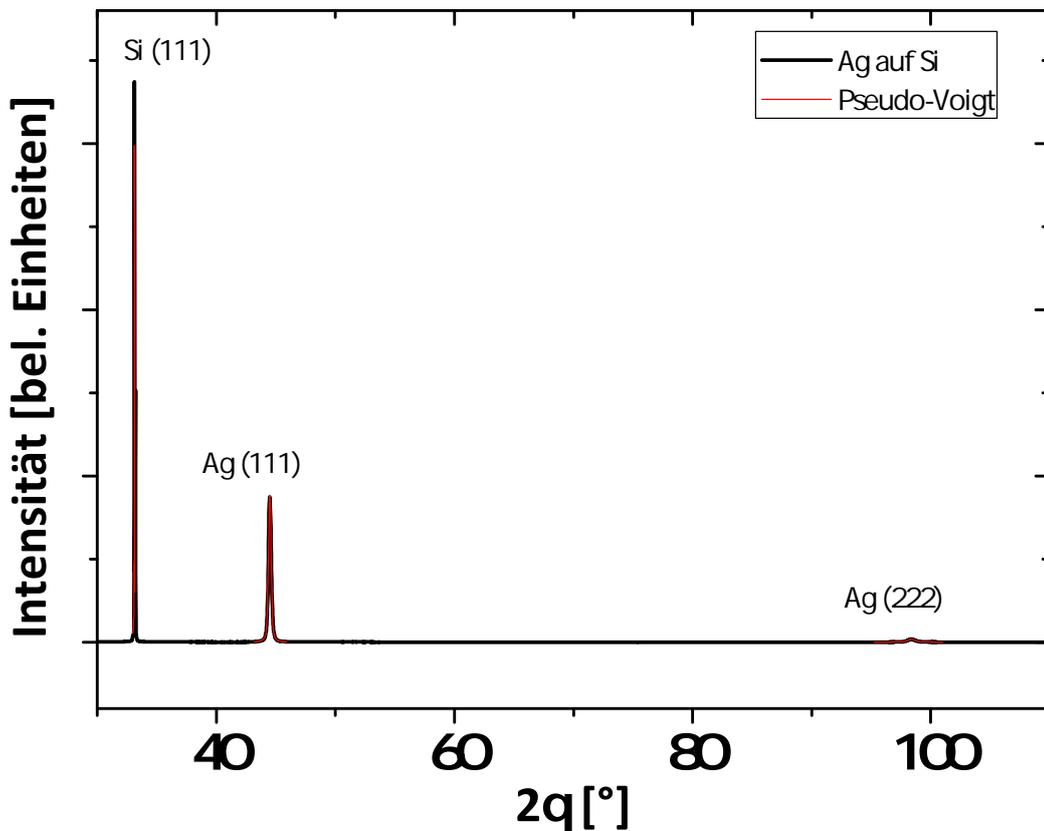


Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramm einer 260 nm dicken Ag-Schicht auf (111)-orientiertem Silizium. Ag wächst epitaktisch in $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf dem Si-Substrat mit einer mittleren Korngröße von 40 nm auf.

des einzigen Ag(111)-Reflexes kann das epitaktische Wachstum von Ag auf dem Si(111)-Substrat bestätigt werden. Das epitaktische Wachstum von Ag auf Silizium konnte bereits von Fähler *et al.* durch *in-situ* RHEED-Messungen in Transmission bestimmt werden [122]. An Ag/Fe-Multischichten auf Si(111) wurden die strukturellen Änderungen während des Volmer-Weber-Wachstums in Wachstumsrichtung als auch senkrecht dazu untersucht. Die Epitaxie zwischen Ag-Schicht und Silizium-Substrat

legt den Schluss nahe, dass die natürliche Oxidschicht von 3 nm [123] auf dem Substrat von den Ag-Ionen abgetragen wird.

Durch eine genaue Vermessung des Si-Reflexes konnte die Korngröße innerhalb der Ag-Schicht durch Abzug der apparativen Geräteverbreiterung korrigiert werden. Die mittlere Korngröße in der Ag-Schicht liegt bei $D = 40,0(3)$ nm.

Die genaue Lage des (111)-Reflexes gibt Aufschluss über die intrinsischen Spannungen in der Metallschicht. Während der Literaturwert für Ag bei $2\theta = 44,60^\circ$ liegt (JCPDS, 4-0783), misst man für die Reflexlage der (111)-Orientierung einen kleineren Winkel von $2\theta = 44,50^\circ$. Die Verschiebung der Reflexlage zu kleineren Winkeln wird auf einen vergrößerten Netzebenenabstand zurückgeführt, der durch die Verdichtung des Materials und der daraus resultierenden biaxialen, kompressiven Spannung im Metallfilm zustande kommt [124]. Nach Störmer *et al.* können neben inneren Spannungen, auch Defekte durch hochenergetische Ionen oder eine substitutionelle Lösung von Atomen bei Legierungen (spielt in diesen Rahmen keine Rolle) zu einer Vergrößerung des Netzebenenabstandes führen [125]. Da allerdings der Grad des Defekteinbaus in allen Proben herstellungsbedingt gleich sein sollte, scheinen die Druckspannungen der Hauptgrund für die verschobene Reflexlage zu sein. Sie haben ihre Ursache im *shot peening*, also dem Verdichten des Materials durch die hochenergetischen Ionen bei der gepulsten Laserdeposition [126, 127].

Mit einer mittleren RMS-Rauigkeit von 1,9 nm ist die Ag-Schicht sehr glatt, und wie die Epitaxie schon vermuten lässt, haben die Körner an der Oberfläche eine relativ geordnete Topographie, wie es in Abbildung 4.9 in der AFM-Aufnahme links und REM-Aufnahme rechts zu erkennen ist.

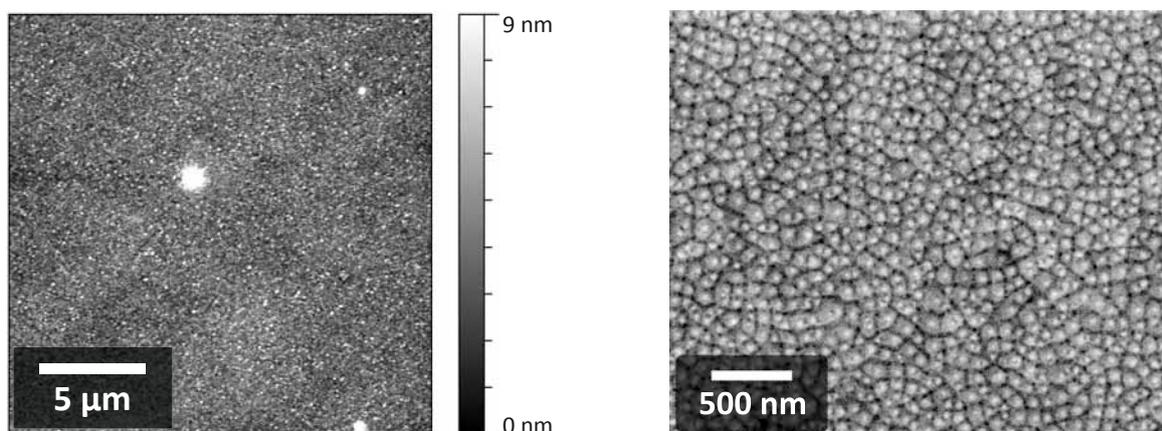


Abbildung 4.9: AFM- bzw. REM-Aufnahme einer geschlossenen 260 nm dicken Ag-Schicht auf einem Silizium-Substrat. Die hellen Artefakte in der AFM-Aufnahme links sind Droplets.

Für Pd auf Silizium zeichnet sich ein etwas anderes Bild ab. Die Abbildung 4.10 zeigt diese Ergebnisse einer 160 nm dicken Pd-Schicht auf Silizium. Zwar wächst auch Pd vorzugsweise in $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf Silizium mit einer mittleren Korngröße von 21,2(5) nm auf, allerdings treten mit dem (200)- und (311)-Reflex weitere Kornorientierungen auf. Auch das Fehlen des Si(111)-Reflexes weist darauf hin, dass es sich um eine nicht-epitaktisch gewachsene polykristalline Schicht handelt.

Es zeigt sich ebenfalls eine Verschiebung der (111)-Reflexlage zu kleineren Winkeln mit $2\theta = 46,55^\circ$ (Literaturwert: $2\theta = 46,96^\circ$, [JCPDS, 5-0681]), die das Vorhandensein von relativ starken Druckspannungen kennzeichnet, da die Differenz mit fast $0,5^\circ$ sehr groß ist.

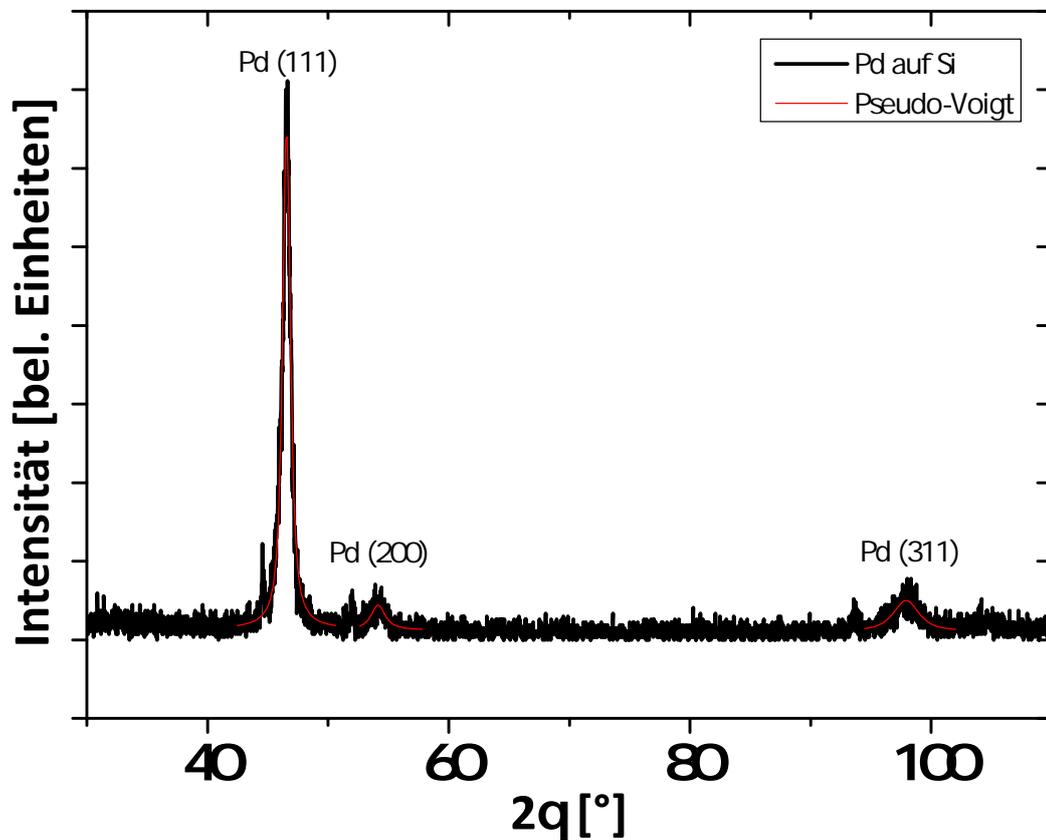


Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramm einer 160 nm dicken Pd-Schicht auf (111)-orientiertem Silizium. Pd wächst vorzugsweise in $\langle 111 \rangle$ -Richtung auf dem Si-Substrat mit einer mittleren Korngröße von 21 nm auf.

Untersuchungen der Topologie mittels AFM und REM zeigen, dass die Rauigkeit mit 2,4 nm sehr klein und die Kornstruktur an der Oberfläche relativ unregelmäßig ist.

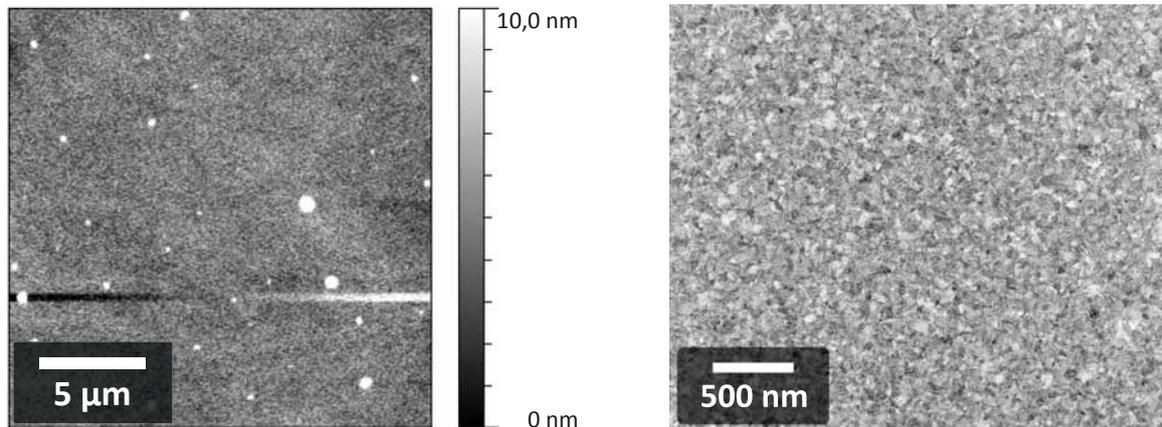


Abbildung 4.11: AFM- bzw. REM-Aufnahme einer geschlossenen 160 nm dicken Pd-Schicht auf einem Silizium-Substrat. Die hellen Artefakte in der AFM-Aufnahme links sind Droplets.

Es wurden Rocking-Kurven für Ag und Pd auf Silizium gemessen, um die Stärke der Verkippung der (111)-Körner aus ihrer senkrechten Ausrichtung zu bestimmen. Für die Messung ist der jeweilige Winkel 2θ der (111)-Orientierung für Ag bzw. Pd festgehalten und der Kippwinkel ω in einem Winkelintervall bis $\omega = \pm 20^\circ$ variiert worden. Zudem wurde die Probe so unter dem Röntgenstrahl mit einem Offsetwinkel verkippt, dass die Mehrheit der Körner mit (111)-Orientierung senkrecht stehen, was einem Kippwinkelwert von $\omega = 0^\circ$ entspricht. Mittels einer Pseudo-Voigt-Anpassung, welche eine Linearkombination aus Gauss- und Lorentz-Anpassung ist, sind die gemessenen Rocking-Kurven in [Abbildung 4.12](#) angepasst worden.

Es zeigt sich eine sehr unterschiedlich breite Verteilung der (111)-Orientierungen in der Ag- bzw. Pd-Schicht. Während die um die apparative Geräteverbreiterung korrigierte Halbwertsbreite der Rocking-Kurve für Ag nur lediglich $B_{Ag} = 1,2^\circ$ groß ist, ist die Verteilung der Pd-Körner mit $B_{Pd} = 18,3^\circ$ sehr breit. Insgesamt sind die Ag- bzw. Pd-Körner somit um bis zu $0,6^\circ$ bzw. $9,2^\circ$ gegenüber einem senkrechten Wachstum auf dem Substrat verkippt. Diese unterschiedlich starke Verkippung unterstreicht nochmal die Tatsache, dass Ag epitaktisch auf Silizium aufwächst, wohingegen die Polykristallinität der Pd-Schicht zu einer solch großen Verteilung führt.

Zusammenfassend kann für dieses Kapitel aus den Widerstandsmessungen festgehalten werden, dass die Wachstumsstadien der Metallschichten aus Silber bzw. Palladium aufgrund ihrer unterschiedlichen atomaren Mobilität zu leicht verschiedenen Werten bezüglich der Perkolationschwelle in der Schichtdicke verschoben sind. Dadurch, dass

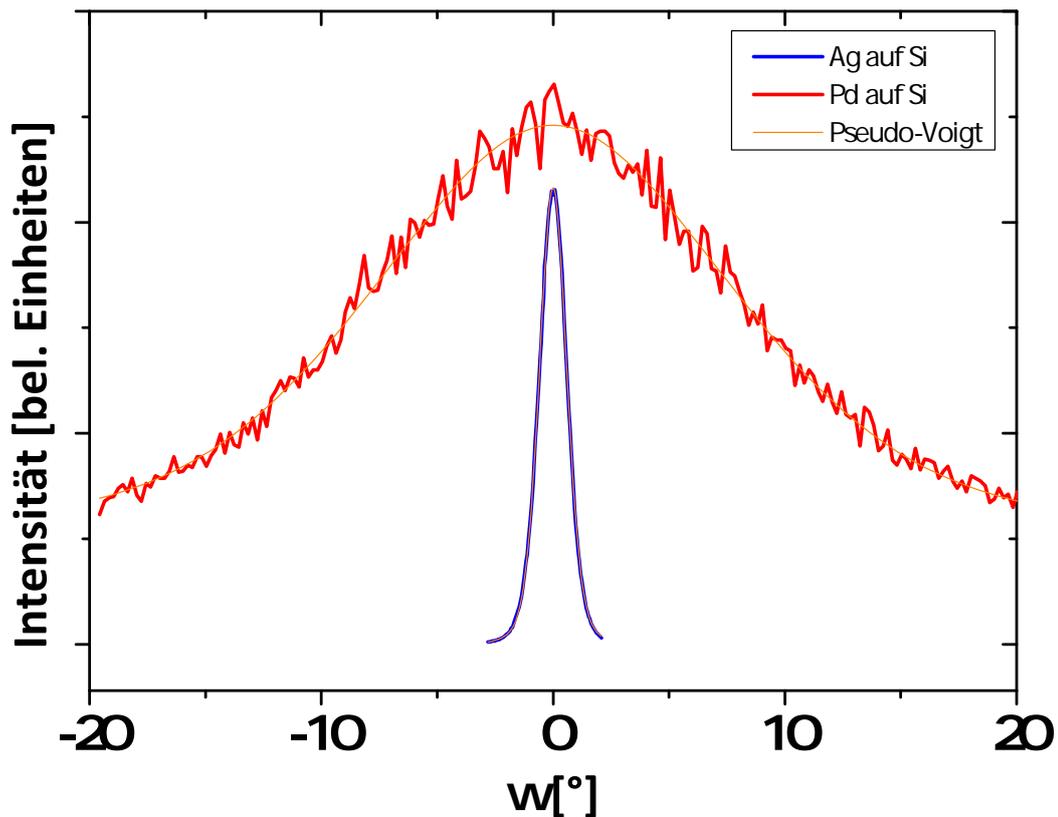


Abbildung 4.12: Rocking-Kurven zur Bestimmung der Verkipfung von Körnern mit (111)-Orientierung in den Ag- und Pd-Schichten auf Silizium. Die epitaktisch gewachsenen Ag-Schichten weisen eine sehr schmale Verteilung der Verkipfung von $1,2^\circ$ auf. Die Polykristallinität der Pd-Körner führt zu einer breiten Verteilung mit $18,3^\circ$.

die Implantationstiefe und der Sputteryield beider Materialien quasi identisch sind - in beiden Fällen finden die Wachstumsprozesse sehr oberflächennah statt - kann der Unterschied im Widerstandsverhalten rein auf die Morphologie der Schichten während des Wachstums zurückgeführt werden. Da Pd nur sehr kleine Cluster auf der Oberfläche ausbildet, führt dies zu einer schnell geschlossenen Schicht. Dahingegen können die Ag-Atome aufgrund ihrer großen Mobilität weitere Wegstrecken über die Silizium-Oberfläche diffundieren und somit größere Cluster ausbilden. Dieser Unterschied in der Kornstruktur bei geschlossenen Metallschichten ist mittels Röntgendiffraktometrie-Messungen nachvollzogen worden. Zudem konnte gezeigt werden, dass Ag auf Silizium epitaktisch aufwächst. Im Gegensatz dazu zeigen Messungen der Rocking-Kurve von Pd-Schichten auf Silizium, dass die Pd-Körner sehr stark verkippt voneinander aufwachsen.

5 Analyse der reinen Polymer-Schichten

In diesem Kapitel werden die verwendeten reinen Polymere, Poly(methyl methacrylat) (PMMA), Polycarbonat (PC) und Bisphenol-A-Dimethacrylat (BisDMA) charakterisiert. Die Polymere dienen in dieser Arbeit als Matrix für die eingebetteten Metallcluster und -schichten. Die Laserablation von reinen Polymerschichten hat einige das Wachstum von Metall auf Polymer beeinflussende Modifikationen des Polymers zur Folge, die im Folgenden erläutert werden sollen. In vorangegangenen Arbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe ist die Laserablation von PMMA grundlegend untersucht worden [20–22]. Dabei ist es gelungen die Herstellungsparameter zu finden, die es ermöglichen äußerst glatte Polymer-Schichten mit einer vergleichbaren Oberflächenrauigkeit wie ein poliertes Silizium-Substrat herzustellen. Allerdings ist der Ablationsmechanismus von Polymer nicht direkt mit dem des Metalls zu vergleichen, da das organische Material nicht atomar zerlegt wird, sondern ganze Kettenfragmente am Substrat auftreffen.

5.1 Poly(methyl methacrylat) (PMMA)

PMMA ist für die UV-Strahlung des verwendeten Excimer-Lasers mit der Wellenlänge von 248 nm ein schwacher Absorber, da die Photonenenergie lediglich durch eine einzige Doppelbindung der Carbonylgruppe (C=O) im Monomer eingekoppelt werden kann [128]. Während des zunächst ablaufenden photochemischen Inkubationsprozesses wird das Target derart chemisch verändert, dass die ins Monomer eingekoppelte Energie auf benachbarte Einfachbindungen übertragen wird, wie in der Strukturformel in Abbildung 5.1 zu erkennen ist. Die Photonenenergie von 5 eV des Excimer-Lasers ist durchaus in der Lage diese zu brechen. Die chemischen Veränderungen des Targetmaterials resultieren in einer Abspaltung von Teilen oder sogar der kompletten Seitengruppe des Monomers oder aber einer Spaltung der Hauptkette. Dadurch werden

weitere C=C-Doppelbindungen in das Targetmaterial eingebaut, wodurch sich die Absorption der Photonenenergie erhöht und ein photothermischer Abtrag erfolgen kann [129].

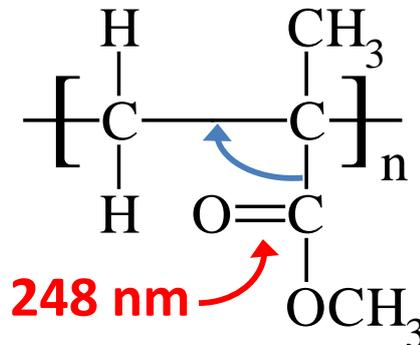


Abbildung 5.1: Strukturformel von PMMA. Die Energie des Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 248 nm koppelt während der Inkubation mit der einzigen Doppelbindung (C=O) in der Seitengruppe des PMMAs. Durch Energieabsorption können Teile der Seitengruppe abreißen, wodurch freie Elektronen weitere Doppelbindungen (z.B. C=C) entstehen lassen können.

Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (*Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure*, NEXAFS) an PLD-hergestellten PMMA-Schichten, die in Zusammenarbeit mit Peter Großmann im Laser-Laboratorium Göttingen durchgeführt wurden, ist in dieser Arbeit ein neuer Einblick in den Inkubationsprozess gewonnen worden, da mit NEXAFS die Ausbildung der für das PMMA-Monomer untypischen C=C-Doppelbindung sichtbar gemacht werden konnte. Die Abbildung 5.2 zeigt das NEXAFS-Spektrum der PLD-hergestellten PMMA-Schicht im Vergleich zu einem Spektrum einer PMMA-*bulk*-Probe aus der Literatur von Dhez *et al.* aufgenommen [130]. Es zeigen sich alle für PMMA typischen Resonanzen, lediglich bei ca. 285 eV tritt bei der PLD-hergestellten Schicht eine weitere Resonanz auf, die der C=C-Doppelbindung zugeordnet werden kann. Zudem zeigt sich, dass die Resonanz für die Carbonylgruppe C=O stark abgeschwächt ist, was auf ein teilweises Abspalten der Seitengruppe hindeutet.

Sowohl während der Inkubation als auch beim photothermischen Abtrag des PMMAs kommt es zu einem Aufbrechen kovalenter Bindungen im Polymer-Makromolekül, wodurch die Kettenlänge des Polymers in der Schicht stark verkürzt ist im Vergleich zu der im Target. Durch die Größenausschluss-Chromatographie (*Size Exclusion Chromatography*, SEC) konnte Susanne Schlenkrich in Zusammenarbeit mit Robert Rotzoll aus dem Institut der Physikalischen Chemie diese starke Kettenlängen-Reduktion zeigen, welche aus der Auftragung der mittleren molaren Masse gegen die Molmassenverteilung

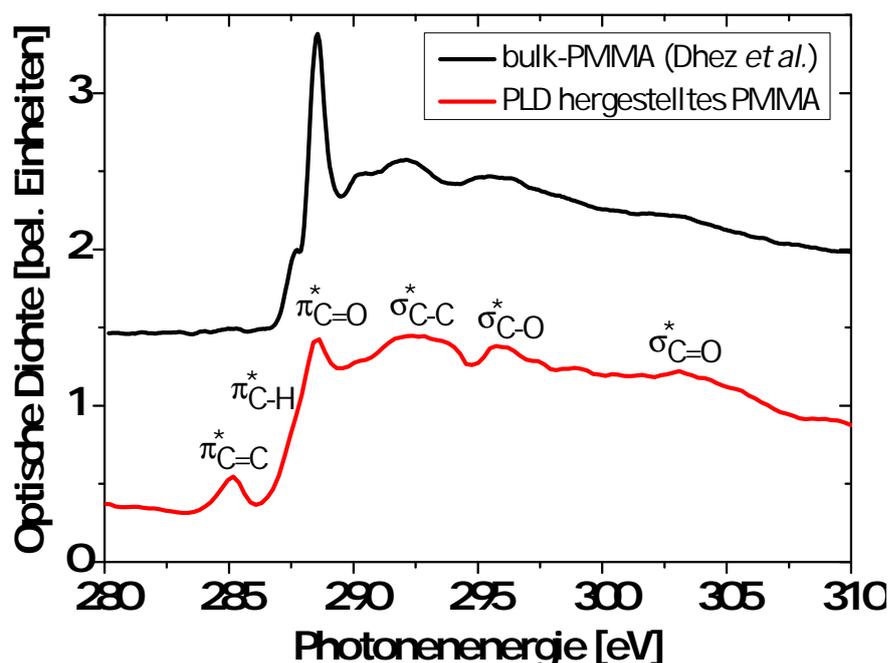


Abbildung 5.2: Vergleich von NEXAFS-Messungen zwischen laserablatiertem PMMA und *bulk*-Material. Die Messung für die PLD-hergestellte Schicht erfolgte in einer Zusammenarbeit mit Peter Großmann im Laser-Laboratorium Göttingen. Die Messung des *bulk*-Materials stammt von [130]. Es treten alle für das PMMA typischen Resonanzen auf. Die dem Inkubationsprozess zugrunde liegende zusätzliche C=C-Doppelbindung hat ihre Resonanz bei 285 eV.

W_{logM} folgt. Das Chromatogramm in Abbildung 5.3 zeigt für das Ausgangsmaterial (Target) eine Molmasse von 1400 kg/mol, während die Molmasse der PLD-hergestellten Schicht mit 1,9 kg/mol stark verkleinert ist.

Diese Verkürzung der Kettenlänge sorgt dafür, dass der Elastizitätsmodul der PLD-hergestellten PMMA-Schichten sehr klein ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Neben massenspektroskopischen Messungen evaporierender Polymer-Fragmenten ist in SEC-Messungen ein nicht zu vernachlässigender Beitrag an Oligomeren zu erkennen, welche für eine Spaltung der Polymer-Hauptkette sprechen und für den geringen Elastizitätsmodul verantwortlich gemacht werden können [131], indem sie als eine Art „Schmiermittel“ zwischen den langen Polymersträngen wirken. Susanne Schlenkrich hat durch Messungen mit dem Nanoindenter für das PMMA-Target ein Elastizitätsmodul von 4 GPa bestimmen können. Allerdings scheitert diese Messmethode für die PLD-hergestellte PMMA-Schicht aufgrund der zu geringen Härte. Durch eine komplementäre Herangehensweise hat Susanne Schlenkrich durch die spannungsinduzierte Wellenbil-

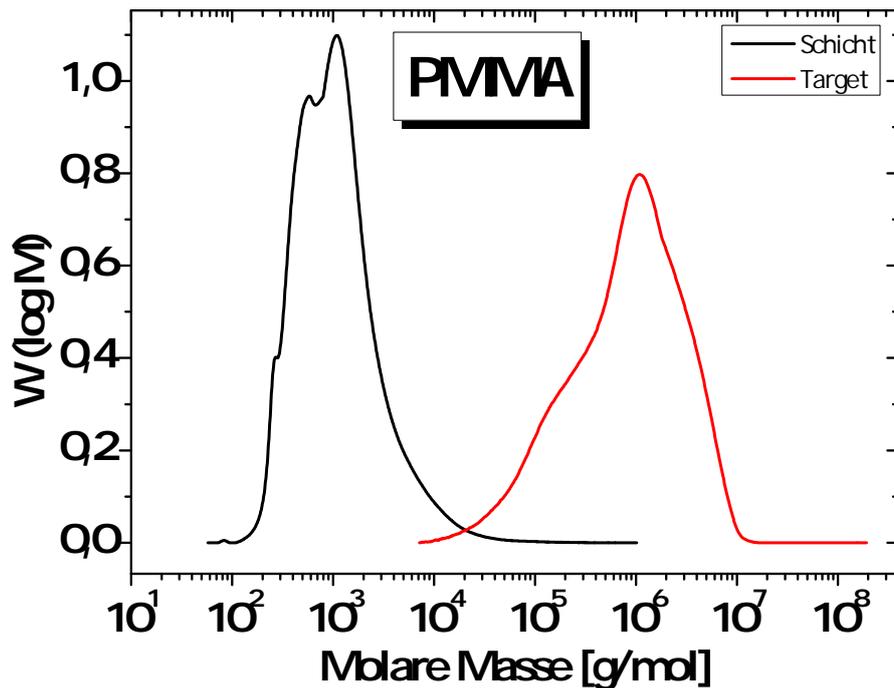


Abbildung 5.3: Die Bestimmung der mittleren molaren Masse durch SEC-Messungen zeigt deutlich eine Kürzung der Kettenlänge für laserdeponiertes PMMA. Während das Targetmaterial eine mittlere molare Masse von $M_w = 1400 \text{ kg/mol}$ aufweist, ist diese nach Ablation in der PMMA-Schicht nur noch $M_w = 1,9 \text{ kg/mol}$ groß. Die Messungen stammen aus der Arbeit von Susanne Schlenkrich [19].

dung im Metall/Polymer-System den Elastizitätsmodul für eine PMMA-Schicht auf ca. 1 MPa eingrenzen können [19], also einem ca. 3 Größenordnungen geringeren Wert.

Für die Herstellung möglichst glatter Polymerschichten wird die Energiedichte durch eine Aufweitung des Laserstrahls (siehe dazu Kapitel 3.1) drastisch reduziert, so dass als Depositionsparameter knapp oberhalb der Depositionsschwelle des PMMAs von 44 mJ/cm^2 eine Energiedichte von ca. 77 mJ/cm^2 benutzt wird. Die mittlere Depositionsrate von PMMA liegt in diesem Falle bei $0,1 \text{ nm/Puls}$ für einen Target-Substrat-Abstand von 6 cm. In dem untersuchten Energiedichteintervall nimmt die Droplettdichte konstant ab. Jedoch ändert sich der Ablationsprozess für zu große Energiedichten [132] derart, dass die Polymerschichten einen zweikomponentigen Charakter bekommen. Die Schichten bestehen dann zu vier Fünfteln aus Droplets und sind demnach absolut ungeeignet für die Verwendung nahezu homogener Unterlagen für die Einbettung metallischer Cluster.

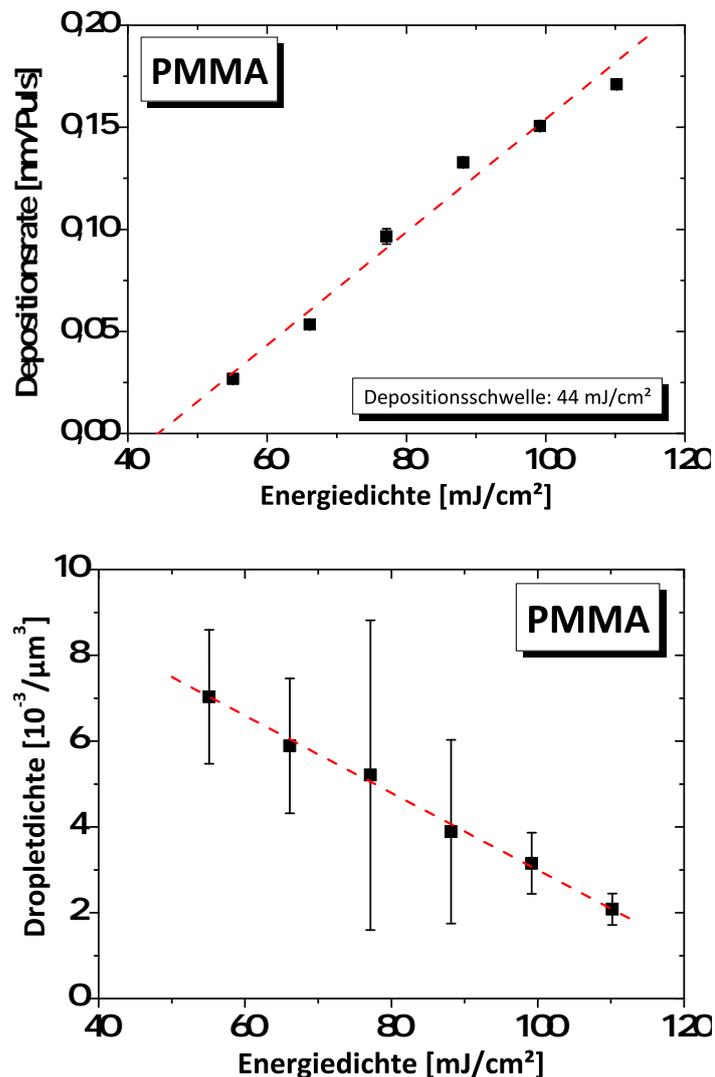


Abbildung 5.4: Depositionsrate und Droplettdichte in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte für PMMA. Aus Bild 5.4 links kann die Depositionsschwelle von ca. 44 mJ/cm² bestimmt werden. Bild 4.1 rechts zeigt die mit zunehmender Energiedichte abfallende Droplettdichte. Für die Herstellung wird eine Laserenergiedichte von 77 mJ/cm² mit der dazugehörigen Rate von ca. 0,1 nm/Puls gewählt.

Die in dieser Arbeit hergestellten PMMA-Schichten knapp oberhalb der Depositionsschwelle zeichnen sich durch ihre sehr glatte Oberfläche aus mit einer RMS-Rauigkeit von nur 0,3 nm, wie durch die AFM-Messung in Abbildung 5.5 zu erkennen ist. Somit sind diese Polymerschichten bestens geeignet als Matrix für die Metallkomponente.

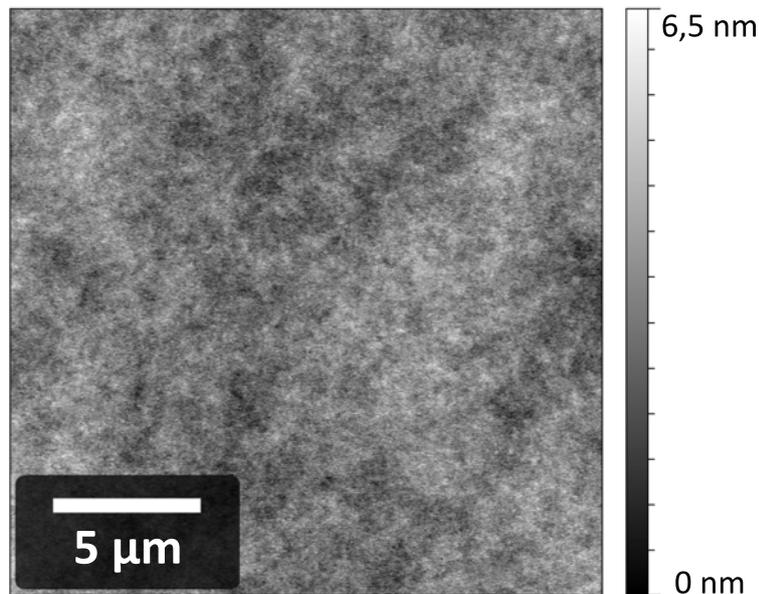


Abbildung 5.5: Die Oberfläche von laserdeponiertem PMMA ist mit einer RMS-Rauigkeit von nur 0,3 nm äußerst glatt.

5.2 Polycarbonat (PC)

Um die Matrixeigenschaften für eingebettete Metallcluster zu variieren, ist mit PC ein weiteres Polymer mit der gepulsten Laserdeposition hergestellt worden, welches ganz andere mechanische Eigenschaften als PMMA zeigt. Im Vergleich zu PMMA ist der Elastizitätsmodul der laserablatierten PC-Schichten mit 6 GPa - gemessen von Susanne Schlenkrich und Julia Oelker [133] - weitaus größer und vergleichbar mit dem des Targets. Dieser Unterschied in der mechanischen Härte kann darin gesehen werden, dass im PC eine Vielzahl an C=C-Doppelbindungen im Monomer vorliegen, und daher die Photonenenergie stark absorbiert wird (siehe Abbildung 5.6).

Somit wird bereits sofort bei den ersten Pulsen aufs Target ein photothermischer Abtrag ermöglicht. Eine Modifizierung der chemischen Struktur von PC konnte Faupel durch FT-IR-Messungen nachweisen. Allerdings sind die wichtigsten Schwingungsbanden in den Spektren zu erkennen, was auf ein intaktes Polymer in der PC-Schicht schließen lässt [17]. Eine Bestimmung der Kettenlänge durch SEC-Messungen an PC, wie es für PMMA durchgeführt wurde, scheitert aufgrund der Unmöglichkeit, laserablatiertes PC in Lösungsmittel zu lösen, was auf einen sehr großen Vernetzungsgrad hinweist. Dieser hohe Vernetzungsgrad scheint für den sehr großen Elastizitätsmodul verantwortlich zu sein.

