

ulm university universität
uulm

Institut für Festkörperphysik

Ioneninduzierte Effekte an metallischen Nanoteilchen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

vorgelegt von
Andreas Klimmer
aus Illertissen
2009

Amtierender Dekan:	Prof. Dr. Axel Groß
1. Gutachter:	Prof. Dr. Paul Ziemann
2. Gutachter:	Prof. Dr. Ute Kaiser
Tag der Promotion:	25. Februar 2010

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **5**

2. Präparation metallischer Nanoteilchen **7**
2.1. Die mizellare Methode 7
2.2. Details zur Präparation der Teilchen 9
2.3. Verwendete Teilchen und Substrate 11

3. Grundlagen der Ionenbestrahlung **17**
3.1. Einführung 17
3.2. Ion-Target-Wechselwirkung in linearer Näherung 18
3.3. Bestrahlungsschaden im Festkörper 21
3.4. Sputtern von Oberflächen durch Ionenbestrahlung 23
3.5. Nicht-lineare Effekte: Energie-Spikes 26
3.6. Ioneninduziertes Mischen und bestrahlungsverstärkte Diffusion (RED) 27
3.7. Viskoses Fließen unter Ionenbestrahlung 29

4. Experimentelle Details **33**
4.1. Aufbau des Ionenbeschleunigers 33
4.2. Bestrahlungsexperimente 36
4.3. Elektronenmikroskopie 37
4.4. Rasterkraftmikroskopie 39

5. Sputterverhalten metallischer Nanoteilchen unter Ionenbestrahlung **41**
5.1. Theoretische Überlegungen zum Sputtern von Nanoteilchen 41
5.2. Au-Nanoteilchen auf Saphir: experimentelle Untersuchung des Sputterverhaltens 44
5.3. Diskussion der Ergebnisse 49
5.4. Zusammenfassung 54

6. Ionenbestrahlung metallischer Nanoteilchen auf SiO_2: thermodynamische Kapillarkräfte in Kombination mit Sputtereffekten **55**
6.1. Einfluss des Substratmaterials bei der Bestrahlung von Nanoteilchen 55
6.2. Vergrabene Au-Teilchen in SiO_2 durch ioneninduziertes viskoses Fließen . . . 59
6.3. Vergrabene Au-Teilchen in SiO_2: Berücksichtigung von Sputtereffekten 68
6.4. Einfluss weiterer Parameter 77
6.5. Zusammenfassung 86

7. Ioneninduziertes Mischen metallischer Nanoteilchen in Silizium und SiO_2 **87**
7.1. Vergrabene Au-Teilchen in Si: Vergleich mit SiO_2-Substraten 87
7.2. Ioneninduziertes Mischen von Au-Teilchen in Si und SiO_2 91

7.3. Zusammenfassung 98

8. Zusammenfassung **99**

9. Summary **101**

A. Berechnung der Sputter-Ausbeute von Nanoteilchen **103**

B. Herleitung zum Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in ein viskoses Medium **107**

C. Ergänzende Angaben zu SRIM-Simulationen **113**

Literatur **114**

1. Einleitung

Das Gebiet der Nanotechnologien hat sich weltweit zu einem der größten Forschungsbereiche entwickelt, dessen Bedeutung für eine Vielzahl zukünftiger technischer Anwendungen unumstritten ist [1]. Die gezielte Kontrolle u.a. der optischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften von Nanostrukturen, die sehr stark über deren Größe, Form und Umgebung mitbestimmt werden, ist dabei eine der Herausforderungen an die aktuelle Forschung [2–4]. Auf diesem Gebiet bieten Ionenstrahltechniken umfangreiche Möglichkeiten, sowohl zur Erzeugung von Nanostrukturen (auf Oberflächen oder vergraben in einem Substrat), als auch zur Modifikation ihrer Form und Größe [5–14]. Da die physikalischen Mechanismen bei der Ionenbestrahlung naturgemäß auf einer vergleichbaren Größenskala angesiedelt sind wie die Nanostrukturen selbst, treten zum Teil neuartige Effekte zutage, die die Anwendung von Ionenstrahltechniken in der Nanotechnologie wesentlich mitbestimmen.

In diesen Kontext ist die vorliegende Arbeit einzuordnen, die sich mit ioneninduzierten Effekten an metallischen Nanoteilchen in Kombination mit verschiedenen Substraten beschäftigt. Als Ausgangspunkt für die Bestrahlungen dienen dabei sphärische Nanoteilchen, die mit Hilfe inverser Polymermizellen als Template auf der jeweiligen Substratoberfläche in hexagonalem Muster angeordnet werden [15]. Diese Methode zeichnet sich durch eine enge Größenverteilung der resultierenden Teilchen aus und bietet im Vergleich zu anderen Präparationsansätzen den Vorteil, sowohl die Größe der Teilchen als auch deren Abstände zueinander gezielt einstellen zu können. Auf diese Weise wird es möglich, den Einfluss der Ionenbestrahlung in Abhängigkeit der Teilchengröße mit entsprechender Genauigkeit zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Projektile und Energien für die Bestrahlung - verschiedene Edelgasionen mit Energien von wenigen hundert keV - so gewählt, dass die mittlere Reichweite der Ionen über die Abmessungen der Teilchen hinausgeht und die Auswirkungen der Bestrahlung damit mehr auf der Erzeugung struktureller Defekte in den Nanoteilchen bzw. den angrenzenden Substraten basieren als auf der Implantation der Ionen.

In der vorliegenden Arbeit werden mehrere Aspekte der Ionenbestrahlung von Nanoteilchen untersucht. Ein wesentlicher Punkt dabei ist der Materialabtrag durch Sputtern - in aktuellen theoretischen Arbeiten wird hier insbesondere für Nanoteilchen anhand von molekulardynamischen (MD) Berechnungen eine explizite Abhängigkeit der Sputter-Ausbeute vom Radius der Teilchen vorhergesagt [16], was bislang experimentell noch nicht beobachtet werden konnte. Vielmehr zeigt sich bei der Bestrahlung von Teilchenensembles mit relativ geringem Abstand zwischen den Teilchen eine verstärkte Oberflächendiffusion von Teilchenatomen, sodass es zu ioneninduzierten (inversen) Reifungsprozessen kommt und die Teilchen sich in ihrer Größe gegenseitig beeinflussen [17, 18]. Mit der Präparation der Nanoteilchen über den mizellaren Ansatz ist es dagegen möglich, solche Effekte auszuschließen und das Sputter-Verhalten in Abhängigkeit der Teilchengröße isoliert zu untersuchen.

Ein weiterer wesentlicher Punkt bei der Bestrahlung von Nanoteilchen ist die Wahl des Substrats. Unter bestimmten Voraussetzungen kann die Ionenbestrahlung hier z.B. zu einem Einsinken der Teilchen in das angrenzende Substrat führen, wobei die Form der Nanoteilchen zunächst erhalten bleibt. Dieses Verhalten, das erstmals von Hu *et al.* an Pt-Teilchen auf SiO_2 gezeigt wurde [19], wird zurückgeführt auf thermodynamische Kapillarkräfte zwischen Teilchen und Substrat in Verbindung mit der ioneninduzierten Kinetik des Systems [19, 20]. Aufgrund der relativ engen Größenverteilung der resultierenden Nanoteilchen erlaubt es die mizellare Teilchenpräparation, diesen Effekt in Abhängigkeit des Teilchenradius nun wesentlich detaillierter zu untersuchen, was letztlich zu einer notwendigen Erweiterung des bestehenden Modells führt. Die abschließenden Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit beschäftigen sich darüber hinaus mit der Stabilität der Nanoteilchen unter Ionenbestrahlung, insbesondere im Hinblick auf ioneninduziertes Zwangsmischen mit dem Substrat.

Die vorliegende Arbeit ist im Detail wie folgt gegliedert:

In **Kapitel 2** wird zunächst eine Einführung in die Präparation der Nanoteilchen über die mizellare Technik gegeben, sowie ein Überblick über die in den Bestrahlungsexperimenten verwendeten Teilchen und Substrate. **Kapitel 3** erläutert die grundlegenden Aspekte der Ionenbestrahlung von Festkörpern, speziell im Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit. Im Anschluss daran werden in **Kapitel 4** einzelne Details zur Durchführung der Bestrahlungsexperimente sowie zu den angewandten Analysemethoden und deren Auswertung beschrieben. In den weiteren Kapiteln werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nach verschiedenen Gesichtspunkten präsentiert: **Kapitel 5** befasst sich zunächst mit dem Sputterverhalten metallischer Nanoteilchen, insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Abhängigkeit des Sputtereffekts von der Teilchengröße, wie sie aus MD-Simulationen vorhergesagt wird [16]. In **Kapitel 6** wird das ioneninduzierte Vergraben metallischer Nanoteilchen in SiO_2-Substraten untersucht, das bereits in früheren Arbeiten gezeigt wurde und auf thermodynamische Kapillarkräfte zurückzuführen ist [19, 20]. Daran anknüpfend werden wesentlich detailliertere Untersuchungen zu diesem Effekt gezeigt und das bisherige Modell entsprechend erweitert. In **Kapitel 7** werden diese Ergebnisse auf Nanoteilchen in Kombination mit Si-Substraten angewendet und speziell die Stabilität der Teilchen in Bezug auf ioneninduziertes Zwangsmischen in Si untersucht. Eine abschließende Zusammenfassung der gezeigten Ergebnisse erfolgt in **Kapitel 8** bzw. **9**.

2. Präparation metallischer Nanoteilchen

Die Herstellung metallischer Nanoteilchen auf diversen Substratoberflächen lässt sich auf unterschiedliche Weise realisieren. Die Ansätze reichen hier vom einfachen Aufdampfen von Sub-Monolagen des gewünschten Materials [21] bis hin zu speziellen Clusterquellen, in denen durch Kondensation verdampfter, gesputterter oder ablatierter Atome Cluster mit wenigen Nanometern Durchmesser gebildet und anschließend massenselektiert auf ein Substrat abgeschieden werden [22, 23], bzw. verschiedenen chemischen Syntheseverfahren, mit denen kolloidale Nanoteilchen in Lösung hergestellt und durch spezielle Ligandenhüllen stabilisiert werden können [2, 24]. Die Abscheidung der Teilchen auf Substratoberflächen erfolgt dann z.B. durch Auftropfen, Aufschleudern oder Eintauchen in die Lösung.

Für viele Anwendungen sind definierte Teilchengrößen mit entsprechend engen Größenverteilungen sowie die regelmäßige Anordnung der Teilchen mit definierten Abständen zueinander wichtige Kriterien. Je nach Methode lassen sich diese Punkte in gewissem Maße beeinflussen bzw. gezielt einstellen. Kolloidale Nanoteilchen, deren Ligandenhüllen für eine stabile Größenverteilung sorgen und bei der Abscheidung auf die Substratoberfläche die Abstände zwischen den Teilchen definieren, haben sich in dieser Hinsicht als besonders erfolgreich erwiesen [2, 24].

Eine ähnliche Methode basiert auf der Selbstorganisation inverser Polymermizellen, die letztlich als Template für die Anordnung anorganischer, sphärischer Nanoteilchen auf diversen Substratoberflächen dienen. Diese Methode, die an der Universität Ulm entwickelt worden ist [15, 25–28], bietet dabei die Möglichkeit, sowohl die Teilchengröße als auch den Abstand zwischen den Teilchen gezielt zu kontrollieren. Die wesentlichen Aspekte dieser mizellaren Technik, die zur Präparation der Nanoteilchen im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde, werden im Folgenden kurz erläutert.

2.1. Die mizellare Methode

Für die Präparation der Nanoteilchen über die mizellare Methode werden zunächst kommerziell erhältliche Diblock-Copolymere,[1] bestehend aus einem hydrophilen Block Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) und einem hydrophoben Block Polystyrol (PS), in einem apolaren Lösungsmittel (Toluol) unter Rühren gelöst, wodurch sich die Polymerketten schließlich zu inversen Mizellen anordnen (Abb. 2.1). Das hydrophile P2VP bildet dabei den Kern der Mizelle, das hydrophobe PS die Hülle. Maßgeblich für die Ausbildung von kugelförmigen Mizellen sind unter anderem eine ausreichend hohe Konzentration des PS-b-P2VP Copolymers im Lösungsmittel, sowie ein geeignetes Kettenlängenverhältnis zwischen den beiden Polymerblöcken [25, 26]. Darüber hinaus werden Eigenschaften wie der Durchmesser

[1] Polymer Source Inc. (Montreal, CA)

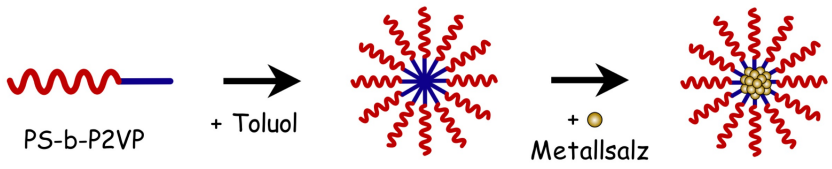


Abbildung 2.1.: Mizellbildung und Beladung mit Metallsalz [29].

der Mizellen bzw. der Durchmesser des Mizellkerns duch die Länge der Polymerketten bestimmt, wodurch sich Einfluss auf die Anordnung und die Größe der späteren Nanoteilchen nehmen lässt. Ausführliche Untersuchungen zur Synthese von Diblock-Copolymeren, der Ausbildung von Mizellen und deren anschließende Beladung mit Metallsalzen (s.u.) finden sich z.B. in [26, 27].

Um zu anorganischen Nanoteilchen zu gelangen, werden die inversen Mizellen in der Lösung mit geeigneten Metallsalzen beladen, wobei sich die zugegebene Menge an Salz im thermodynamischen Gleichgewicht gleichmäßig auf die einzelnen Mizellen verteilt und im hydrophilen Kern (P2VP) durch Komplexbildung bzw. Protonierung gebunden wird (Abb. 2.1). Als Maß für die Beladung wird das Verhältnis L der im Kern gebundenen Metallatome zur Anzahl der 2VP-Einheiten angegeben. Die kontrollierte Abscheidung der so beladenen Mizellen auf eine Substratoberfläche erfolgt durch Eintauchen des Substrats in die Lösung und Herausziehen mit definierter Geschwindigkeit ($v \approx 15$ mm/min). Auf diese Weise bildet sich ein dünner Film auf der Substratoberfläche aus, der bei geeigneter Wahl der Ziehgeschwindigkeit aus einer Monolage von Mizellen in zweidimensionaler hexagonaler Anordnung besteht (Abb. 2.2).

Um nun das Polymer zu entfernen und den Metallsalz-Komplex im Kern der Mizelle zu Metall zu reduzieren, wird die Probe einem isotropen Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Plasma ausgesetzt. Im Idealfall erhält man auf diese Weise anorganische, sphärische Nanoteilchen, deren Position auf der Substratoberfläche dem Zentrum der jeweiligen Mizelle entspricht; die hexagonale Anordnung der usrprünglichen Mizellen bleibt dabei erhalten. Abb.2.3 zeigt Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (SEM) von mit Goldsalz ($HAuCl_4$) beladenen Mizellen auf einer nativen Si (100) Oberfläche vor bzw. nach dem Veraschen in Sauerstoff-Plasma. Man erkennt deutlich, dass im Kern der Mizelle vor dem Veraschen das Goldsalz

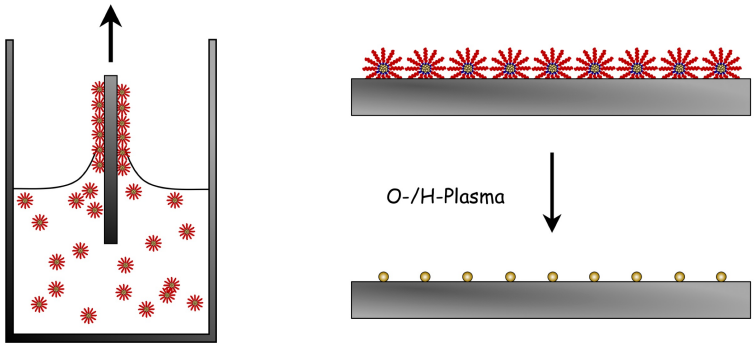
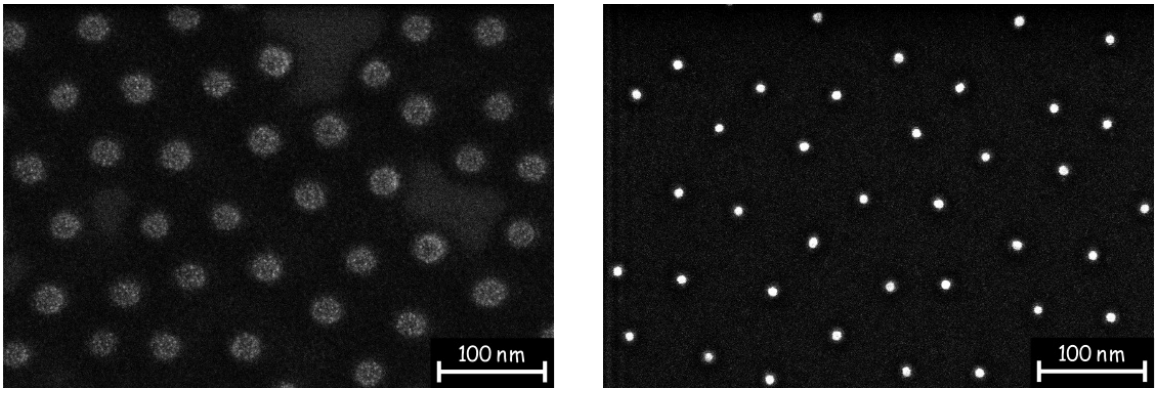


Abbildung 2.2.: Deposition der Mizellen auf einer Substratoberfläche (links) und anschließendes Veraschen im Plasma (rechts) [29].



(a) vor dem Veraschen in O-Plasma (b) nach dem Veraschen in O-Plasma

Abbildung 2.3.: SEM-Aufnahmen von mit $HAuCl_4$ beladenen Mizellen auf nativem Si (100) (a) und metallischen Au-Teilchen (b) (Bildbereiche nicht identisch).