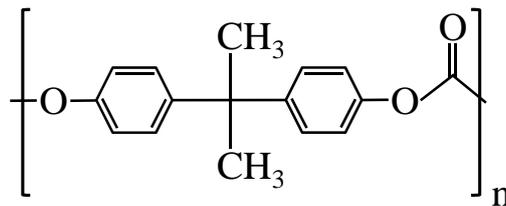


Abbildung 5.6: Strukturformel von PC. Die Vielzahl an Kohlenstoff-Doppelbindungen in den Phenol-Ringen und in der Carbonyl-Gruppe ermöglicht eine sehr hohe Absorption der Laserstrahlung, wodurch das PC auch innerhalb der ersten Pulse auf das Target ablatierbar ist. Der photochemische Inkubationsprozess wird innerhalb der ersten Pulse ablaufen.

Für die Herstellung von PC sind die gleichen Depositionsparameter wie für PMMA mit einer Energiedichte von 77 mJ/cm^2 gewählt worden. Die Depositionsrate ist mit ca. $0,15 \text{ nm/Puls}$ bei gleichem Target-Substrat-Abstand von 6 cm leicht größer als im Vergleich zu PMMA. Die laserdeponierten PC-Schichten zeichnen sich wiederum durch ihre äußerst glatte Oberfläche mit einer RMS-Rauigkeit von $0,6 \text{ nm}$ als perfekte Unterlagen für das Metallwachstum aus (Abbildung 5.7).

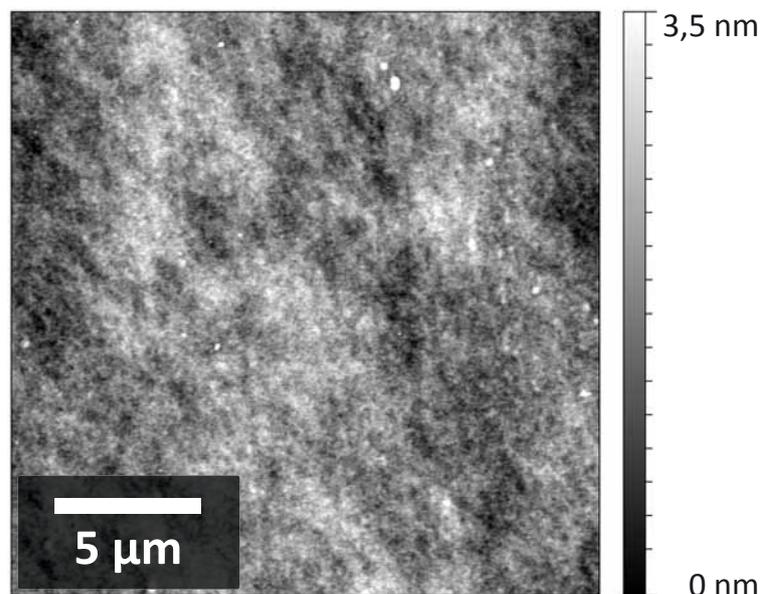


Abbildung 5.7: Die Oberfläche von laserdeponiertem PC ist mit einer RMS-Rauigkeit von nur $0,6 \text{ nm}$ sehr glatt.

5.3 Bisphenol-A-Dimethacrylat (BisDMA)

Aufgrund der Ähnlichkeit in den Strukturformeln von BisDMA und PC in Abbildung 5.8 ist anzunehmen, dass der Ablationsprozess für beide Materialien ähnlich ablaufen wird. Auch BisDMA hat einen sehr großen Elastizitätsmodul von 6 GPa, wie Susanne Schlenkrich und Timo Wuttke durch Nanoindenter-Messungen zeigen konnten [134].

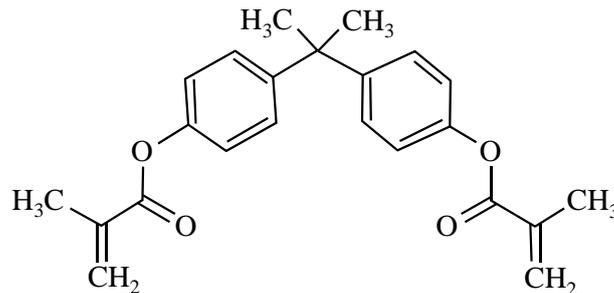


Abbildung 5.8: Strukturformel von BisDMA. Die Vielzahl an Kohlenstoff-Doppelbindungen in den Phenol-Ringen und den Carbonyl-Gruppen ermöglicht eine sehr hohe Absorption der Laserstrahlung, wodurch das BisDMA auch innerhalb der ersten Pulse auf das Target ablatierbar ist.

Insgesamt haben also diese Untersuchungen gezeigt, dass mit der Wahl einer geringen Energiedichte knapp oberhalb der Depositionsschwelle verschiedene sehr glatte Polymer-Schichten mit PLD herstellbar sind. Sie sind demnach sehr gut als homogene Unterlagen geeignet, die einzelnen Wachstumsstadien von Metallschichten auf Polymer zu untersuchen. Zwar werden die Polymer-Makromoleküle durch den Ablationsprozess chemisch verändert, allerdings bestätigen FT-IR-Messungen die größtenteils intakte Beschaffenheit. Diese chemische Veränderung des Polymers und die daraus resultierende Verkürzung der Kettenlänge und partielle Quervernetzung des Materials ermöglicht es, mit PMMA auf der einen und PC bzw. BisDMA auf der anderen Seite, zwei Matrix-Materialmodelle mit völlig verschiedenen das Metallwachstum beeinflussende mechanischen Eigenschaften zu verwenden.

6 Frühstadien des Wachstums von Metall auf Polymerschichten

Die Untersuchung der Keimbildung und des Wachstums metallischer Nanopartikel auf bzw. knapp unterhalb der Oberfläche von Polymeren mit unterschiedlichem Elastizitätsmodul wird in diesem Kapitel gezeigt und diskutiert. Das Clusterwachstum wurde systematisch in Abhängigkeit von der ablatierten Materialmenge, gezielt einstellbar durch die Anzahl der Laserpulse aufs metallische Target, durch Elektronenmikroskopie (REM, TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. Es wird der Frage nachgegangen, inwieweit der verschiedenen große Elastizitätsmodul der Polymere das Wachstum des Metalls beeinflusst. Mit Ag und Pd sind zwei Metalle unterschiedlich großer Diffusivität gewählt worden, was zu beachtlichen morphologischen Unterschieden bei den Wachstumsprozessen führt. Zudem sind die Implantationstiefe der Metallionen und die Tiefe der eingebetteten Cluster in der Polymer-Matrix untersucht worden. Vergleiche mit Simulationen aus der Literatur vervollständigen das Bild über das Wachstum der Metall/Polymer-Systeme.

6.1 Ag-Clusterbildung und -wachstum im Polymer

Wie bereits in den theoretischen Grundlagen in Kapitel 2.2 erläutert, sollten aufgrund der hohen kinetischen Energie bei der gepulsten Laserdeposition die Metall-Ionen ins Polymer implantiert werden. Die sich anschließende Keimbildung kleiner, wenige Nanometer großer Cluster und deren Wachstum erfolgt somit unterhalb der Polymeroberfläche. Hier ist ein großer Unterschied zu dem oberflächennah stattfindendem Wachstum auf Silizium zu sehen, wie es bereits in Kapitel 4 erläutert wurde. Die Einbettung metallischer Cluster ins Polymer kann durch einen Vergleich zwischen TEM- und AFM-Aufnahmen, wie in Abbildung 6.1 gezeigt, belegt werden. Die Bildausschnitte der beiden Aufnahmen sind jeweils gleich groß. Es zeigt sich, dass

die Clustergröße, die in der TEM-Aufnahme genau bestimmt werden kann, generell kleiner ist als die Clustergröße in der AFM-Aufnahme. Dadurch, dass die Cluster knapp unterhalb der Oberfläche implantiert vorliegen, beult sich die Oberfläche durch die über den Clustern abdeckende Polymerschicht etwas weiter aus.

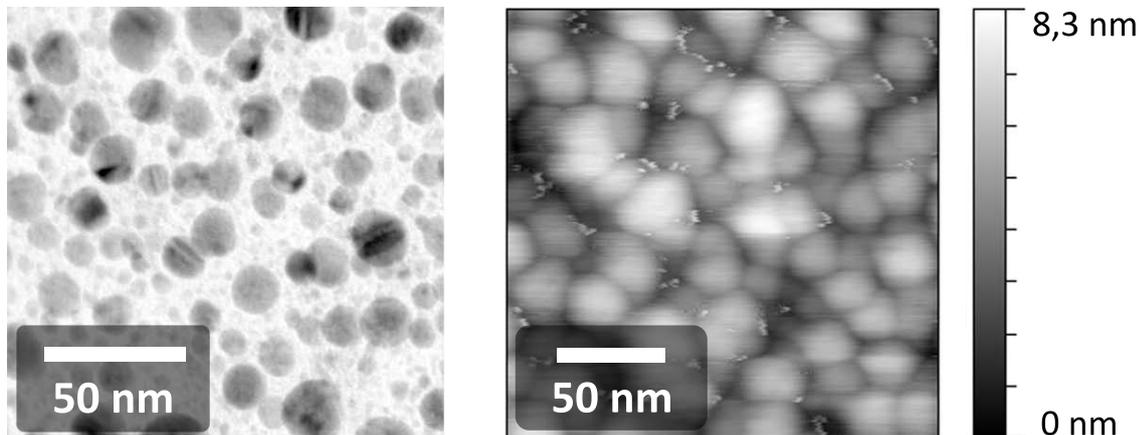


Abbildung 6.1: Der Vergleich einer TEM- (links) mit einer AFM-Aufnahme (rechts) von 5 nm Ag auf einer 40 nm dicken PMMA-Schicht zeigt aufgrund der größeren Abmessungen der Cluster in den AFM-Aufnahmen, dass diese unterhalb der Oberfläche eingebettet sind.

Durch die Präparation einer ca. 100 nm dünnen TEM-Lamelle mit Hilfe der fokussierten Ionenstrahltechnik (FIB) konnten auch Aussagen über die Tiefe der implantierten Cluster getroffen werden.

In der TEM-Aufnahme in [Abbildung 6.2](#) ist der Querschnitt der hergestellten Probe gut zu erkennen. Auf dem Silizium-Substrat befindet sich eine ca. 50 nm dicke PMMA-Schicht. Nach der Metalldeposition ist zur genaueren Bestimmung der PMMA-Oberfläche mit ZrO_2 ein amorphes Material mit einem anderen Elektronenkontrast auf die Probe deponiert worden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass durch die Deposition der Ag-Ionen und Zr-Ionen ein gewisser Teil an PMMA an der Oberfläche abgesputtert wurde, so dass die Deckschicht an PMMA oberhalb der Cluster fehlt. Dadurch kann vielleicht auch die Abplattung der Ag-Cluster erklärt werden. Insgesamt verdeutlicht die Aufnahme jedoch, dass die Cluster eingebettet sind mit einer mittleren Einbettungstiefe von ca. 5 nm.

Dieses experimentelle Ergebnis bezüglich der Eindringtiefe konnte mit einer SRIM-Simulation von Ag-Ionen mit einer kinetischen Energie von 100 eV bestätigt werden. Aus der SRIM-Datenbank können zwei in ihrer Dichte verschiedenen PMMA-Vertreter mit den Namen „PMMA“ und „Lucite“ benutzt werden. Lucite hat die höhere Dichte mit $\rho_{\text{Lucite}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$, PMMA eine etwas geringere Dichte mit $\rho_{\text{PMMA}} = 0,95 \text{ g/cm}^3$.

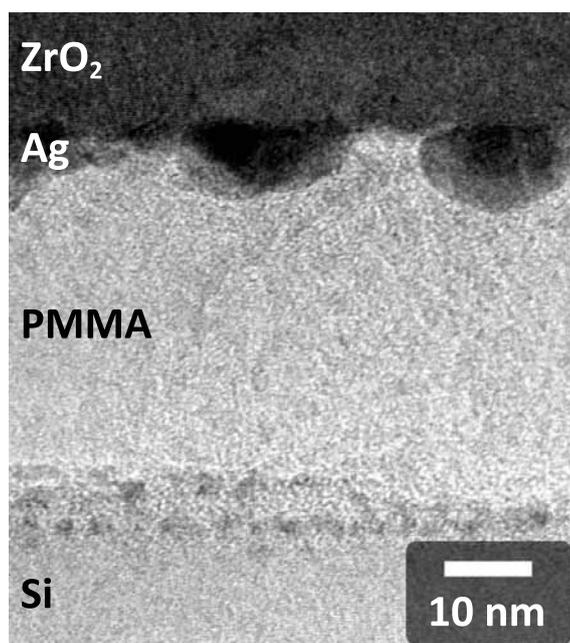


Abbildung 6.2: Die TEM-Aufnahme eines FIB-Querschnitts bestätigt die Einbettung von Ag-Clustern im Polymer als eine Folge der Implantation von Ag-Ionen ins Polymer. Die ZrO₂-Schicht mit einem anderen Kontrast im TEM als PMMA dient der Bestimmung der PMMA-Oberfläche.

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, werden durch den PLD-Ablationsprozess die langen Makromoleküle des Polymers gebrochen, wodurch ein sehr kurzketziges Polymer in den Schichten vorliegt. Da dies gewiss einen Einfluss auf die Dichte hat, ist der Versuch unternommen worden, die Dichte des laserablatierten Polymers zu bestimmen. Hierzu ist eine PMMA-Schicht der Dicke $d_{\text{PMMA}} = 3,1 \mu\text{m}$ auf einem Silizium-Substrat hergestellt worden. Die Geometrie der Probe war mit einer Fläche von $A = 0,99 \text{ cm}^2$ und einer Dicke des Substrats mit $525 \mu\text{m}$ genau bekannt. Durch Differenzbildung des zuvor ausgewogenen leeren Silizium-Substrats und der Probe mit dicker PMMA-Schicht ergab sich eine Masse von $m_{\text{PMMA}} = 0,32(1) \text{ mg}$. Somit weist das laserdeponierte PMMA eine Dichte von $\rho_{\text{PMMA(PLD)}} = 1,04(6) \text{ g/cm}^3$ auf und liegt ziemlich genau in der Mitte beider PMMA-Vertreter der SRIM-Datenbank. Für eine Energie von 100 eV der Ag-Ionen, die auf eine Schicht laserdeponiertes PMMA geschossen werden, ist neben der lateralen Reichweite auch das Histogramm der mittleren Implantationstiefe der Ag-Ionen ins Polymer in Abbildung 6.3 gezeigt. In der linken Abbildung, die die laterale Reichweite der implantierten Ionen zeigt, geben die schwarzen Punkte die Endpositionen der 100.000 simulierten Ag-Ionen wieder, wohingegen in rot deren Spur eingezeichnet ist. In grün sind die gestoßenen H-Atome, in violett die O-Atome und in blau die C-Atome des Polymers gekennzeichnet. Zur Verdeutlichung sind im

Histogramm in der Abbildung rechts lediglich die Ag-Ionen gezeigt, die eine mittlere Implantationstiefe von $\bar{z} = 4,3$ nm aufweisen, was sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis einer Implantationstiefe von 5 nm in Abbildung 6.2 übereinstimmt.

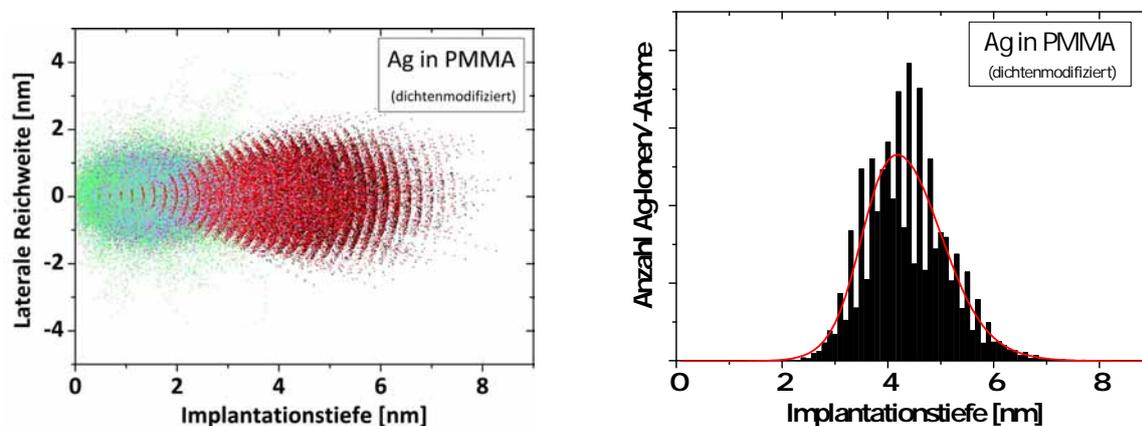


Abbildung 6.3: SRIM-Simulation von Ag auf PMMA einer Dichte von $1,04 \text{ g/cm}^3$ bei einer Ionenenergie von 100 eV. Die linke Abbildung zeigt die laterale Reichweite der Ag-Ionen (rot/schwarz) im PMMA-Substrat, in grün dargestellt sind die gestoßenen H-Atome, in violett die O-Atome und in blau die C-Atome. Rechts zeigt das Histogramm die mittlere Implantationstiefe der Ag-Ionen von $\bar{z} = 4,3$ nm.

Die tabellarische Darstellung 6.1 zeigt für die drei PMMA-Vertreter die Änderung der Implantationstiefe mit Zunahme der Ag-Ionenenergie, die zwischen 50 eV und 150 eV in 25 eV-Schritten variiert wurde. Es zeigt sich der zu erwartende Zusammenhang, dass mit zunehmender Dichte des Targetmaterials die Implantationstiefe immer weiter abnimmt.

Ionenenergie	Mittlere Implantationstiefe [nm]		
	Lucite	PMMA (PLD)	PMMA
50 eV	3,16	3,44	3,64
75 eV	3,62		4,15
100 eV	3,96	4,31	4,56
125 eV	4,25		4,88
150 eV	4,48	4,88	5,16
Dichte	$1,2 \text{ g/cm}^3$	$1,04 \text{ g/cm}^3$	$0,95 \text{ g/cm}^3$

Tabelle 6.1: Tabellarische Darstellung der aus SRIM-Simulationen bestimmten Implantationstiefe von Ag-Ionen in PMMA bei verschiedenen Ionenenergien. Während die SRIM-Datenbank zwei PMMA-Targetmaterialien unterschiedlicher Dichte führt, ist durch Massenwägung die Dichte laserablatierten PMMAs bestimmt und vergleichend mit aufgeführt.

Eine Übersättigung in der Metallkonzentration im Polymer (ca. 4 – 5 nm unterhalb der Polymeroberfläche) führt somit zu einer Ausscheidungsbildung gemäß der Theorie, wie sie in 2.3 beschrieben wurde. Die Clustergröße kann durch die gepulste Laserdeposition ganz gezielt über die Anzahl der Pulse aufs Metall-Target eingestellt werden [135]. Über die in Kapitel 4.1 bestimmte Rate kann der Pulszahl eine effektive Schichtdicke zugeordnet werden. Die effektive Schichtdicke ergibt sich aus der insgesamt deponierten Menge an Metall für den Fall, dass das gesamte deponierte Material auf der Oberfläche liegen bleibt und sich zu einer geschlossenen Schicht ausbildet. In der Schichtdickenserie mit einer effektiven Schichtdicke von 1 nm, 5 nm und 8 nm an Ag kann in Abbildung 6.4 eine sukzessive Zunahme der Clustergröße beobachtet werden. Desweiteren sind für alle Schichtdicken sehr kleine Cluster mit einer mittleren Größe von ca. 3 nm zu sehen, die durch eine ständig neu ablaufende Keimbildung erklärt werden können. Die Cluster sind insgesamt sehr rund aufgrund des großen Unterschieds in den Oberflächenenergien der Metalle [95,96] und der Polymere [97]. Die größeren Cluster mit mittleren Durchmessern von ca. 14 nm bzw. 20 nm bei einer effektiven Schichtdicke von 5 nm bzw. 8 nm entstehen durch Koaleszenzprozesse, wodurch Zwillingsgrenzen in den neu gebildeten Clustern eingebaut werden können, wenn die Orientierungen der zwei Cluster vor der Koaleszenz voneinander abweichen. Diese Zwillingsgrenzen sind teilweise in den Aufnahmen für die 5 nm und 8 nm dicken Ag-Schichten zu erkennen.

Eine weitere Entstehungsmöglichkeit der Zwillingsgrenzen kann allerdings auch in der nach Hirth *et al.* sehr geringen Stapelfehlerenergie von Ag gesehen werden [136], wie bereits in Kapitel 2.4 erläutert. Somit liegen ab einer kritischen Ag-Schichtdicke sowohl größere (mit maximalen Durchmessern von bis zu 30 nm) als auch kleinere Cluster nebeneinander vor. Diese Bimodalität ist in den Histogrammen im unteren Abschnitt der Abbildung 6.4 zu erkennen, für die die Anzahldichte der Cluster gegen ihre jeweiligen Größe aufgetragen ist.

Genauer ist die Keimbildung und das Wachstum der Ag-Cluster in PMMA in einer umfangreichen Wachstumsserie untersucht worden (siehe Abbildung 6.5). Für das Wachstumsstadium isolierter Ag-Cluster unterhalb der Perkolationsschwelle wurde die effektive Ag-Schichtdicke von 1 – 8 nm in 1 nm-Schritten variiert. Die Metallschichten sind auf jeweils zuvor hergestellte 50 nm dicke PMMA-Schichten auf Si₃N₄-Membranen für das TEM deponiert worden. Man erkennt in der Wachstumsserie sehr deutlich, dass die Cluster nur während sie noch sehr klein sind, d. h. bis zu einer Größe von 2,5 – 3 nm, eine sehr runde Form haben, wie es typisch für Metallcluster in amorphen Substraten ist [137]. Das ändert sich mit dem Stattfinden von Koaleszenzprozessen,

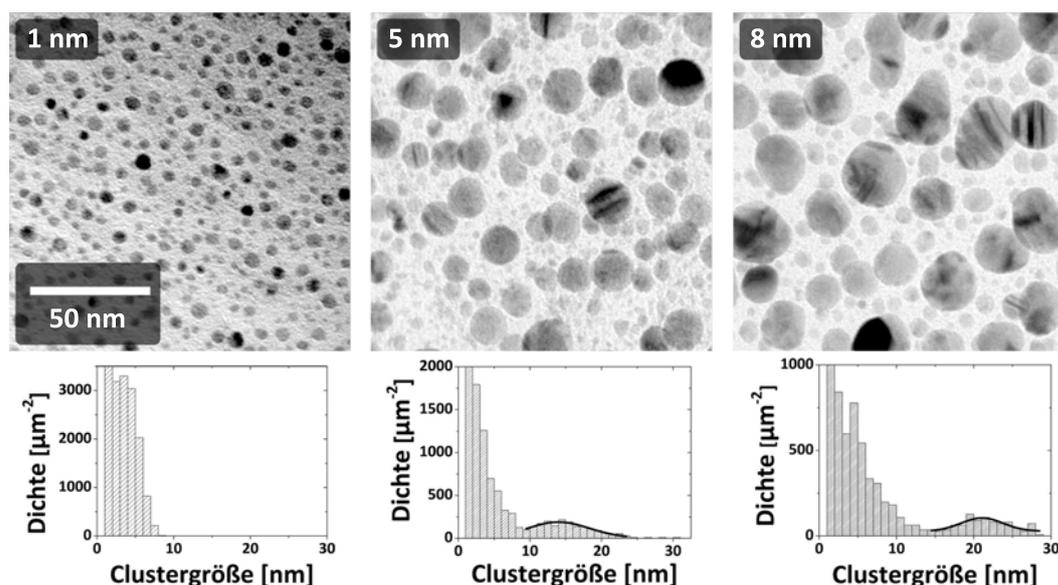


Abbildung 6.4: Die Clustergröße kann durch die Anzahl der Laserpulse auf das Metall-Target einfach kontrolliert werden. Mit der Kenntnis der genauen Rate von Ag auf PMMA ergibt sich aus der Anzahl der Pulse die effektive Schichtdicke. Die Bimodalität in der Clustergröße ist in den Histogrammen zu erkennen.

wodurch die Cluster insgesamt größer aber auch unformiger werden. In dem Bild mit einer Schichtdicke von 8 nm haben sich sehr verzweigte Cluster gebildet und lassen schon die Vorstufe zu den Perkolationsnetzwerken erkennen. In den eng begrenzten Zwischenräumen von ca. 7 nm finden weiterhin sehr kleine runde Cluster Platz, die sich durch die fortschreitende ständig ablaufende Keimbildung immer wieder neu bilden.

Mit Hilfe des Bildbearbeitungsprogramms *ImageJ* sind die Werte für die Histogramme bezüglich des Clusterradius, -form und -anzahl bestimmt worden. Dem Umstand, dass schon sehr frühzeitig elliptische bzw. unformige, insgesamt also nicht runde Cluster entstehen, wird durch die Einführung eines effektiven Clusterradius r^* Rechnung getragen. Dieser ergibt sich aus der Formel $r^* = \sqrt{A/\pi}$, wobei A die Fläche des Clusters ist, und entspricht nur bei runden Clustern dem wahren Kreisradius. Desweiteren wird für die Darstellung der dreidimensionalen Histogramme der Formfaktor für die Cluster bestimmt. Dieser Formfaktor F bestimmt sich aus dem Zusammenhang $F = 4\pi \frac{\text{Fläche}}{(\text{Umfang})^2}$ [6]. Für runde Cluster ergibt sich somit ein Wert von $F = 1$. Je unformiger der Cluster ist, desto mehr strebt der Wert gegen Null. Diese Auswertung erfolgt lediglich für Cluster unterhalb der Perkolationschwelle, da zu unformige Cluster bzw. Netzwerkstrukturen hinsichtlich der Bimodalität und Form nicht ausgewertet werden können.

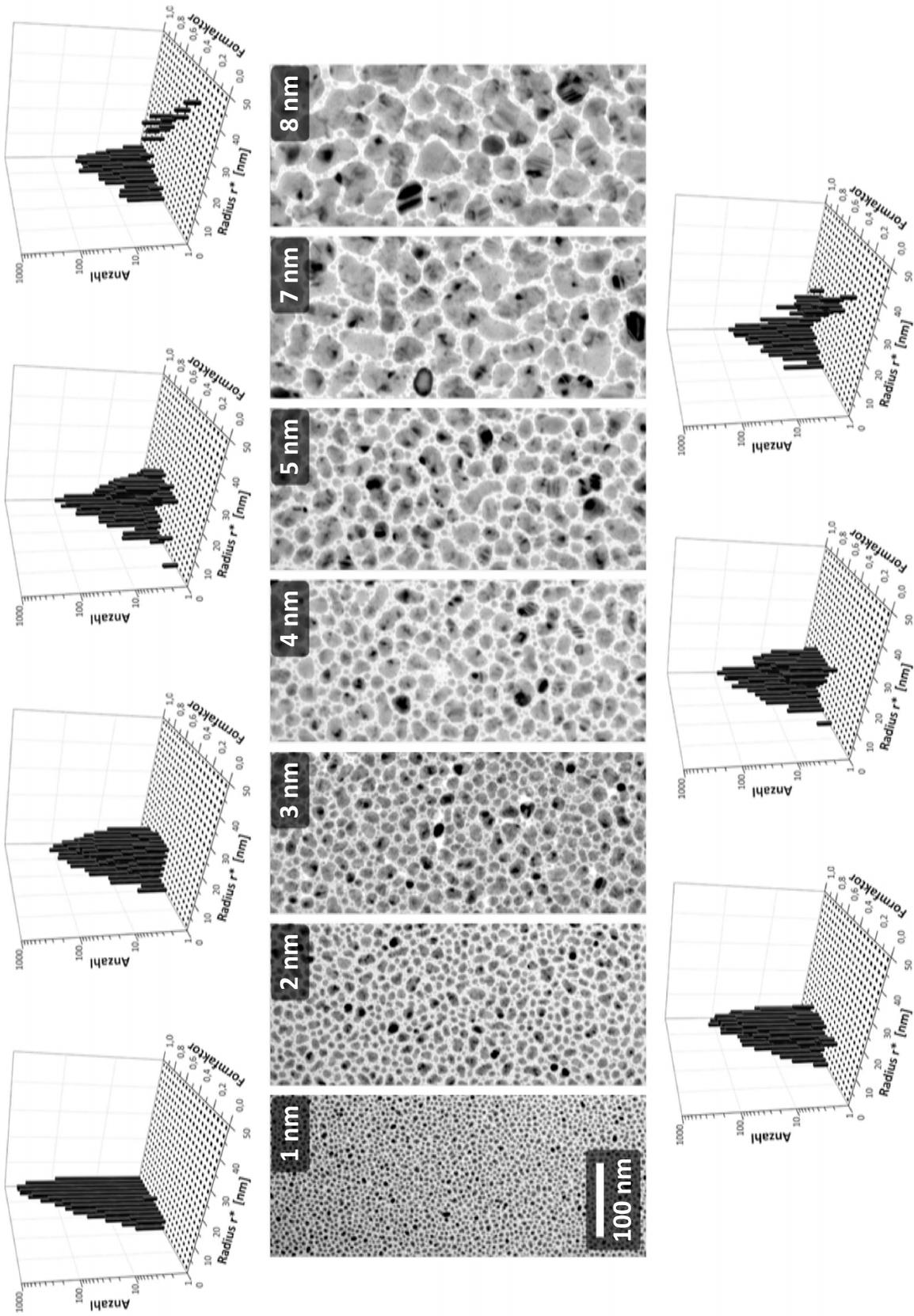


Abbildung 6.5: Wachstumsreihe von Ag auf PMMA mit steigender Ag-Schichtdicke unterhalb der Perkolationschwelle bei einem Target-Substrat-Abstand von 4 cm. Die 3d-Histogramme, die die Clusteranzahl in Abhängigkeit der Clustergröße und Formfaktor angeben, zeigen deutlich wie die Clustergröße steigt und wie die runden Formen der Cluster durch Koaleszenzprozesse eine immer unförmigere Gestalt annehmen.

Zu jedem TEM-Bild in Abbildung 6.5 sind die jeweiligen 3d-Histogramme angegeben. Man erkennt hier deutlich, dass erst ab einer Schichtdicke von 4 nm der Formfaktor für eine Vielzahl an Clustern von dem Wert 1, also einer runden Clusterform, abweicht. Die Auswertung der bimodalen Clusterverteilung aus allen TEM-Bilder ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Hier zeigt sich, dass bereits ab 2 nm die Koaleszenzprozesse starten müssen, da neben der primären Clustergröße nun auch erstmals die größere, sekundäre Clustergröße auftritt. Jedoch sind diese koaleszierten Cluster noch so klein, dass sie eine runde bis elliptische Form beibehalten. Nehmen die Cluster wieder eine runde Form an, spricht man in diesem Fall von der totalen Koaleszenz.

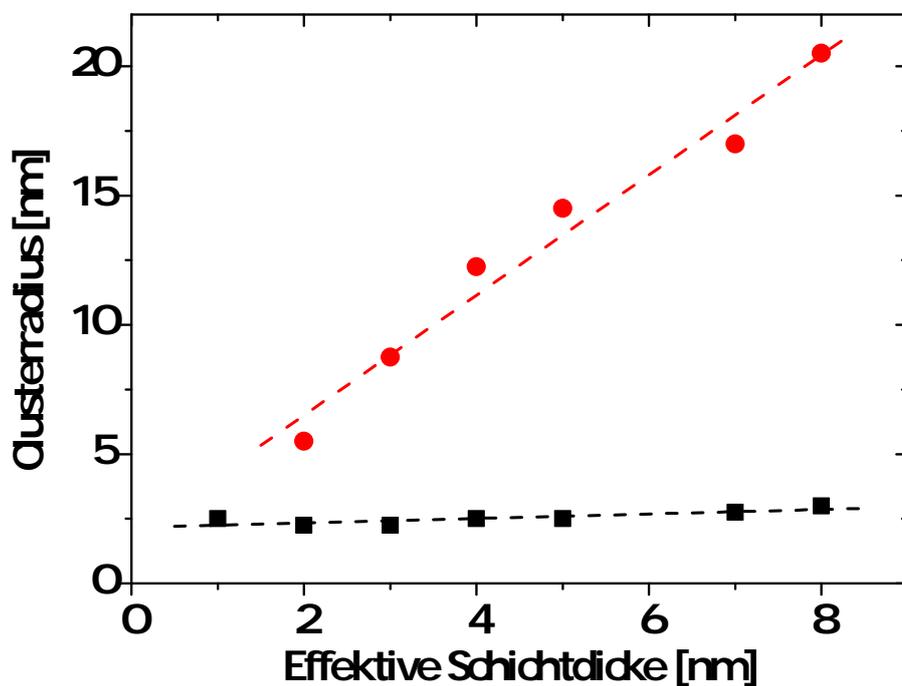


Abbildung 6.6: Auswertung der Bimodalität in der Clustergröße aus Abbildung 6.5. Während die primäre Clustergröße eine konstante Größe aufgrund der immer von neuem stattfindenden Keimbildung zeigt, steigt die sekundäre Clustergröße durch Koaleszenzprozesse immer weiter an.

Der Wechsel von koaleszierten, noch nahezu runden Clustern zu elliptischen bzw. bei größerer effektiven Schichtdicke dann unförmigen Clustern mit einem Formfaktor kleiner Eins ($F < 1$) wird durch den formellen Zusammenhang der unvollständigen bzw. partiellen Koaleszenz beschrieben, der bereits in den theoretischen Grundlagen in Kapitel 2.4 erläutert wurde. Die unvollständige Koaleszenz, also die Ausbildung nicht perfekt runder Cluster nach der Koaleszenz, kann durch die Konkurrenz der Koaleszenz- und Depositionszeit beschrieben werden [91]. Es ergibt sich für die Koaleszenzzeit (in Formel 2.22) die Abhängigkeit von der Oberflächen-Diffusionskonstante D_s und der

4. Potenz vom Clusterradius. D.h. je größer der Cluster ist, desto mehr Zeit muss auch für die Ausbildung eines perfekt runden Clusters vergehen. Da die Zeit über die Rate, mit der die Atome deponiert werden, jedoch fest vorgegeben ist, existiert ein kritischer Clusterradius, bei dem der Wechsel zwischen totaler und partieller Koaleszenz stattfindet [138].

Den Prozess der Koaleszenz haben auch Carrey und Maurice durch kinetische Monte-Carlo-Simulationen untersucht, in denen sie verschiedene Typen des dreidimensionalen Clusterwachstums unter Berücksichtigung von atomarer Diffusion und unterschiedlicher Geschwindigkeit der Koaleszenz berechneten [94]. Vergleicht man die Clustermorphologie einer hergestellten Probe mit 5 nm Ag auf 40 nm PMMA mit den Simulationen von Carrey und Maurice in Abbildung 6.7, so ergibt sich die beste Übereinstimmung der Simulation mit dem eigenem TEM-Bild für den Fall der angenommenen fehlenden atomaren Diffusion und nicht-instantanen Koaleszenz.

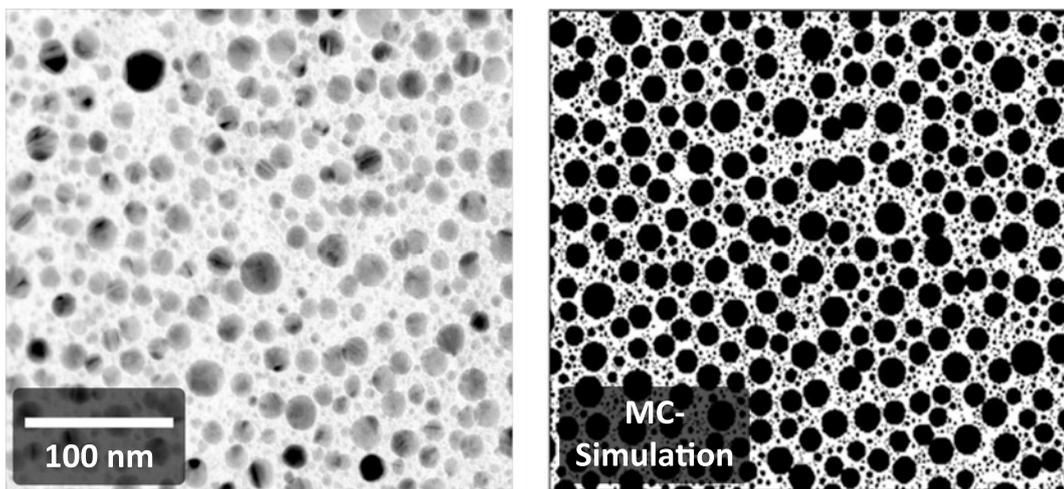


Abbildung 6.7: Vergleich einer TEM-Aufnahme von 5 nm Ag auf einer 40 nm PMMA-Schicht (links) mit einer Monte-Carlo-Simulation von Carrey und Maurice [94] (rechts). Im Falle einer nicht-instantanen Koaleszenz ist die Morphologie der Cluster sehr ähnlich.

Die fehlende Diffusion ist eher unphysikalisch, da Ag eine sehr große Mobilität aufweisen sollte und zwischen Ag und Polymer nur physikalische und sehr schwache chemische Wechselwirkungen bestehen [106]. Auf der anderen Seite kann die Mobilität des Ag möglicherweise dadurch abgeschwächt sein, dass die Diffusion größtenteils im Polymer und nicht auf der Oberfläche stattfindet. Zudem weist Ag auf Polymer eine große Keimbildungsrate auf [13], was die Beweglichkeit der Ag-Atome hemmt und für eine ausgeprägte Bimodalität sorgt. Die Koaleszenzzeit für eingebettete Au-Cluster in

einer Polymermatrix ist auch von Kay experimentell untersucht worden [8], wobei die Morphologien denjenigen des Ag/PMMA-Systems stark ähneln.

6.2 Variation des Polymers

Für die bisher gezeigten Ergebnisse wurde ein Abstand zwischen Target und Substrat von 4 cm verwendet. In Abbildung 6.8 ist die Wachstumsserie von Ag auf 50 nm PMMA auf Si_3N_4 -TEM-Membranen dargestellt. Im Folgenden ist der Target-Substrat-Abstand (TSA) auf 6 cm erhöht worden, und die Abbildung 6.8 lässt eine deutliche Verschiebung der Wachstumsstadien zu kleineren Metall-Schichtdicken erkennen. Liegen die Cluster bei einem TSA von 4 cm noch bis zu einer Ag-Schichtdicke von 8 nm isoliert voneinander vor (siehe Abbildung 6.5), so bilden sich bei einem TSA von 6 cm bereits ab einer Schichtdicke von 3 nm erste Metall-Netzwerke aus. Die Perkolationschwelle scheint somit im Bereich der effektiven Schichtdicke von 3 nm zu liegen. Die Metallschicht ist bereits bei 6 nm Schichtdicke auf dem Polymer nahezu geschlossen, lediglich vereinzelte Gräben sind noch zu füllen.