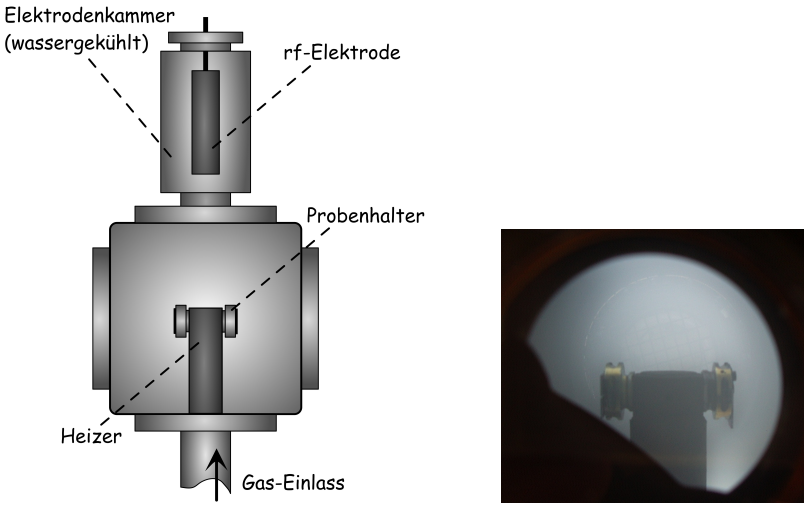
noch kein einzelnes Nanoteilchen bildet, sondern vielmehr über den gesamten Mizellkern verteilt ist. Erst im Zuge der Plasmabehandlung wird das Salz reduziert und ein einzelnes Nanoteilchen ausgebildet.

Anhand dieser Bilder lässt sich auch anschaulich nachvollziehen, dass sowohl die Menge an Metallsalz-Beladung als auch der Radius des Mizellkerns, d.h. die Länge des P2VP-Blocks, Einfluss auf die Größe der späteren Nanoteilchen haben. Darüber hinaus lässt sich durch die Gesamtlänge des Copolymers und - in gewissem Rahmen - durch die Geschwindigkeit des Aufziehens auch der Abstand der Nanoteilchen voneinander kontrollieren. Detaillierte Untersuchungen zu den Einflüssen dieser Parameter auf die resultierende Größe und Anordnung der Teilchen auf verschiedenen Substraten finden sich z.B. in [15, 28–31].

Ein bedeutender Vorteil dieser Methode gegenüber anderen Verfahren ist, dass damit sowohl die Größe als auch der Abstand der Nanoteilchen zueinander gezielt eingestellt werden können, ohne die Teilchen z.B. durch Liganden weiter stabilisieren zu müssen. Dabei lassen sich Abstände realisieren, die um ein vielfaches größer sind als der Teilchendurchmesser und z.B. ein Agglomerieren der Teilchen auch bei höheren Temperaturen verhindern. Typische Werte für die Größe der Teilchen, die sich mit der mizellaren Methode erzielen lassen, liegen im Bereich von etwa 1 - 15 nm, und für die Abstände zwischen den Teilchen im Bereich von etwa 20 - 140 nm. Im Hinblick auf die vorliegende Arbeit sind vor allem auch die resultierenden, engen Größenverteilungen relevant, die es erlauben, das Verhalten unterschiedlich großer Teilchen auf getrennten Proben zu untersuchen.

2.2. Details zur Präparation der Teilchen

Ein entscheidender Punkt bei der Präparation der Nanoteilchen ist das Veraschen der Mizellen und die gleichzeitige Reduktion des Metallsalzes in Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Plasma. Für die Experimente, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden, wurden die Nanoteilchen zum größten Teil in Sauerstoff-Plasma präpariert; detaillierte Untersuchungen zu



(a) Ätzermodul (Skizze) (b) Veraschen in O-Plasma

Abbildung 2.4.: (a) Aufbau des Ätzermoduls (Skizze) und (b) Veraschen von Proben in Sauerstoff-Plasma [29].

den Unterschieden zwischen Sauerstoff- und Wasserstoff-Plasma beim Veraschen werden in [32] beschrieben.

Für das Veraschen der Teilchen wurden zwei eigens zu diesem Zweck konstruierte rf-Ätzer[2] verwendet, deren zentrales Element - das eigentliche Ätzermodul - praktisch identisch aufgebaut ist. In Abb. 2.4 ist eine Skizze dieses Moduls dargestellt. Die Probe befindet sich auf einem speziellen Probenhalter, der wiederum auf einen zylinderförmigen Heizer montiert wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Probe während des Veraschens zusätzlich zu heizen; die Temperatur des Probenhalters wird dabei über ein Pyrometer bestimmt. Ein wesentlicher Vorteil dieser modular aufgebauten Ätzer ist ihre Flexibilität im Hinblick auf den Anbau an unterschiedliche Vakuumsysteme. Dadurch wird es auch möglicht, in-situ Experimente bzw. Messungen in anderen Vakuumanlagen direkt nach der Präparation der Teilchen durchzuführen. Eine ausführliche Beschreibung des gesamten Ätzersystems sowie Untersuchungen zum Einfluss diverser Prozessparameter, wie z.B. des Sauerstoff-Drucks, finden sich in [29]. Demnach ist die Nukleation zu einem einzelnen Nanoteilchen pro Mizellkern durchaus empfindlich auf den Sauerstoff-Druck und damit den sich einstellenden Plasmazustand; optimale Ergebnisse zeigen sich bei einem Druck von ca. 0,04 mbar mit einer angelegten Leistung von 50 W.

Zudem spielt die Temperatur der Proben während des Veraschens eine wesentliche Rolle. Während kleinere Teilchen (Durchmesser $\lesssim 5$ nm) auch ohne zusätzliches Heizen eine gute Nukleation aufweisen, ist für größere Teilchen eine erhöhte Temperatur im Bereich von ca. 250° - 300°C notwendig. Um zu verhindern, dass durch den zusätzlichen Heizprozess das Polymer seinen Schmelzpunkt überschreitet und somit die hexagonale Anordnung der Nanoteilchen auf dem Substrat verloren geht, erfolgt die Temperaturerhöhung erst einige Minuten nach dem Zünden des Plasmas. Dadurch ist bis zum Erreichen der Schmelztemperatur des Polymers das Veraschen bereits soweit fortgeschritten, dass die Position der

[2] rf = radio frequency, hier 13,56 MHz [29]

Nanoteilchen erhalten bleibt [29], und durch die verhältnismäßig großen Abstände der Teilchen zueinander wird ein Agglomerieren der Teilchen während des Heizens effektiv unterbunden. Insgesamt erfolgt das vollständige Veraschen der Mizellen und die Nukleation der Nanoteilchen im Sauerstoff-Plasma innerhalb eines Zeitraums von ca. 30 Minuten [15]. Die vollständige Veraschung des Polymers lässt sich dabei (in-situ) durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) kontrollieren (siehe z.B. [15]), die Nukleation der Teilchen durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM).

Ein kleiner Teil der Proben, die in dieser Arbeit verwendet wurden, wurde alternativ in Wasserstoff-Plasma verascht. Dazu wurde ein kommerzieller Mirowellenätzer[3] verwendet, der den Vorteil bietet, eine größere Zahl an Proben gleichzeitig veraschen zu können. Das Veraschen in Wasserstoff-Plasma weist im Vergleich zu Sauerstoff-Plasma generell einige Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Polymer-Entfernung sowie der Nukleation der Nanoteilchen auf [32]; aus diesem Grund wird hier der Plasmaprozess über 60 Minuten bei einem Druck von ca. 0,25 mbar und einer angelegten Leistung von etwa 160 W betrieben. Da nur ein kleiner Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Proben in Wasserstoff-Plasma verascht worden ist, wird bei den entsprechenden Experimenten auf diesen Punkt extra hingewiesen.

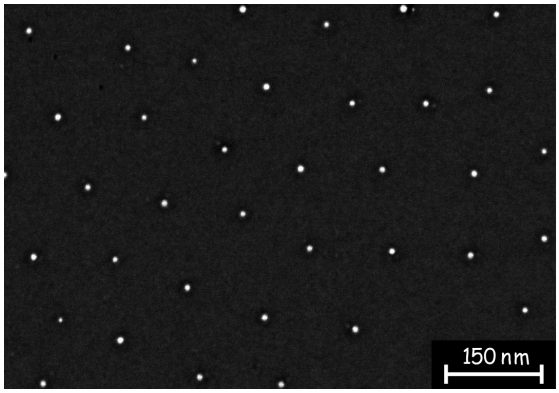
Unterschiede zwischen den beiden Veraschungsarten ergeben sich z.B. bei Silizium-Substraten, deren natürliche Oxidschicht an der Oberfläche durch das Sauerstoff-Plasma zusätzlich an Dicke zunimmt, während dies bei einer Wasserstoff-Behandlung nicht der Fall ist. Auf die Nanoteilchen selbst hat zudem die Präparation in Sauerstoff-Plasma den Effekt, dass zunächst oxidierte Teilchen entstehen. Je nach Material ist ein solches Oxid nicht stabil und zerfällt an Luft innerhalb einer entsprechenden Zeitspanne (Au), oder die Teilchen müssen nach dem Veraschen einem weiteren Plasma-Schritt in Wasserstoff ausgesetzt werden, um das stabile Oxid zu metallischen Teilchen zu reduzieren (z.B. Co, FePt) [15, 33]. Durch diese Behandlung ist es darüber hinaus auch möglich, an Luft oxidierte Teilchen - z.B. nach dem Transport zwischen verschiedenen Vakuumanlagen - wieder zu metallischen Teilchen zu reduzieren. Typischerweise erfolgt ein solcher Reduktionsschritt mittels H-Plasma bei ca. 250°C über eine Dauer von 20 Minuten [33].

2.3. Verwendete Teilchen und Substrate

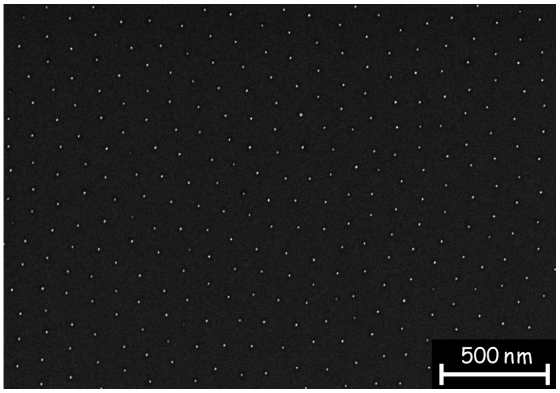
Die mizellare Präparationsmethode ermöglicht es, (je nach verwendetem Metallsalz) eine große Bandbreite an Materialien in Form von Nanoteilchen zu realisieren. Neben Au-Teilchen wurde in früheren Arbeiten bereits die Herstellung von Nanoteilchen aus Pt, Pd, Fe, Ni, Co [15, 28], aber auch aus Legierungen wie FePt, AuPt oder AuIn [29, 30, 33, 34] untersucht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Großteil der Bestrahlungsexperimente an Au-Nanoteilchen durchgeführt, in einzelnen Fällen fanden zusätzlich Pt- und FePt-Teilchen Verwendung.

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit beziehen sich auf die Bestrahlung von Nanoteilchen unterschiedlicher Größe. Die mizellare Technik der Teilchenpräparation bietet hier einen

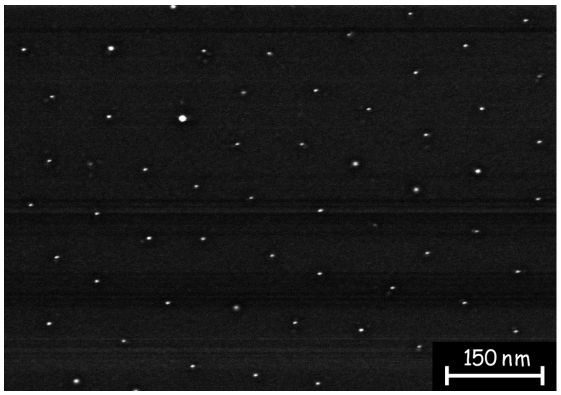
[3] PVA TePla AG (Wettenberg, DE)



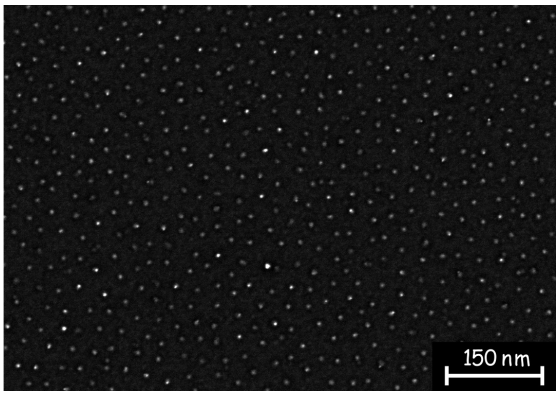
(a) 185000/90000, L = 0,5



(b) 185000/90000, L = 0,5 (größerer Bildausschnitt)



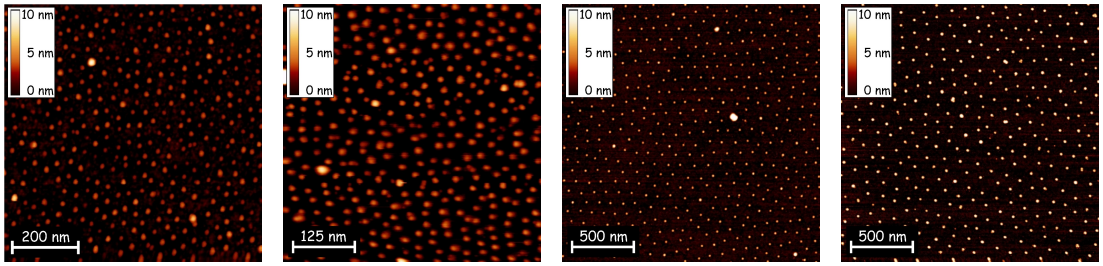
(c) 185000/90000, L = 0,1



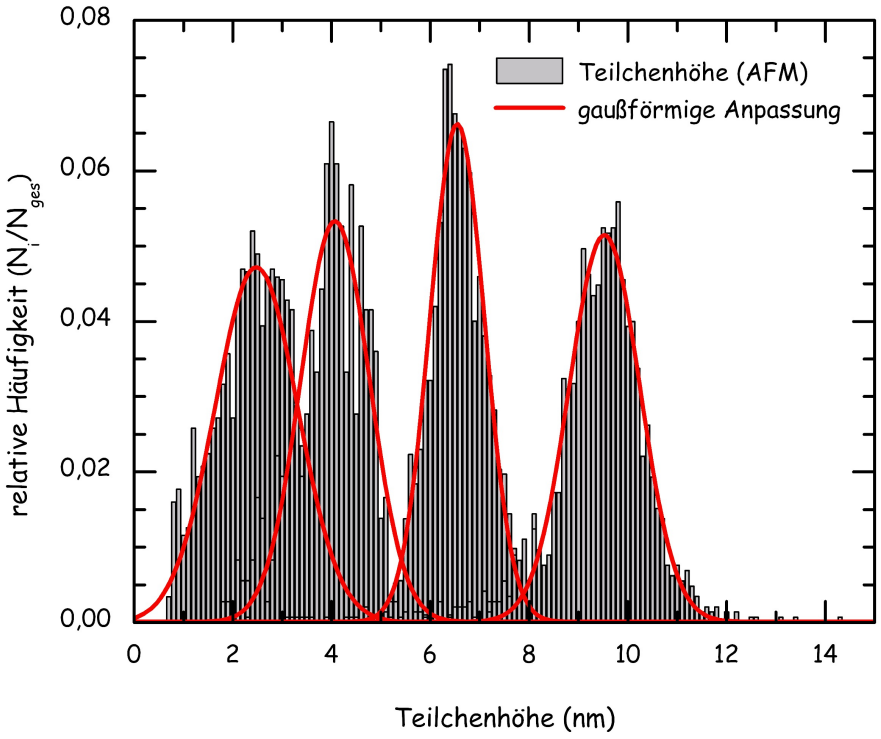
(d) 32500/7800, L = 0,5

Abbildung 2.5.: SEM-Aufnahmen von Au-Teilchen unterschiedlicher Größe auf Si-Substraten nach der Präparation in O-Plasma - (a)/(b) $\varnothing\, 9,5 \pm 0,7$ nm, (c) $\varnothing\, 6,5 \pm 0,6$ nm, (d) $\varnothing\, 4,1 \pm 0,7$ nm (inkl. Angabe der Polymerkombination PS/P2VP und Metallsalz-Beladung L, siehe Text).

entscheidenden Vorteil, da zum einen die Teilchendurchmesser durch die Wahl der Polymerkombination sowie die Metallsalz-Beladung gezielt eingestellt werden können und zum anderen die resultierenden Verteilungen der Teilchengrößen hinreichend schmal sind. Dadurch ist es möglich, die Auswirkungen der Ionenbestrahlung auf Nanoteilchen unterschiedlichen Durchmessers auf getrennten Proben zu untersuchen. Ein weiterer Punkt ist der Abstand der Teilchen zueinander, der - je nach Polymerkettenlänge - entsprechend groß gewählt werden kann, um eine gegenseitig Beeinflussung der Teilchen im Verlauf der Ionenbestrahlung auszuschließen. In Abb. 2.5 sind einige Beispiele für Au-Teilchen auf Silizium mit unterschiedlichen Teilchengrößen und -abständen dargestellt. Die Angaben beziehen sich dabei auf das Verhältnis der Blockmassen PS/P2VP der verwendeten Polymerkombinationen und die Menge der Metallsalz-Beladung L (Verhältnis der Metallatome im Mizellkern zur Anzahl der 2VP-Einheiten). Die angegebenen Teilchengrößen wurden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmt (Abb. 2.6 bzw. Kap. 4.4). Insgesamt wurden für die Bestrahlungsexperimente im Rahmen dieser Arbeit Nanoteilchen mit verschiedenen Durchmessern zwischen $2,5 \pm 0,8$ und $14 \pm 1,9$ nm verwendet, die Abstände zwischen den Teilchen betrugen dabei - je nach Polymerkombination - zwischen 30 und 120 nm.



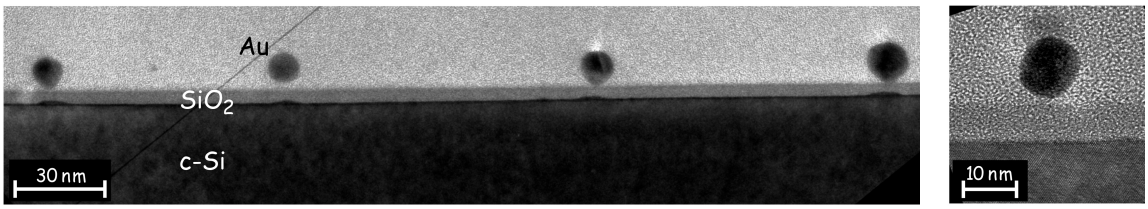
(a) $\varnothing 2,5 \pm 0,8$ nm (b) $\varnothing 4,1 \pm 0,7$ nm (c) $\varnothing 6,5 \pm 0,6$ nm (d) $\varnothing 9,5 \pm 0,7$ nm



(e) Verteilungen der Teilchenhöhen

Abbildung 2.6.: (a) - (d) AFM-Aufnahmen von Au-Teilchen unterschiedlicher Größe auf Si-Substraten (Scanbereiche: (a) 750 nm $\times$ 750 nm, (b) 500 nm $\times$ 500 nm, (c)/(d) 2 μm $\times$ 2 μm) und zugehörige Verteilungen der Teilchenhöhen inkl. gaußförmiger Anpassungen (e). Für die Verteilung der Teilchenhöhen wurden jeweils mehrere hundert Teilchen ausgewertet.