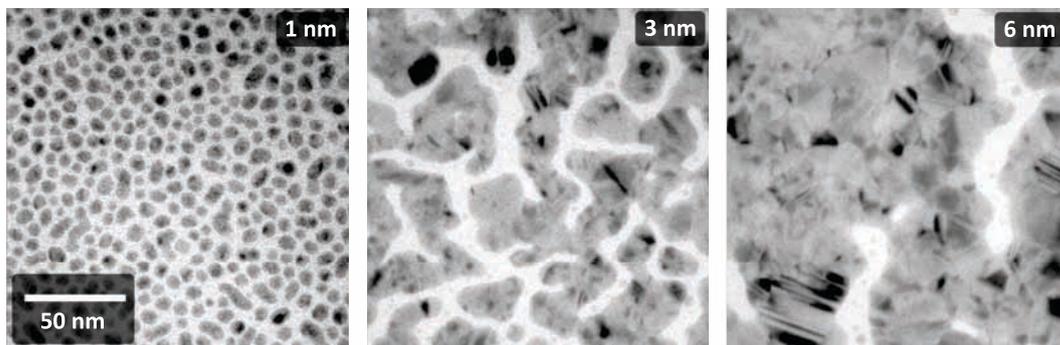


Abbildung 6.8: Wachstumsserie von Ag auf 50 nm PMMA mit Ag-Schichtdicken von 1 nm, 3 nm und 6 nm bei einem TSA von 6 cm.

Diese morphologischen Änderungen beim Vergleich des unterschiedlichen Target-Substrat-Abstands spiegeln sehr deutlich den in der Theorie bereits angesprochenen Einfluss des Verhältnisses aus Diffusivität und Fluss pro Zeiteinheit D/F wider. Je größer der TSA ist, desto geringer fällt der Fluss pro Zeiteinheit der deponierten Atome und Ionen auf dem Polymer aus. Damit verschieben sich die Wachstumsprozesse nach Barth *et al.* in Richtung von thermodynamisch gesteuerten Prozessen [30] (siehe dazu Abbildung 2.1). Dass die Thermodynamik bei einem TSA von 6 cm einen größeren Einfluss hat, macht sich vielleicht auch in dem Umstand bemerkbar, dass die Cluster

mit ca. 6 nm mittlerem Durchmesser insgesamt etwas größer und zudem noch nahezu rund sind, vergleicht man die Morphologien in Abbildung 6.5 und 6.8 miteinander bei gleicher effektiver Schichtdicke von 1 nm.

Die Vielzahl an Kontrastunterschieden und Zwillingsgrenzen im rechten Bild der Abbildung 6.8 (6 nm Ag auf 50 nm PMMA) verdeutlicht die Entstehung der geschlossenen Metallschicht aus den Koaleszenzprozessen der beteiligten Cluster.

Das Wachstum von Ag-Clustern in PC zeigt im Vergleich zu PMMA wiederum einen deutlichen Unterschied. Wie in Abbildung 6.9 zu erkennen ist, wird eine viel größere Metallmenge an Ag benötigt, um eine geschlossene Schicht auszubilden. Bei gleicher deponierter Menge an Ag (1 nm) sind die Ag-Cluster auf PC mit einem Durchmesser von 10 nm (zum Vergleich: Ag/PMMA zeigt einen mittleren Durchmesser von 6 nm) insgesamt größer und haben einen wesentlich größeren Abstand voneinander. Der gemittelte Clusterabstand nächstgelegener Cluster beträgt für Ag/PMMA ca. 2,5 nm und ist bei Ag/PC mit 6,5 nm mehr als doppelt so groß.

Bei der Schichtdicke von 6 nm liegen die Cluster immer noch isoliert voneinander vor, sind aber bereits so groß, dass sie sehr unregelmäßige bzw. verzweigte Formen angenommen haben, was auf die Nähe der Perkolationschwelle schließen lässt. Insgesamt ähneln sich die Ergebnisse der Clustermorphologie von Ag auf PC mit denen, die in Vorgängerarbeiten von Faupel und Röder teils auf PC, teils auf stark vernetztem PMMA erzielt wurden [18].

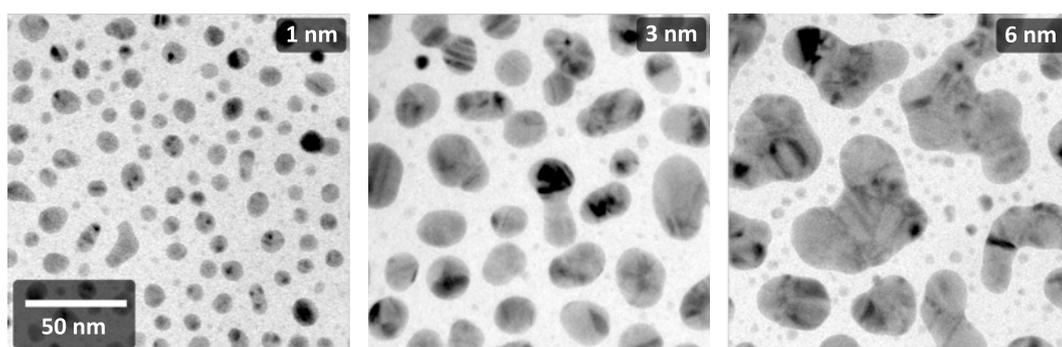


Abbildung 6.9: Wachstumsserie von Ag auf 50 nm PC mit Ag-Schichtdicken von 1 nm, 3 nm und 6 nm bei einem TSA von 6 cm.

Dieser Unterschied in der Morphologie von Ag auf PMMA und PC basiert auf einer unterschiedlich großen Mobilität der Ag-Atome in und auf den beiden Polymeren. Wie bereits in der Charakterisierung der Polymere in Kapitel 5.1 und 5.2 erwähnt, unterscheiden sich die beiden Polymere in ihrem Elastizitätsmodul (1 MPa für PMMA,

6 GPa für PC) sehr stark. SRIM-Simulationen in Abbildung 6.10 belegen, dass aufgrund der höheren Härte die Ag-Ionen weniger tief in das PC implantiert werden. So liegt die Implantationstiefe von Ag in PC bei 3,7 nm und für Ag in PMMA bei 4,3 nm.

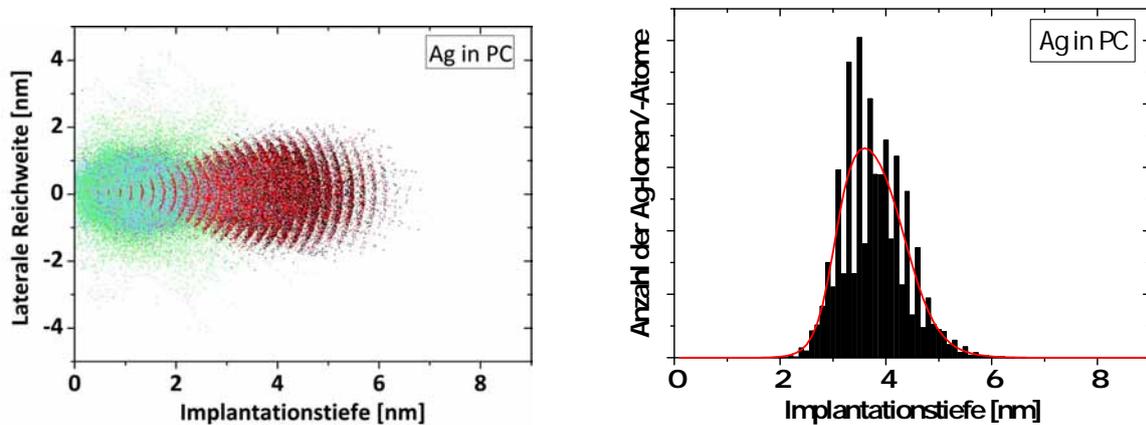


Abbildung 6.10: SRIM-Simulation von Ag auf PC einer Dichte von $1,2 \text{ g/cm}^3$ bei einer Ionenenergie von 100 eV. Die linke Abbildung zeigt die laterale Reichweite der Ag-Ionen (rot/schwarz) im PC-Substrat, in grün dargestellt sind die gestoßenen H-Atome, in violett die O-Atome und in blau die C-Atome. Rechts zeigt das Histogramm die mittlere Implantationstiefe der Ag-Ionen von $\bar{z} = 3,7$ nm.

Auf diese erhöhte Mobilität innerhalb der von Bödcker und Teichler durch Molekulardynamik-Simulationen nachgewiesenen oberflächennahen Diffusionszone [109] ist bereits in Kapitel 2.6 eingegangen worden.

Zusätzlich wird die Reaktivität von Ag mit den beiden Polymeren unterschiedlich und im Falle von PC geringer sein. Silvain *et al.* zeigen, dass implantierte Metallatome im Polymer zu einer Verringerung der Kettenmobilität durch die in der Nachbarschaft sitzenden Metallatome führt. Die Metallatome besitzen somit eine Quervernetzung induzierende Wirkung [113]. Da das laserablatierte PMMA insgesamt wesentlich kurzkettiger ist, ist ohnehin die Tendenz zur Quervernetzung schon recht groß aufgrund einer Vielzahl von Radikalen (polare Kettenfragmente). Das Vorhandensein von Metallatomen mit dieser Wirkung kann also die erhöhte Reaktivität des PMMA mit Ag bewirken.

Die geringere Implantationstiefe und die weniger ausgeprägte Reaktivität im System Ag/PC führt somit zu einer langreichweitigeren Diffusion der Ag-Atome im bzw. auf dem PC, wodurch der größere Zwischenraum zwischen den Clustern in Abbildung 6.9 erklärt werden kann.

Sehr deutlich zeigt sich der Unterschied in der Clustermorphologie in der Gegenüberstellung in Abbildung 6.11 der beiden Proben, bei denen jeweils 5 nm Ag auf 40 nm PMMA bzw. dem PC in der Struktur sehr ähnlichem BisDMA deponiert worden sind. Diese Ähnlichkeit in der Strukturformel sorgt für eine ebenso geringe Reaktivität von Ag mit BisDMA, wie es bereits auch für PC gezeigt wurde. Die Ag-Cluster im BisDMA werden mit bis zu 50 nm sehr groß und behalten ihre runde Form bei, was die geringe Reaktivität und erhöhte Mobilität von Ag auf BisDMA nur unterstreicht. Aufgrund der hohen Mobilität der Ag-Atome auf bzw. im BisDMA können sich innerhalb der Zeitspanne τ_{coal} (siehe Formel 2.22), innerhalb derer die totale Koaleszenz abläuft, die runden Cluster ausbilden [139].

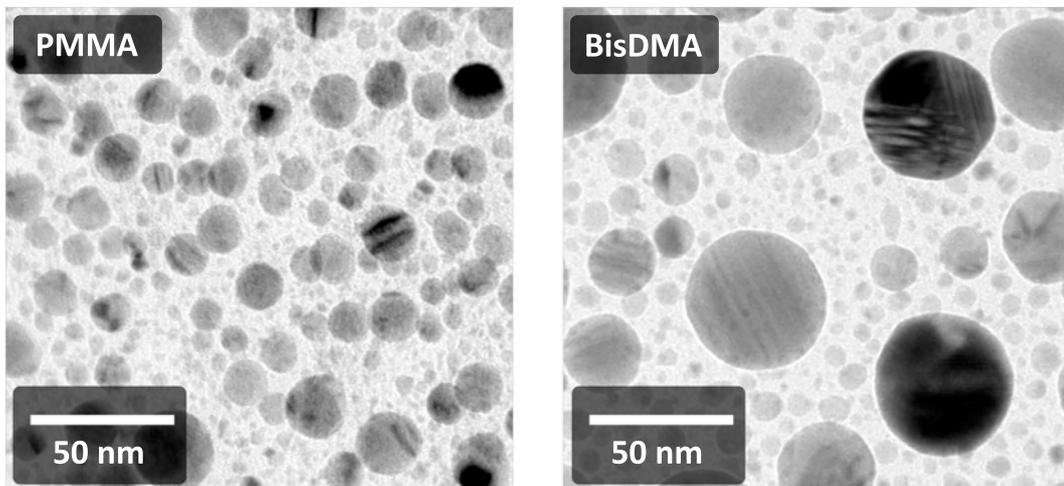


Abbildung 6.11: Aus dem Unterschied im Elastizitätsmodul der Polymere und einer verschiedenen Reaktivität des Metalls mit den beiden Polymeren resultiert der Unterschied in der Clustermorphologie von 5 nm Ag auf 40 nm PMMA und BisDMA.

6.3 Variation des Metalls

Anders verhält es sich mit der Clustermorphologie bei Palladium und Polymer. Hier unterscheiden sich die Clustermorphologien von Pd auf PMMA und PC nicht allzu stark voneinander wie es bei Ag/Polymer der Fall ist. Ab einer deponierten Pd-Schichtdicke von 3 nm sind die Schichten sowohl auf PMMA als auch auf PC so gut wie geschlossen. Auch die Strukturen in den Frühstadien bei 1 nm deponiertem Pd weisen keine sonderlichen Abweichungen voneinander auf.

Sehr viel deutlicher ist, dass mit dem Wechsel des Metallsystems sehr viel kleinere Strukturen auf dem Polymer hergestellt werden können, weil Pd eine viel kurzreichweitigere Diffusion als Ag hat. Dies kann, wie auch von Jeffers *et al.* beschrieben, zu den im Experiment beobachteten Änderungen in den Nukleations-, Wachstums- und Koaleszenzprozessen führen [91]. Auch Lopes und Jaeger konnten bei der Verwendung eines Diblock-(PS-PMMA)-Copolymer zur Herstellung von Metall-Nanodrähten durch eine unterschiedliche Kondensation von Metall-Atomen auf den Polymeren zeigen, dass Ag im Vergleich zu weiteren Metallen wie Au, In, Pb, Sn und Bi aufgrund der sehr großen Mobilität eine Sonderrolle einnimmt [31]. Denn nur bei Ag kommt es zu einer Ausbildung von geschlossenen Nanodrähten auf den Polystyrol-Domänen, während die anderen Metalle lediglich isolierte Cluster auf den jeweiligen Polymer-Domänen zeigen.

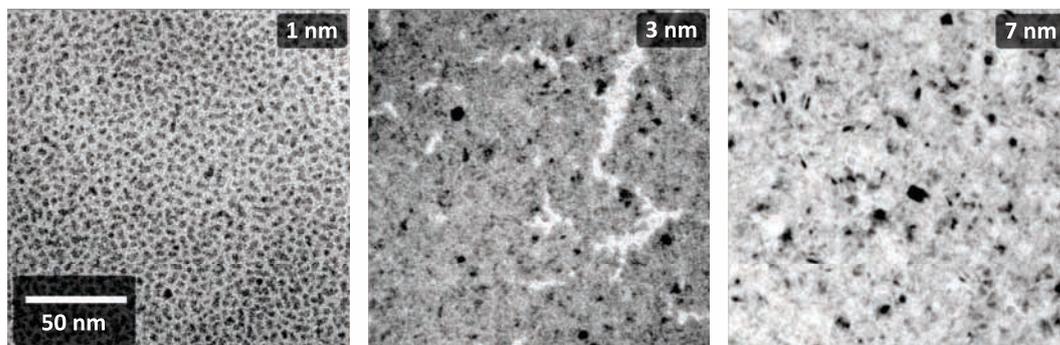


Abbildung 6.12: Wachstumsserie von Pd auf 50 nm PMMA mit Pd-Schichtdicken von 1 nm, 3 nm und 7 nm bei einem TSA von 6 cm.

Die kleinere Diffusivität von Pd auf bzw. in den Polymeren führt in den Frühstadien des Wachstums bei nur 1 nm deponiertem Material zu kleinen Clustern mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm (zum Vergleich: bei Ag/PMMA liegt ein Durchmesser von 6 nm vor). Auch der Abstand nächstgelegener Cluster ist mit 1,5 nm kleiner als es bei Ag/Polymer mit 2,5 nm der Fall ist, vergleicht man die Bilder mit gleicher

deponierten effektiven Schichtdicke von 1 nm aus den Abbildungen 6.8 und 6.12 miteinander. Dieser Unterschied im Abstand nächstgelegener Cluster resultiert aus dem effektiven Einfang von Metallatomen innerhalb des Einfangradius um einen betroffenen Cluster herum. Die Größe der Diffusivität des jeweiligen Metallsystems entscheidet darüber, wie groß der Einfangradius eines Metallclusters ist und wie groß demnach die Zwischenräume zwischen den Clustern sind. Entweder werden also die Zwischenräume von Metallatomen „leergeräumt“ und von den Clustern eingefangen, oder aber es nukleieren neue kritische Cluster. In Kapitel 8.1.1 wird gezielt auf diesen Diffusionsprozess durch zeitabhängige Widerstandsmessungen eingegangen.

Aufgrund des geringeren Diffusionsvermögens von Pd ist der Einfangradius der Pd-Cluster sehr klein, wodurch mehr kritische Keime mit kleineren Abständen voneinander ausgebildet werden, wie es in den Abbildungen 6.12 und 6.13 zu erkennen ist. Dies konnte durch MD-Simulationen auch von Rozas und Kraska von Pt-Clustern in und auf PE-Schichten gezeigt werden [32]. Aufgrund einer geringen Mobilität der Metall-Atome findet keine signifikante Koaleszenz oder Agglomeration der kleinen Cluster statt.

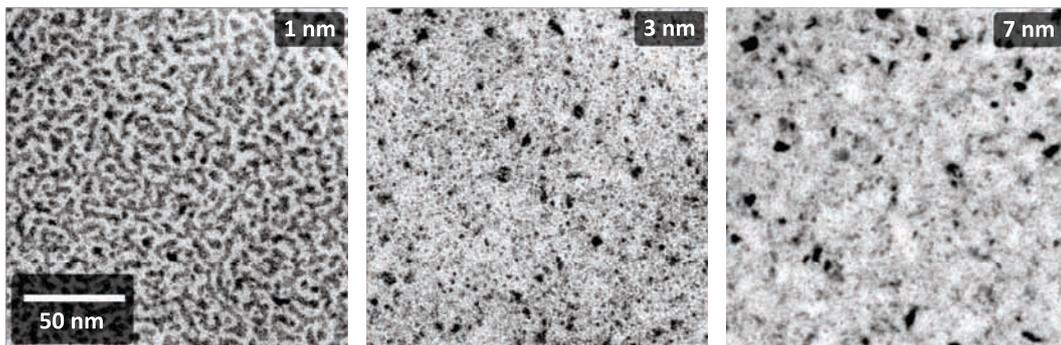


Abbildung 6.13: Wachstumserie von Pd auf 50 nm PC mit Pd-Schichtdicken von 1 nm, 3 nm und 7 nm bei einem TSA von 6 cm.

Wie die Abbildungen 6.12 und 6.13 zudem zeigen, ist die Metall-Schicht auf PMMA und PC bei einer sehr viel kleineren Schichtdicke bereits geschlossen. So zeigen beide Abbildungen, dass bei ca. 3 nm die Pd-Schichten bereits geschlossen sind, was bei Ag auf Polymer noch nicht der Fall gewesen ist. Dies ist wiederum der geringen Größe und hohen Anzahldichte der Pd-Cluster geschuldet. Je kleiner und dichter die Cluster gepackt sind, desto schneller werden sich geschlossene Schichten ausgebildet haben. Genau diese experimentellen Ergebnisse sind auch von Hamilton und Logel für elektronenstrahlverdampftes Ag und Pd auf SiO₂-Substraten beobachtet worden [140]. Bei vergleichbarer Depositionsrate der beiden Metalle bestimmten sie für ähnlich große

Bedeckungsgrade eine um den Faktor 4 größere Anzahl an Nukleationskeimen für Pd. Im Zuge dessen ergaben sich auch um ca. 50% kleinere Pd-Cluster im Vergleich zu Ag.

Insgesamt konnten in diesem Kapitel durch systematische Untersuchungen der Clustermorphologie die Wachstumsprozesse von eingebetteten Metallclustern im Polymer charakterisiert werden. Dabei hat sich gezeigt, wie groß der Einfluss der Diffusivität von Metallatomen im und auf dem Polymer auf die Clustergröße und den Abstand nächstgelegener Cluster ist. Zudem konnte durch die Verwendung unterschiedlicher Polymere, die sich in ihren Elastizitätsmodulen unterscheiden, der Einfluss der Reaktivität des Metalls mit dem Polymer näher beleuchtet werden. Die größere Härte von PC führt bei der Implantation von Metall-Ionen zu insgesamt oberflächennäheren Wachstumsprozessen, wodurch sich die Mobilität des Metalls zwischen PC und PMMA unterscheidet.

7 Spätstadien des Wachstums von Metall auf Polymerschichten

Die in diesem Kapitel gezeigten in-situ-Widerstandsmessungen geben einen vollständigen Überblick über alle während des Wachstumsprozesses von deponiertem Metall auf Polymer ablaufenden Stadien wieder. Neben der Interpretation der Messdaten werden diese mit den Ergebnissen zur Morphologie aus den TEM-Untersuchungen des vorherigen Kapitels 6 verglichen. Die Entstehung von Spannungen in den Metall/Polymer-Systemen während der Ausbildung geschlossener Metallschichten induziert eine Wellenbildung auf der Probenoberfläche, die mittels AFM-Untersuchungen näher charakterisiert wird. Abschließend wird die durch Röntgendiffraktometrie bestimmte Orientierungsverteilung der gewachsenen Körner in den geschlossenen Schichten untersucht.

7.1 Bildung perkolierender Metall-Strukturen

In Kapitel 6.1 in Abbildung 6.5 ist die Entwicklung des Wachstums isolierter Cluster systematisch untersucht und charakterisiert worden. Dabei hat sich gezeigt, dass bis zu einer Ag-Schichtdicke von 8 nm auf 50 nm PMMA die Cluster zunächst durch Atomeinfang und anschließend durch Koaleszenzprozesse wachsen. Bei 8 nm effektiver Schichtdicke ist die Gestalt der größeren Cluster sehr unförmig und verzweigt, allerdings sind die Cluster noch immer isoliert voneinander. Mit fortschreitender Deposition von Metall auf Polymer koaleszieren auch diese verzweigten Strukturen miteinander. Es existiert eine kritische Schichtdicke an der Perkolationschwelle, bei der erstmals beliebig herausgegriffene Randbereiche einer z. B. TEM-Aufnahme durch einen Leitungspfad durch das Metallnetzwerk miteinander verbunden sind. Diese Schwelle hängt allerdings stark von der Größe des Bildausschnitts ab.

Abbildung 7.1 zeigt in den TEM-Aufnahmen die Fortführung der Wachstumsserie

von Ag auf 50 nm PMMA, die bereits in Abbildung 6.5 gezeigt wurde. Bei einer effektiven Ag-Schichtdicke von 10 nm hat sich eine Netzwerkstruktur ausgebildet. In dieser perkolierten Struktur hat sich somit ein Leitungspfad ausgebildet, der die Randbereiche miteinander verbindet. Die Perkolationschwelle kann mit einer effektiven Schichtdicke von ca. 9 nm für das Ag/PMMA-System angegeben werden, vergleicht man die Abbildungen 6.5 und 7.1 mit dem speziellen Fall eines TSA von 4 cm und der Bildgröße einer 33.000-fachen Vergrößerung im TEM.

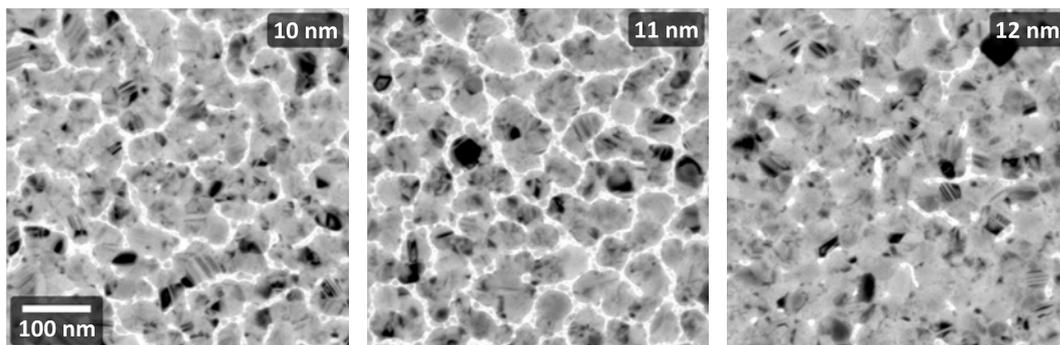


Abbildung 7.1: Erweiterung der Wachstumsserie aus Abbildung 6.5 von Ag auf 50 nm PMMA bei einem Target-Substrat-Abstand von 4 cm. Die sukzessive Erhöhung des deponierten Materials führt bei der Perkolationschwelle zur Ausbildung einer metallischen Netzwerkstruktur. Ab einer Schichtdicke von 12 nm ist die metallische Schicht bis auf einzelne Gräben nahezu geschlossen.

Ab einer Schichtdicke von 12 nm ist die metallische Schicht bis auf einzelne Gräben nahezu geschlossen (siehe Abbildung 7.1 (rechts)). Eine fortschreitende Deposition wird dazu führen, dass auch diese Gräben letztendlich gefüllt werden.

Dies zeigt auch die Auswertung des Bedeckungsgrads der TEM-Aufnahmen aus Abbildung 6.5 aus Kapitel 6.1 zusammen mit den Bildern aus Abbildung 7.1. Zur Bestimmung des Bedeckungsgrads sind die TEM-Bilder in einem Bildbearbeitungsprogramm soweit korrigiert worden, dass durch eine Schwarz/Weiß-Tonwerttrennung klar zwischen metallischen Clustern (schwarz) und dem Polymer (weiß) unterschieden werden konnte. Je nachdem wie hoch der prozentuale Anteil von Schwarz - also dem Metallgehalt - ausfällt, ergibt sich der prozentuale Bedeckungsgrad von Metall auf bzw. im Polymer. Die Abbildung 7.2 zeigt die stetige Zunahme des Bedeckungsgrads in Abhängigkeit der effektiven Schichtdicke von Ag auf 50 nm PMMA auf Si_3N_4 -Membranen. Hierbei ist zu beachten, dass in den TEM-Aufnahmen nicht zwischen Clustern auf der Polymeroberfläche und eingebetteten Clustern unterschieden werden kann. Durch Extrapolation der Messwerte kann hier abgeschätzt werden, dass ab einer Ag-Schichtdicke von 15 nm die Schicht komplett geschlossen ist. Es liegt also

ein Bedeckungsgrad von 100% vor, was bedeutet, dass auch die einzelnen Gräben, wie sie noch in Abbildung 7.1 rechts zu erkennen sind, komplett mit Metall gefüllt sein müssten.

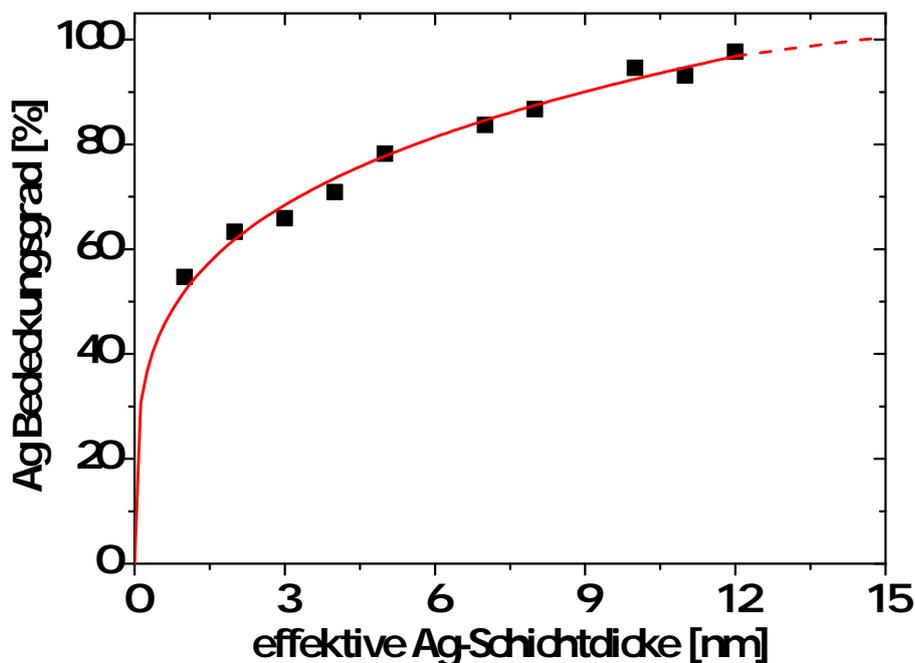


Abbildung 7.2: Bedeckungsgrad einer variierenden effektiven Ag-Schichtdicke auf einer 50 nm dicken PMMA-Schicht. Ab einer Ag-Schichtdicke von ca. 15 nm ist der Metallfilm geschlossen.

Die Untersuchung der Wachstumsstadien von Metallclustern im Polymer mittels Elektronenmikroskopie erlaubt zwar eine detaillierte Charakterisierung der Morphologie, allerdings können so nur Momentaufnahmen eines bestimmten Zustands beobachtet werden. Das folgende Kapitel 7.2 wird zeigen, dass die einzelnen Stadien des Wachstums zeitlich aufgelöst und gezielt eingestellt werden können durch *in-situ*-Messungen von Widerstandsänderungen an den Proben.

7.2 Widerstandsänderungen von Metall/Polymer-Systemen

In Kapitel 3.2 ist der Aufbau der *in-situ*-Vierpunkt-Widerstandsmessung innerhalb der PLD-Depositionskammer bereits erläutert worden. Mittels eines von Tobias Liese erstellten Labview-Programms können die Widerstandsdaten mit einem Keithley2000 ausgelesen werden, während parallel die Deposition von Ag- bzw. Pd auf die bereits im Vorfeld kontaktierte und ca. $1,5\mu\text{m}$ dicke Polymerschicht erfolgt. Die Abbildung 7.3 zeigt exemplarisch für eine Widerstandsmessung am System Ag/PMMA die Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zeit (TSA: 6 cm). Aus dieser zeitlichen Auftragung werden zunächst für dieses Kapitel die Widerstandskurven in Abhängigkeit von der effektiven Schichtdicke bestimmt. Auf die Diffusionskinetik des Wachstums von Metall im Polymer, die sich aus den zeitlichen Auftragungen auslesen lässt, soll in einem eigenem Kapitel (siehe dazu Kapitel 8) eingegangen werden.

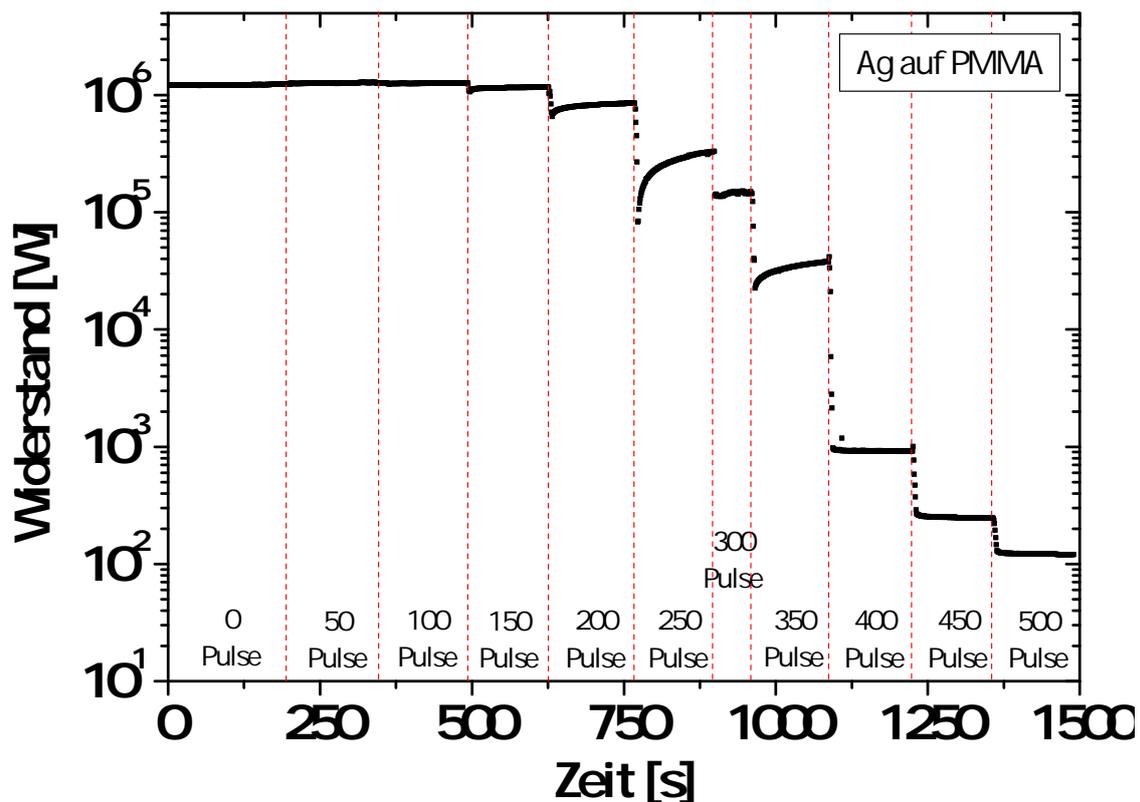


Abbildung 7.3: Zeitliche Widerstandsänderung bei der Deposition von Ag auf eine PMMA-Schicht, die bereits zuvor auf einem Silizium-Substrat deponiert wurde. Aus der zeitlichen Auftragung werden die Widerstandskurven in Abhängigkeit der deponierten effektiven Schichtdicke bestimmt.

Die Widerstandswerte in der zeitlichen Auftragung 7.3 haben einen zeitlichen Abstand von jeweils 1 s. Die Beschichtung der Probe mit Metall erfolgte nicht kontinuierlich, sondern im Falle von Ag sind 50 Pulse auf das Target abgegeben worden, was nach der Ratenbestimmung aus Kapitel 4.1 einer effektiven Schichtdicke von jeweils 0,2 nm entspricht. Zur Verdeutlichung sind in der Abbildung rote Markierungen gesetzt, die einem durchschnittlichen Zeitintervall von 2 min entsprechen. Diese Zeit ist nach jeder Abgabe von 50 Pulsen abgewartet worden, innerhalb derer die Widerstandswerte ansatzweise in eine Sättigung gelaufen sind.

Die Widerstandskurven der unterschiedlichen Polymer/Metall-Systeme sollen nun miteinander verglichen werden. Hier wird sich der bereits bekannte Unterschied im Diffusionsvermögen der beiden Metalle Ag und Pd genauso bemerkbar machen wie der Unterschied im Elastizitätsmodul der Polymere PMMA und PC.

7.2.1 Ag auf PMMA bzw. PC

Abbildung 7.4 zeigt den typischen Verlauf der Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der deponierten effektiven Schichtdicke und der allmählichen Ausbildung einer geschlossenen Metallschicht. Beim Durchlaufen der Wachstumsstadien - angefangen bei der Bildung isolierter Cluster bis hin zur geschlossenen Schicht - werden insgesamt 6 Größenordnungen im Widerstand abgedeckt. Die Messpunkte ergeben sich aus dem jeweils letzten Wert innerhalb der 2 min-Wartezeit in der zeitlichen Auftragung, nachdem jeweils eine Materialmenge von 0,2 nm (50 Pulse) deponiert wurde.

Abbildung 7.4 ist ferner zu entnehmen, dass erst nach 250 abgegebenen Pulsen - also einer effektiven Schichtdicke von 1 nm - der Widerstand von einem anfänglichen Plateauwert von 1,5 M Ω (der Grundwiderstand eines kontaktierten Silizium-Substrats vor der Metalldeposition liegt typischerweise bei ca. 1 – 2 M Ω) auf einen Wert von 1,2 M Ω anfängt abzusinken. Bis zu diesem erstmaligen Widerstandsabfall wird der Probenstrom nahezu ausnahmslos durch das halbleitende Silizium-Substrat fließen. Wachsen die isolierten Cluster bei fortschreitender Laserdeposition weiter an, und verringert sich dadurch der Clusterabstand, erfolgt der Ladungstransport vermutlich durch Tunnelprozesse [11], deren Aktivierungsenergien sich durch die Wechselwirkung der Coulomb-Felder der kleinen, isolierten Metallcluster ergeben [141–143]. Vergleiche mit den Morphologien aus der TEM-Untersuchung in Abbildung 6.8 links aus Kapitel 6.2 belegen diesen Zustand der isolierten Cluster bei ca. 1 nm Ag-Schichtdicke.

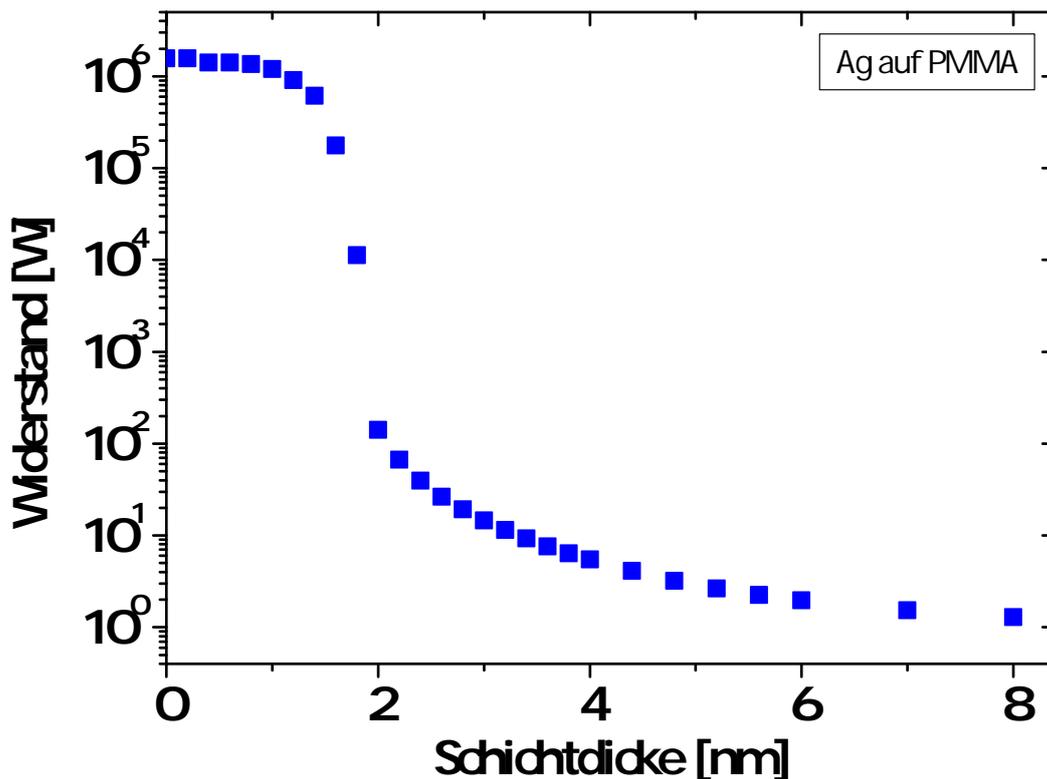


Abbildung 7.4: Widerstandsänderung bei der Deposition von Ag auf eine ca. $1,5 \mu\text{m}$ dicke PMMA-Schicht auf einem Silizium-Substrat bei einem TSA von 6 cm.