Abb. 2.6 zeigt AFM-Messungen an Au-Nanoteilchen unterschiedlicher Größe auf Si-Substraten, sowie die daraus bestimmten Größenverteilungen. Der mittlere Teilchendurchmesser sowie die zugehörige Standardabweichung wurden aus der Anpassung von Gauß-Kurven an die entsprechenden Größenverteilungen ermittelt (vgl. Kap. 4.4). Weitere Details über die präparierten Nanoteilchen lassen sich aus Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) entnehmen. Abb. 2.7 zeigt TEM-Querschnittsaufnahmen von Au-Nanoteilchen auf Si (100) nach der Präparation in O-Plasma. Anhand solcher Aufnahmen lässt sich nachweisen, dass die Nanoteilchen nahezu sphärische Form haben und in der Regel eindomänig

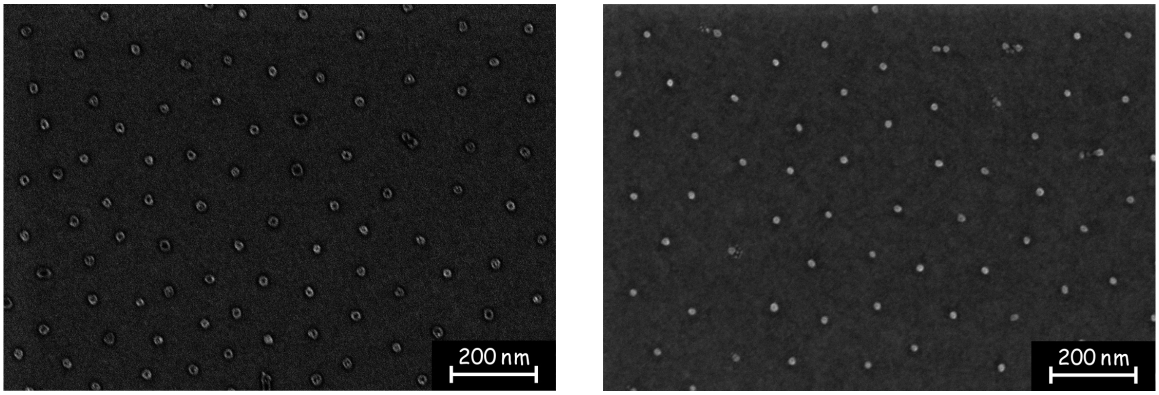


(a) Hellfeld-TEM (b) HR-TEM

Abbildung 2.7.: TEM-Querschnittsaufnahmen von Au-Nanoteilchen auf Si (100) - Hellfeld-Aufnahme (a) und hochauflösende Aufnahme (HR) (b); die Nanoteilchen sind sphärisch und in der Regel eindomänig, die Dicke der Siliziumoxidschicht ist aufgrund der Teilchenpräparation in O-Plasma von ca. 2 - 3 nm auf ca. 6 - 7 nm angewachsen (TEM-Aufnahmen: M. Ozawa) [35].

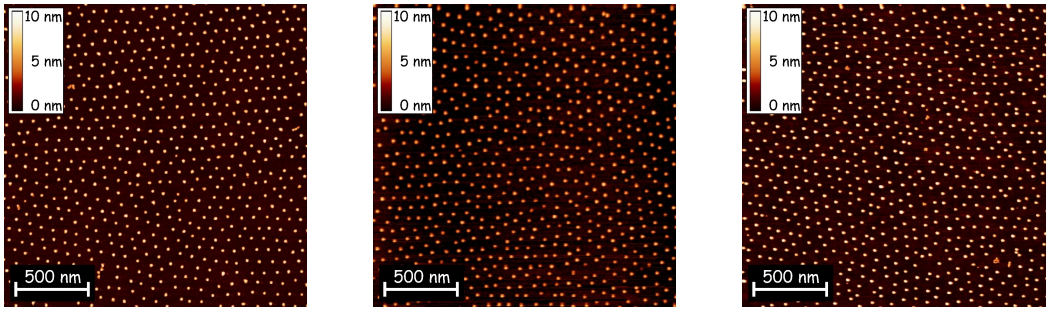
sind. Die natürliche Oxidschicht des Si-Substrats ist zudem aufgrund der Präparation der Teilchen in O-Plasma von ca. 2 - 3 nm auf eine Dicke von ca. 6 - 7 nm angewachsen.

In Abb. 2.8 sind SEM-Aufnahmen von FePt-Nanoteilchen auf Si-Substraten dargestellt, wobei die Mizellen einmal in O-Plasma (a) und einmal in H-Plasma (b) verascht worden sind. Im Gegensatz zu den Au-Nanoteilchen bilden FePt-Teilchen durch die Behandlung im O-Plasma ein stabiles Oxid (Abb. 2.8 (a)), das allerdings durch einen anschließenden H-Plasmaschritt zu metallischem FePt reduziert werden kann [33]. Das direkte Veraschen der Teilchen in H-Plasma (Abb. 2.8 (b)) führt dagegen zu keiner Oxidation. Metallische FePt-Teilchen sind allerdings an Luft nicht stabil und oxidieren über einen Zeitraum von einigen Tagen praktisch vollständig [33]. Der unterschiedliche Kontrast der Teilchen in den SEM-Aufnahmen deutet dementsprechend auf einen unterschiedlichen Oxidationsgrad der Teilchen nach der O- bzw. H-Plasmabehandlung hin. Detaillierte Aussagen zum Oxidationsverhalten der Nanoteilchen lassen sich z.B. mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) machen [33, 36, 37].



(a) O-Plasma (b) H-Plasma

Abbildung 2.8.: SEM-Aufnahmen von FePt-Nanoteilchen auf Si-Substraten nach der Präparation in O-Plasma (a) bzw. H-Plasma (b) - der unterschiedliche Kontrast der Teilchen deutet auf einen unterschiedlichen Oxidationsgrad hin.



(a) Saphir (b) Silizium (c) SiO_2

Abbildung 2.9.: AFM-Aufnahmen von Au-Nanoteilchen auf verschiedenen Substrat-Typen (Scanbereich: 2 μm $\times$ 2 μm).

Als Substratmaterialien wurden Silizium, Siliziumdioxid (SiO_2) und Saphir verwendet.[4] Bei den Si-Substraten handelt es sich um n-dotiertes Silizium der Orientierung (100) mit einem spezifischen Widerstand von 1 - 10 Ωcm.[5] Die SiO_2-Substrate bestehen aus thermisch oxidiertem Silizium, wobei die Oxidschichten eine Dicke von 600 nm bzw. 1 μm aufweisen. Die Dicke dieser SiO_2-Schichten ist damit wesentlich größer als die typischen Reichweiten der verwendeten Ionen. Zur Untersuchung des Sputterverhaltens an Nanoteilchen wurden darüber hinaus kristalline Saphir-Substrate der Orientierung (0001) verwendet. Abb. 2.9 zeigt AFM-Messungen von Au-Nanoteilchen auf den verschiedenen Substrat-Typen. Die mizellare Präparation der Teilchen liefert demnach auf allen verwendeten Substraten vergleichbare Ergebnisse im Hinblick auf die Größe, die Größenverteilung sowie die hexagonale Anordnung der Teilchen auf der Substratoberfläche.

[4] sämtliche Substrate: CrysTec GmbH Kristalltechnologie (Berlin, DE)
[5] lt. Datenblatt des Herstellers

3. Grundlagen der Ionenbestrahlung

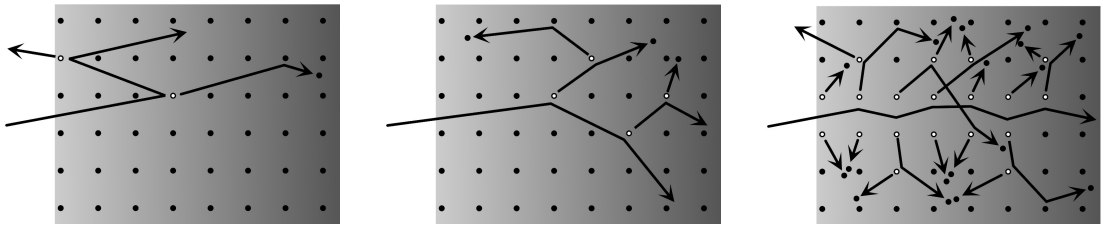
Ionenstrahltechniken finden in vielen Einsatzgebieten Anwendung. Dazu zählen vor allem die Dotierung von Festkörpern durch Ionenimplantation, die Herstellung dünner Schichten durch Sputtern bzw. durch ionenstrahlgestütze Deposition (IBAD), die Strukturierung von Oberflächen durch Ionenstrahl-Ätzen, die Modifikation von elektrischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften des Festkörpers durch die ioneninduzierte Erzeugung struktureller Defekte, sowie Analysemethoden wie z.B. Rutherford-Rückstreuung (RBS), Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) oder protoneninduzierte Röntgenemission (PIXE). Der Energiebereich der verwendeten Ionen reicht dabei von einigen hundert/wenigen tausend Elektronenvolt (Schichtpräparation) bis in den MeV-Bereich (Analytik) [38].

Die aktuelle Grundlagenforschung beschäftigt sich mit Aspekten der Ionenbestrahlung, die zu nicht-linearen Effekten bzw. zu Effekten abseits des thermodynamischen Gleichgewichts führen. Insbesondere sind Ionenstrahlexperimente auch für die Nano-Wissenschaften von Interesse, da die Reichweiten der bei diesen Experimenten auftretenden Stoßkaskaden bzw. „Spikes“ tyischerweise auf dieser Größenskala liegen und durch die Wahl von Projektil und Energie gezielt eingestellt werden können. Ein Überblick über aktuelle Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Ionenstrahltechniken findet sich z.B. in [38, 39].

3.1. Einführung

Bei der Bestrahlung von Festkörpern mit beschleunigten Ionen verlieren diese ihre Energie hauptsächlich in Form von Stößen mit den Wirtsatomen (nuklearer Energieverlust) und durch Wechselwirkung mit den Elektronen des Festkörpers (elektronischer Energieverlust). Während die Ionen dadurch abgebremst werden und schließlich zum Stillstand kommen, können Targetatome von ihren ursprünglichen Gitterplätzen dauerhaft verlagert werden, was zu Strahlenschäden in Form einzelner Frenkel-Defekte bis hin zu großflächigen amorphen Bereichen führen kann.

Der Energieverlust eines Ions entlang seiner Bahn im Festkörper legt dessen Reichweite $R(E_0)$ fest. Da die Wechselwirkung in Form von Stößen mit den Targetatomen mit Richtungsänderungen des Projektils verbunden ist, gibt die projizierte Reichweite $R_p(E_0)$ die Projektion der Verbindung von Anfangs- und Endpunkt der Ionenbahn auf die ursprüngliche Einschussrichtung an. Aufgrund der Statistik der Stöße einer großen Zahl an Ioneneinschüssen wird die projizierte Reichweite durch eine entsprechende Verteilung $F_R(E_0, \vartheta, x)$ und die dazugehörigen Momente beschrieben, wobei x für die Eindringtiefe steht, E_0 für die anfängliche Energie des Ions und ϑ für den Winkel der Einschussrichtung gegen die Oberflächennormale des Targets. Hier stellen gaußförmige Verteilungen häufig eine gute Näherung für $F_R(E_0, \vartheta, x)$ dar, mit mittlerer projizierter Reichweite R_p und Streuung ΔR_p (vgl. Abb. 3.3).



(a) Einzelstöße (b) lineare Kaskade (c) Energie-Spike

Abbildung 3.1.: Unterschiedliche Bestrahlungsszenarien - Verlagerung einzelner Atome durch das Ion (a), lineare Stoßkaskade mit Subkaskaden einzelner Targetatome (b) und nicht-linearer Energie-Spike (c) [40].

Abhängig von der konkreten Kombination aus Ion und Targetmaterial lassen sich je nach Energie der Ionen verschiedene Szenarien unterscheiden (Abb. 3.1) [40]. Im Fall (a) ist der Energieübertrag auf die Targetatome gerade groß genug, um diese von ihrem ursprünglichen Gitterplatz zu verlagern und einzelne Frenkel-Defekte zu erzeugen, während im Fall (b) die verlagerten Atome ihrerseits über genügend Energie verfügen, um weitere Targetatome zu verlagern, sodass es zu einer Kaskade von Stößen kommt. Beide Fälle lassen sich in der linearen Näherung als elastische Zwei-Körper-Stöße zwischen einem bewegten Projektil und ruhenden Stoßpartnern behandeln (siehe Kap. 3.2). Im Fall (c) dagegen ist die Dichte der verlagerten Atome so groß, dass innerhalb eines bestimmten Volumens die Mehrzahl der Atome in Bewegung ist und es hauptsächlich zu Stößen zwischen (zwei und mehr) bewegten Stoßpartnern gleichzeitig kommt. In diesem Fall ergeben sich deutliche Abweichungen von der linearen Theorie und man bezeichnet diese Situation als sog. „Energie-Spike“ bzw. „Temperatur-Spike“(siehe Kap. 3.5).

3.2. Ion-Target-Wechselwirkung in linearer Näherung

In der linearen Näherung geht man von elastischen Zwei-Körper-Stößen zwischen jeweils einem Projektil und einem (ruhenden) Targetatom aus. Dabei können als Projektil die ursprünglichen Ionen dienen, mit denen der Festkörper bestrahlt wird, aber auch von diesen durch Stöße in Bewegung versetzte Targetatome, die ihrerseits mit weiteren Atomen kollidieren. Aus Energie- und Impulserhaltung ergibt sich der Energieübertrag vom Projektil auf das Targetatom bei einem elastischen Stoß als [41]

$$\Delta E = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2} E_0 \, sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) , \tag{3.1}$$

wobei E_0 die Energie des Projektils vor dem Stoß ist, m_1 seine Masse, m_2 die Masse des gestoßenen Atoms und θ der Streuwinkel im Schwerpunktsystem der beiden Stoßpartner. Der maximale Energieübertrag ergibt sich für einen zentralen Stoß mit $\theta = 0°$.

Entscheidend für die Betrachtung des Stoßprozesses ist vor allem die Wahl des Wechselwirkungspotentials $V(r)$ zwischen Projektil und Targetatom, wobei für niedrige bis mittlere

Energien (bis ∼1 MeV) ein abgeschirmtes Coulombpotential der Form [41]

$$V(r) = Z_1 Z_2 \frac{k_c e^2}{r} \cdot \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \tag{3.2}$$

eine gute Näherung darstellt.[1] Dabei sind Z_1 und Z_2 die Kernladungszahlen des Projektils bzw. des Targetatoms, r ist der Abstand zwischen beiden und e die Elementarladung. Die Abschirmfunktion Φ, in die wiederum eine für das Target charakteristische Abschirmlänge a eingeht, beschreibt die Korrektur des Potentials eines nackten Atomkerns im Festkörper durch die abschirmende Wirkung der Elektronen. Sowohl für die Wahl eines geeigneten Potentials, als auch für die Abschirmfunktion bzw. die Abschirmlänge gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze (für einen Überblick siehe z.B. [41, 42]).

Anhand von Gl. 3.1 und 3.2 wird deutlich, dass für die Beschreibung eines konkreten Bestrahlungsexperiments außer der Energie E_0 des Projektils auch dessen Masse m_1 und Kernladungszahl Z_1, sowie die Masse m_2 und Kernladungszahl Z_2 der Targetatome von Bedeutung sind. Zu einer universellen Beschreibung gelangt man, indem man dimensionslose Energie- bzw. Längenvariablen (ϵ bzw. ρ) einführt [41, 43]:[2]

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{m_2 E_0}{m_1 + m_2} \cdot \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \\ \rho &= \frac{4\pi a^2 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}\, n\, x\,. \end{aligned} \tag{3.3}$$

Hier sind E_0 und x die dimensionsbehafteten Größen, n ist die atomare Dichte des Targets und a die bereits oben erwähnte charakteristische Abschirmlänge.

Ein Maß für den nuklearen Energieverlust eines Projektils entlang seiner Bahn x im Target ist das nukleare Bremsvermögen, das sich durch die atomare Dichte n des Targets und den nuklearen Bremsquerschnitt $S_n(E)$ ausdrücken lässt [41]:

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_n = n\, S_n(E)\,. \tag{3.4}$$

Der Bremsquerschnitt $S_n(E)$ wiederum ergibt sich aus dem differentiellen Streuquerschnitt $\mathrm{d}\sigma(E, \Delta E)$ durch Integration über alle möglichen Energieüberträge beim Stoß (vgl. Gl. 3.1):

$$S_n(E) = \int_{\Delta E_{min}}^{\Delta E_{max}} \Delta E\, \mathrm{d}\sigma\,. \tag{3.5}$$

Die konkrete Form von $\mathrm{d}\sigma(E, \Delta E)$ ist abhängig vom betrachteten Stoßprozess, d.h. unter anderem von der (momentanen) Energie E des Projektils (siehe z.B. [40]). Der totale Streuquerschnitt $\sigma(E)$ ist dann ein Maß für die Wahrscheinlichkeit $P(E)$ für ein Projektil der Energie E, innerhalb der Strecke $\mathrm{d}x$ in einem Target der atomaren Dichte n einen Stoßvorgang zu erfahren:

$$P(E) = n\, \sigma(E)\, \mathrm{d}x\,. \tag{3.6}$$

[1] Im SI-System ist der Konversionsfaktor $k_c = 1/(4\pi\epsilon_0)$, im cgs-System gilt $k_c = 1$ und $k_c e^2 = 1{,}44$ eV nm [41].
[2] Notation im cgs-System.