Der Abfall im Widerstand wird mit fortschreitender Deposition immer steiler, und die größte negative Steigung ist bei einer Schichtdicke von 1,8 nm erreicht. Hier ist der Widerstand bereits auf etwa $10 \text{ k}\Omega$ gesunken. Nach weiteren 50 Pulsen auf das Ag-Target (2 nm) bricht der Widerstand auf 140Ω ein. Dieser Bereich des stärksten Abfalls von insgesamt 4 Größenordnungen läuft in einem sehr engen „Depositionsfenster“ von nur ca. 0,5 nm Schichtdickenänderung ab. Der Beginn des Abfalls kann der Perkolation zugeordnet werden, bei der erstmals ein Leitungspfad zwischen den Messkontakten ausgebildet wird.

Ab einer deponierten Schichtdicke von 2 nm beginnt der Widerstandsverlauf in eine Sättigung zu laufen. Die Änderungen sind nur noch sehr klein, da lediglich die Gräben im Metallnetzwerk gefüllt werden bzw. die Metallschicht insgesamt dicker wird. Dies zeigt auch die TEM-Aufnahme aus Abbildung 6.8 rechts, bei der nach 6 nm deponierter Ag-Schichtdicke eine noch nicht komplett geschlossene Schicht vorliegt. Nach insgesamt ca. 8 nm deponiertem Ag ist die Messung abgebrochen worden, da bei einer weiteren Deposition keine signifikanten Widerstandsänderungen mehr eintreten. Der Endwiderstand liegt um die 1Ω .

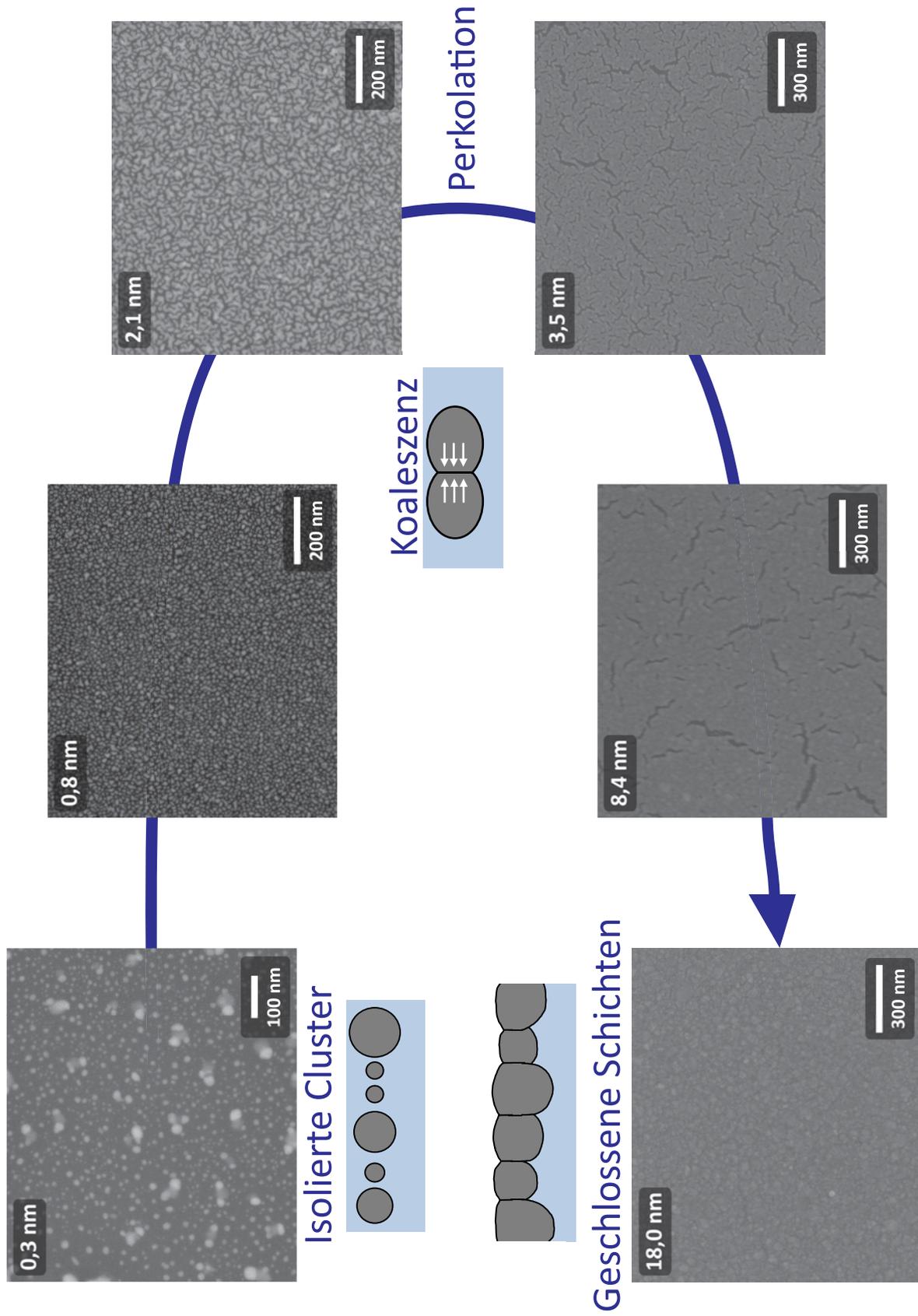


Abbildung 7.5: REM-Wachstumsserie von Ag mit variierender Schichtdicke auf 50 nm PMMA. Die jeweiligen Morphologien mit den dazugehörigen effektiven Schichtdicken decken sich mit den aus der Widerstandsmessung ermittelten Widerstandswerten.

Die REM-Wachstumsserie in Abbildung 7.5 zeigt die Morphologie der Ag/PMMA-Proben und greift das Durchlaufen der einzelnen Wachstumsstadien in Abhängigkeit der deponierten Materialmenge wie bei der Widerstandsmessung wieder auf. Zusätzlich sind durch Skizzen die einzelnen Wachstumsstadien voneinander abgegrenzt. Während die REM-Aufnahmen die Oberfläche der Proben zeigen, geben die Skizzen eine Seitenansicht der Proben wieder. Die REM-Aufnahmen entstanden an Proben, bei denen Ag mit variierender Schichtdicke auf 50 nm PMMA bei einem TSA von 4 cm deponiert wurde.

Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich die Perkolationsgrenze grob bei einer geringen effektiven Schichtdicke knapp oberhalb von 2 nm, da hier bereits die Metallschicht nahezu perkoliert ist. Aus der Widerstandsmessung ist die Perkolationsgrenze auf einen ähnlich großen Wert um die 1,8 nm ermittelt worden (Abbildung 7.4). Zudem zeigt sich, dass im Bereich von 8 nm deponierter Metall-Schichtdicke die geringen Widerstandsänderungen darauf zurückgeführt werden können, dass lediglich vereinzelte Gräben in der fast geschlossenen Schicht gefüllt werden müssen.

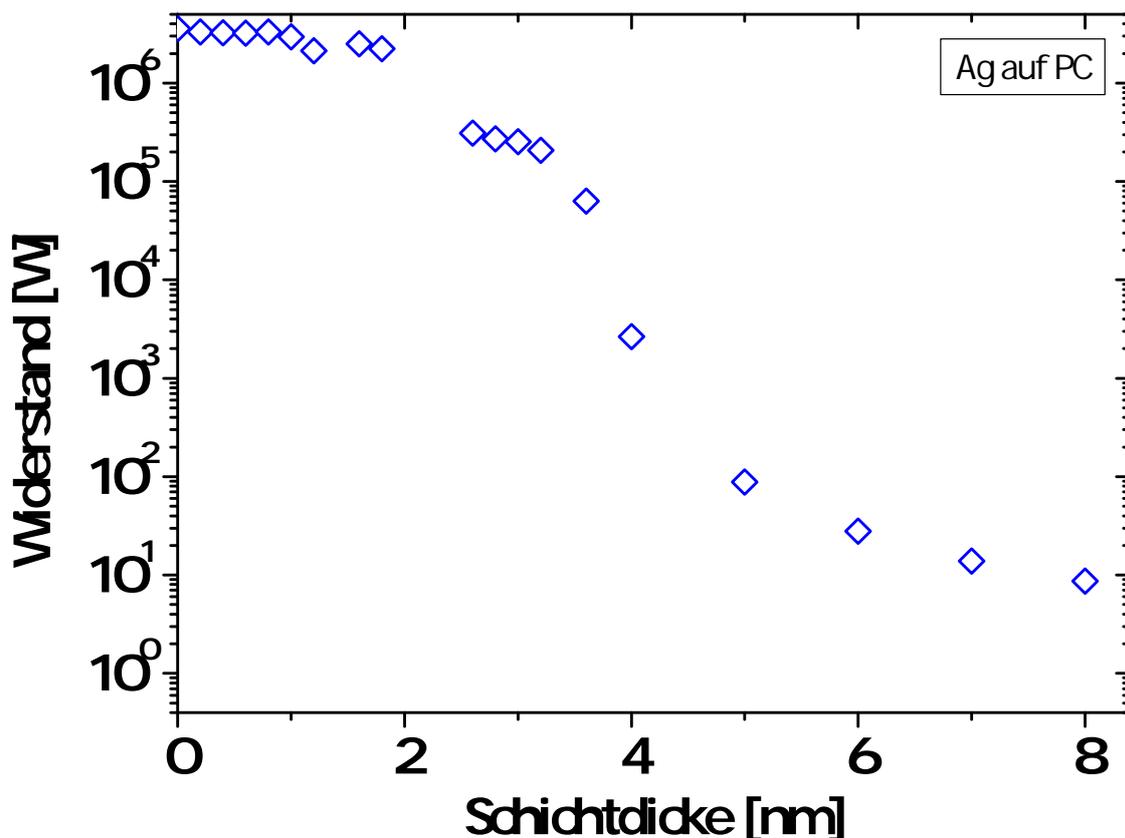


Abbildung 7.6: Widerstandsänderung bei der Deposition von Ag auf eine ca. 1,5 μm dicke PC-Schicht auf einem Silizium-Substrat bei einem TSA von 6 cm.

Beim Wachstum von Ag auf PC zeigt sich im Widerstandsverhalten ein gravierender Unterschied zum PMMA, wie es die TEM-Morphologie-Untersuchung in Abbildung 6.9 aus Kapitel 6.2 vermuten lässt. Der Widerstand bricht über einen sehr breiten Ag-Schichtdickenbereich ein beginnend bei einer Schichtdicke von ca. 3,5 nm. Dass der Startwert der Messung mit $3,5\text{ M}\Omega$ mehr als doppelt so groß ist als bei der Messung auf PMMA, ist auf einen Unterschied im Kontaktabstand zurückzuführen. Bei fortschreitender Deposition beträgt der Widerstand bei einer Schichtdicke von 8 nm noch $8,7\text{ }\Omega$.

7.2.2 Vergleich von Ag auf unterschiedlichen Unterlagen

Spannend ist der Vergleich der Widerstandskurven der Ag-Deposition auf PMMA, PC und direkt auf das Si-Substrat, was bereits in Kapitel 4.3 gezeigt wurde. Der Einfluss der Beweglichkeit der Ag-Atome auf bzw. in den jeweiligen Unterlagen ist in Abbildung 7.7 klar zu erkennen.

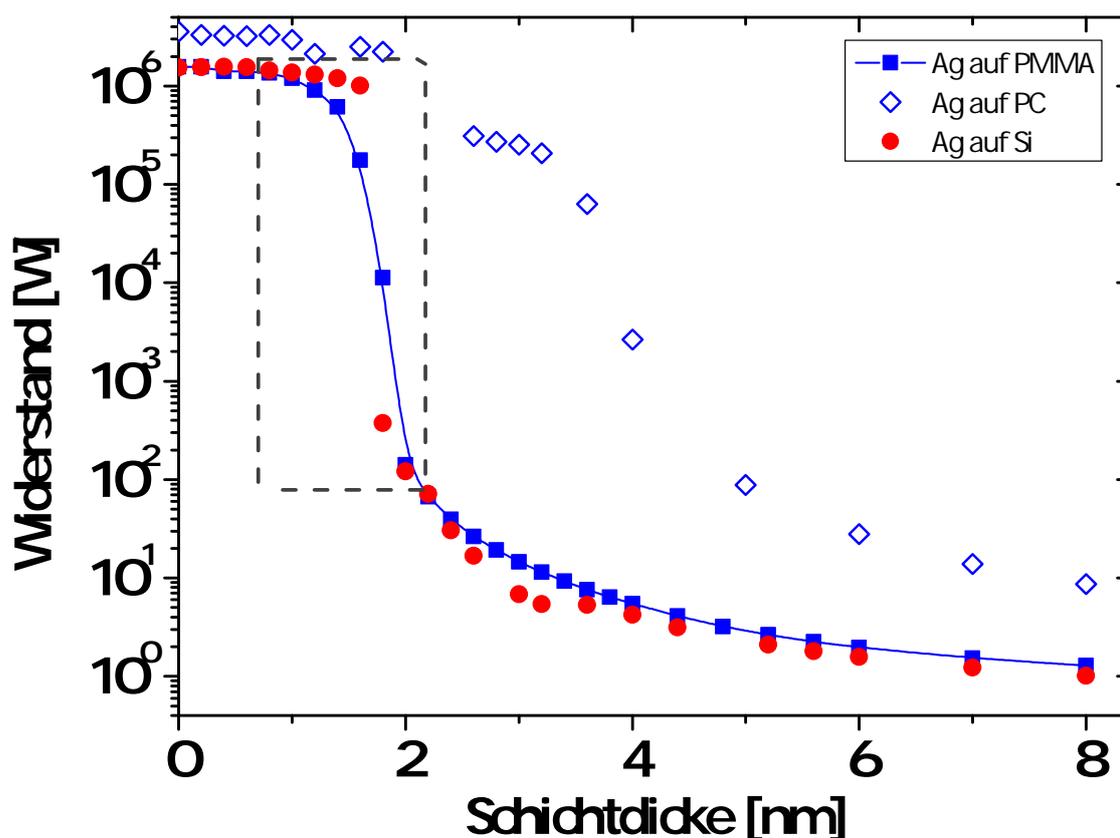


Abbildung 7.7: Vergleich der Widerstandskurven bei der Deposition von Ag auf PMMA, PC und einem Silizium-Substrat.

Für das System Ag/PMMA sind die Messwerte mit einer Spline-Anpassung dargestellt, um die Systeme besser untereinander vergleichen zu können. Während die Verläufe für Ag/PMMA und Ag/Si prinzipiell ähnlich sind, zeigt sich im Detailbild in Abbildung 7.8 doch, dass der steile Abfall im Widerstand bei Ag/Si erst bei einer etwas größeren Schichtdicke von 1,6 nm einsetzt. Dies kann mit der höheren Mobilität der Ag-Atome auf dem Silizium-Substrat erklärt werden. Wie die vorangegangenen Kapitel gezeigt haben, finden die Wachstumsprozesse beim PMMA bevorzugt unter der Oberfläche, beim Silizium eher auf der Oberfläche statt. Die Ag-Atome diffundieren auf dem Silizium über größere Wegstrecken, wodurch größere Cluster bzw. Inseln auf der Silizium-Oberfläche bei vergrößertem Inselabstand entstehen. Die Steigung im Widerstandsabfall bei Ag/Si ist dadurch auch steiler, weil mit dem Erreichen der Perkolationsgrenze bei Ag/Si der ausgebildete Leitungspfad durch die koaleszierten, großen Cluster insgesamt breiter ist. Dadurch resultiert der große Sprung zu kleinen Widerstandswerten.

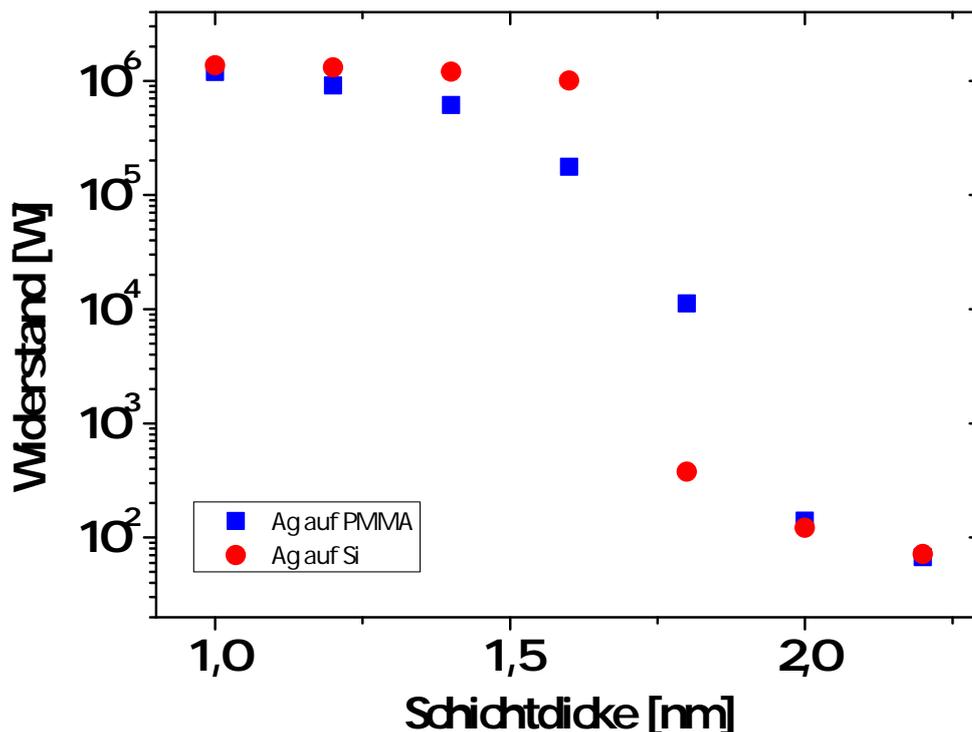


Abbildung 7.8: Detailbild für den Vergleich der Widerstandskurven bei der Deposition von Ag auf PMMA und einem Silizium-Substrat.

Generell muss beachtet werden, dass sich ein Vergleich zwischen den Ag/Polymer-Widerstandskurven und der Widerstandskurve von Ag/Si als schwierig gestaltet. Das macht sich vor allem in den verschiedenen großen Schichtdicken des Abknickpunkts

der Kurven bei Ag/Si (1,6 nm) und Ag/PC (ca. 3 nm) bemerkbar. Bis zu diesen Schichtdicken liegen die Widerstände im Bereich von 10^6 bzw. $10^5 \Omega$, was für isoliert voneinander vorliegende Cluster spricht. Je größer die deponierte Materialmenge ist, bevor der Widerstand einbricht, d. h. je länger die Deposition andauert bis die Perkolationsgrenze erreicht ist, desto höher sollte die Diffusivität des Metalls durch Ausbildung großer und weit voneinander entfernter Cluster sein. Nach Dolbak *et al.* ergibt sich für Ag auf Silizium bei Raumtemperatur eine Diffusivität von $D = 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($D = 2,8 \cdot 10^2 \exp\left(\frac{-1,2 \text{ eV}}{kT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$, [144]). Diese ist um bis zu zwei Größenordnungen größer als die von Rollert *et al.* bestimmte *bulk*-Diffusion von Ag in Silizium bei Raumtemperatur mit $D = 3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($D = 0,6 \exp\left(\frac{-1,15 \text{ eV}}{kT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$, [145]). Aufgrund der größeren Beweglichkeit auf der Siliziumoberfläche müsste somit bei Ag/Si der Abknickpunkt bei größter Schichtdicke vorliegen. Dass dieses Verhalten in den Messkurven nicht zu erkennen ist, kann damit erklärt werden, dass sich das deponierte Material im Polymer über einen größeren bzw. tieferen Bereich verteilt, und sich dadurch unterschiedlich große effektive Schichtdicken auf den Unterlagen ergeben.

7.2.3 Pd auf PMMA

Abbildung 7.9 zeigt die Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der deponierten effektiven Schichtdicke des Pd/PMMA-Systems. Zusätzlich ist zum Vergleich der aus Abbildung 7.4 bekannte Verlauf für Ag/PMMA gezeigt. Aufgrund der etwas höheren Rate von Pd (siehe Kapitel 4.1) ist die Anzahl der Pulse aufs Pd-Target auf 25 Pulse verkleinert worden. Somit nimmt die Schichtdicke um 0,13 nm pro Messpunkt zu.

Die Widerstandskurve von Pd/PMMA beginnt bei einer Schichtdicke von nur 0,5 nm abzuknicken. Der Widerstandsabfall ist bei der Schichtdicke von 0,8 nm am steilsten, was der Ausbildung leitfähiger Pfade (Perkolation) zugeordnet werden kann. Ab einer Schichtdicke von ca. 3 nm ändert sich der auf ca. 100Ω gesunkene Widerstand nicht mehr allzu stark, was auf die Ausbildung einer nahezu geschlossenen Schicht hindeutet. Genau diesen Zustand zeigen auch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 6.12, in denen geschlossene Schichten mit bzw. ohne Gräben bei effektiven Schichtdicken von 3 nm und 7 nm vorliegen. Nach Abschluss der Widerstandsmessung mit Pd sind ca. 10 nm deponiert worden. Der Widerstand ist auf ca. 29Ω gefallen. Wie bereits in Kapitel 4.3 erläutert wurde, erklärt sich der große Unterschied in den Endwiderständen des Ag/PMMA- ($1,2 \Omega$) und Pd/PMMA-Systems ($28,7 \Omega$) in den unterschiedlich großen spezifischen Widerständen.

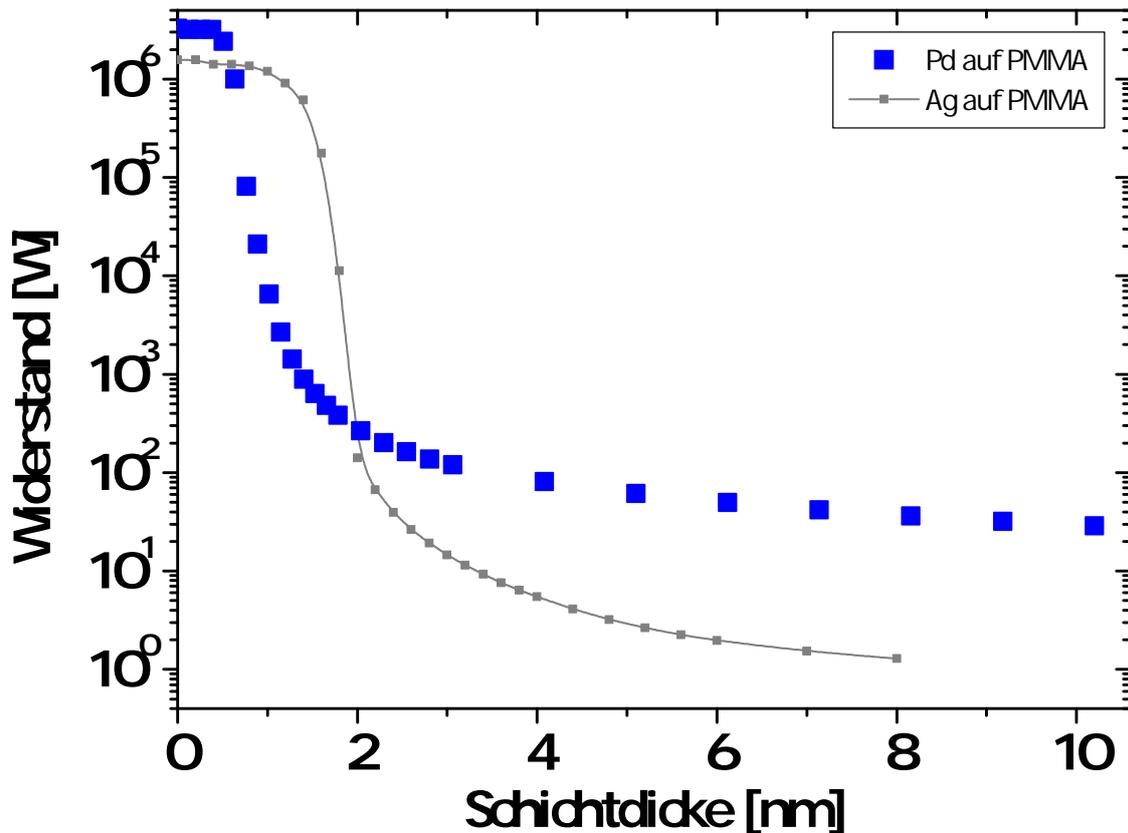


Abbildung 7.9: Widerstandsänderung bei der Deposition von Pd auf eine ca. 1,5 μm dicke PMMA-Schicht auf einem Silizium-Substrat bei einem TSA von 6 cm.

Sehr deutlich zeigt sich auch hier beim Vergleich der beiden Messkurven von Ag und Pd auf PMMA der aus Kapitel 4.3 bereits erläuterte Unterschied im Diffusionsvermögen beider Metalle, insbesondere warum Ag als ein sehr schneller Diffusor, Pd hingegen als langsamer Diffusor gilt [121]. Das schlechte Diffusionsvermögen von Pd bewirkt eine schnelle Keimbildung und resultiert in der Ausbildung vieler kleiner Cluster mit engem Inselabstand. Der sich ergebende hohe Bedeckungsgrad bei wenig deponierter Schichtdicke führt bei Pd zum frühzeitigeren Erreichen der Perkolationsgrenze bei 0,8 nm im Vergleich zu 1,8 nm für das Ag/PMMA-System.

7.2.4 Vergleich von Pd auf unterschiedlichen Unterlagen

Vergleicht man in Abbildung 7.10 die Widerstandskurven für Pd auf den unterschiedlichen Unterlagen - PMMA, PC und direkt auf Silizium - untereinander, so zeigen sich, ausgenommen der leichten Verschiebung des Abknickpunkts zu kleineren Schichtdicken bzw. dem schnelleren Erreichen der Perkolationsgrenze, kaum Unterschiede

in den Messkurven. Dies spricht für ähnlich ablaufende Wachstumsprozesse mit der Ausbildung vergleichbarer Morphologien, was durch die TEM-Untersuchungen der Pd/Polymer-Systeme in Kapitel 6.3 in den Abbildungen 6.12 und 6.13 bestätigt werden kann.

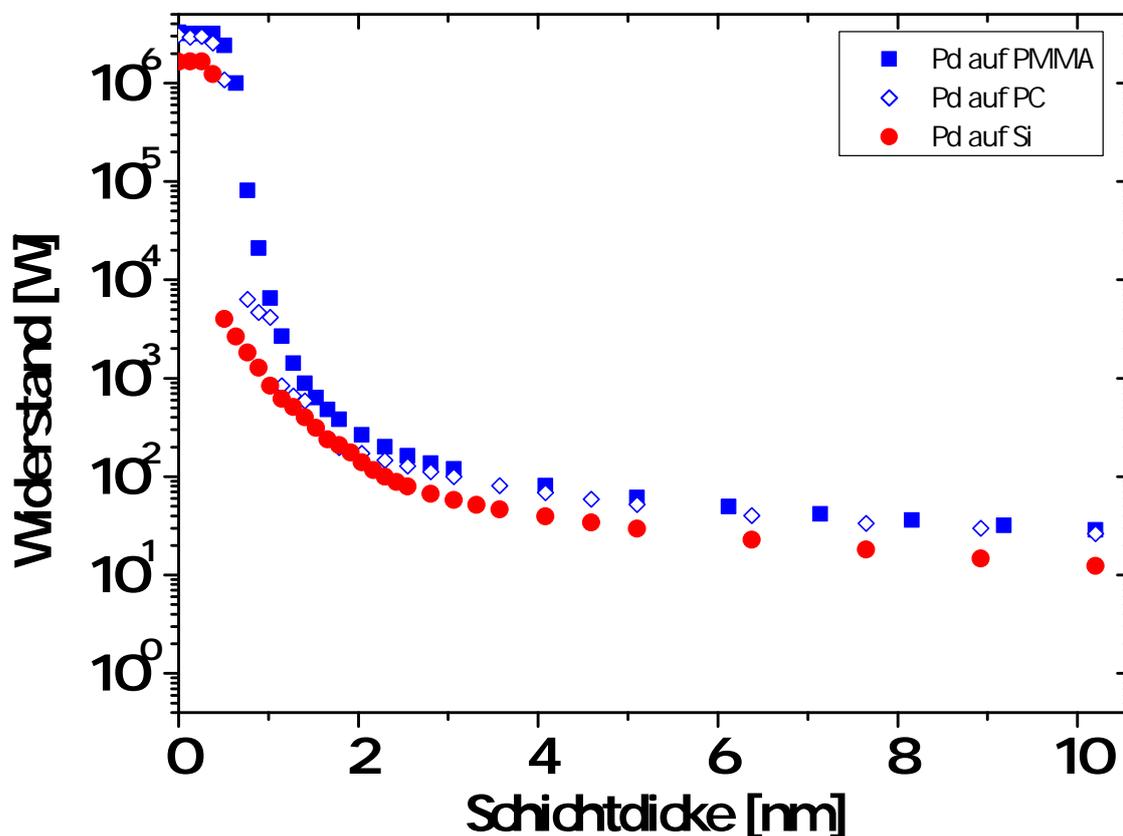


Abbildung 7.10: Vergleich der Widerstandskurven bei der Deposition von Pd auf PMMA, PC und einem Silizium-Substrat.

Diese Ähnlichkeit der Messkurven deutet darauf hin, dass, trotz der Unterschiede in den Elastizitätsmoduln mit den damit verknüpften unterschiedlichen Eindringtiefen oder Haftungseigenschaften der verschiedenen Unterlagen, diese Unterschiede kaum einen Einfluss auf das Wachstum von Pd haben. Vielmehr scheint das geringe Diffusionsvermögen von Pd über die Morphologie zu entscheiden.

Zusätzlich zeigt sich in den kleineren Widerstandswerten des Ag/Si-Systems bei 10 nm deponierter Schichtdicke der zuvor beschriebene Effekt, dass die effektive Schichtdicke auf Silizium insgesamt größer sein muss aufgrund des Wachstums direkt auf der Oberfläche.

7.3 Spannungsinduzierte Wellenbildung der einzelnen Wachstumsstadien

Die Untersuchung der Rauigkeitsentwicklung der Probenoberfläche von Metall/Polymer-Systemen mit dem AFM bietet eine weitere Möglichkeit, die einzelnen Wachstumsstadien zu untersuchen und zu charakterisieren. Die Probenoberfläche bildet Wellenstrukturen im μm -Bereich aus, die aus ins System eingebrachten Spannungen während des Wachstumsprozesses entstehen.

Für Ag/PMMA sind in dieser Arbeit 12 Proben unterschiedlicher Metallschichtdicke zwischen 0,2 und 30 nm auf 1,5 μm dickem PMMA hergestellt worden. Die mit dem AFM gemessene Rauigkeit der Probenoberfläche aufgrund von spannungsinduzierten Wellen ist in Abhängigkeit der Metallschichtdicke in Abbildung 7.12 graphisch dargestellt.

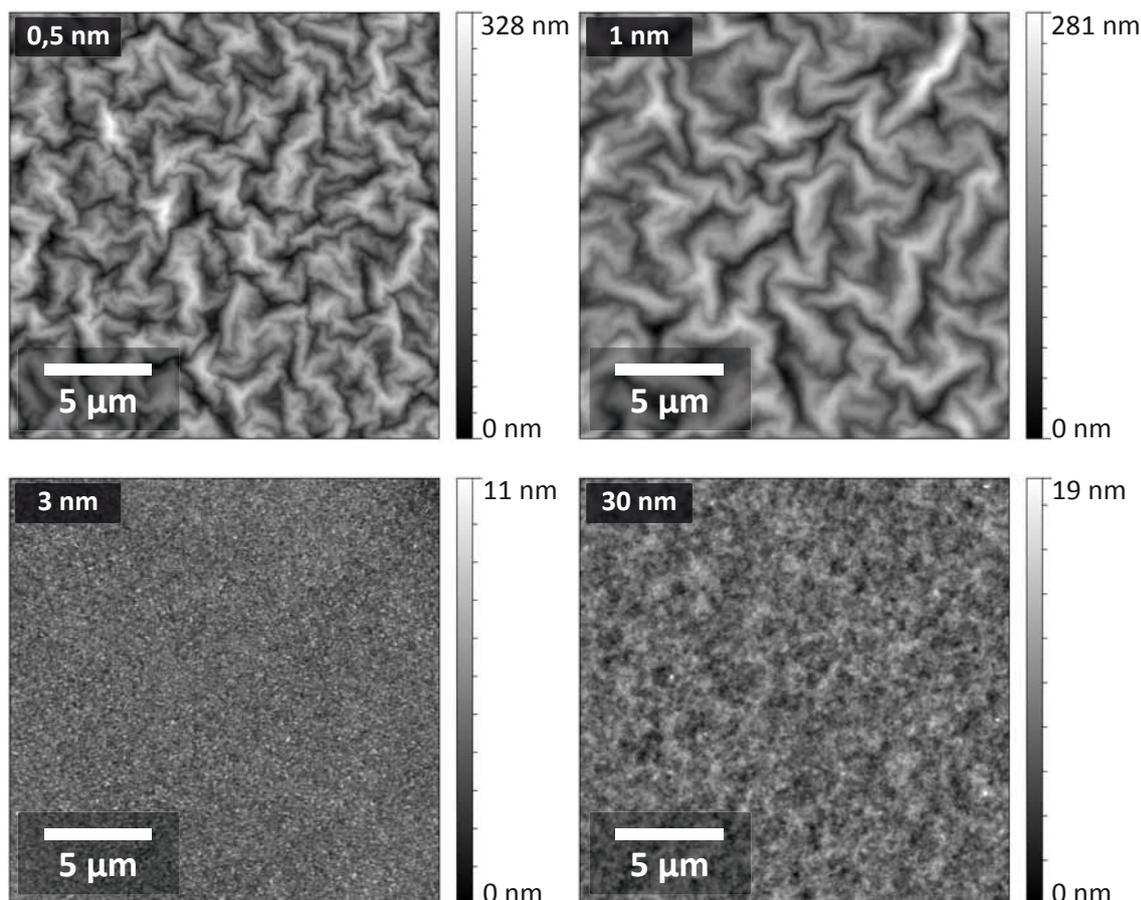


Abbildung 7.11: AFM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Rauigkeitsentwicklung durch Spannungs-kompensation in unterschiedlich dicken Ag-Schichten auf 1,5 μm dicken PMMA-Schichten.

Abbildung 7.11 zeigt exemplarisch die mit dem AFM aufgenommene Topologie der Proben mit den Ag-Schichtdicken 0,5/1/3 und 30 nm. Wie die Auswertung des Bedeckungsgrads im oberen Abschnitt 7.1 gezeigt hat, liegen in dem hier gezeigten Schichtdickenbereich bis 30 nm alle Wachstumsstadien (geschlossene Schichten ab ca. 15 nm) vor.

Die RMS-Rauigkeit der Probenoberfläche ist in den ersten beiden Bildern mit einer Schichtdicke von 0,5 und 1 nm besonders groß und liegt bei 50 nm bzw. 42 nm. Hier liegen die Ag-Cluster noch isoliert voneinander vor, wie die Ergebnisse in Kapitel 6.2 gezeigt haben. Nach Abbildung 7.12 fällt die RMS-Rauigkeit für größere Schichtdicken wieder ab, d.h. die Wellen werden wieder kleiner bzw. verschwinden ganz. Die Rauigkeit beträgt für die 3 nm-Probe nur noch 1,1 nm. Wie die Abbildung 6.8 gezeigt hat, liegen bei dieser effektiven Schichtdicke bereits netzwerkartige Strukturen vor, die durch Koaleszenzprozesse entstanden sind.

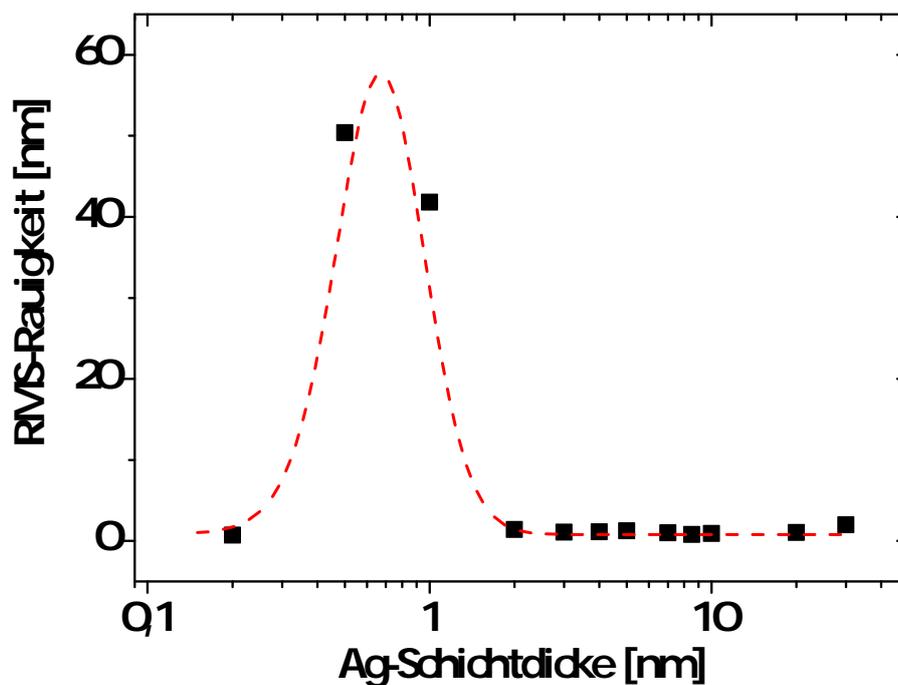


Abbildung 7.12: Die Rauigkeit durchläuft in den Frühstadien des Wachstums von Ag auf $1,5 \mu\text{m}$ PMMA ein Maximum. Möglicherweise verursacht eine Vergrößerung des Gitterparameters in den kleinen Clustern Druckspannungen, die den Anstieg in der Rauigkeit ergeben. Sich ausbildende Zugspannungen während der Koaleszenz benachbarter Inseln lassen die Gesamt-Spannungen in der Schicht wieder kleiner werden.