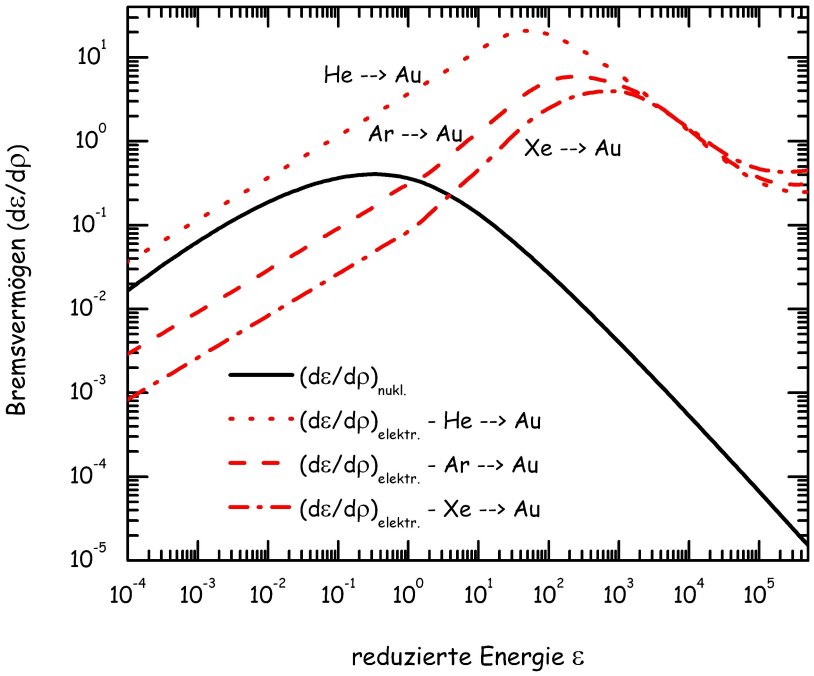


Abbildung 3.2.: Nuklearer bzw. elektronischer Energieverlust $(\mathrm{d}\epsilon/\mathrm{d}\rho)$ für die Bestrahlung von Au mit He, Ar und Xe als Funktion der reduzierten Energie ϵ (doppelt-logarithmische Darstellung) - das elektronische Bremsvermögen ist für niedrige bis mittlere Energien proportional zu $\sqrt{\epsilon}$ (aus SRIM-Simulationen [44]).

Gl. 3.6 gilt dabei für ein entsprechend dünnes Target bzw. eine entsprechend geringe Dichte, sodass noch keine Mehrfachstreuungen auftreten (d.h. $P \ll 1$) [43].

Außer durch Stöße mit den Atomkernen können Ionen auch durch Wechselwirkung mit den Elektronen des Festkörpers Energie verlieren (inelastischer Energieverlust), was analog zum nuklearen Energieverlust (Gl. 3.4) durch das elektronische Bremsvermögen [41]

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_e = n\,S_e(E) \tag{3.7}$$

beschrieben wird. Der Energieübertrag auf die Targetelektronen kann zur Anregung einzelner Elektronen führen, bis hin zur Ionisation, aber auch zur Anregung von kollektiven Plasmaschwingungen. Da sich im Allgemeinen sowohl der Ladungszustand des Projektils während seiner Bewegung im Festkörper ändert, als auch die lokale Ladungsdichte des Targets aufgrund von Polarisationseffekten in der Umgebung des Projektils, ist die Berechnung des elektronischen Energieverlusts wesentlich komplexer [42]. In einem vereinfachenden Modell lässt sich der elektronische Energieverlust aus der Bewegung des Projektils in einem freien Elektronengas abschätzen. Im Bereich niedriger Energien ergibt sich daraus

$$S_e(E) \sim \sqrt{E}\,, \tag{3.8}$$

wobei die Proportionalitätskonstante von der Kombination Ion/Target abhängig ist. Anschaulich lässt sich dieses Verhalten als geschwindigkeitsproportionaler Reibungsterm deu-

ten. Für höhere Energien fällt $S_e(E)$ dagegen wieder ab; in diesem Bereich wird das Projektil mitunter vollständig ionisiert („stripping“). Ab Energien von etwa 1 GeV müssen zusätzlich relativistische Effekte berücksichtigt werden (siehe z.B. [43]).

Abb. 3.2 zeigt den nuklearen und elektronischen Energieverlust für verschiedene Kombinationen von Ion und Target in den dimensionslosen Variablen ϵ bzw. ρ (vgl. Gl. 3.3). Lediglich für kleine Energien (< 10 keV) dominiert der nukleare Energieverlust, während der elektronische Energieverlust bei hohen Energien (> 1 MeV) überwiegt. In guter Näherung lassen sich $S_n(\epsilon)$ und $S_e(\epsilon)$ als voneinander unabhängig betrachten und für den gesamten Energieverlust gilt dann (in dimensionsloser Darstellung) [41]:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{d}\rho}\right)_{\mathrm{ges}} = \left(\frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{d}\rho}\right)_n + \left(\frac{\mathrm{d}\epsilon}{\mathrm{d}\rho}\right)_e = S_n(\epsilon) + S_e(\epsilon) \ . \tag{3.9}$$

Daraus lässt sich unter anderem die maximale Reichweite $R_{\max}$ eines Ions der Energie E_0 berechnen:

$$R_{\max} = \int_0^{E_0} \frac{\mathrm{d}E}{(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{\mathrm{ges}}} \ . \tag{3.10}$$

3.3. Bestrahlungsschaden im Festkörper

Durch das Abbremsen der Ionen im bestrahlten Material wird Energie an das Target abgegeben und kann zu bleibenden Veränderungen in dessen Struktur führen. So können Wirtsatome durch nukleare Stöße von ihren Gitterplätzen verlagert werden und auf einem Zwischengitterplatz zur Ruhe kommen. Zur Erzeugung eines solchen Frenkel-Defekts muss die Energie, die beim Stoß auf das Wirtsatom übertragen wird, einen für das Material typischen Schwellenwert (die Verlagerungsenergie E_d) überschreiten. In kristallinen Materialien ist die Verlagerungsenergie zudem abhängig von der Richtung des Impulsübertrags auf das verlagerte Atome relativ zum Kristallgitter [41]. Typische Werte für E_d liegen im Bereich von 10 - 50 eV [45].

Eine einfache Abschätzung für die Zahl N_d der verlagerten Atome, die in Folge des Abbremsens eines Projektils der Energie E_0 entstehen, liefert das Modell von Kinchin und Pease [46]:

$$\begin{aligned} N_d &= \frac{E_0}{2\,E_d} \qquad (\text{für } \ E_0 > 2E_d) \\ &= \ 1 \qquad\quad (\text{für } \ 0 \leq E_0 \leq 2E_d) \ . \end{aligned} \tag{3.11}$$

Anschaulich bedeutet Gl. 3.11, dass die Energie beider Stoßpartner nach dem Stoß jeweils mindestens der Verlagerungsenergie entsprechen muss, um eine weitere Leerstelle im Gitter zu erzeugen. Ist die Energie des Projektils $E_0 \leq 2E_d$, so bleibt einer der beiden Stoßpartner auf diesem Gitterplatz zurück und die Zahl der verlagerten Atome bleibt gleich. Für den Fall, dass ein Wirtsatom als Projektil den Gitterplatz des verlagerten Atoms einnimmt, spricht man von einer sog. „replacement collision“. Bei der Herleitung von Gl. 3.11 geht man von statistischen Zweierstößen zwischen harten Kugeln aus, bei denen die gesamte Energie

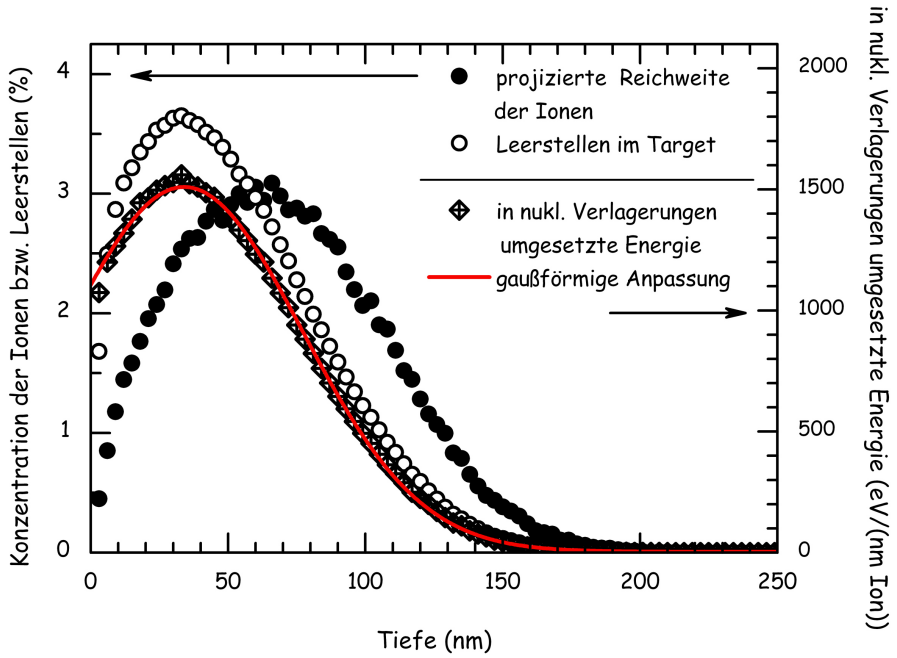


Abbildung 3.3.: Bestrahlung von Au mit Ar^+ (200 keV) - Tiefenprofil der in nukleare Verlagerungen umgesetzten Energie im Vergleich mit dem Tiefenprofil der Leerstellen im Target bzw. der projizierten Ionenreichweite (aus SRIM-Simulationen [44]).