Um diesen Kurvenverlauf verstehen zu können, muss die Entstehung von Spannungen im Metall/Polymer-System erläutert werden. Im Frühstadium des Wachstums liegen

isolierte Cluster vor, die aufgrund der Oberflächenspannung grundsätzlich kleinere Gitterparameter als das *bulk*-Material besitzen. Mit zunehmendem Radius der Cluster steigt der Gleichgewichtsgitterparameter an [146]. Haften die Cluster zusätzlich auf der Oberfläche, werden diese in Substratebene gestaucht und durch Querdilatation in der Ebene senkrecht zum Substrat gedehnt (Druckspannungen). Mit steigender Clustergröße nimmt somit die Druckspannung zu, was den Anstieg bei geringer Schichtdicke in Abbildung 7.12 erklären kann.

Je mehr Metall deponiert wird, desto wahrscheinlicher werden Koaleszenzprozesse. Befinden sich zwei Cluster nahe beieinander, so wirken anziehende Wechselwirkungen (Zugspannungen), die die Druckspannungen kompensieren, so dass eine glatte Oberfläche energetisch günstiger wird. Unter Aufwendung von Verzerrungsenergie versuchen sie den Spalt zwischen sich zu schließen, und es bildet sich eine Korngrenze aus. Bildlich gesprochen zieht sich somit ein Reißverschluss entlang der Korngrenze in Wachstumsrichtung zu, weswegen auch der Begriff „*island zipping*“ in der Literatur verwendet wird [147]. Sofern die Cluster nicht auf dem Substrat gleiten können, übertragen sich durch diesen Mechanismus Zugspannungen auf das Substrat. Stärkste Zugspannungen treten im Perkulationsbereich auf, was nach Seel *et al.* durch FEM-Rechnungen gezeigt werden konnte [147]. Zugspannungen werden zudem durch stattfindende Relaxation reduziert. Oberflächenatome diffundieren durch die Korngrenze in die gedehnten Bereiche und die Spannungen relaxieren [148]. Es ist also nachvollziehbar, dass bei der 3 nm dicken Ag-Schicht die Zugspannungen eine gravierende Rolle spielen, da hier bereits ein nahezu perkoliertes Metallnetzwerk gewachsen ist wie Abbildung 6.8 gezeigt hat.

Die Zugspannungen wirken den durch immer neu nukleierende Cluster entstehenden Druckspannungen entgegen. Es zeigt sich durch den Abfall in der Rauigkeit auf einen Wert von ca. 1 nm, dass sich beide Spannungen kompensieren. Die Ag-Schichten werden somit auf PMMA spannungsfrei.

Im Spätstadium des Wachstums - also bei bereits geschlossenen Metallschichten - wird die Metallschicht durch die oberflächennah implantierten hochenergetischen Ionen immer weiter verdichtet, was in der Vergangenheit unter anderem von Störmer untersucht worden ist [126]. Diese Verdichtung der Metallschicht bei Implantation der Metall-Ionen, was in der Literatur unter Strahlhämmern bzw. „*shot peening*“ bekannt ist [127], führt zu biaxialen, kompressiven Spannungen im Metall. Diese können zu einem erneuten Anstieg in der Rauigkeit führen, wie am Beispiel von Cu/PMMA von Susanne Schlenkrich für sehr dicke Cu-Schichten gezeigt werden konnte [19]. Dieser Anstieg ist in Abbildung 7.12 bei Ag/PMMA nicht zu beobachten, da die maximale Schichtdicke mit 30 nm insgesamt noch zu gering ist. Wie die Ergebnisse für dicke,

geschlossene Metallschichten auf Polymer im folgenden Abschnitt 7.4 zeigen werden, treten die großen Wellen bei Schichtdicken um die 250 nm auf PMMA wieder auf.

Während beim „*shot peening*“ Spannungen durch die Ionenimplantation in der Metallschicht entstehen, konnten Rozas und Kraska bei der Untersuchung der Paarkorrelationsfunktion der CH₂-Plätze von Polystyrol vor und nach einer Pt-Deposition zeigen, dass nach der Pt-Deposition und der Diffusion von Metall ins Polymer die PS-Ketten dichter gepackt sind [32]. Die eingebetteten Pt-Atome verdichten somit zu einem gewissen Teil auch das Polymer.

Die spannungsinduzierte Wellenbildung erklärt sich nun durch den im Vergleich zu Metallen viel kleineren Elastizitätsmodul der in dieser Arbeit verwendeten Polymere. Es hängt von der Größe des E-Moduls ab, ob die durch die Wachstumsprozesse resultierenden hohen Spannungen durch eine Wellenbildung der Metallschicht kompensiert werden können. Dabei hat sich gezeigt, dass es lediglich bei PMMA mit dem sehr geringen E-Modul von 1 MPa zu einer Wellenbildung kommt, wie in den AFM-Aufnahmen in Abbildung 7.11 zu erkennen ist. Der E-Modul von 6 GPa bei PC kann den Spannungen widerstehen, die durch die Metallschicht eingebaut werden. Die Metallschichten bleiben auf PC somit glatt.

Zusätzlich hat Susanne Schlenkrich in ihrer Doktorarbeit beobachtet, dass die Wellenamplitude auf PMMA stark vom verwendeten Metall abhängt [19]. In der Masterarbeit von Anja Westphal [117] konnte zudem gezeigt werden, dass Pd zu einer extrem starken Wellenbildung tendiert.

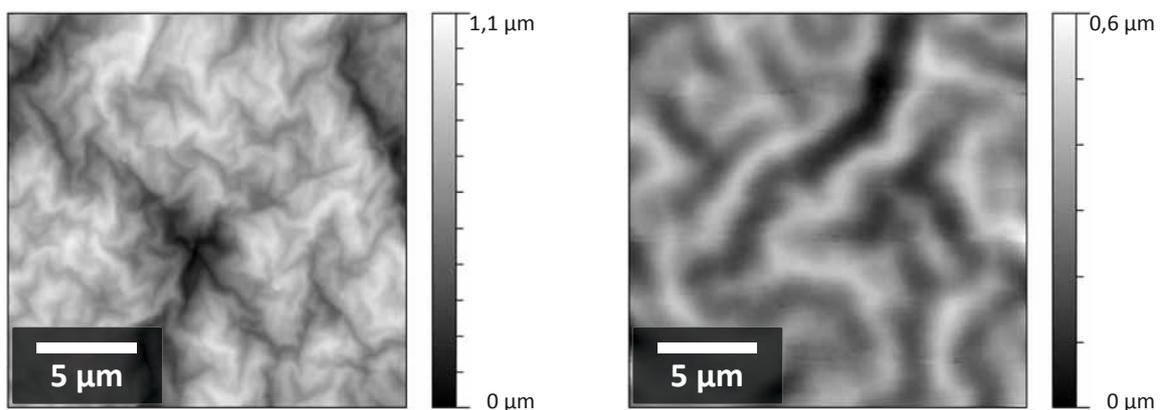


Abbildung 7.13: Die spannungsinduzierte Wellenbildung ist stark abhängig vom Materialsystem, speziell vom Metall. Die ausgewertete RMS-Rauigkeit beim Pd/PMMA-System (links) ist doppelt so groß wie bei Ag/PMMA (rechts).

Wie unterschiedlich sich die spannungsinduzierten Wellen der in dieser Arbeit verwendeten Metalle Ag und Pd auf PMMA ausbilden, ist in der Gegenüberstellung der AFM-Aufnahmen von Pd bzw. Ag auf PMMA in Abbildung 7.13 dargestellt. Die Schichtdicke der Metallschichten beträgt für Ag 260 nm und für Pd ca. 160 nm. Somit ist garantiert, dass aufgrund der starken Verdichtung durch Ionenimplantation Druckspannungen in der Metallschicht vorliegen, die in der Wellenbildung resultieren. Deponiert sind diese Schichten auf ca. 1 μm dickem PMMA. Die Rauigkeit der Oberfläche ist bei Pd/PMMA mit 181 nm doppelt so groß, wie es bei Ag/PMMA mit 86 nm der Fall ist. Warum die Spannungen im Pd/PMMA weitaus größer zu sein scheinen, konnte nicht abschließend geklärt werden. Zu vermuten ist, dass der Ablationsprozess der beiden Metalle sich dahingehend unterscheidet, dass im Falle der Ablation von Pd ein größerer Anteil an Ionen vorliegt, wodurch es zu einer gesteigerten Verdichtung des Materials kommt.

7.4 Bildung geschlossener Metall-Schichten auf der Polymeroberfläche

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse bzgl. geschlossener Ag- und Pd-Metallschichten auf den Polymeren PMMA und PC gezeigt. Anders als aus Abbildung 7.2 im vorangegangenen Kapitel 7.1 mit Metallschichtdicken bis ca. 15 nm ersichtlich, liegen in den hier gezeigten Untersuchungen Schichtdicken im Bereich von 150 – 250 nm vor, so dass es sich hier tatsächlich um dicke, geschlossene Schichten handelt.

Um dieses Stadium des Wachstums genauer zu charakterisieren, sind neben Untersuchungen mit dem REM und AFM auch Röntgenmessungen an den Proben durchgeführt worden. Diese ermöglichen Aussagen über die Orientierungsverteilung der gewachsenen Körner in der Metallschicht, welche aufgrund der signifikant unterschiedlichen Spannungszustände der Metallschichten auf den variierenden Unterlagen deutlich beeinflusst wird.

7.4.1 Ag auf PMMA

Abbildung 7.14 links zeigt eine $20 \times 20 \mu\text{m}$ große AFM-Aufnahme einer geschlossenen 260 nm dicken Ag-Schicht auf ca. $1 \mu\text{m}$ dickem PMMA. Die stark ausgeprägte Wellenstruktur der Metallschicht ist darauf zurückzuführen, dass bei der gepulsten Laserdeposition die Metallschicht aufgrund der oberflächennahen Implantation der hochenergetischen Ionen stark verdichtet wird [126].

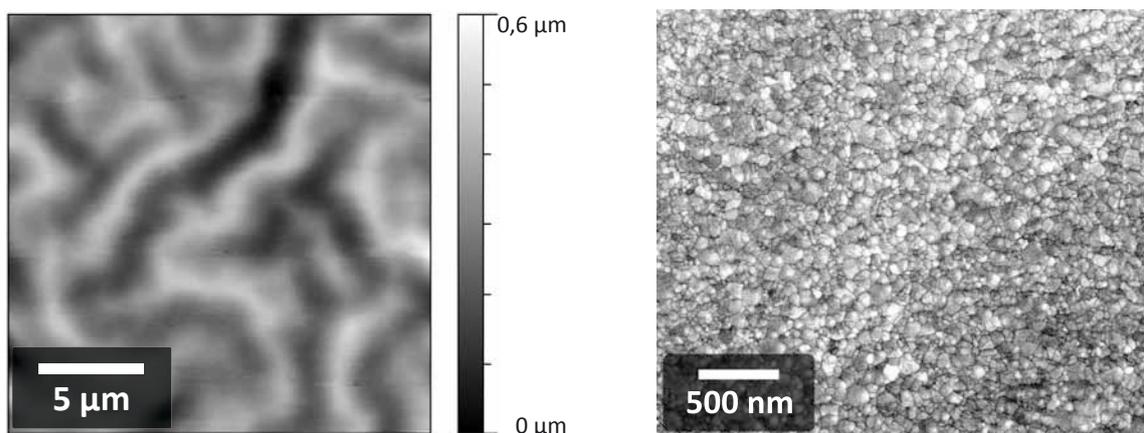


Abbildung 7.14: AFM- bzw. REM-Aufnahme einer geschlossenen 260 nm dicken Ag-Schicht auf ca. $1 \mu\text{m}$ dickem PMMA.

Diese Verdichtung führt zu biaxialen, kompressiven Spannungen im Metall, und der geringe E-Modul des PMMA kann diese hohen Spannungen kompensieren, indem sich die Metallschicht wellt. Dies spiegelt sich auch in der großen RMS-Rauigkeit von 86 nm wider. Eine detaillierte Darstellung der Oberfläche ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 7.14 rechts zu sehen. Es zeigt sich deutlich die polykristalline Struktur der Metallschicht.

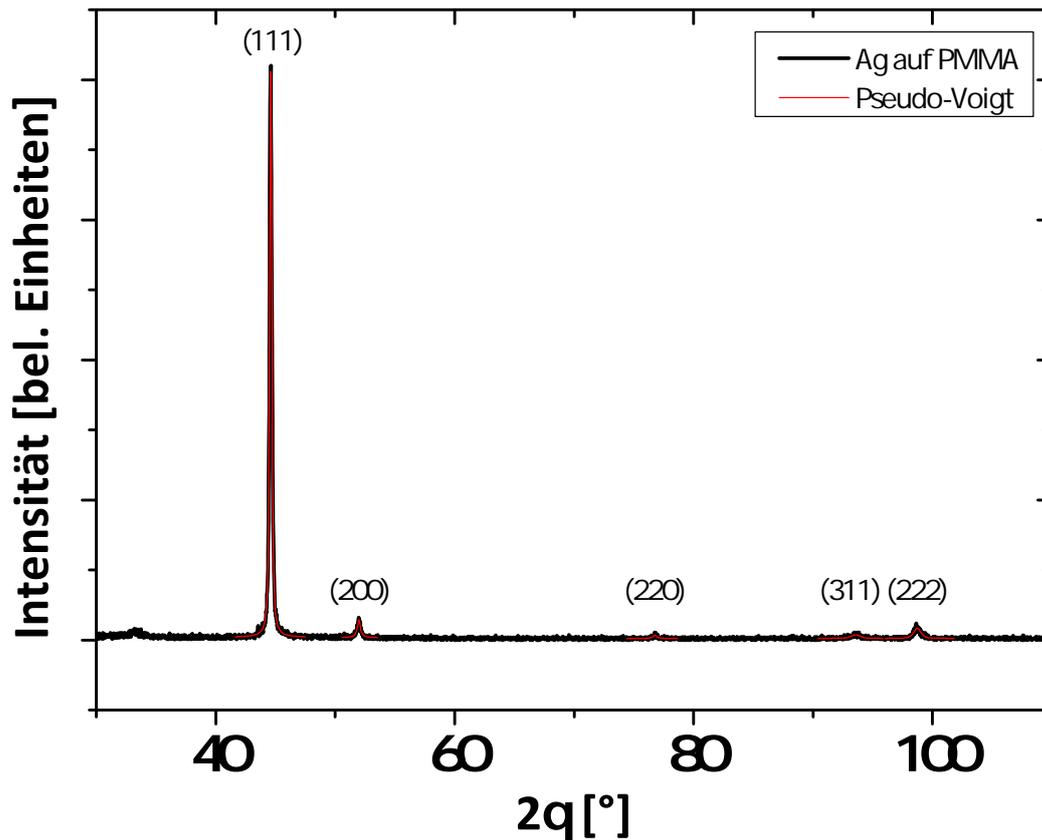


Abbildung 7.15: Das Röntgendiffraktogramm einer geschlossenen 260 nm dicken Ag-Schicht auf PMMA zeigt zum größten Teil (111)-orientierte Körner mit ganz kleinen Beiträgen von (200)-, (220)-, (311)- und (222)-Körnern. Die Korngröße der (111)-orientierten Körner liegt bei ca. 48 nm.

Die Wachstumsorientierung dieser Schicht ist in Abbildung 7.15 in der Röntgendiffraktometriemessung gezeigt. Das Diffraktogramm zeigt im Winkelbereich $2\theta = 30^\circ - 110^\circ$ vier Intensitätsmaxima, bei denen an der Winkelposition $2\theta = 44,61^\circ$ der (111)-Reflex am deutlichsten zu erkennen ist. Weiterhin sind Reflexe bei 2θ -Werten von $52,0^\circ$ und $98,7^\circ$ zu sehen sowie von $76,8^\circ$ und $93,6^\circ$ zu erahnen, die mit den Kristallorientierungen (200), (222) sowie (220) und (311) gekennzeichnet werden können (JCPDS, 4-0783). Zwar zeigen sich insgesamt vier Orientierungen, allerdings wächst die Schicht mit 90% der Gesamtintensität in $\langle 111 \rangle$ -Richtung, so dass eine

Auswertung der Korngröße über die Scherrer-Formel $D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$ [149, 150] nur für diese Kornorientierung durchgeführt wurde. Es ergibt sich eine korrigierte Korngröße von $D = 47,9(4)$ nm durch Abzug der apparativen Geräteverbreiterung.

Es fällt auf, dass die Reflexlage der (111)-Orientierung nahezu perfekt mit dem Literaturwert von $2\theta = 44,60^\circ$ übereinstimmt, was mit einem Spannungsabbau durch die Wellenbildung der Polymer/Metall-Schicht erklärt werden kann. Eine Messung der Rocking-Kurve sollte klären, inwieweit die (111)-Körner aufgrund der Wellenbildung, und somit einer extremen Aufschaukelung der Rauigkeit, aus ihrer senkrechten Ausrichtung verkippt sind. Mittels einer Pseudo-Voigt-Anpassung ist die gemessene Rocking-Kurve in Abbildung 7.16 angepasst worden.

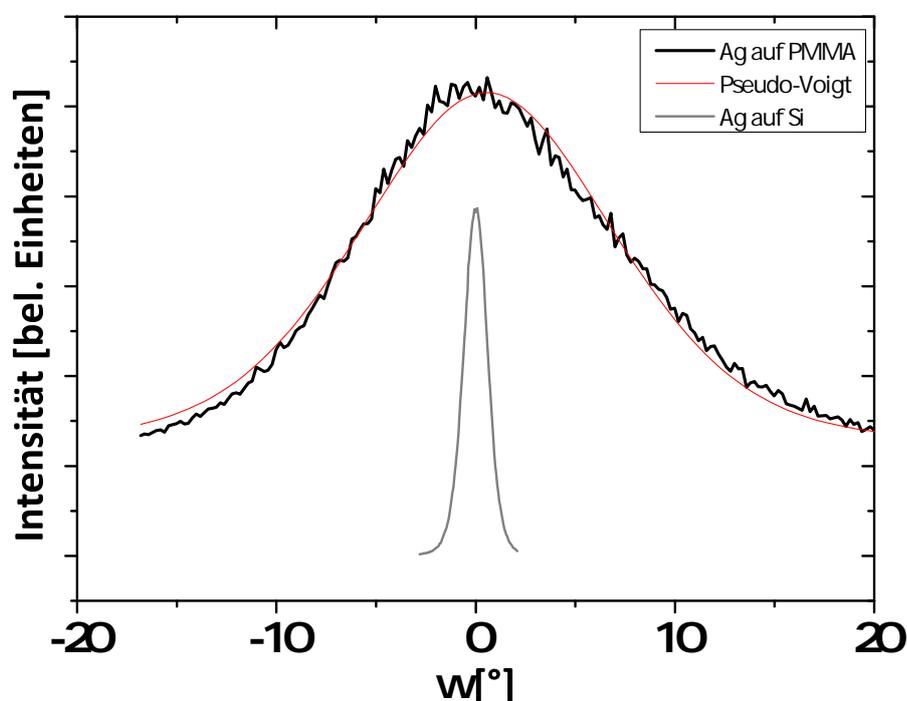


Abbildung 7.16: Die Rockingkurve der Ag-Schicht auf PMMA zeigt eine breite Verteilung der (111)-Kornorientierung von ca. 15° , was auf die große Welligkeit der Metallschicht zurückgeführt werden kann. Kaum verkippt sind hingegen die Ag-Körner durch epitaktisches Wachstum von Ag auf Silizium (siehe Kapitel 4.4), was zum Vergleich mit eingetragen ist.

Es ergibt sich in einem Winkelbereich von $\omega = \pm 20^\circ$ eine sehr breite Verteilung der (111)-Orientierung von $B = 15,1^\circ$ um die zu erwartete Winkelposition von $\omega = 22,3^\circ$, korrigiert durch die Bestimmung der apparativen Geräteverbreiterung. Insgesamt sind die Körner um bis zu $7,5^\circ$ gegenüber einem senkrechten Wachstum auf dem Substrat verkippt. Aus Kapitel 4.4 ist bekannt, dass die Kornverkipfung bei epitaktischem Wachstum (senkrecht aufwachsen) auf dem Silizium-Substrat lediglich $1,2^\circ$ beträgt.

Die gemessene sehr breite Kornverteilung in der Rocking-Kurve sowie der intensitätschwächere (111)-Reflex bei Ag/PMMA im Vergleich zu Ag/PC und Ag/Si spiegelt den Einfluss der Wellenausbildung auf PMMA mit geringem Elastizitätsmodul sehr deutlich wider.

7.4.2 Ag auf PC

Etwas anders verhält es sich bei dem System Ag auf PC. Hier ist der E-Modul des Polymers so groß, dass es zu keiner Wellenbildung kommen kann. Die AFM-Aufnahme in Abbildung 7.17 links zeigt eine sehr geringe RMS-Rauigkeit von nur 1,7 nm, wohingegen die Oberflächenmorphologie der Probe in Abbildung 7.17 vergleichbar mit dem vorangegangenen System ist.

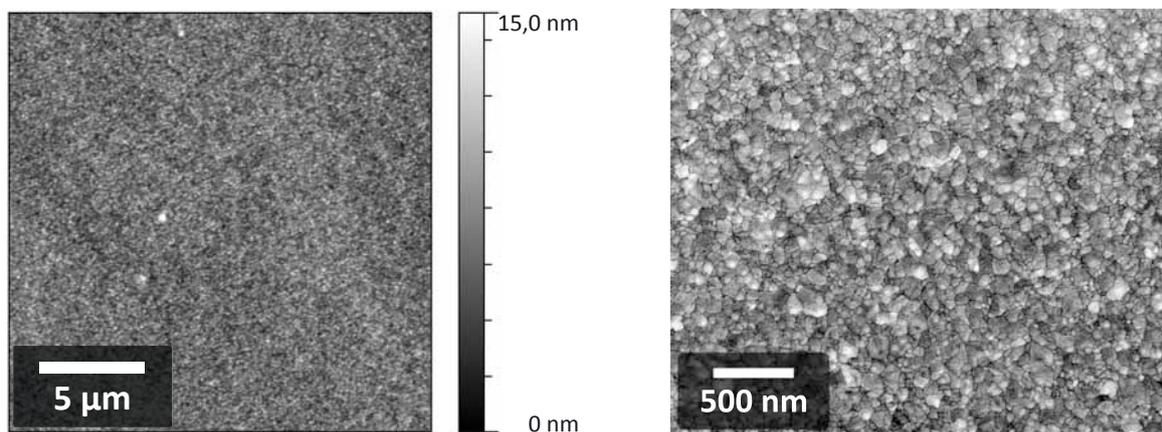


Abbildung 7.17: AFM- bzw. REM-Aufnahme einer geschlossenen 260 nm dicken Ag-Schicht auf ca. 1 µm dickem PC.

Das Röntgendiffraktogramm 7.18 zeigt im Winkelbereich von $2\theta = 30^\circ - 110^\circ$, dass die Schicht bevorzugt in $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit einer mittleren Korngröße von 47,9(2) nm wächst, allerdings ist die (111)-Reflexlage zu kleineren Winkeln verschoben mit $2\theta = 44,58^\circ$. Wie in Kapitel 4.4 bereits erwähnt, kann die Verschiebung der Reflexlage zu kleineren Winkeln mit kompressiven Spannungen in der Metallschicht erklärt werden. Insgesamt muss bei verspannten Schichten beachtet werden, dass die Korngrößenbestimmung über die Scherrer-Formel Ungenauigkeiten durch Reflexverbreiterungen aufwirft [151], da man nicht davon ausgehen kann, dass die Körner gleichmäßig verspannt sind.

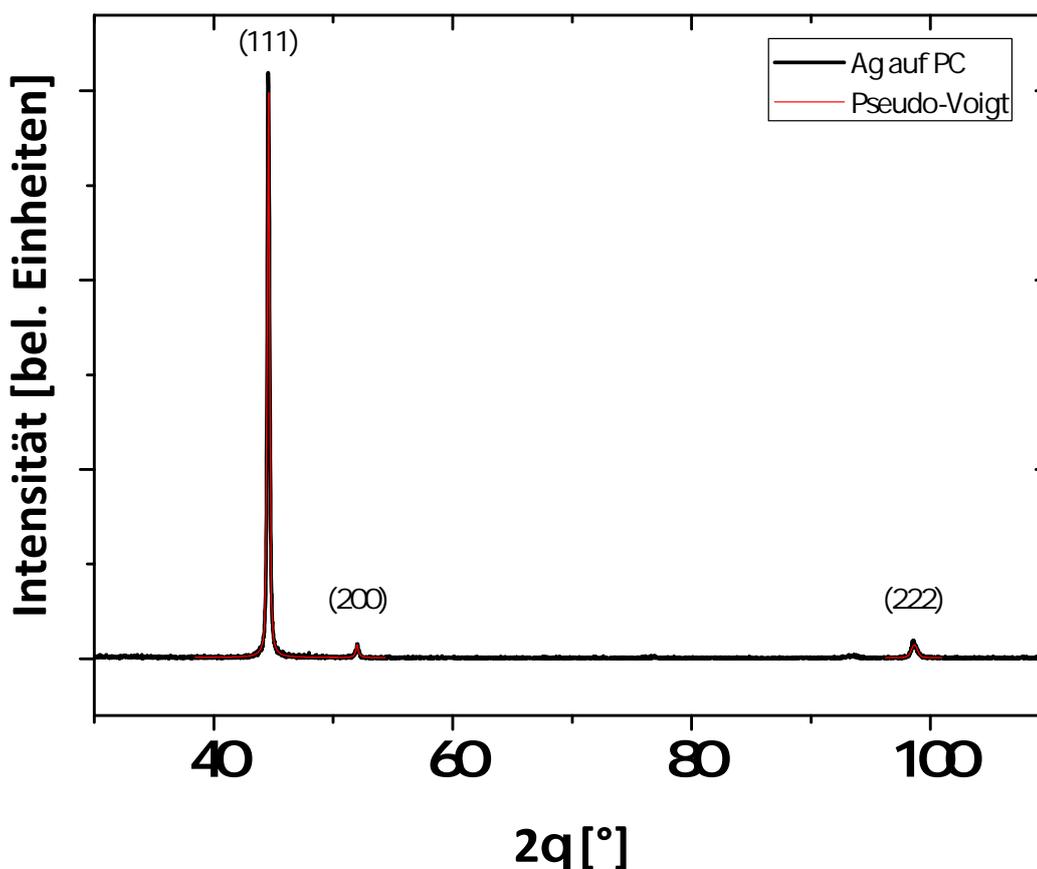


Abbildung 7.18: Das Röntgendiffraktogramm einer geschlossenen 260 nm dicken Ag-Schicht auf PC zeigt deutlich die Wachstumsorientierung in $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit einer Korngröße von ca. 48 nm.

Die Kornverteilung in der Rocking-Kurve beim System Ag/PC in Abbildung 7.19 ist mit $11,7^\circ$ immer noch sehr breit, obwohl die Oberfläche der Ag/PC-Probe sehr glatt ist. Neben einer großen Welligkeit der Probe, wie beim Ag/PMMA-System erklärt, muss also noch ein zusätzlicher Faktor die Breite der Rocking-Kurve beeinflussen. Vermutlich führt die zum Ag/Si-System weniger starke Ausrichtung der (111)-Ebenennormalen in die gleiche Richtung der Ag-Körner im Polymer generell zu einer breiteren Kornverteilung. Dieses kaum texturierte Aufwachsen ließe erklären, warum die Kornverteilung mit ca. 12° zwar immer noch sehr groß, aber doch kleiner als die 15° des welligen Ag/PMMA-Systems ist.

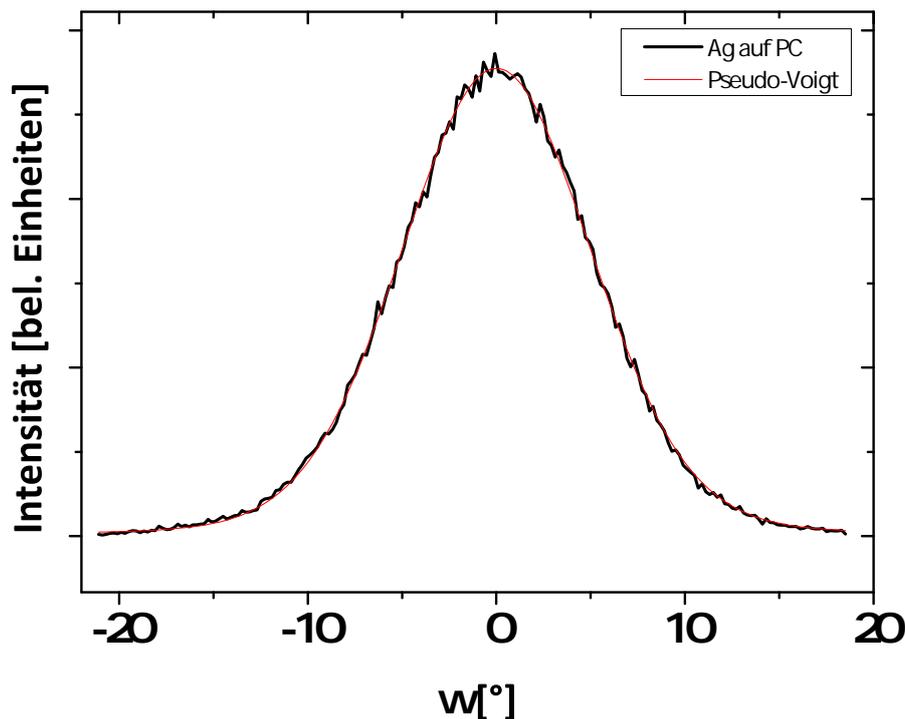


Abbildung 7.19: Die Rockingkurve der Ag-Schicht auf PC zeigt eine breite Verteilung der (111)-Kornorientierung von ca. 12° , was größtenteils auf ein schwach texturiertes Aufwachsen von Metall auf PC schließen lässt.

7.4.3 Pd auf PMMA

In Abbildung 7.20 sind in der $20 \times 20 \mu\text{m}$ großen AFM- und in der REM-Aufnahme einer geschlossenen 160 nm dicken Pd-Schicht auf ca. $1 \mu\text{m}$ dickem PMMA deutliche Unterschiede zum Ag/PMMA-System zu erkennen. Die Wellenstruktur der Pd-Schicht ist wesentlich stärker ausgeprägt, wie es bereits in Abbildung 7.13 vergleichend dargestellt wurde. Auch die RMS-Rauigkeit ist mit 181 nm mehr als doppelt so groß. Eine Charakterisierung der Kornstruktur aus der REM-Aufnahme scheitert aufgrund der zu großen Welligkeit der Probe.

Das Diffraktogramm der Pd-Schicht auf PMMA ist in Abbildung 7.21 in einem Winkelbereich von $2\theta = 30^\circ - 110^\circ$ dargestellt. Neben dem (111)-Reflex bei der Winkelposition $2\theta = 46,91^\circ$ sind noch Beiträge von (200)- und (311)-Orientierungen bei 2θ -Werten von $54,5^\circ$ und $99,1^\circ$ zu erkennen. Die mittlere Korngröße der in (111)-Orientierung aufgewachsenen Pd-Körner beträgt $19,3(4) \text{ nm}$ und ist damit nur halb so groß wie die der Ag-Körner auf PMMA. Zudem liefert der Vergleich der gemessenen (111)-Reflexlage mit dem Literaturwert von $2\theta = 46,96^\circ$ (JCPDS, 5-0681) die Bestätigung, dass es aufgrund der Spannungskompensation des PMMA mit

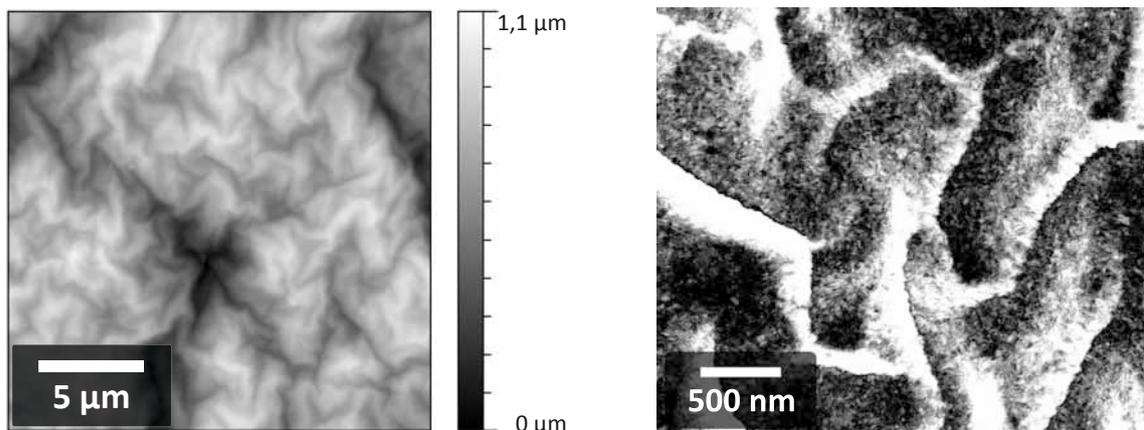


Abbildung 7.20: AFM- bzw. REM-Aufnahme einer geschlossenen 160 nm dicken Pd-Schicht auf ca. 1 µm dickem PMMA.

der resultierenden Wellenbildung zu keiner Verschiebung der Reflexlage zu kleineren Winkeln kommt.

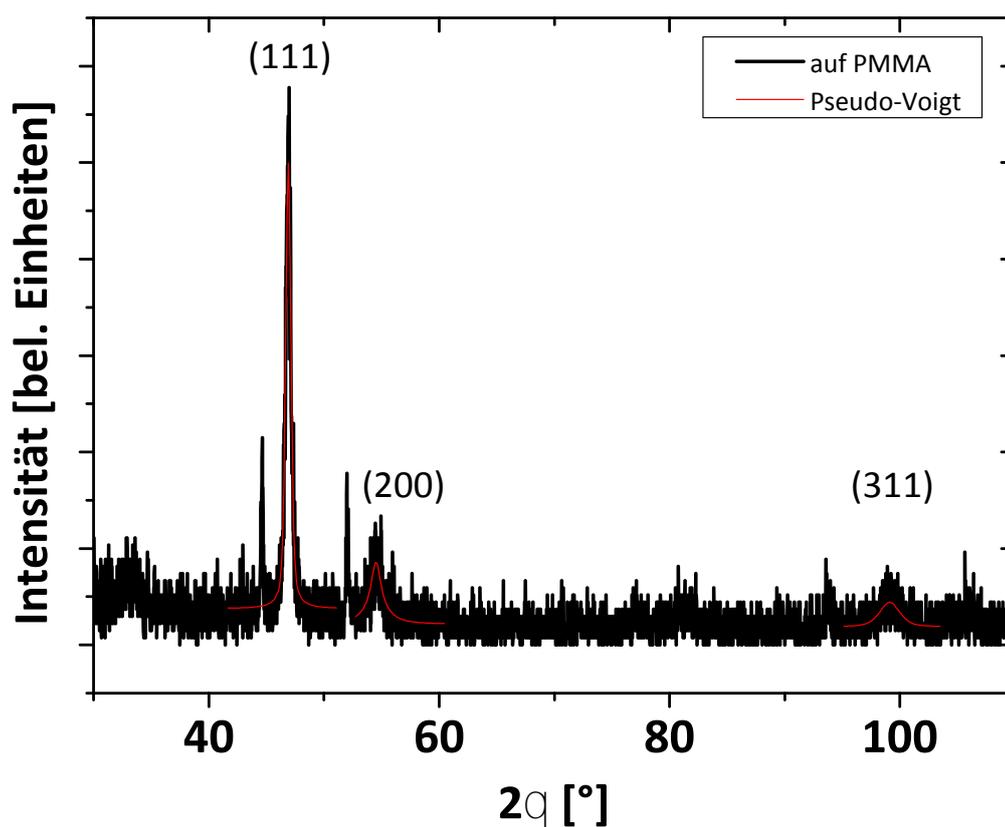


Abbildung 7.21: Das Röntgendiffraktogramm einer geschlossenen 160 nm dicken Pd-Schicht auf PMMA zeigt zum größten Teil (111)-orientierte Körner mit ganz kleinen Beiträgen von (200)- und (311)-Körnern. Die Korngröße der (111)-orientierten Körner liegt bei ca. 19 nm.

Die im Pd/PMMA-System starke Wellenbildung sollte aufgrund der resultierenden Verkippung der Körner auch in der Rocking-Kurve deutliche Auswirkungen haben. In der Abbildung 7.22 sind zusammenfassend alle drei Rocking-Kurven zur Bestimmung der (111)-Kornverteilung von Pd auf PMMA, PC und auf Si dargestellt.

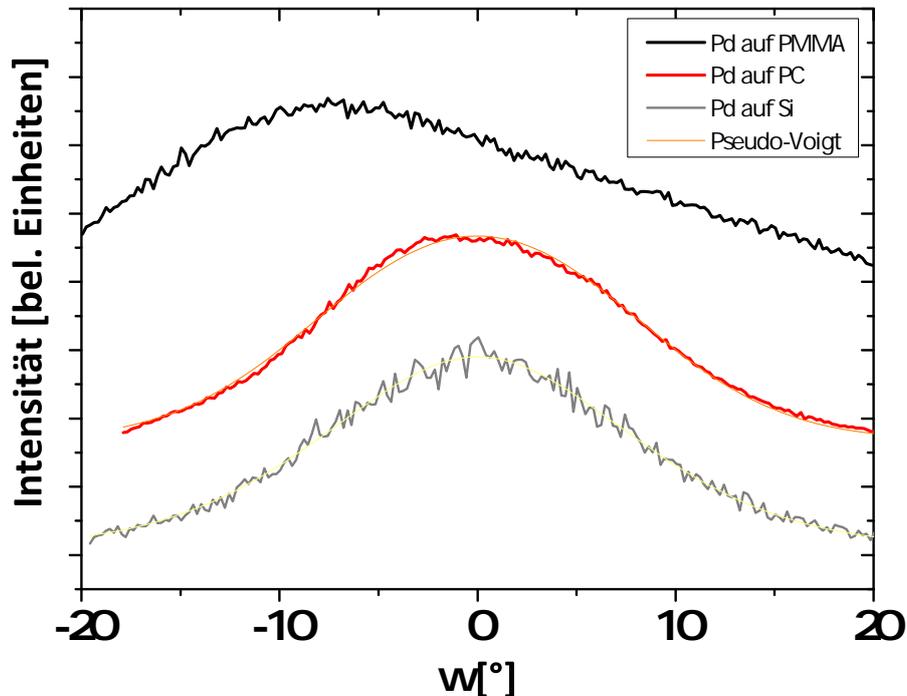


Abbildung 7.22: Die Rockingkurven der Pd-Schicht auf PMMA, PC und Si zeigen insgesamt eine sehr breite Verteilung der (111)-Kornorientierungen. Die Asymmetrie der Rocking-Kurve von Pd/PMMA wird auf die extrem große Rauigkeit durch spannungsinduzierte Wellenbildung zurückgeführt.

Die Asymmetrie der Rocking-Kurve ist eher unphysikalisch, was auf die spannungsinduzierte Wellenbildung zurückgeführt wird. Zwar kann aus der Kurve eine Halbwertsbreite von $28,9^\circ$ ausgelesen werden, allerdings ist dieser Wert aufgrund der Asymmetrie nicht unbedingt mit den anderen vergleichbar.

7.4.4 Pd auf PC

Trotz der massiv eingebrachten Spannungen innerhalb der Pd-Schichten zeigt die AFM-Aufnahme in Abbildung 7.23 links, dass PC mit seinem hohen Elastizitätsmodul diesen widerstehen kann. Die Oberfläche der Probe einer 160 nm dicken Pd-Schicht auf ca. $1\ \mu\text{m}$ PC bleibt wie beim Ag/PC-System glatt mit einer in etwa halb so großen mittleren RMS-Rauigkeit von nur 1,0 nm. Vergleicht man die REM-Aufnahme

von Ag/PC (Abbildung 7.17 rechts) mit der von Pd/PC (7.23 rechts), so ist ein Unterschied in der Korngröße der Ag- bzw. Pd-Schichten zu erkennen. Während bei Ag/PC deutlich Kugelkappen der Körner an der Oberfläche zu beobachten sind, wirkt die Probenoberfläche bei Pd/PC sehr glatt, was bereits die AFM-Aufnahme gezeigt hat. Die mittlere, laterale Korngröße bei Ag/PC kann mit ca. 61 nm, bei Pd/PC hingegen mit nur ca. 37 nm abgeschätzt werden.

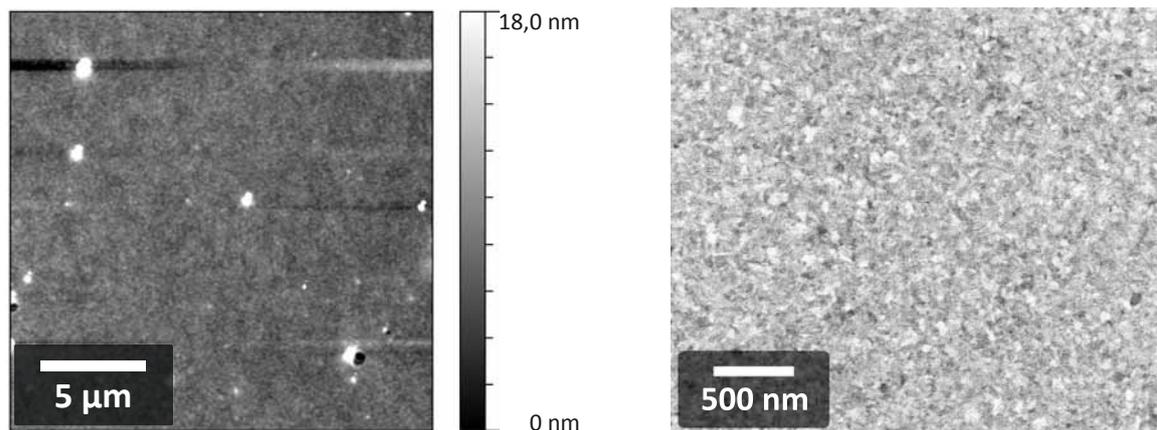


Abbildung 7.23: AFM- bzw. REM-Aufnahme einer geschlossenen 160 nm dicken Pd-Schicht auf ca. 1 µm dickem PC.

In einem Winkelbereich von $2\theta = 40^\circ - 85^\circ$ ist das Diffraktogramm von Pd/PC in Abbildung 7.24 dargestellt. Bei der Winkelposition $2\theta = 46,81^\circ$ befindet sich der (111)-Reflex. Die mittlere Korngröße der in (111)-Orientierung aufgewachsenen Pd-Körner beträgt 20,8(8) nm. Damit zeigt sich, dass neben der lateral geringeren Korngröße (siehe REM-Aufnahme) auch die Kornhöhe bei Pd kleiner ist (Ag/PC: 48 nm), vergleicht man das Pd/PC- mit dem Ag/PC-System. Aufgrund der fehlenden Wellenbildung ist die durch Ionenimplantation eingebrachte Spannung in der Pd-Schicht gespeichert, was zur gemessenen (111)-Reflexlagen-Verschiebung zu einem kleineren Winkel von $2\theta = 46,81^\circ$ führt (Literaturwert von $2\theta = 46,96^\circ$).

Die Rocking-Kurven, zusammenfassend in Abbildung 7.22 für alle drei Systeme von Pd auf PMMA, PC und auf Si dargestellt, haben insgesamt alle eine sehr viel größere Halbwertsbreite als es bei den Ag-Systemen gefunden wurde. Das Pd/PC-System zeigt eine vergleichbare (111)-Kornverteilung wie das Pd/Si-System mit einer Halbwertsbreite von $17,9^\circ$. Da alle diese Schichten sehr glatt sind, also keine die Kornverkipfung beeinflussende Wellenbildung aufzeigen, muss die breite Kornverteilung darin begründet sein, dass die (111)-Ebenennormale nicht für alle Körner in die

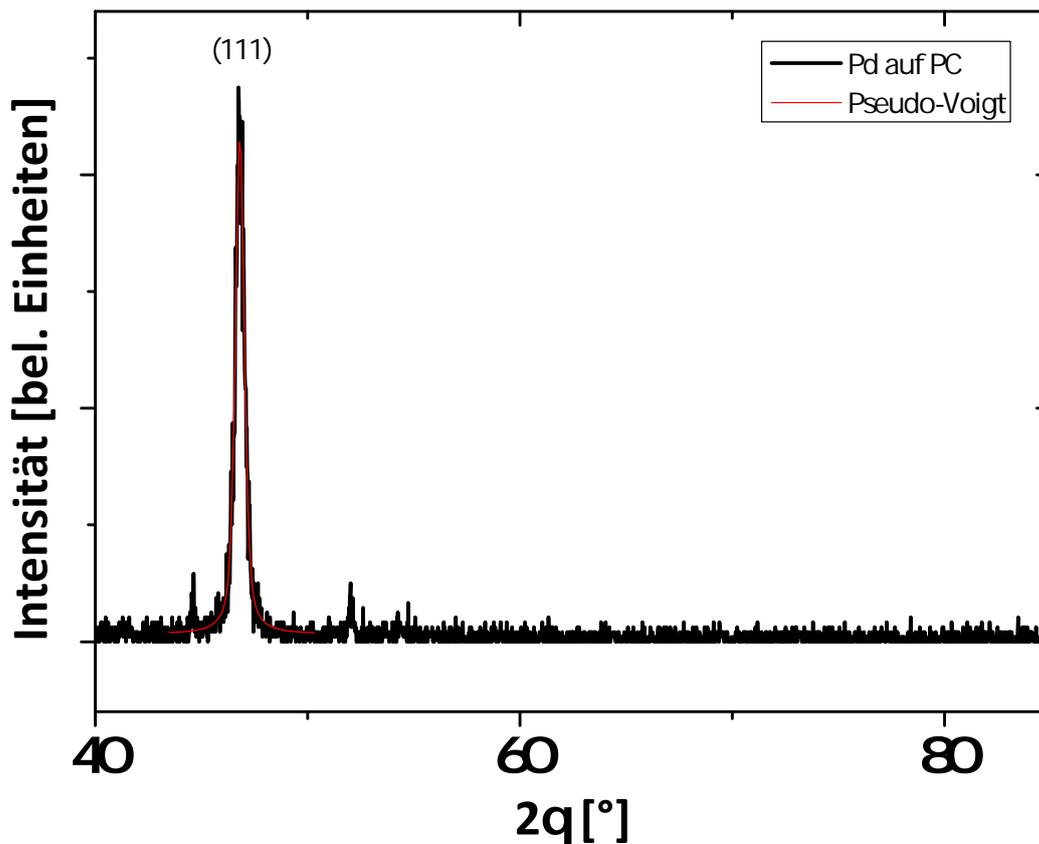


Abbildung 7.24: Das Röntgendiffraktogramm einer geschlossenen 160 nm dicken Pd-Schicht auf PC zeigt deutlich die Wachstumsorientierung in $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit einer Korngröße von ca. 21 nm.

gleiche Richtung zeigt. Somit scheint bei Pd die Wachstumsrichtung nicht ganz so streng vorgegeben zu sein, wie bei Ag, das auf Silizium sogar epitaktisch aufwächst.

Insgesamt hat dieses Kapitel gezeigt, dass mit der *in-situ*-Widerstandsmessung eine geeignete Messmethode zur vollständigen Charakterisierung aller beim Wachstum von Metall auf Polymer beteiligten Wachstumsstadien gefunden wurde. Der Unterschied im Diffusionsvermögen der verwendeten Metalle Ag und Pd macht sich in einer Verschiebung der Widerstandskurven hinsichtlich der deponierten Schichtdicke bemerkbar, was sich ausnahmslos mit den sich unterschiedlich einstellenden Morphologien erklären lässt.

Das Auftreten von Spannungen in den Metallfilmen aufgrund der Ionenimplantation kann teilweise durch die Variation des Elastizitätsmoduls der Polymere kompensiert werden, indem es zu einer spannungsinduzierten Wellenbildung kommt. Diese konnte neben AFM-Untersuchungen auch durch eine breite Orientierungsverteilung in Röntgendiffraktometriemessungen charakterisiert werden.

8 Wachstumskinetik bei Metall/Polymer-Systemen

In diesem Kapitel werden die im vorigen Kapitel gemessenen Widerstandskurven detaillierter untersucht. Aus den zeitabhängigen Widerstandsänderungen bei unterschiedlichen Wachstumsstadien ist es möglich, die Diffusionskinetik des Wachstums von Metall im Polymer zu analysieren, und daraus ein Modell für diese Diffusionskinetik vorzuschlagen. Zudem wird der Versuch unternommen, die Diffusionskonstante von Metall in Polymer grob abzuschätzen.

Abschließend werden die im Polymer eingebetteten Metallcluster als ein Anwendungsbeispiel für die Sensorik vorgestellt, da durch Lösungsmittel-Absorption ein Schwellen des Polymers erfolgt, und damit Widerstandsänderungen induziert werden können.

8.1 Diffusionsgesteuerte Prozesse beim Wachstum von Metall im Polymer

Die Diffusionskinetik des Wachstums von Metall im Polymer kann aus der zeitlichen Auftragung der Widerstandsänderung während der Schichtherstellung charakterisiert werden. Dazu ist in Abbildung 8.1 (bereits als Abbildung 7.3 gezeigt) nochmals die Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zeit am Ag/PMMA-System dargestellt.

In der zeitlichen Auftragung 8.1 sind in den nahezu 2 min-Zeitintervallen direkt nach der Laserdeposition von 50 Pulsen auf das Ag-Target, in denen die Widerstandswerte ansatzweise in eine Sättigung gelaufen sind, deutliche Unterschiede in den Widerstandsänderungen zu erkennen. So sieht man beispielsweise in dem Intervall nach 250 Pulsen auf das Ag-Target, dass der Widerstand zunächst auf 0,08 M Ω einbricht, dann allerdings innerhalb der 2 min Wartezeit wieder ansteigt und nahezu in eine Sättigung

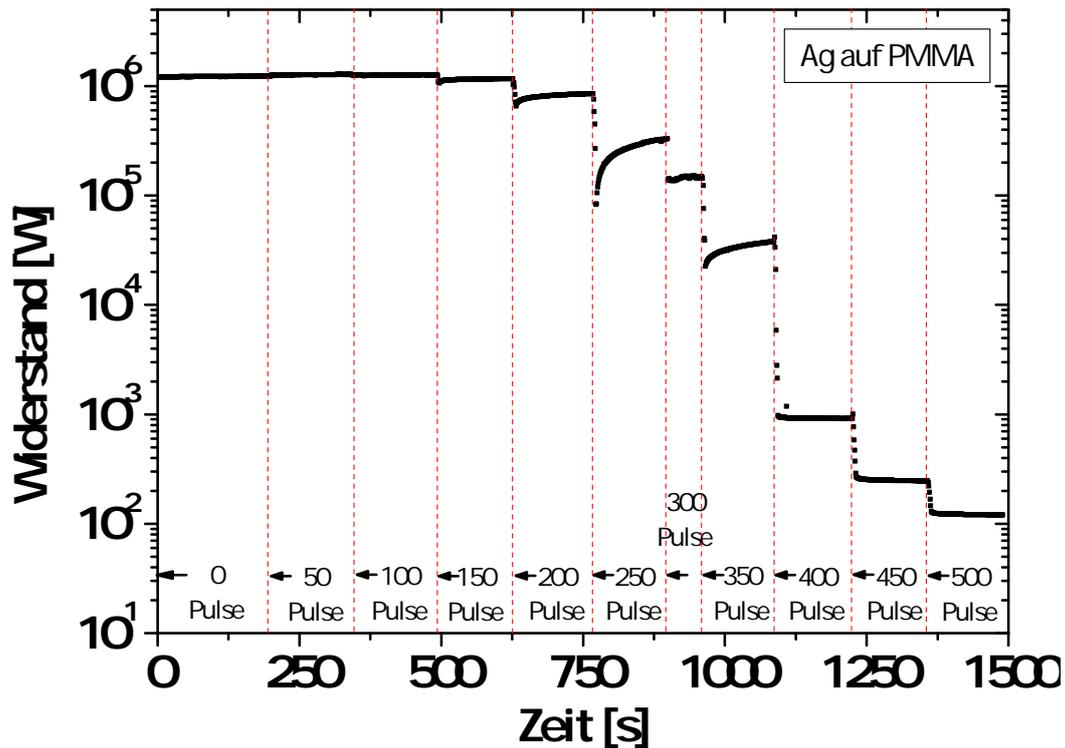


Abbildung 8.1: Zeitliche Widerstandsänderung bei der Deposition von Ag auf eine PMMA-Schicht, die bereits zuvor auf einem Silizium-Substrat deponiert wurde. Aus der zeitlichen Auftragung werden die Widerstandskurven in Abhängigkeit der deponierten effektiven Schichtdicke bestimmt.

von $0,33 \text{ M}\Omega$ läuft. Dieses Verhalten bleibt bis zum größten Sprung im Widerstand bei 400 Pulsen auf das Ag-Target erhalten. Die einzige Ausnahme sind hier die konstanten Werte bei 300 Pulsen, allerdings sind diese auf einen Messbereichswechsel des Messgeräts zurückzuführen. Nach insgesamt 400 abgegebenen Pulsen auf das Target bzw. einer effektiven Schichtdicke von $1,6 \text{ nm}$ auf dem PMMA ist der Widerstand von $40 \text{ k}\Omega$ auf ca. $1 \text{ k}\Omega$ abgefallen. Bis zu dieser Schichtdicke von $1,6 \text{ nm}$ steigen die Widerstandswerte innerhalb der 2 min Wartezeit generell wieder an, nachdem sie direkt nach der Deposition zunächst ihren minimalen Wert angenommen haben.

Auffallend in dieser zeitlichen Auftragung ist dann allerdings der Wechsel des Widerstandsverhaltens für eine größere Schichtdicke als $1,6 \text{ nm}$ bzw. mehr als 400 Pulse auf das Ag-Target. Denn in dieser zweiten Phase bleiben die Widerstandswerte innerhalb der 2 min Wartezeit konstant bzw. ändern sich nur minimal (dann allerdings zu *kleineren* Werten). Der beschriebene Wechsel im Widerstandsverhalten erfolgt somit in etwa in einem Schichtdickenbereich um die $1,6 \text{ nm}$, welcher bereits im vorigen Kapitel 7.2.1 der Perkolationsgrenze zugeschrieben werden konnte.

Dieses unterschiedliche Verhalten der Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Zeit ist genauer für das Ag/-PMMA- und das Pd/PMMA-System untersucht worden. Dazu sind zunächst gezielt bestimmte Metallschichtdicken auf PMMA hergestellt und anschließend die zeitlichen Widerstandsänderungen für ein wesentlich größeres Zeitintervall bestimmt worden. Die Metallschichtdicken wurden so gewählt, dass zum einen das Wachstumsstadium im Bereich der Perkulationsgrenze (Abbildungen 8.2 und 8.3) und zum anderen das Stadium nach der Perkulation (Abbildung 8.8) eingestellt wurde, wodurch das unterschiedliche Widerstandsverhalten nach erfolgter Deposition gewährleistet werden konnte.

8.1.1 Wachstumskinetik im Bereich der Perkulationsgrenze

In Abbildung 8.2 und 8.3 sind die zeitlichen Widerstandsänderungen des Ag/PMMA- und Pd/PMMA-Systems zu erkennen, deren jeweilige Schichtdicken so eingestellt wurden, dass sie im Bereich der in Kapitel 7.2.1 und 7.2.3 ausgeloteten Perkulationsgrenze liegen.

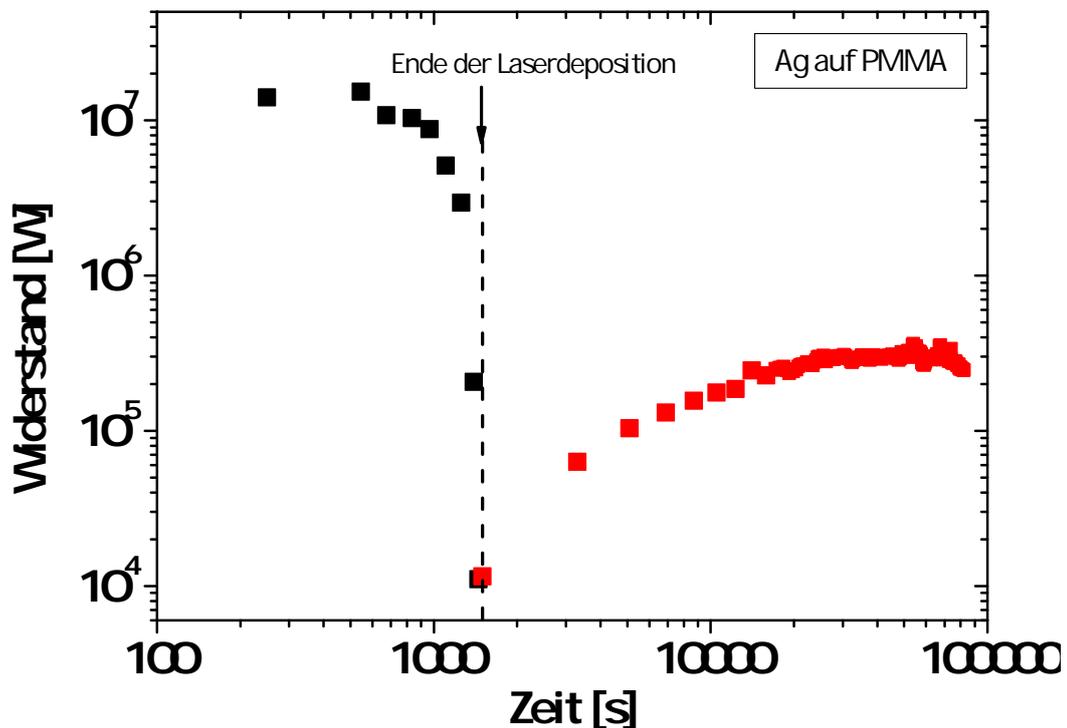


Abbildung 8.2: Kinetik der Widerstandsänderung von Ag auf PMMA *kurz vor der Perkulationsgrenze*. Dabei ändert sich der Widerstand drastisch um ca. 2500%, was mit einem diffusionskontrollierten Prozess erklärt werden kann (rote Symbole).

Bei Ag/PMMA ist mit 400 Pulsen aufs Ag-Target eine Schichtdicke von 1,6 nm hergestellt worden. Die Messpunkte (schwarz) zeigen den sukzessiven Einbruch im Widerstand - jeweilig wurden 50 Pulse aufs Target abgegeben - bis auf einen Wert von 11,4 k Ω . Die zeitliche Widerstandsänderung zeigt sich in den darauf folgenden Werten (rot). Insgesamt steigt der Widerstand innerhalb der ersten 7 h auf einen Wert von 300 k Ω und bleibt anschließend relativ konstant (die gesamte Zeit der Datenaufnahme umfasste ca. 22 h). Dies entspricht einer extremen Widerstandsänderung um ca. 2500%.

Während der ersten 9 Messwerte war das Messgerät zwischenzeitlich ausgeschaltet, anschließend - nach insgesamt 4 h - wurden die Messwerte kontinuierlich aufgezeichnet. Diese unterschiedliche, zeitliche Datenaufnahme diente dem Zweck, auszuschließen, dass es durch einen dauerhaften Betrieb des Messgeräts und dem damit verbundenen dauerhaft fließenden Probenstrom zum Aufheizen der hochohmigen Probe kommt. Dieses Verhalten konnte in Abbildung 8.2 und 8.3 nicht beobachtet werden, da beide Messwertverläufe ineinander übergehen und in einem konstanten Sättigungswert enden.

Beim Pd/PMMA-System ist mit ca. 0,8 nm ebenfalls eine Schichtdicke im Bereich der Perkolationsgrenze eingestellt worden.

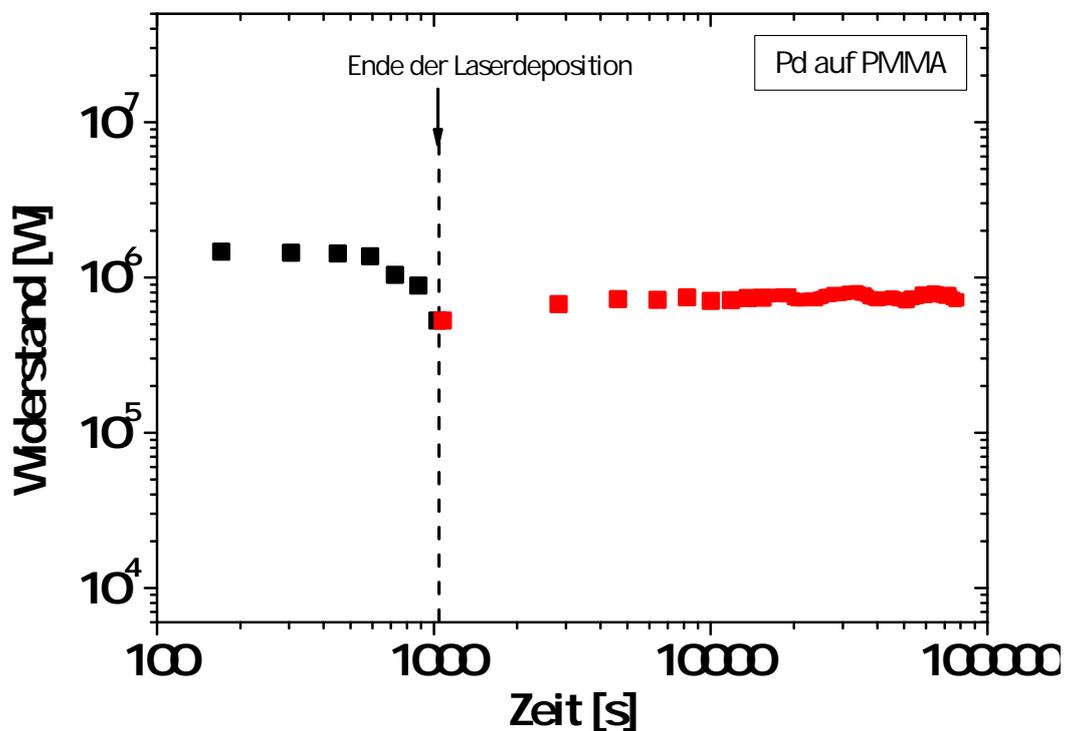


Abbildung 8.3: Kinetik der Widerstandsänderung von Pd auf PMMA *kurz vor der Perkolationsgrenze*.

Hier ändert sich der Widerstand nur um ca. 40%, da die Diffusivität der Pd-Atome nicht so groß ist wie im Vergleich zu Ag in PMMA (rote Symbole).

Der Widerstand ändert sich im gleichen Zeitraum von ca. 22 h jedoch nur um insgesamt ca. 40%. Wie Abbildung 8.3 zeigt, läuft innerhalb der ersten 4 h der Datenaufnahme die gesamte Widerstandsänderung von ca. 525 k Ω auf 720 k Ω ab.

Dieser drastische Unterschied in den Widerstandsänderungen für das Ag- und Pd-System wird auf die unterschiedlich hohe Diffusivität beider Metalle zurückgeführt. Beispielhaft ist die Morphologie des Ag/PMMA-Systems kurz vor der Perkolationsgrenze in der REM-Aufnahme in Abbildung 8.4 zu dem Zeitpunkt dargestellt, nach dem die Widerstandswerte in Sättigung gelaufen sind. Die noch nicht vollständig perkolierten, netzwerkartigen Strukturen weisen mittlere Abstände von ca. 7 nm auf.

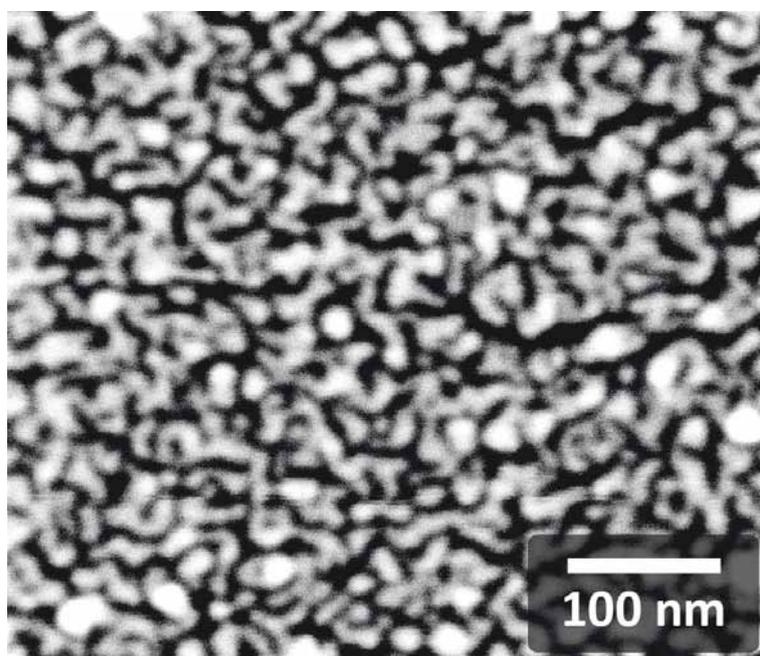


Abbildung 8.4: Die REM-Aufnahme am Ag/PMMA-System kurz vor der Perkolationsgrenze zeigt eine Morphologie, bei der sich eng aneinander liegende, netzwerkartige Strukturen mit mittleren Abständen von ca. 7 nm ausgebildet haben.

Als eine mögliche Erklärung für diese nachträgliche Widerstandsänderung soll die folgende Skizze in Abbildung 8.5 herangezogen werden. Diese zeigt exemplarisch einen vergrößerten Bereich der in Abbildung 8.4 aufgenommenen Morphologie. Im linken Bild ist der aktuelle Zustand der Morphologie im Metall/Polymer-System direkt nach der Laserdeposition und im rechten Bild die Morphologie nach abgeschlossener Widerstandsänderung bzw. nach Erreichen der Sättigung zu erkennen. Direkt nach der Laserdeposition (Bild links) - hier von 400 Pulsen - haben sich netzwerkartige Strukturen gebildet (große Bereiche in dunkelgrau zeigen deren äußeren Enden) und

liegen eingebettet im PMMA vor (hellblauer Untergrund). Die kleinen dunkelgrauen Kreise in der Skizze symbolisieren die durch die letzten Pulse deponierten Metallatome. Diese Atome liegen direkt nach der Deposition statistisch verteilt in der Probe vor, und erzeugen durch eine Art Dotierung eine gewisse „Extra-Leitfähigkeit“ im Polymer zwischen den Metallstrukturen.

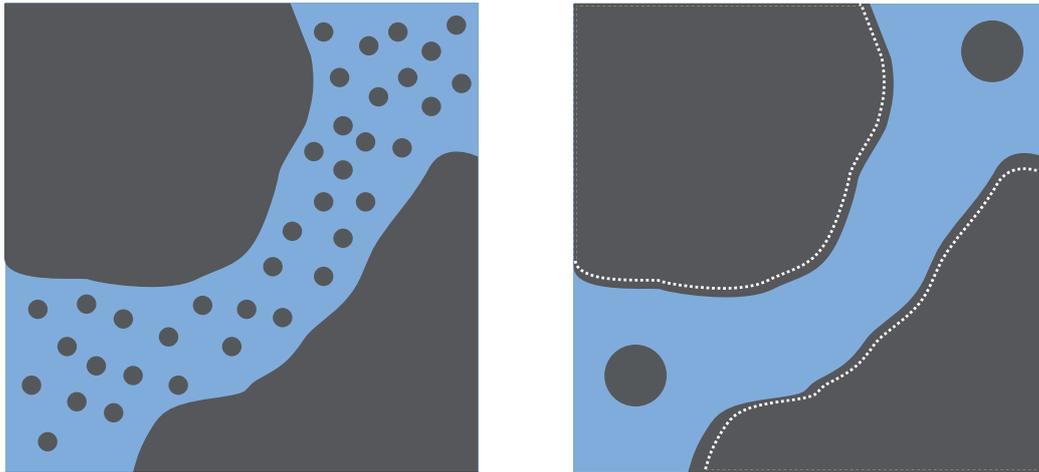


Abbildung 8.5: Skizze zur Diffusionskinetik von Metall (dunkel) im Polymer (hell) zu zwei verschiedenen Zeitpunkten: Morphologie direkt nach der Laserdeposition (links) und nach dem sich wieder ein zeitlich konstanter Widerstandswert eingestellt hat (rechts).

In der folgenden Zeit können diese Metallatome im Polymer diffundieren und sich an den Strukturen anlagern. Dadurch werden die Metallstrukturen durch Atomeinfang größer, und andererseits können sich aus den diffundierenden Atomen auch neue Keime bilden. Nach längerer Zeit weist der Raum zwischen den Strukturen schließlich keine Metallatome mehr auf, wodurch das Polymer nunmehr wieder nichtleitend wird. Diesen Zustand zeigt das rechte Bild in [Abbildung 8.5](#). Diese Veränderung des Polymers von besser zu schlechter leitend aufgrund der Diffusion der Metallatome liefert eine Erklärung für den Wiederanstieg des Widerstands nach dem Ende der Laserdeposition, auch wenn das angenommene Modell sicherlich als sehr stark vereinfacht angesehen werden muss.

Dadurch, dass die „Extra-Leitfähigkeit“ des Polymers verschwindet, ist nun die Leitfähigkeit wiederum über die Tunnelströme zwischen den isolierten, netzwerkartigen Metallstrukturen begrenzt. Die angenommene Extra-Leitfähigkeit geht vermutlich nicht aus der intrinsischen Leitfähigkeit von speziellen Polymeren hervor, wie z. B. für Polyacetylen (PA) bekannt ist [[152](#)]. Denn die Leitfähigkeit von PA rührt daher, dass es in der Bindungsalternanz zwischen C-C-Einfach- und C=C-Doppelbindungen zu

Fehlstellen kommt. Dabei entsteht ein ungepaartes Elektron, auch Soliton genannt, welches in der Folge für einen Ladungstransport sorgt [153].

Welcher Transportmechanismus im Fall der eingebetteten Metallatome im Polymer genau erfolgt, konnte in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Allerdings sprechen viele Arbeiten in der Literatur dafür, dass es sich um Tunnelprozesse [141–143] mit involvierten Elektron-Hüpfprozessen zwischen den Metallstrukturen handeln könnte [29, 154, 155].

Für das Ag/PMMA-System würde dies bedeuten, dass Atome im PMMA über eine sehr lange Zeit äußerst mobil sind und Wegstrecken von einigen Nanometern zurücklegen können, da die Messung der zeitlichen Widerstandsänderung innerhalb von 22 h einen Anstieg um 2500% ergeben hat. Dem Pd/PMMA-System kann ein derartiges Verhalten nicht zugeschrieben werden. Die Beweglichkeit der Atome im PMMA ist sehr gering, und neue Cluster nukleieren in diesem Fall im näheren Umfeld des Auftrefforts der implantierten Atome. Damit ist der Bedeckungsgrad schon von Beginn an sehr hoch, d. h. die Clusterabstände sind sehr klein und die Diffusionswege sehr viel kürzer. Der Widerstand ändert sich bei Pd/PMMA daher nur um 40% innerhalb einer deutlich kürzeren Zeit von 4 h als im Vergleich zu Ag/PMMA.

Betrachtet man für das Ag/PMMA-System die zeitliche Änderung des Widerstands in den 4 h direkt nach der Herstellung etwas genauer in Abbildung 8.6, so fällt auf, dass die Messwerte sehr gut mit einem wurzelförmigen Verlauf angepasst werden können. Abgesehen von einem Ausreißer nach 210 min liegen die Messwerte auch in der quadrierten Auftragung gegenüber der Zeit nahezu perfekt auf einer Geraden. Hierzu ist der Startwiderstand von $R_0 = 11,4 \text{ k}\Omega$ von den jeweiligen Widerstandswerten subtrahiert worden, und anschließend ist die Differenz quadriert worden.

Aus der Diffusionstheorie ergibt sich das parabolische Zeitgesetz aus der Lösung der Differentialgleichung des 2. Fick'schen Gesetzes ($\frac{dc}{dt} = D\Delta c$) unter der Annahme, dass die Konzentration c aller Teilchen B auf einem Punkt vereinigt ist im Material A. Aus der sogenannten Quellenlösung ergibt sich als Lösungsfunktion der DGL eine Gaußkurve, deren Halbwertsbreite mit $\Delta x_{1/2} = 2 \sqrt{\ln 2} \sqrt{Dt}$ angegeben werden kann. Somit breitet sich der Diffusionsweg der Teilchen B (Halbwertsbreite) quadratisch mit der Zeit aus ($t \sim x^2$). Dieser Zusammenhang wird als parabolisches Zeitgesetz bezeichnet.

Unter der Annahme, dass die Leitfähigkeit proportional zur Anzahl der Atome in den Zwischenräumen zwischen den Metallstrukturen ist, kann das Verhalten der quadra-

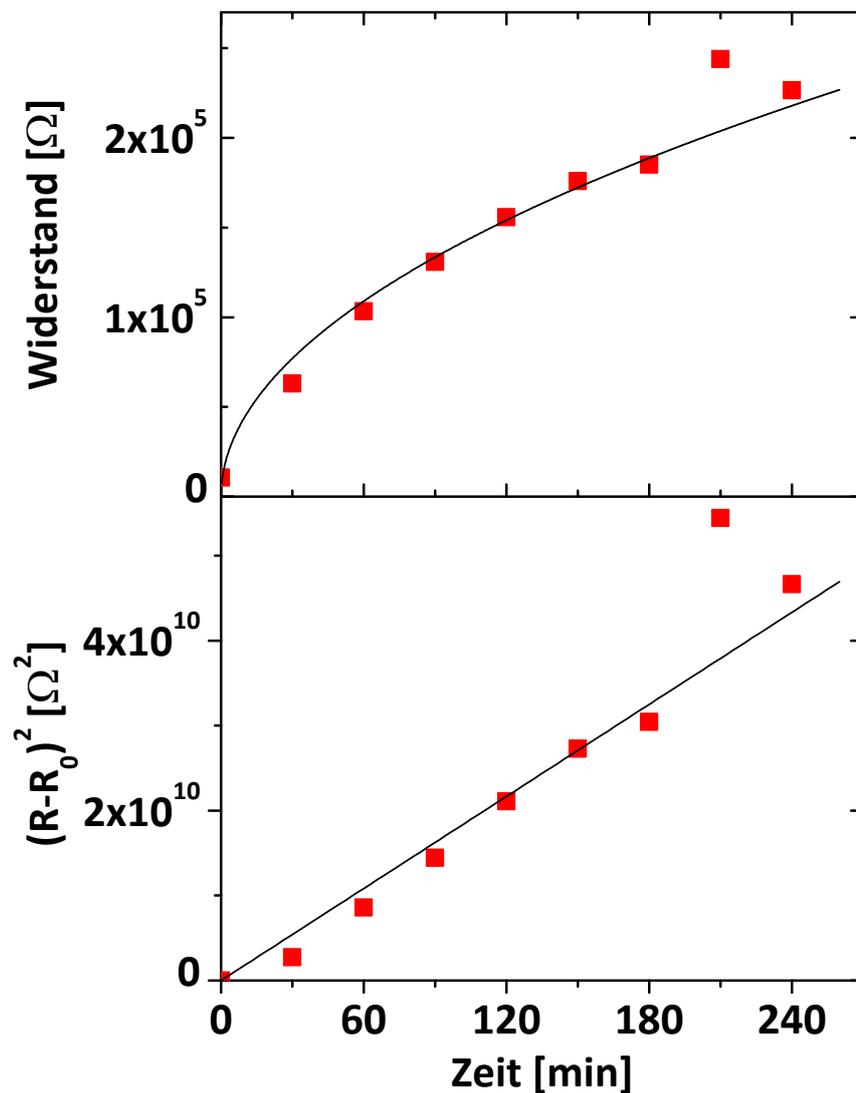


Abbildung 8.6: Diffusionskinetik am Ag/PMMA-System zeigt durch die wurzelförmige Abhängigkeit des Widerstands von der Zeit das aus der Diffusionstheorie bekannte parabolische Zeitgesetz.

tischen Widerstandsänderung mit der Zeit erklärt werden. Die „Extra-Leitfähigkeit“ aufgrund dieser Dotierung mit Metallatomen verschwindet nach längerer Zeit durch die Diffusion der Metallatome und durch den Einfang dieser Atome durch die bereits gewachsenen Metallstrukturen.

Die zeitabhängige Messung des Widerstands bestätigt somit die im Modell angenommene Vermutung, dass sich die laserdeponierten Metallatome diffusionskontrolliert an die Metallstrukturen im Polymer anlagern.

Unter dieser Annahme soll nun für das am detailliertesten untersuchte Ag/PMMA-System der Versuch unternommen werden, die Diffusionskonstante für Ag in PMMA grob abzuschätzen.

Mit der Kenntnis der Morphologie der netzwerkartigen Strukturen zu dem Zeitpunkt, bei dem die Widerstandswerte in eine Sättigung gelaufen sind (siehe REM-Aufnahme in Abbildung 8.4), besteht die Möglichkeit, den Diffusionsweg der in die Zwischenräume deponierten Ag-Atome zu bestimmen. Dazu ist eine Vielzahl an kleinen Abständen zwischen den netzwerkartigen Ag-Strukturen bestimmt und dann gemittelt worden. Es ergibt sich ein mittlerer Abstand von 7 nm bzw. ein mittlerer Diffusionsweg von 3,5 nm, also der halbe Abstand zwischen den Metallstrukturen. Somit diffundiert ein deponiertes Ag-Atom in diesem Fall von der Mitte des Zwischenraums aus. Dadurch ist der Diffusionsweg maximal, und die berechnete Diffusionskonstante kann als eine obere Schranke angesehen werden.

Wie Abbildung 8.2 erkennen lässt, ist der Widerstand beginnend mit ca. 11 k Ω nach insgesamt ca. 25.000 s in eine Sättigung von 300 k Ω gelaufen.

Nach dem parabolischen Zeitgesetz $x^2 = 2Dt$ ergibt sich hiernach eine Diffusionskonstante von $D = 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur, da alle Messungen stets bei dieser Temperatur durchgeführt wurden.

Setzt man diesen grob abgeschätzten Wert in Relation mit Daten aus der Literatur, so fällt auf, dass dieser Wert sehr groß ist. Aus den Daten von Willecke und Faupel $D_0 = 0,0016 \text{ cm}^2/\text{s}$, $Q = 1,02 \text{ eV}$ und $k = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ mit $D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$ lässt sich für das Ag/PC-System eine Diffusionskonstante von $D = 1,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur extrapolieren [112], da die radioaktiven Tracermessungen in einem Temperaturbereich von 130°C bis 210°C stattfanden.

Damit liegt der in dieser Arbeit abgeschätzte Wert etwa zwei Größenordnungen über dem Literaturwert von Willecke und Faupel. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Struktur des laserdeponierten PMMA durch den Ablationsprozess modifiziert wird. Die mit der Laserablation resultierende Kettenverkürzung des PMMA führt zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur des Polymers, was O'Driscoll und Sanayei nicht nur für PMMA, sondern auch für andere Polymere, zeigen konnten [156]. Abbildung 8.7 zeigt für PMMA dieses nach O'Driscoll bestimmte Verhalten der Anzahl der Monomereinheiten X_n , also die Kettenlänge, von der Glasübergangstemperatur T_g . Die rote Ellipse markiert einen breiteren Bereich, der für die Vielzahl von Kettenlängen steht, die bei der Laserdeposition auftreten. Aus Kapitel 5.1 ist die mittlere Molmasse vom laserdeponierten PMMA mit $M_w = 1,9 \text{ kg/mol}$ bekannt, aus der sich eine mittlere Kettenlänge von $X_n = 19$ (PMMA-Monomereinheit: 100 g/mol) ergibt. Für ein derartig

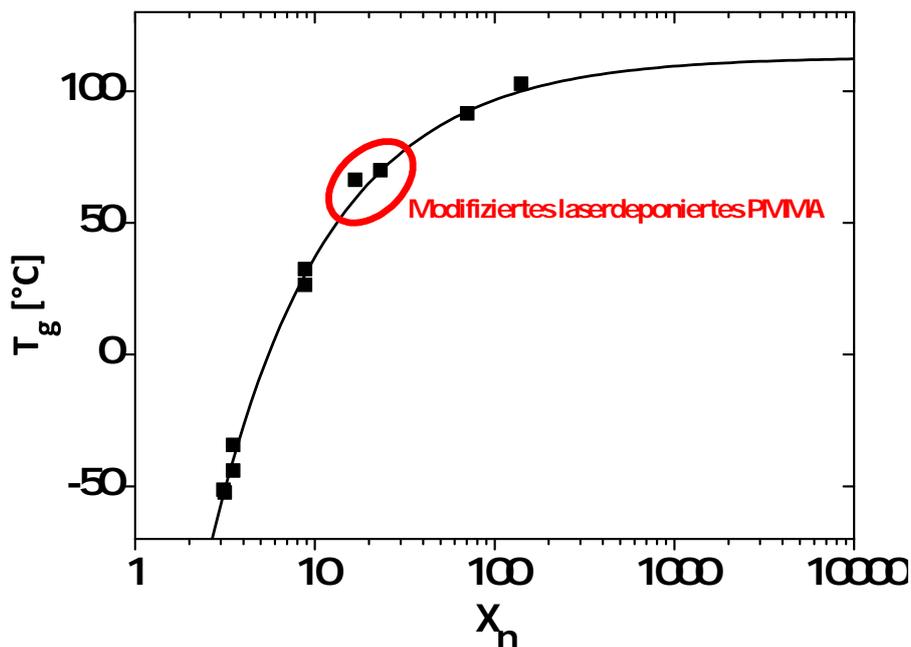


Abbildung 8.7: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Polymers nach O’Driscoll [156]. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Glasübergangstemperatur zu. Bei der Laserdeposition von PMMA treten eine Vielzahl von Kettenlängen auf, was in einem breiten Bereich der Glasübergangstemperatur resultiert.

modifiziertes PMMA sollte somit die Glasübergangstemperatur keine feste Temperatur mehr sein. Der Übergang erstreckt sich über einen breiten Bereich um die 70°C und ist damit weit unterhalb der Glasübergangstemperatur, die für das Targetmaterial PMMA in der Literatur angegeben wird mit 100 – 120°C [157–159]. Die dadurch resultierende Veränderung in der Viskosität des Polymers sollte demnach unter anderem einen starken Einfluss auf die Beweglichkeit der Metallatome im Polymer haben, wodurch sich die selbst bei Raumtemperatur sehr große Diffusionskonstante erklären lassen könnte. Es ist darüber hinaus denkbar, dass eine nach Faupel *et al.* für Au und Ag in PC ausgeschlossene Clusterdiffusion [112] - radioaktive Tracermessungen beweisen die Diffusion metallischer Atome durch einen linearen Arrhenius-Verlauf - zu einem gewissen Bruchteil doch möglich wird, da die verringerte Viskosität des Polymers eventuell eine Bewegung der Cluster im modifizierten Polymer ermöglicht.

Neben der Modifizierung des Polymers durch die Kettenverkürzung wird zusätzlich auch die Implantation hochenergetischer Ionen ($\approx 100\text{eV}$ [25]) ins Polymer Effekte einbringen, wie z. B. Strahlungsschäden [71]. Neben diesen Schäden [72, 73] (Brechen von kovalenten Bindungen in Makromolekülen, Bildung freier Radikale, Vernetzung oder Ausbildung neuer chemischer Bindungen) kann das Polymer auch durch eine

spontane Wärmezufuhr (*thermal spike*) bei Ionenimplantation modifiziert werden [160]. Nach Müller kommt diese Wärmezufuhr dadurch zustande, dass ein implantiertes Ion seine Energie durch elektronische Anregungen und durch Stöße mit Atomen im Material (*knock-on atoms*) abgibt [161]. Die gestoßenen Atome geben ihrerseits ihre Energie durch Stöße ab, und es bildet sich eine Stoßkaskade aus, die starke Gitterschwingungen induziert [162]. Das Ausbreiten dieser Schwingungen im Spätstadium der Stoßkaskade kann mit einer plötzlichen Wärmeabgabe (*thermal spike*) in einem eng begrenzten Probenraum gleichgesetzt werden [160]. Zusätzlich werden durch die Ionenimplantation teilweise Atome im Polymer durch Stoßprozesse herausgeschlagen, welche zu einem gewissen Grad wieder rekombinieren können. Die Modifikation des Polymers, die nachträglich stattfindenden Relaxationen durch z. B. Rekombinationen und die Wärmezufuhr könnten die Polymer/Metall-Wechselwirkungen in der Art beeinflussen, dass die Diffusionskonstante von Metall im Polymer derart hoch ist.

Darüber hinaus führen nach Rosset *et al.* auch Spannungen im System zu einer gewissen Beweglichkeit von Metall im Polymer. In deren Arbeit dienen oberflächennah eingebettete Au-Cluster in PDMS einer flexiblen, dehnbaren Kontaktierung zur Produktion eines Aktuators aus elektroaktivem Polymer („künstlicher Muskel“). Die schwachen Wechselwirkungskräfte begünstigen eine Bewegung der Cluster im verspannten, gedehnten Polymer, wodurch die Kontaktschicht aus sich berührenden Au-Clustern stets intakt bleibt [163].

Bei Kenntnis dieser Effekte ist das obige Modell sicherlich als sehr einfach angenommen. Die Sonderstellung des laserablatierten Polymers durch die starke Kettenmodifikation, sowohl durch die Laserstrahlung als auch durch die Implantation von Metallionen, könnte aber die um zwei Größenordnungen höhere Diffusionskonstante für Ag in PMMA nahelegen.

8.1.2 Wachstumskinetik nach erfolgter Perkolation

Die Wachstumskinetik der beiden Systeme Ag/PMMA und Pd/PMMA ist auch bei größerer Schichtdicke untersucht worden. So ist die Herstellung beim Ag/PMMA-System bei 1,8 nm und bei Pd/PMMA bei 1,1 nm abgebrochen worden. In beiden Fällen liegen somit Morphologien nach erfolgter Perkolation vor, wie in Kapitel 7.2.1 und 7.2.3 gezeigt werden konnte. Abbildung 8.8 zeigt, dass in der sich anschließenden Messzeit keine zeitliche Änderung des Widerstands zu beobachten ist. Beim Ag/PMMA-System fällt der Widerstand sogar in der 4 h Messzeit minimal von 120 Ω auf 114 Ω ab.

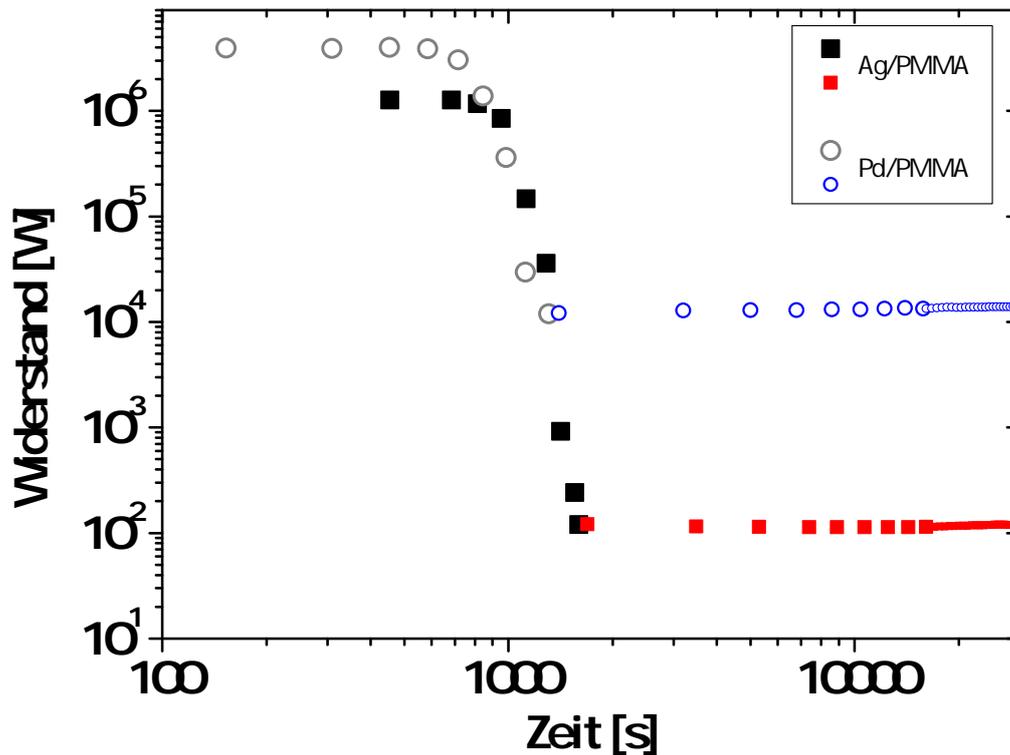


Abbildung 8.8: Vergleich der Kinetik der Widerstandsänderung von Ag bzw. Pd im Polymer *kurz nach der Perkolationschwelle*. Bereits ausgebildete Leitungspfade auf den Proben verhindern eine nachträgliche Widerstandserhöhung.

Dass die aus Kapitel 8.1.1 massiven Widerstandsänderungen hier nicht zu beobachten sind, wird auf die ansatzweise geschlossene Metallschicht zurückgeführt. Haben sich bereits „stabile“ Leitungspfade auf bzw. im Polymer ausgebildet, so kann sich der Widerstand nicht mehr zeitlich zu größeren Werten ändern. Das Abfallen im Widerstand beim Ag/PMMA-System könnte sich damit erklären lassen, dass die hohe Diffusivität der Ag-Atome ein Anwachsen der netzwerkartigen Strukturen bzw. eine Verkleinerung der Zwischenräume ermöglicht, was eine Verbreiterung des Leitungspfadest mit sich bringt.

Dass der Widerstand bei Pd/PMMA mit 12 k Ω nach der Herstellung um bis zu zwei Größenordnungen größer ist als beim Ag/PMMA-System - in beiden Systemen ist die Perkolation bereits erfolgt - begründet sich mit sehr schmalen Leitungspfaden aufgrund der sehr dichten Clustermorphologie mit sehr viel kleineren Pd-Clustern als es bei Ag der Fall ist.

8.2 Schwellen des Polymers in Lösungsmittel-Atmosphäre

In diesem Abschnitt soll darauf eingegangen werden, inwieweit die Metall/Polymer-Systeme mit eingebetteten, isolierten Clustern im Polymer als eine Art Sensor genutzt werden können. Die Idee besteht darin, durch ein Schwellen des Polymers bei Lösungsmittel-Absorption eine Änderung im Clusterabstand zu induzieren. Bei gleichzeitiger Messung des elektrischen Widerstands sollte demnach der Widerstand äußerst sensibel auf die sich ändernde Clustermorphologie reagieren.

Aus der Literatur ist von Hanisch *et al.* diese Möglichkeit zur Herstellung eines auf Lösungsmittel reagierenden Sensors basierend auf eingebetteten Au-Clustern in PMMA und PS bereits dokumentiert [27]. Da nach van Krevelen bekannt ist, dass jedes Polymer eine individuelle Sensibilität auf unterschiedliche Lösungsmittel zeigt [164], ist für diese Arbeit als Lösungsmittel Isopropanol ausgewählt worden, das in der Veröffentlichung von Hanisch *et al.* den größten Schwelleffekt auf PMMA ausgeübt hat. Wie sensibel Polymere auf unterschiedlichste Lösungsmittel reagieren, konnten auch Evans *et al.* mit Messungen der Leitfähigkeit an Schichten aus Liganden-stabilisierten Au-Clustern zeigen. Deren Proben reagieren abhängig von den funktionellen Endgruppen an den Liganden sensitiv auf verschiedene (polare und nicht-polare) Lösungsmittel [28]. Die polar funktionalisierten Au-Clustern sind sensitiver bei der Verwendung polarer Lösungsmittel, da vermutlich die beiderseitige Löslichkeit des Lösungsmittels mit den stabilisierenden Liganden effizienter stattfindet.

Der Schwellprozess bei Lösungsmittel-Aufnahme des Polymers kann nach der Theorie von Papanu *et al.* durch zwei Modelle unterschieden werden. Je nach Größe des Lösungsmittelmoleküls geschieht die Absorption durch Ficksche Diffusion oder nach dem *CaseII*-Modell, bei dem eine scharfe Grenzfläche den aufgeschwollenen vom unpenetrierten Bereich trennt, und diese dann mit konstanter Rate in die Schicht propagiert [165]. Innerhalb des aufgeschwollenen Bereichs läuft der Lösungsmitteltransport jedoch auch durch Ficksche Diffusion ab. Durch Ellipsometrie-Messungen konnten Papanu *et al.* für Isopropanol in PMMA belegen, dass der Transport des Alkohols durch die Polymerschicht dem *CaseII*-Modell gehorcht. Gusev *et al.* und Sok *et al.* verweisen hingegen auf die Freie-Volumen-Theorie - entwickelt von Cohen und Turnbull [166] für die Diffusion in Flüssigkeiten, weiterentwickelt von Vrentas und Duda für Polymere [167] - und zeigen durch Molekulardynamik-Simulationen in ihren Arbeiten, dass die Diffusion von größeren Molekülen in Polymeren durch Hüpfprozesse stattfindet, bei

denen selbst bei Abwesenheit von starken attraktiven Kräften zwischen Polymer und Lösungsmittel, das Lösungsmittel eine Energiebarriere überspringen muss, um ins freie Volumen zu gelangen [168, 169].

Die Charakterisierung des PMMA in Kapitel 5.1 hat gezeigt, dass das PMMA im Zuge der Laserdeposition eine starke Kettenverkürzung aufweist. Neben dieser Kettenverkürzung können auch Ausgas- und Absputter-Effekte einzelner flüchtiger Elemente wie H, C, O, etc. [69] oder Gruppen wie CH₃, CO, CO₂ [70] aufgrund von Ionenimplantation auftreten, auf die bereits in Kapitel 2.2 eingegangen wurde. Dadurch entstehen Löcher und freies Volumen im modifizierten Polymer, was nahelegt, dass in laserablatierten PMMA-Schichten eine erhöhte Aufnahme von Lösungsmittel möglich ist. So könnte es zu einem gesteigerten Schwellgrad kommen, als bei monodispersiven PMMA-Schichten, die per *Spin-Coating*-Verfahren in den Arbeiten von Hanisch *et al.* hergestellt wurden [27].

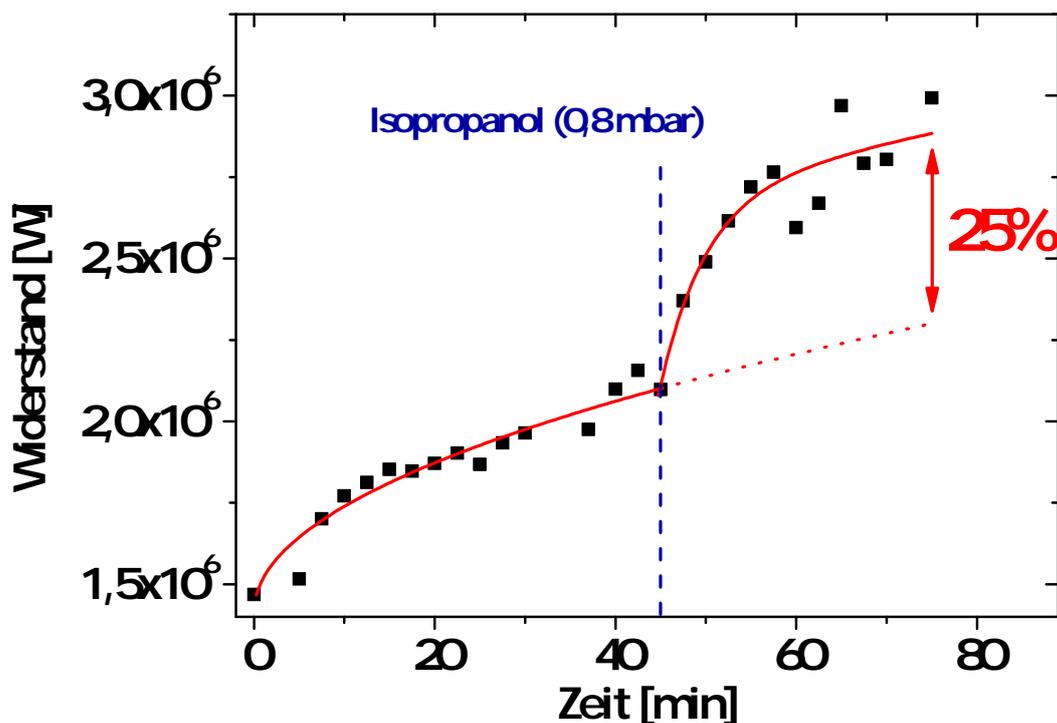


Abbildung 8.9: Einfluss des Schwellens von PMMA unter Absorption des Lösungsmittels Isopropanol. Während des Schwellens des PMMA werden die Abstände der im PMMA eingebetteten Cluster vergrößert. Die einsetzende Widerstandsänderung von bis zu 25% ist sehr groß.

Abbildung 8.9 zeigt die Widerstandsmessung unter Einfluss des Schwellens der PMMA-Schicht bei Absorption des Lösungsmittels Isopropanol. Insgesamt wurde eine 1,6 nm dicke Ag-Schichtdicke auf 500 nm dickem PMMA hergestellt. Somit liegen

isolierte Cluster oberhalb der Perkolationsgrenze vor. Die ersten Messpunkte mit einem zeitlichen Abstand von 2,5 min zeigen, wie der Widerstand von ca. 1,5 M Ω direkt nach der Abgabe der letzten Pulse auf das Target wurzelförmig auf einen Wert von ca. 2,1 M Ω läuft, wie es für Proben mit Morphologien vor Erreichen der Perkolationsgrenze durch das diffusionskontrollierte Wachstum der Cluster im Polymer aus dem vorherigen Abschnitt 8.1 bekannt ist. Bei Erreichen dieses Wertes ist die Herstellungskammer mit 0,8 mbar Isopropanol geflutet worden (Startzeitpunkt nach ca. 45 min). Hier setzt nun in der Folge des Polymerschwellens eine exponentielle Widerstandsänderung ein. Der Schwellprozess ist dem Prozess des diffusionskontrollierten Clusterwachstums zeitlich überlagert, da nicht über Stunden gewartet wurde, bis sich ein Sättigungswert im Widerstand einstellt vor Beginn der Lösungsmittelabsorption. Als Wachstumskonstante aus der exponentiellen Anpassung der Daten ergibt sich eine Zeit von ca. 5 min, innerhalb der der Widerstand auf das $1/e$ -fache des Endwerts angewachsen ist. In dieser Zeit erfolgt somit die hauptsächliche Widerstandsänderung, die man z. B. beim Einsatz für Sensoren verwenden könnte.

Die drastische Widerstandsänderung von bis zu 25%, die auf den Schwellprozess mit der induzierten Vergrößerung des Clusterabstands zurückzuführen ist, ist wesentlich größer als die, die von Hanisch *et al.* mit ca. 9% beobachtet wurde [27]. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine erhöhte Aufnahme des Polymers an Lösungsmittel und eine große Mobilität im Polymer sein, was durch das stark vernetzte und kurzkettige, laserablatierte Polymer ermöglicht wird [131].

Im folgenden soll gezeigt werden, dass die Wachstumskonstante von ca. 5 min, welche als ein Maß für die Reaktionszeit angesehen werden kann, tatsächlich realistisch ist. Kapitel 6.1 hat gezeigt, dass die Ag-Cluster im Mittel bis zu 5 nm tief im PMMA implantiert sind. Dringt das Lösungsmittel also bis in eine Tiefe von ca. 10 nm ein, so sollte man davon ausgehen können, dass alle im Polymer eingebetteten Cluster durch den einsetzenden Schwellprozess involviert sind. Nach Papanu *et al.* beträgt die Eindringrate für Isopropanol in PMMA bei einer Temperatur von ca. 40°C in etwa 1,5 nm/min [165]. Ganz grob kann somit eine Zeit von etwas weniger als 7 min abgeschätzt werden, innerhalb der die obere Polymerschicht (10 nm) anschwillt, was die Clusterabstandsänderung zur Folge hat. Zwar zeigen die Arbeiten von Papanu, dass die Eindringrate exponentiell von der Temperatur abhängt, was für eine zu groß abgeschätzte Eindringrate sprechen würde (Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt), allerdings zeigen sie auch, dass mit Zunahme der Polydispersität eines Polymers - das ist ein Maß für die Verteilung der Molmassen - auch die Eindringrate des Alkohols zunimmt. Das laserablatierte PMMA weist aufgrund der während des

Ablationsprozesses stattfindenden Kettenverkürzung eine größere Polydispersität mit bis zu $D = 3,5$ auf, wie Fuchs in ihrer Dissertation zeigen konnte [131], als das polydispersive PMMA in den Arbeiten von Papanu *et al.* mit $D = 2,8$. Desweiteren wird die Rate auch durch die Spannungsrelaxation im angeschwollenen Polymernetzwerk kontrolliert [170]. Generell sind die Zeiten mit ca. 5 min und ca. 7 min doch relativ ähnlich, so dass diese Abschätzung plausibel erscheint.

Insgesamt konnte eine nachträgliche Widerstandsverkleinerung durch Abpumpen des Lösungsmittels und einer damit verbundenen reversiblen Clusterabstandsänderung nicht erzielt werden. Die mit PLD hergestellten Proben aus isolierten Clustern im laserdeponierten PMMA weisen somit eher die Funktion eines einmalig detektierenden Schalters auf. Dieser zeichnet sich allerdings durch die drastische Widerstandsänderung von ca. 25% aus bei einer Reaktionszeit von etwa 5 min (Wachstumskonstante aus exponentieller Anpassung).



Abbildung 8.10: Rissbildung der Polymerschicht bei Lösungsmittelabsorption. Die Polymerketten können nicht schnell genug relaxieren während die Lösungsmittelmoleküle im Polymer diffundieren, und so bauen sich große Spannungen in der Polymerschicht auf.

Nicht ganz auszuschließen ist eine im späteren Stadium des Schwellprozesses beginnende Rissbildung des Polymers. Diese kommt nach Papanu *et al.* dadurch zustande, dass die Polymerketten bei Lösungsmittelaufnahme nicht schnell genug relaxieren können, und sich dadurch große Spannungen in der Polymerschicht ausbilden können [165]. Diese Rissbildung konnte auch bei einer weiteren Probe nach sehr langer Beladungszeit tatsächlich beobachtet werden. Die vom Substrat abgeplatzte Polymerschicht (orange) im Zwischenraum der inneren beiden Kontakte der Widerstandsgeometrie (dunkle Bereiche) ist in der Aneinanderstückelung der Lichtmikroskop-Aufnahmen in [Abbildung 8.10](#) zu sehen.

Zusammenfassend ist in diesem Kapitel die Wachstumskinetik in laserdeponierten Metall/Polymer-Systemen untersucht worden. Erneut zeigt sich, dass die Kinetik stark von der Beweglichkeit bzw. Diffusivität der Metalle im Polymer abhängt. Während Ag im PMMA drastische zeitliche Widerstandsänderungen gezeigt hat, fielen diese im Falle von Pd eher gering aus. Dabei hat sich speziell am System Ag/PMMA gezeigt, dass das Wachstum der Metallcluster im Polymer diffusionskontrolliert abläuft. Die hohe Beweglichkeit von Ag im PLD-modifizierten PMMA konnte durch die Berechnung einer sehr großen Diffusionskonstante belegt werden.

Am System Ag/PMMA ist schließlich der Versuch unternommen worden, die laserdeponierten und im Polymer eingebetteten Metallcluster für sensorische Anwendungen herzustellen. Mit einer sehr großen Widerstandsänderung von 25% bei einer Reaktionszeit von ca. 5 min ist ein (nicht-reversibler) Schalter für eine Lösungsmittel-Detektion entstanden. Dessen Funktionsprinzip beruht darauf, dass Polymere bei Lösungsmittelabsorption anschwellen und somit eine Clusterabstandsänderung induzieren.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die einzelnen Wachstumsstadien von laserdeponierten Metall/Polymer-Systemen untersucht. Mit der Wahl der Polymere PMMA und PC (BisDMA) sind bewusst zwei in ihren mechanischen Eigenschaften äußerst unterschiedliche Polymere verwendet worden. Während das PC einen Elastizitätsmodul von ca. 6 GPa hat (BisDMA: 6 GPa), liegt mit dem PMMA ablationsbedingt eine Matrix vor, die mit nur 1 MPa eine deutlich weichere Unterlage für deponierte Metallatome und -ionen darstellt. Die verwendeten Metalle Ag und Pd zeichnen sich durch ihre unterschiedlich hohe Diffusivität bzw. Reaktivität mit den jeweiligen Polymeren aus. Außerdem ist mit der Deposition von Metall auf Silizium-Substraten ein Vergleichssystem untersucht worden, bei dem durch sehr oberflächennah stattfindende Wachstumsprozesse das klassische Inselwachstum vorliegt.

Laserdeponierte Polymere eignen sich hervorragend als Matrix zum Einbetten metallischer Cluster, da sie sehr glatt mit Rauigkeiten von nur 0,3 nm deponiert werden können und damit als eine äußerst homogene Unterlage fungieren. Dabei ist der Ablationsmechanismus von PMMA weitestgehend aus Vorgängerarbeiten bekannt. Weitere Erkenntnisse hinsichtlich des Inkubationsprozesses konnten jedoch in dieser Arbeit durch NEXAFS-Untersuchungen in Kollaboration mit dem Laser-Laboratorium Göttingen gewonnen werden. So kommt es während der Ablation des PMMA-Targets zu einer Kettenverkürzung und teilweisen Abspaltung der Polymer-Seitengruppen, was aus den NEXAFS-Spektren durch eine Verkleinerung der C=O-Resonanz und der Ausbildung von C=C-Doppelbindungen, die eigentlich nicht im PMMA-Monomer existent sind, deutlich wird. Dies führt dazu, dass während dieser Inkubation PMMA ablatierbar wird, da das reine Targetmaterial mit nur einer Doppelbindung im Monomer (Carbonyl) ein schlechter UV-Absorber ist.

Durch die systematische Untersuchung der Keimbildung und des Wachstums metallischer Nanopartikel auf bzw. knapp unterhalb der Polymeroberfläche konnte in dieser Arbeit aufgezeigt werden, inwieweit der verschieden große Elastizitätsmodul der

Polymere das Wachstum des Metalls beeinflusst. Die unterschiedlich große Diffusivität und Reaktivität der Metalle Ag und Pd führt hier zu beachtlichen morphologischen Unterschieden bei den Wachstumsprozessen.

Das Clusterwachstum konnte gezielt durch die Anzahl der Laserpulse auf das metallische Target eingestellt werden. Abhängig von der Metall-Materialmenge und der polymeren Unterlage konnten so in den Frühstadien des Wachstums Clustergrößen von 1 nm bis 50 nm hergestellt werden, die aufgrund der amorphen Unterlage und des hohen Unterschieds in den Oberflächenspannungen (1200 bis 2000 mJ/m² bei Metallen, ca. 40 mJ/m² bei Polymeren) eine sehr runde Gestalt annehmen.

Die bei der gepulsten Laserdeposition typische mittlere kinetische Energie der ablatierten Ionen mit ca. 100 eV führt, wie SRIM-Simulationen zeigen konnten, zu einer Implantation der Ionen ins Polymer in eine mittlere Tiefe von 5 nm. Eine Übersättigung an Atomen in dieser Tiefe führt zur Keimbildung und Wachstum der Cluster. Durch weiteren direkten Atomeinfang bzw. Diffusion und Anlagerung der Atome im Polymer zu den Clustern wächst die Clustergröße an, und es resultiert eine bimodale Verteilung der Clustergröße. Ein Vergleich von REM- und TEM-Untersuchungen als auch die Präparation von Querschnittslamellen mit der fokussierten Ionenstrahltechnik konnte neben den SRIM-Simulationen auch experimentell nachweisen, dass die Cluster eingebettet unter der Polymeroberfläche vorliegen.

Die systematische Untersuchung der Clustermorphologien konnte zudem den Übergang von totaler zu partieller Koaleszenz aufzeigen, also denjenigen kritischen Clusterradius, bei dem zu viel Zeit - limitiert durch die Diffusivität der Metalle und der 4. Potenz im Clusterradius - benötigt wird, um einen perfekt runden Cluster auszubilden. Ab einer effektiven Metall-Schichtdicke von 4 nm waren Koaleszenzprozesse bei den Clustern zu beobachten, bei denen die Cluster anschließend eine unförmige Gestalt annehmen.

Mit fortschreitendem Anwachsen der metallischen Cluster bilden sich immer elongiertere und unförmigere Strukturen aus, bis sich letztlich netzwerkartige Strukturen ausbilden, die bei einer kritischen effektiven Schichtdicke perkolieren. Diese kritische Perkulationsgrenze konnte für die verschiedenen Systeme bestimmt werden und ist abhängig von der Diffusivität und Reaktivität der Metalle auf den jeweiligen Polymeren, aber auch abhängig von der Implantationstiefe. Die geringere Diffusivität und höhere Reaktivität von Pd auf bzw. in den Polymeren führte so zu einer geringen Clustergröße von unter 5 nm und einem hohen Bedeckungsgrad, was generell zu schneller geschlossenen Schichten auf dem Polymer geführt hat. Wie groß der Einfluss der Diffusivität auf die Clustermorphologie ist, zeigte sich bei der Deposition von Ag auf die jeweiligen Polymere. Über einen sehr breiten effektiven Schichtdickenbereich

zwischen 1 nm und 8 nm konnten isoliert voneinander vorliegende Strukturen auf bzw. im Polymer eingestellt werden, da sich insgesamt größere und damit weiter voneinander entfernt vorliegende Cluster durch einen effektiveren Atomeinfang bzw. eine Diffusion längerer Reichweite einstellten.

Einen vollständigen Überblick über die Wachstumsstadien der Metall/Polymer-Systeme - angefangen in den Frühstadien mit der Keimbildung und des Wachstums, über die Perkolation netzwerkartiger Strukturen, bis hin zur Ausbildung geschlossener Schichten - lieferte eine für die Arbeit konzipierte *in-situ*-Vierpunkt-Widerstandsmessmethode. Die Messungen an den jeweilig untersuchten unterschiedlichen Polymer/Metall-Systemen bestätigten dabei die durch Mikroskopie (TEM, REM, AFM) gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der kritischen Schichtdicken beim Übergang von einem Wachstumsstadium ins nächste.

Es zeigte sich, dass es generell beim Wachstum von Metallschichten auf dem laserdeponierten PMMA zu einer spannungsinduzierten Wellenbildung kommt, die die Oberfläche mit Amplituden teilweise bis zu 300 nm aufrauen. Spannenderweise konnte bei der systematischen Untersuchung in Abhängigkeit von der effektiven Ag-Schichtdicke auf PMMA ein Wechsel von Druck- zu Zugspannungen und wieder zurück zu Druckspannungen beobachtet werden, was auf Gitterweiterungen der Cluster, Koaleszenzprozesse (*island zipping*) und die Ionenimplantation sowie einer daraus resultierenden Verdichtung des Materials (*shot peening*) zurückgeführt werden konnte. Lediglich das PMMA mit dem sehr geringen Elastizitätsmodul von nur 1 MPa kann den Spannungen nicht widerstehen, wodurch es zu dieser beobachteten Aufrauung kommt.

Die Orientierungsverteilung der Metallcluster bzw. der Körner in bereits geschlossenen Metallschichten auf den jeweiligen Polymeren zeigen ausnahmslos die bevorzugte Wachstumsorientierung in (111)-Richtung, was für die Metalle mit kubisch flächenzentrierter Gitterstruktur zu erwarten gewesen ist. Vergleichsmessungen auf den Silizium-Substraten zeigten hingegen eine epitaktisch gewachsene Ag-Schicht auf Silizium. Zudem bestätigte sich die erhöhte Rauigkeit durch die spannungsinduzierte Wellenbildung bei den jeweiligen Polymer/Metall-Systemen durch eine etwa 15° breite Orientierungsverteilung in Röntgendiffraktometrie-messungen.

Interessanterweise zeigten sich zeitabhängige Widerstandsänderungen bei unterschiedlichen Wachstumsstadien, wodurch es möglich war, die Diffusionskinetik des Wachstums von Metall im Polymer zu analysieren und ein Modell für diese Diffusionskinetik vorzuschlagen. Nach Herstellung einer Clustermorphologie kurz vor der

Perkolationsgrenze ergab sich eine nachträgliche Widerstandssteigerung um bis zu 2500% innerhalb einer Zeit von 7 h, was für eine äußerst hohe Mobilität von Ag im laserdeponierten PMMA spricht. Mit der Kenntnis der zugrunde liegenden Morphologie aus REM-Untersuchungen konnte eine Diffusionskonstante von Ag im laserdeponierten PMMA mit $D = 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur bestimmt werden. Diese in Relation zu Literaturdaten erhöhte Mobilität liegt wahrscheinlich größtenteils an der Modifizierung des laserdeponierten PMMA durch Kettenverkürzung und der daraus resultierenden Absenkung der Glasübergangstemperatur. Auch die Ionenimplantation sollte durch Strahlungsschäden, Wärmezufuhr und Relaxationsprozesse zur Erhöhung der Beweglichkeit von Metallatomen im Polymer beitragen.

Im vorgeschlagenen Modell zur Erklärung des nachträglichen Widerstandsanstiegs wird davon ausgegangen, dass die zuletzt deponierten Metallatome - in den Zwischenräumen der netzwerkartigen Strukturen statistisch verteilt im Polymer vorliegend - durch eine Art Dotierung für eine „Extra-Leitfähigkeit“ im Polymer sorgen. Die Diffusion und Anlagerung dieser Atome an die Strukturen bzw. die Bildung neuer Keime leert den Zwischenraum zwischen den Strukturen und lässt das Polymer wieder nichtleitend werden. Welcher Transportmechanismus hinter dieser Leitfähigkeitsänderung steht, konnte nicht abschließend geklärt werden. Jedoch liegt es nahe, dass es sich um Tunnelprozesse mit involvierten Elektron-Hüpfprozessen zwischen den Metallstrukturen handeln könnte. Aus der zeitabhängigen Widerstandsmessung konnte die im Modell angenommene Vermutung zudem bestätigt werden, dass sich laserdeponierte Metallatome diffusionskontrolliert an die Metallstrukturen im Polymer anlagern.

Inwieweit die Metall/Polymer-Systeme mit isoliert eingebetteten Clustern im Polymer als eine Art Sensor genutzt werden können, wurde durch Schwellexperimente des Polymers bei Lösungsmittel-Absorption untersucht. Die dadurch induzierte Änderung im Clusterabstand hatte einen erheblichen Einfluss auf den gleichzeitig gemessenen Widerstand durch Einschränkung des Tunneltransports zwischen den Clustern. Mit der Verwendung von Isopropanol beim Ag/PMMA-System konnte eine beträchtliche Widerstandsänderung von 25% bei einer Reaktionszeit von 5 min erzielt werden.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, welchen großen Einfluss die Diffusivität und Reaktivität der verwendeten Metalle und die Elastizitätsmoduln der Polymere auf die Keimbildung und das Wachstum metallischer Nanocluster im Polymer haben. *In-situ*-Widerstandsmessungen zeigten, dass in dem Ag/PMMA-System eine erhöhte Kinetik der Metallatome vorliegt, die eine Verwendung dieses speziellen Systems aus laserdeponierten Schichten sogar für sensorische Anwendungen ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- [1] WAGNER F. E., HASLBECK S., STIEVANO L., CALOGERO S., PANKHURST Q. A., MARTINEK K. P.: *Before striking gold in gold-ruby glass*. Nature 407 (2000), S. 691–692
- [2] SAWYER W. G., FREUDENBERG K. D., BHIMARAJ P., SCHADLER L. S.: *A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles*. Wear 254 (2003), S. 573–580
- [3] OUYANG J., CHU C. W., SZMANDA C. R., MA L., YANG Y.: *Programmable polymer thin film and non-volatile memory device*. Nature Materials 3 (2004), S. 918–922
- [4] ZHANG Z., LAGALLY M. G.: *Atomistic processes in the early stages of thin-film growth*. Science 276 (1997), S. 377–383
- [5] HINDSON J. C., SAGHI Z., HERNANDEZ-GARRIDO J.-C., MIDGLEY P. A., GREENHAM N. C.: *Morphological study of nanoparticle-polymer solar cells using high-angle annular dark-field electron tomography*. Nano Letters 11 (2011), S. 904–909
- [6] HEILMANN A., WERNER J.: *In situ observation of microstructural changes of embedded silver particles*. Thin Solid Films 317 (1998), S. 21–26
- [7] BIEDERMAN H., OSADA Y.: Plasma polymerization processes. Elsevier 1992
- [8] KAY E.: *Synthesis and properties of metal clusters in polymeric matrices*. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters 3 (1986), S. 251–262
- [9] SCHISSEL P., KENNEDY C., GOGGIN R.: *Role of inorganic oxide interlayers in improving the adhesion of sputtered silver film on PMMA*. Journal of Adhesion Science and Technology 9 (1995), S. 413–424
- [10] WU Y., ZHANG T., ZHANG H., ZHANG X., DENG Z., ZHOU G.: *Electrical properties of polymer modified by metal ion implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 169 (2000), S. 89–93
- [11] TEIXEIRA F. S., SALVADORI M. C., CATTANI M., BROWN I. G.: *Gold-implanted shallow conducting layers in polymethylmethacrylate*. Journal of Applied Physics 105 (2009)

- [12] BOWDEN N., BRITAIN S., EVANS A. G., HUTCHINSON J. W., WHITESIDES G. M.: *Spontaneous formation of ordered structures in thin films of metals supported on an elastomeric polymer*. Nature 393 (1998), S. 146–149
- [13] THRAN A., KIENE M., ZAPOROJTCHENKO V., FAUPEL F.: *Condensation coefficients of Ag on polymers*. Physical Review Letters 82 (1999), S. 1903–1906
- [14] VREE C., MAYR S. G.: *Structure and surface morphology of vapor deposited polycarbonate thin films*. Journal of Applied Physics 104 (2008), S. 083517
- [15] SCHÜRMAN U., HARTUNG W., TAKELE H., ZAPOROJTCHENKO V., FAUPEL F.: *Controlled syntheses of Ag-polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources*. Nanotechnology 16 (2005), S. 1078–1082
- [16] AFONSO C. N., SERNA R., BALLESTEROS J. M., PETFORD-LONG A. K., DOOLE R. C.: *Synthesis by pulsed laser deposition of metallic nanoclusters embedded in an amorphous host*. Applied Surface Science 127 (1998), S. 339–343
- [17] FAUPEL J.: Wachstum von metallischen Nanoclustern auf Polymeroberflächen. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Dissertation 2005
- [18] RÖDER J., FAUPEL J., KREBS H. U.: *Growth of polymer-metal nanocomposites by pulsed laser deposition*. Applied Physics A 93 (2008), S. 863–867
- [19] SCHLENKRICH Susanne: Spannungsinduzierte Wellenbildung in Polymer/Metall-Nanokompositen. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Dissertation 2014
- [20] FUCHS B.: Charakterisierung und Modifizierung glatter laserdeponierter Poly(methyl methacrylat)-Schichten. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Dissertation 2010
- [21] SÜSKE E.: Charakteristische Eigenschaften laserdeponierter Poly(methyl-methacrylat)-Filme. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Dissertation 2005
- [22] SCHARF T.: Depositionsmechanismen, Struktur und mechanische Eigenschaften laserdeponierter Poly(methyl methacrylat)-Filme. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Dissertation 2006
- [23] LUNNEY J. G.: *Pulsed laser deposition of metal and metal multilayer films*. Applied Surface Science 86 (1995), S. 79–85
- [24] KREBS H. U.: *Characteristic properties of laser-deposited metallic systems*. International Journal of Non-Equilibrium Processing 10 (1997), S. 3–24

-
- [25] FÄHLER S., KREBS H. U.: *Calculations and experiments of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation of metals*. Applied Surface Science 96-98 (1996), S. 61–65
- [26] FÄHLER S., KAHL S., WEISHEIT M., STURM K., KREBS H. U.: *The interface of laser deposited Cu/Ag multilayers: evidence of the „subsurface growth mode“ during pulsed laser deposition*. Applied Surface Science 154 (2000), S. 419–423
- [27] HANISCH C., KULKARNI A., ZAPOROJTCHENKO V., FAUPEL F.: *Polymer-metal nanocomposites with 2-dimensional Au nanoparticle arrays for sensoric applications*. Journal of Physics: Conference Series 100 (2008), S. 052043
- [28] EVANS S. D., JOHNSON S. R., CHENG Y. L., SHEN T.: *Vapour sensing using hybrid organic-inorganic nanostructured materials*. Journal of Materials Chemistry 10 (2000), S. 183–188
- [29] ZAMBORINI F. P., LEOPOLD M. C., HICKS J. F., KULESZA P. J., MALIK M. A., MURRAY R. W.: *Electron hopping conductivity and vapor sensing properties of flexible network polymer films of metal nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society 124 (2002), S. 8958–8964
- [30] BARTH J. V., COSTANTINI G., KERN K.: *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*. Nature 437 (2005), S. 671–679
- [31] LOPES W.A., JAEGER H. M.: *Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds*. Nature 414 (2001), S. 735–738
- [32] ROZAS R., KRASKA T.: *Formation of metal nano-particles on and in polymer films investigated by molecular dynamics simulation*. Nanotechnology 18 (2007), S. 165706
- [33] YOUNG T.: *Cohesion of fluids*. Essay (1804), S. 65–87
- [34] BAUER E.: *Phänomenologische Theorie der Kristallabscheidung an Oberflächen.I*. Zeitschrift für Kristallographie 110 (1958), S. 372–394
- [35] REISS H.: *The kinetics of phase transitions in binary systems*. Journal of Chemical Physics 18 (1950), S. 840–848
- [36] STAUFFER D.: *Kinetic theory of two-component („hetero-molecular“) nucleation and condensation*. Journal of Aerosol Science 7 (1976), S. 319–333
- [37] TRINKAUS H.: *Theory of the nucleation of multicomponent precipitates*. Physical Review B 27 (1983), S. 7372–7378
- [38] YOREO J. J., VEKILOV P. G.: *Principles of crystal nucleation and growth*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 54 (2003), S. 57–93

- [39] HICKEY J., L'HEUREUX I.: *Classical nucleation theory with a radius-dependent surface tension: A two-dimensional lattice-gas automata model*. Physical Review E 87 (2013), S. 022406
- [40] LÜMMEN N., KRASKA T.: *Molecular dynamics investigation of homogeneous nucleation and cluster growth of platinum clusters from supersaturated vapour*. Nanotechnology 16 (2005), S. 2870–2877
- [41] EISENHAWER B., SIVAKOV V., CHRISTIANSEN S., FALK F.: *A time-resolved numerical study of the vapor-liquid-solid growth kinetics describing the initial nucleation phase as well as pulsed deposition processes*. Nano Letters 13 (2013), S. 873–883
- [42] LENNARD-JONES J. E.: *The interaction of atoms and molecules with solid surfaces. XI. The dispersal of energy from an activated link*. Proceedings of the Royal Society A 163 (1937), S. 127–131
- [43] WALTON D.: *Nucleation of vapor deposits*. Journal of Chemical Physics 37 (1962), S. 2182–2188
- [44] RHODIN T. N., WALTON D.: *Nucleation and growth processes on solid surfaces*. Metal Surfaces, Cleveland: American Society for Metals (1963), S. 259–286
- [45] KREBS H. U., BREMERT O., STÖRMER M., LUO Y.: *Comparison of the structure of laser-deposited and sputtered metallic alloys*. Applied Surface Science 86 (1995), S. 90–94
- [46] CHAKRAVERTY B. K.: *Grain size distribution in thin films 1. Conservative systems*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 28 (1967), S. 2401–2412
- [47] VENABLES J. A., SPILLER G. D. T., HANBÜCKEN M.: *Nucleation and growth of thin films*. Reports on Progress in Physics 47 (1984), S. 399–459
- [48] KELLY R., ROTHENBERG J. E.: *Laser sputtering: Part III. The mechanism of the sputtering of metals low energy densities*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 7 (1985), S. 755–763
- [49] RATSCH C., VENABLES J. A.: *Nucleation theory and the early stages of thin film growth*. Journal of Vacuum Science and Technology A 21 (2003), S. 96–109
- [50] BARTH J. V., BRUNE H.: *Atomare Prozesse an Oberflächen*. Physik in unserer Zeit 29 (1998), S. 251–260
- [51] REICHELT K.: *Keimbildung und Wachstum von Schichten*. 17. IFF-Ferienkurs, Dünne Schichten und Schichtsysteme (1986), S. 27–57
- [52] VENABLES J. A.: *Atomic processes in crystal growth*. Surface Science 299 (1994), S. 798–817

-
- [53] ZINSMEISTER G.: *A contribution to Frenkel's theory of condensation*. Vacuum 16 (1966), S. 529–535
- [54] VENABLES J. A.: *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*. Philosophical Magazine 27 (1973), S. 697–738
- [55] LEWIS B.: *Migration and capture processes in heterogeneous nucleation and growth: I. Theory*. Surface Science 21 (1970), S. 273–288
- [56] STOWELL M. J., HUTCHINSON T. E.: *Nucleation kinetics in thin film growth: II. Analytical evaluation of nucleation and growth behaviour*. Thin Solid Films 8 (1971), S. 41–53
- [57] STOWELL M. J.: *Capture numbers in thin film nucleation theories*. Philosophical Magazine 26 (1972), S. 349–360
- [58] SIGSBEE R. A.: *Adatom capture and growth rates of nuclei*. Journal of Applied Physics 42 (1971), S. 3904–3915
- [59] BLACKMAN J. A.: *Metallic Nanoparticles*. Elsevier Science Limited 2009 (Handbook of Metal Physics Series)
- [60] FINK D.: *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*. Springer 2004 (Springer Series in Materials Science)
- [61] KENIK E. A., MITCHELL T. E.: *Orientation dependence of the threshold displacement energy in copper and vanadium*. Philosophical Magazine 32 (1975), S. 815–831
- [62] KING W. E., BENEDEK R.: *Computer simulation study of the displacement threshold-energy surface in Cu*. Physical Review B 23 (1981), S. 6335–6339
- [63] LEE E. H., RAO G. R., LEWIS M. B., MANSUR L. K.: *Effects of electronic and recoil processes in polymers during ion implantation*. Journal of Materials Research 9 (1994), S. 1043–1050
- [64] KREBS H. U., STÖRMER M., FÄHLER S., BREMERT O., HAMP M., PUNDT A., TEICHLER H., BLUM W., METZGER T. H.: *Structural properties of laser deposited metallic alloys and multilayers*. Applied Surface Science 109 (1997), S. 563–569
- [65] KREBS H. U.: *Charakteristische Eigenschaften laserdeponierter metallischer Systeme*. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Habilitation (1995)
- [66] GUINAN M. W., KINNEY J. H.: *Molecular dynamic calculations of energetic displacement cascades*. Journal of Nuclear Materials 104 (1981), S. 1319–1323
- [67] WELLER R. A., WELLER M. R.: *Energy sharing and sputtering in low-energy collision cascades*. Radiation Effects 60 (1982), S. 209–222

- [68] MAZZOLDI P., ARNOLD G. W.: Ion beam modification of insulators. Elsevier 1987 (Beam modification of materials)
- [69] KOVAL Y.: *Mechanism of etching and surface relief development of PMMA under low-energy ion bombardment*. Journal of Vacuum Science & Technology B 22 (2004), S. 843–851
- [70] PICQ V., RAMILLON J. M., BALANZAT E.: *Swift heavy ions on polymers: Hydrocarbon gas release*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 146 (1998), S. 496–503
- [71] MIOTELLO A., DE MARCHI G., MATTEI G., MAZZOLDI P., SADA C.: *Clustering of gold atoms in ion-implanted silica after thermal annealing in different atmospheres*. Physical Review B 63 (2001), S. 075409
- [72] SVIRIDOV D. V.: *Chemical aspects of implantation of high-energy ions into polymeric materials*. Russian Chemical Reviews 71 (2002), S. 315–327
- [73] STEPANOV A. L.: *Optical properties of metal nanoparticles synthesized in a polymer by ion implantation: A review*. Technical Physics 49 (2004), S. 143–153
- [74] KOBAYASHI T., IWATA T., DOI Y., IWAKI M.: *Metallic nanoparticles formed in polyimide by ion implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 175 (2001), S. 548–553
- [75] YÜKSELICI H., PERSANS P. D., HAYES T. M.: *Optical studies of the growth of $Cd_{1-x}Zn_xS$ nanocrystals in borosilicate glass*. Physical Review B 52 (1995), S. 11763–11772
- [76] STROBEL M., REISS S., HEINIG K. H.: *Evolution of nanocluster ensembles: Computer simulation of diffusion and reaction controlled Ostwald ripening*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 120 (1996), S. 216–220
- [77] SAHM P. R., EGRY I., VOLKMANN T.: Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen: Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Metalle. Springer 2001
- [78] WAGNER C.: *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)*. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 65 (1961), S. 581–591
- [79] LIFSHITZ I. M., SLYOZOV V. V.: *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 19 (1961), S. 35–50
- [80] MAZZOLDI P., MATTEI G.: *Potentialities of ion implantation for the synthesis and modification of metal nanoclusters*. Rivista del Nuovo Cimento 28 (2005), S. 1–69

-
- [81] LI K. D.: *Three-dimensional modeling of embedded nanoparticles formation by ion beam implantation*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience 10 (2013), S. 629–636
- [82] YUAN C. W., YI D. O., SHARP I. D., SHIN S. J., LIAO C. Y., GUZMAN J., AGER J. W. III, HALLER E. E., CHRZAN D. C.: *Theory of Nanocluster Size Distributions from Ion Beam Synthesis*. Physical Review Letters 102 (2009), S. 146101
- [83] JOSÉ-YACAMÁN M., GUTIERREZ-WING C., MIKI M., YANG D. Q., PIYAKIS K. N., SACHER E.: *Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B 109 (2005), S. 9703–9711
- [84] BUFFAT Ph., BOREL J. P.: *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Physical Review A 13 (1976), S. 2287–2298
- [85] SUN C. Q., WANG Y., TAY B. K., LI S., HUANG H., ZHANG Y. B.: *Correlation between the melting point of a nanosolid and the cohesive energy of a surface atom*. The Journal of Physical Chemistry B 106 (2002), S. 10701–10705
- [86] SUN C. Q., TAY B. K., ZENG X. T., LI S., CHEN T. P., ZHOU J., BAI H. L., JIANG E. Y.: *Bond-order–bond-length–bond-strength (bond-OLS) correlation mechanism for the shape-and-size dependence of a nanosolid*. Journal of Physics: Condensed Matter 14 (2002), S. 7781–7795
- [87] LEWIS L. J., JENSEN P., BARRAT J. L.: *Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters*. Physical Review B 56 (1997), S. 2248–2257
- [88] ZHAO S. J., WANG S. Q., YANG Z. Q., YE H. Q.: *Coalescence of three silver nanoclusters: a molecular dynamics study*. Journal of Physics: Condensed Matter 13 (2001), S. 8061
- [89] LEHTINEN K. E. J., ZACHARIAH M. R.: *Energy accumulation in nanoparticle collision and coalescence processes*. Journal of Aerosol Science 33 (2002), S. 357–368
- [90] LÜMMEN N., KRASKA T.: *Molecular dynamics investigations of the coalescence of iron clusters embedded in an inert-gas heat bath*. Physical Review B 71 (2005), S. 205403
- [91] JEFFERS G., DUBSON M. A., DUXBURY P. M.: *Island-to-percolation transition during growth of metal films*. Journal of applied physics 75 (1994), S. 5016–5020
- [92] NICHOLS F. A.: *Coalescence of two spheres by surface diffusion*. Journal of Applied Physics 37 (1966), S. 2805–2808
- [93] BRAILSFORD A. D., GJOSTEIN N. A.: *Influence of surface energy anisotropy on morphological changes occurring by surface diffusion*. Journal of Applied Physics 46 (1975), S. 2390–2397

- [94] CARREY J., MAURICE J. L.: *Scaling laws near percolation during three-dimensional cluster growth: A Monte Carlo study*. Physical Review B 65 (2002), S. 205401
- [95] KUMIKOV V. K., KHOKONOV K. B.: *On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals*. Journal of Applied Physics 54 (1983), S. 1346–1350
- [96] VITOS L., RUBAN A. V., SKRIVER H. L., KOLLÁR J.: *The surface energy of metals*. Surface Science 411 (1998), S. 186–202
- [97] BAO L. R., TAN L., HUANG X. D., KONG Y. P., GUO L. J., PANG S. W., YEE A. F.: *Polymer inking as a micro- and nanopatterning technique*. Journal of Vacuum Science & Technology B 21 (2003), S. 2749–2754
- [98] KOVACS G. J., VINCETT P. S.: *Formation and thermodynamic stability of a novel class of useful materials: Close-packed monolayers of submicron monodisperse spheres just below a polymer surface*. Journal of Colloid and Interface Science 90 (1982), S. 335–351
- [99] KOVACS G. J., VINCETT P. S.: *Subsurface particulate film formation in softenable substrates: Present status and possible new applications*. Thin Solid Films 100 (1983), S. 341–353
- [100] KOVACS G. J., VINCETT P. S.: *Subsurface particle monolayer and film formation in softenable substrates: Techniques and thermodynamic criteria*. Thin Solid Films 111 (1984), S. 65–81
- [101] FOWKES F. M.: *Attractive forces at interfaces*. Industrial & Engineering Chemistry 56 (1964), S. 40–52
- [102] FAUPEL F., WILLECKE R., THRAN A.: *Diffusion of metals in polymers*. Materials Science and Engineering R 22 (1998), S. 1–55
- [103] ZIMMERMANN C. G., YEADON M., NORDLUND K., GIBSON J. M., AVERBACK R. S., HERR U., SAMWER K.: *Burrowing of Co nanoparticles on clean Cu and Ag surfaces*. Physical review letters 83 (1999), S. 1163
- [104] ZIMMERMANN C. G., NORDLUND K., YEADON M., GIBSON J. M., AVERBACK R. S., HERR U., SAMWER K.: *Burrowing of nanoparticles on clean metal substrates: Surface smoothing on a nanoscale*. Physical Review B 64 (2001), S. 085419
- [105] STRUNSKUS T., GRUNZE M., KOCHENDOERFER G., WÖLL C.: *Identification of physical and chemical interaction mechanisms for the metals gold, silver, copper, palladium, chromium, and potassium with polyimide surfaces*. Langmuir 12 (1996), S. 2712–2725
- [106] GERENSER L. J.: *Photoemission investigation of silver/poly(ethylene terephthalate) interfacial chemistry: The effect of oxygen-plasma treatment*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 8 (1990), S. 3682

-
- [107] TROMP R. M., LEGOUES F. K., HO P. S.: *Interdiffusion at the polyimide-Cu interface*. Journal of Vacuum Science & Technology A 3 (1985), S. 782–785
- [108] FAUPEL F.: *Diffusion in non-crystalline metallic and organic media*. physica status solidi (a) 134 (1992), S. 9–59
- [109] BÖDDEKER B., TEICHLER H.: *Dynamics near free surfaces of molecular dynamics simulated Ni_{0.5}Zr_{0.5} metallic glass films*. Physical Review E 59 (1999), S. 1948–1956
- [110] VIETH W. R.: *Diffusion in and through Polymers: Principles and Applications*. Hanser New York 1991
- [111] CRANK J., PARK G. S.: *Diffusion in polymers*. Academic Press 1968
- [112] WILLECKE R., FAUPEL F.: *Diffusion of gold and silver in bisphenol A polycarbonate*. Macromolecules 30 (1997), S. 567–573
- [113] SILVAIN J. F., VEYRAT A., EHRHARDT J. J.: *Effect of the temperature on the adhesion and the morphology of thin metal films evaporated on polyethylene terephthalate*. Thin Solid Films 221 (1992), S. 114–119
- [114] WILLIAMS D. B., CARTER C. B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer 2009 (Cambridge Library Collection)
- [115] HAFNER B.: *Scanning Electron Microscopy Primer*. Characterization Facility, University of Minnesota-Twin Cities (2007), S. 1–29
- [116] SPIESS L., TEICHERT G., SCHWARZER R., BEHNKEN H., GENZEL C.: *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg Verlag 2009 (Vieweg Studium)
- [117] WESTPHAL A.: *Spannungsinduzierte Wellenbildung in laserdeponierten PMMA/Pd-Doppelschichten*. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Diplomarbeit 2013
- [118] ZIEGLER J. F., BIRSACK J. P., ZIEGLER M. D.: *The Stopping and Range of Ions in Matter*. SRIM Company 2008
- [119] KIM H. C., ALFORD T. L., ALLEE D. R.: *Thickness dependence on the thermal stability of silver thin films*. Applied Physics Letters 81 (2002), S. 4287–4289
- [120] DE VRIES J. W. C.: *Temperature and thickness dependence of the resistivity of thin polycrystalline aluminium, cobalt, nickel, palladium, silver and gold films*. Thin Solid Films 167 (1988), S. 25–32
- [121] FAUPEL J., FUHSE C., MESCHÉDE A., HERWEG C., KREBS H. U., VITTA S.: *Microstructure of pulsed laser deposited ceramic-metal and polymer-metal nanocomposite thin films*. Applied Physics A 79 (2004), S. 1233–1235

- [122] FÄHLER S., WEISHEIT M., KREBS H. U.: *In-situ characterization of laser deposited Fe/Ag multilayers by a combination of time-of-flight, RHEED and resistance measurements*. Materials Research Society, MRS Proceedings 502 (1998), S. 139–144
- [123] ERNST B.: Charakterisierung verschiedener Dünnschichtsysteme mittels Ellipsometrie. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Diplomarbeit 2012
- [124] UNGAR T.: *Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening*. Scripta Materialia 51 (2004), S. 777–781
- [125] STÖRMER M., KREBS H. U.: *Structure of laser deposited metallic alloys*. Journal of Applied Physics 78 (1995), S. 7080–7087
- [126] STÖRMER M., STURM K., FÄHLER S., WEISHEIT M., WINKLER J., KAHL S., KESTEN P., PUNDT A., SEIBT M., SENZ S., KREBS H. U.: *Study of laser-deposited metallic thin films by a combination of high-resolution ex situ and time-resolved in situ experiments*. Applied Physics A 69 (1999), S. 455–457
- [127] WINDISCHMANN Henry: *Intrinsic stress in sputter-deposited thin films*. Critical Reviews in Solid State and Material Sciences 17 (1992), S. 547–596
- [128] RABEK J.F.: Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications. Springer 1996
- [129] KÜPER S., MODARESSI S., STUKE M.: *Photofragmentation pathways of a PMMA model compound under UV excimer laser ablation conditions*. The Journal of Physical Chemistry 94 (1990), S. 7514–7518
- [130] DHEZ O., ADE H., URQUHART S. G.: *Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 128 (2003), S. 85–96
- [131] FUCHS B., SCHLENKRICH F., SEYFFARTH S., MESCHEDE A., ROTZOLL R., VANA P., GROSSMANN P., MANN K., KREBS H.-U.: *Hardening of smooth pulsed laser deposited PMMA films by heating*. Applied Physics A-Materials Science & Processing 98 (2010), S. 711–715
- [132] MESCHEDE A.: Untersuchungen zur Polymerdynamik an laserdeponierten Poly(alkyl methacrylat)-Filmen. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Dissertation 2010
- [133] OELKER J.: Mechanische Eigenschaften von Kupfer-Polycarbonat-Multischichten. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Bachelorarbeit. 2011
- [134] WUTTKE T.: Mechanische Eigenschaften von Kupfer-BisDMA-Multischichten. Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik, Bachelorarbeit. 2010

-
- [135] GONZALO J., PEREA A., BABONNEAU D., AFONSO C. N., BEER N., BARNES J.-P., PETFORD-LONG A. K., HOLE D. E., TOWNSEND P. D.: *Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition*. Physical Review B 71 (2005), S. 125420
- [136] HIRTH J. P., LOTHE J.: *Theory of Dislocations*. Krieger Publishing Company 1982
- [137] RESTA V., AFONSO C. N., PISCOPIELLO E., VAN TENDELOO G.: *Role of substrate on nucleation and morphology of gold nanoparticles produced by pulsed laser deposition*. Physical Review B 79 (2009), S. 235409
- [138] YU X., DUXBURY P. M., JEFFERS G., DUBSON M. A.: *Coalescence and percolation in thin metal films*. Physical Review B 44 (1991), S. 13163–13166
- [139] SCHLENKRICH F., SEYFFARTH S., FUCHS B., KREBS H.-U.: *Pulsed laser deposition of polymer-metal nanocomposites*. Applied Surface Science 257 (2011), S. 5362–5365
- [140] HAMILTON J. F., LOGEL P. C.: *Vapor deposition of silver, gold and palladium on carbon and silicon dioxide in ion-pumped vacuum*. Thin Solid Films 23 (1974), S. 89–100
- [141] NEUGEBAUER C. A., WEBB M. B.: *Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films*. Journal of Applied Physics 33 (1962), S. 74–82
- [142] HILL R. M.: *Electrical conduction in ultrathin metal films .I. Theoretical*. Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences 309 (1969), S. 377–395
- [143] HILL R. M.: *Electrical conduction in ultra thin metal films. II. Experimental*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences 309 (1969), S. 397–417
- [144] DOLBAK A. E., OL'SHANETSKII B. Z.: *Diffusion of silver over atomically clean silicon surfaces*. Journal of Experimental and Theoretical Physics 116 (2013), S. 952–956
- [145] ROLLERT F., STOLWIJK N. A., MEHRER H.: *Solubility, diffusion and thermodynamic properties of silver in silicon*. Journal of Physics D: Applied Physics 20 (1987), S. 1148–1155
- [146] ABERMANN R., KOCH R.: *The internal stress in thin silver, copper and gold films*. Thin Solid Films 129 (1985), S. 71–78
- [147] SEEL S. C., THOMPSON C. V., HEARNE S. J., FLORO J. A.: *Tensile stress evolution during deposition of Volmer-Weber thin films*. Journal of Applied Physics 88 (2000), S. 7079–7088

- [148] FLORO J. A., HEARNE S. J., HUNTER J. A., KOTULA P., CHASON E., SEEL S. C., THOMPSON C. V.: *The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films*. Journal of Applied Physics 89 (2001), S. 4886–4897
- [149] SCHERRER P.: *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 26 (1918), S. 98–100
- [150] LANGFORD J. I., WILSON A. J. C.: *Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size*. Journal of Applied Crystallography 11 (1978), S. 102–113
- [151] CULLITY B.D.: *Elements of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Pub. Co. 1956 (Addison-Wesley metallurgy series)
- [152] MACDIARMID A. G.: *„Synthetic metals“: A novel role for organic polymers (Nobel lecture)*. Angewandte Chemie 40 (2001), S. 2581–2590
- [153] HEEGER A. J., KIVELSON S., SCHRIEFFER J. R., SU W. P.: *Solitons in conducting polymers*. Reviews of Modern Physics 60 (1988), S. 781–851
- [154] BÄSSLER H.: *Charge transport in disordered organic photoconductors: a Monte Carlo simulation study*. physica status solidi (b) 175 (1993), S. 15–56
- [155] ARKHIPOV V. I., HEREMANS P., EMELIANOVA E. V., ADRIAENSSENS G. J., BÄSSLER H.: *Weak-field carrier hopping in disordered organic semiconductors: the effects of deep traps and partly filled density-of-states distribution*. Journal of Physics: Condensed Matter 14 (2002), S. 9899–9911
- [156] O'DRISCOLL K., SANAYEI R. A.: *Chain-length dependence of the glass transition temperature*. Macromolecules 24 (1991), S. 4479–4480
- [157] CHOU S. Y., KRAUSS P. R., RENSTROM P. J.: *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*. Applied Physics Letters 67 (1995), S. 3114–3116
- [158] FRYER D. S., PETERS R. D., KIM E. J., TOMASZEWSKI J. E., PABLO J. J., NEALEY P. F., WHITE C. C., WU W. L.: *Dependence of the glass transition temperature of polymer films on interfacial energy and thickness*. Macromolecules 34 (2001), S. 5627–5634
- [159] KUO S. W., KAO H. C., CHANG F. C.: *Thermal behavior and specific interaction in high glass transition temperature PMMA copolymer*. Polymer 44 (2003), S. 6873–6882
- [160] DAVIS C. A.: *A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment*. Thin Solid Films 226 (1993), S. 30–34

- [161] MÜLLER K.-H.: *Monte Carlo calculation for structural modifications in ion-assisted thin film deposition due to thermal spikes*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 4 (1986), S. 184–188
- [162] WEBB R. P., HARRISON JR. D. E.: *A molecular dynamics computer simulation of the time dependence of surface damage production in ion irradiated metal targets*. Vacuum 34 (1984), S. 847–851
- [163] ROSSET S., NIKLAUS M., DUBOIS P., SHEA H. R.: *Large-Stroke Dielectric Elastomer Actuators With Ion-Implanted Electrodes*. Journal of Microelectromechanical Systems 18 (2009), S. 1300–1308
- [164] KREVELEN D. W.: *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier 1990
- [165] PAPANU J. S., HESS D. W., SOONG D. S., BELL A. T.: *Swelling of poly (methyl methacrylate) thin films in low molecular weight alcohols*. Journal of Applied Polymer Science 39 (1990), S. 803–823
- [166] COHEN M. H., TURNBULL D.: *Molecular transport in liquids and glasses*. Journal of Chemical Physics 31 (1959), S. 1164–1169
- [167] VRENTAS J. S., DUDA J. L.: *A free-volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers*. Journal of Applied Polymer Science 22 (1978), S. 2325–2339
- [168] SOK R. M., BERENDSEN H. J. C., VAN GUNSTEREN W. F.: *Molecular dynamics simulation of the transport of small molecules across a polymer membrane*. Journal of Chemical Physics 96 (1992), S. 4699–4704
- [169] GUSEV A. A., MÜLLER-PLATHE F., VAN GUNSTEREN W. F., SUTER U. W.: *Dynamics of small molecules in bulk polymers*. In: Atomistic Modeling of Physical Properties. Springer 1994 S. 207–247
- [170] SCHOTT H.: *Swelling kinetics of polymers*. Journal of Macromolecular Science 31 (1992), S. 1–9

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die für das Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht dabei natürlich an Prof. Dr. Uli Krebs, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat, und es mir damit ermöglicht hat, eine andere Facette der Materialphysik kennenzulernen. Die Unterstützung, Motivation und vor allem die große Diskussionsbereitschaft haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank auch dafür, dass Du in den letzten anderthalb Jahren Susanne und mir alle Freiräume für die Betreuung unseres kleinen Schatzes gegeben hast. Das ist sicherlich keine Selbstverständlichkeit.

Bei Herrn Prof. Samwer möchte ich mich für die Übernahme der Zweitkorrektur bedanken.

Ein großer Dank richtet sich natürlich auch an die unnachahmliche PLD-Gruppe, die es mit der hier herrschenden freundschaftlichen Atmosphäre immer wieder geschafft hat, dass ich mich gerne auf meinen Sattel geschwungen habe und in Richtung Uni geradelt bin. Es herrschte immer eine hohe Diskussionsbereitschaft und eine super Zusammenarbeit, die auch gerne mal am Tischkicker vertieft wurde ;)

Natürlich will ich Euch alle auch nennen und danken: Christian Eberl und Florian Döring für eine super gemeinsame Zeit im Büro und abseits der Uni. Unsere sportlichen Höchstleistungen beim Konditionstraining und „Nordcampus-Gedeck-Vertilgen“ haben mir immer viel Spaß bereitet. Desweiteren danke ich den restlichen Gruppenmitgliedern der aktuellen PLD-Gruppe namentlich Sinja Pagel, Bea Jaquet und Anna Major, und wünsche Euch eine weiterhin tolle Zeit im 2. Stock. Nicht unerwähnt bleiben sollen natürlich auch die Ehemaligen der Arbeitsgruppe, allen voran Tobi Liese für die großartige Unterstützung im Labor, die vielen netten Gespräche um dies&das und die vielen Jogging-Runden rund um GÖ, sowie Andreas Meschede, Johanna Röder und Britta Fuchs, die mir einen gelungenen Einstieg in die Themengebiete der PLD und Polymerphysik ermöglicht haben. Anja Westphal, Sarah Hoffmann, Sara-Lisa

Jäckle und Benedikt Ernst danke ich für eine schöne gemeinsame Zeit sowie gute Zusammenarbeit.

An dieser Stelle will ich auch Conni Mewes und Michael Malchow nennen. Euch danke ich herzlich für die Unterstützung sowohl bei der UHV-Technik und im Labor, als auch mit immer wiederkehrenden Computer-, Drucker- oder sonstigen Elektronikmacken.

Ein großer Dank geht auch an die Werkstätten. Bei Frank Köhler und Florian Oelkers Hilker aus der Feinmechanikwerkstatt bedanke ich mich sehr herzlich für den genialen Widerstandsprobenhalter und die vielen ausgeklügelten und raffinierten Probenhalter. Auch der Elektronik-Werkstatt gilt mein Dank, besonders Michael Hey, der mir bei Fragen zur Widerstandsmessung sehr geholfen hat.

Bei Matthias Hahn, Burkhard Ross und Dr. Peter Wilbrandt möchte ich mich in aller Form für die Einweisung und vor allem für die Vielzahl an wertvollen Tipps am TEM und REM bedanken. In diesem Zuge darf natürlich auch nicht Volker Radisch fehlen, der für meine Untersuchungen freundlicherweise die TEM-Lamellen-Herstellung am FIB durchgeführt hat.

Zudem danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für eine schöne Arbeitsatmosphäre während meiner Promotionszeit.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanke ich mich für die umfangreiche finanzielle Förderung meiner Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 602 und 1073. Allen Mitgliedern der SFBs und des Graduiertenkollegs 782 danke ich für die diversen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

Ohne den Göttinger Freundeskreis wäre die Zeit der Promotion bestimmt sehr viel anstrengender geworden. Euch allen danke ich für die tolle Abwechslung neben dem Studium durch viele Grillabende am Keessee, die obligatorischen Spieleabende oder Harztouren.

Ganz besonders danke ich auch meinen Eltern und meinem Schwesterherz, ohne die mein Studium und diese Arbeit sicherlich niemals möglich gewesen wäre. Danke für die vielen aufbauenden Worte und Unterstützungen jeglicher Art.

Liebe Susanne, dir gebührt mein größter Dank! Deine liebevolle Unterstützung, Geduld und Fürsorge haben dafür gesorgt, dass das alles möglich geworden ist. Du bist mein Glück! Dir, lieber Henri, danke ich für Dein tägliches Strahlen, dass den Uni-Alltag ganz schnell hat vergessen lassen!

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Felix Schlenkrich
Geburtsdatum: 08.04.1983
Geburtsort: Delmenhorst
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, ein Kind

Schulbildung

1989 - 1993 Wilhelm-Niermann-Grundschule, Delmenhorst
1993 - 1995 Wilhelm-von-der-Heyde Orientierungsstufe, Delmenhorst
1995 - 2002 Gymnasium an der Willmsstraße, Delmenhorst
06.2002 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

2002 - 2003 Allgemeine Grundausbildung im 16./Luftwaffenausbildungsregiment 1, Budel/Niederlande
Vollausbildung im Fernmeldesektor 125, Visselhövede

Studium

10.2003 - 10.2005 Grundstudium der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen
21.10.2005 Vordiplom in Physik
10.2005 - 06.2009 Hauptstudium der Physik an der Georg-August-Universität Göttingen
10.06.2009 Diplom in Physik,
Thema der Diplomarbeit: „Untersuchung von Palladium-Nanostrukturen und ihr Verhalten unter Wasserstoff-Umgebung“, angefertigt am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Pundt.
07.2009 Beginn der Promotion am Institut für Materialphysik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-U. Krebs.
Wissenschaftlicher Mitarbeiter in den SFBs 602 „Komplexe Strukturen in kondensierter Materie“, 1073 „Atomic scale control of energy conversion“ und dem DFG-Projekt PU 131/10-1.