E_0 elastisch in Verlagerungen umgesetzt wird, d.h. elektronische bzw. phononische Anregungen werden vernachlässigt [46]. Aufgrund dieser Vereinfachungen wird die Zahl der verlagerten Atome durch Gl. 3.11 im Allgemeinen zu groß abgeschätzt. Bessere Ergebnisse liefert die modifizierte Form der Gleichung für $E_0 > 2E_d$ [47]:

$$N_d = \xi \frac{E_0}{2\,E_d}\,, \quad \text{mit} \;\; \xi \approx 0,84\,. \tag{3.12}$$

Ein Maß für den Strahlenschaden im Target ist die mittlere Zahl N an Verlagerungen pro Targetatom („displacements per atom"- dpa), die aus Gl. 3.12 berechnet werden kann [41]:

$$N = \frac{1}{n}\,\xi\,\frac{(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_n}{2\,E_d}\cdot\phi\,. \tag{3.13}$$

Dabei ist ϕ die Anzahl der Ionen pro Einheitsfläche (Fluenz), $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_n$ das nukleare Bremsvermögen und n die atomare Dichte des Targets.

Für viele Bestrahlungsexperimente ist zudem die Berechnung des konkreten Verlaufs von Schädigungsprofilen als Funktion der Tiefe x (ausgehend von der Oberfläche des Targets) relevant. Hilfreich sind hier rechnergestützte Simulationen unter Verwendung von Monte-Carlo-Algorithmen (siehe z.B. [42, 44]). Basierend auf der linearen Näherung - genauer der Behandlung der Stöße innerhalb einer Kaskade als Zweierstöße zwischen einem Projektil und einem ruhenden Targetatom - lassen sich unter anderem die Tiefenprofile von Ionenreichweiten $F_R(E_0, \vartheta, x)$, von Schädigungsprofilen (d.h. Leerstellen bzw. Atomen auf

Zwischengitterplätzen) und von der im Target durch nukleare Stöße deponierten Energie $F_D(E_0, \vartheta, x)$ berechnen. Abb. 3.3 zeigt das Schädigungsprofil und die Verteilung der in nukleare Verlagerungen umgesetzten Energie für die Bestrahlung von Au mit Ar^+-Ionen einer Energie von 200 keV senkrecht zur Oberfläche ($\vartheta = 0°$), ermittelt mit dem Monte-Carlo-Programm SRIM [44]. Zum Vergleich ist zusätzlich die Verteilung der projizierten Ionenreichweite $F_R(E_0, \vartheta, x)$ dargestellt. In grober Näherung lassen sich diese Tiefenprofile meist durch gaußförmige Verteilungen beschreiben, wobei die Verteilung des Strahlenschadens ihr Maximum bei einer geringeren Tiefe aufweist als die Ionenreichweite. Im Allgemeinen ist die Anzahl der Defekte im Target proportional zur deponierten Energie, sodass deren Tiefenprofile nahezu identisch sind (vgl. Abb. 3.3). Abweichungen davon können sich ergeben, wenn Defekte durch Relaxations- oder Diffusionsprozesse während bzw. nach der Bestrahlung wieder ausheilen [40].

3.4. Sputtern von Oberflächen durch Ionenbestrahlung

Bei der Ionenbestrahlung von Festkörpern ist der Materialabtrag durch Zerstäuben (Sputtern) abhängig von der konkreten Kombination Ion/Target und der Energie der Ionen, sowie vom Einfallswinkel des Ionenstrahls bzw. der Kristallorientierung der bestrahlten Oberfläche. Qualitativ lässt sich Sputtern darstellen als Folge einer Serie von Kollisionen, bei denen das Ion (Projektil) im Festkörper Atome durch Stöße in Bewegung versetzt. Ist der Energieübertrag auf die Atome ausreichend groß, setzen diese wiederum durch Stöße weitere Atome in Bewegung, sodass letztlich ein Teil der Atome in Richtung der Festkörperoberfläche gestreut wird und diesen - bei ausreichender kinetischer Energie - verlassen kann.

Während die räumliche Ausdehnung der Kollisionskaskaden hauptsächlich durch die Ionen sowie durch (primär) gestoßene Atome mit vergleichbarer kinetischer Energie bestimmt wird, verfügt der Großteil der insgesamt in Bewegung versetzten Atome über eine wesentlich geringere kinetische Energie. Dies spiegelt sich letztlich auch in der Energieverteilung der gesputterten Atome wieder, die ihr Maximum typischerweise bei relativ geringen Energien ($\sim$ 10 eV) besitzt. Dementsprechend stammen die meisten der gesputterten Atome auch aus Bereichen nahe der Oberfläche des bestrahlten Festkörpers [40].

Die Sputter-Theorie von Sigmund [40, 48] behandelt die Bewegung der von Ionen bzw. von anderen Targetatomen durch Stöße in Bewegung versetzten Atome als statistische Bewegung von Teilchen in einem isotropen, homogenen Medium im Rahmen einer Boltzmann-Transportgleichung. Ausgehend von einem Teilchen, das zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ort $\vec{r} = 0$ mit (beliebiger) Anfangsgeschwindigkeit $\vec{v}$ eine Stoßkaskade auslöst, beschreibt $G(\vec{r}, \vec{v}, \vec{v}_0, t)\, d^3r\, d^3v_0$ die mittlere Anzahl an Teilchen einer Kaskade, die sich zur Zeit t mit der Geschwindigkeit $(\vec{v}_0, d^3v_0)$ im Volumen $(\vec{r}, d^3r)$ bewegen. Bei rein statistischen Stößen zwischen den Teilchen und unter Vernachlässigung von äußeren Einflüssen erfüllt $G(\vec{r}, \vec{v}, \vec{v}_0, t)$ die Boltzmann-Transportgleichung in einem unendlich ausgedehnten Medium in folgender Form:

$$-\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_r\right) G(\vec{r}, \vec{v}, \vec{v}_0, t) = nv \int \left(G(\vec{r}, \vec{v}, \vec{v}_0, t) - G(\vec{r}, \vec{v}', \vec{v}_0, t) - G(\vec{r}, \vec{v}'', \vec{v}_0, t)\right) \mathrm{d}\sigma\,. \tag{3.14}$$

Das Integral auf der rechten Seite von Gl. 3.14 beschreibt die Stöße der Teilchen; $\vec{v}'$ ist die Geschwindigkeit des Projektils nach dem Stoß, $\vec{v}''$ die des gestoßenen Atoms (das vor dem Stoß als ruhend angenommen wurde), $\mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}\sigma(\vec{v}, \vec{v}', \vec{v}'')$ ist der differentielle Streuquerschnitt und n die Teilchendichte.

Ausgehend von diesem Ansatz lässt sich die Zahl der gesputterten Atome pro Ion (d.h. die Sputter-Ausbeute Y) berechnen, indem der Teilchenfluss durch eine bestimmte Fläche über alle Zeiten und Geschwindigkeiten (bzw. Energien) in die entsprechenden Richtungen betrachtet wird. Da Gl. 3.14 für ein unendlich ausgedehntes Medium gilt, wird somit vorausgesetzt, dass der Verlauf der Stoßkaskade außerhalb dieser Fläche keinen wesentlichen Einfluss auf den betrachteten Teilchenfluss hat. Dies gilt strenggenommen nur für Targetgeometrien, die groß sind im Vergleich zu den Abmessungen der Stoßkaskade.

Für ein Ion, das am Punkt $\vec{r}_0$ auf eine (beliebige) Oberfläche ∂S auftrifft, lässt sich die Sputter-Ausbeute folgendermaßen darstellen [16, 40]:

$$Y(\vec{r}_0) = \Lambda \int_{\partial S} F_D(E_0, \vec{r}, \vec{r}_0)\, \mathrm{d}^2 r\,. \tag{3.15}$$

Der Faktor Λ umfasst dabei alle spezifischen Eigenschaften des bestrahlten Festkörpers, insbesondere geht hier die Oberflächenbindungsenergie U_0 ein, die ein gesputtertes Atom aufbringen muss, um das Targetvolumen verlassen zu können. Die Oberflächenbindungsenergie ist in den meisten Fällen eine unbekannte Größe und wird im Allgemeinen aus der Sublimationswärme abgeschätzt. Darüber hinaus kann sich U_0 im Verlauf einer Bestrahlung z.B. aufgrund von Änderungen in der Oberflächenrauheit oder aufgrund von Änderungen der stoichiometrischen Zusammensetzung von mehrkomponentigen Targets durch präferentielles Sputtern verändern [42]. Der Faktor $F_D(E_0, \vec{r}, \vec{r}_0)$ in Gl. 3.15 stellt die Verteilung der durch nukleare Stöße deponierten Energie im Targetvolumen dar und ist im Allgemeinen abhängig von den Eigenschaften des Ions (Masse, Kernladungszahl, Energie, Einschussrichtung) und von der Masse, der Kernladungszahl und der atomaren Dichte des Targets.

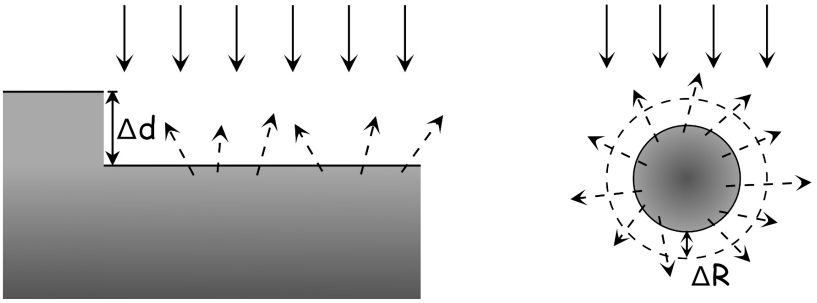
Für die Bestrahlung einer in y-z-Richtung unendlich ausgedehnten, ebenen Oberfläche bei $x = 0$ unter einem Winkel ϑ gegen die Oberflächennormale vereinfacht sich Gl. 3.15 zu [40]:

$$Y = \Lambda \iint F_D(E_0, \vec{r}, \vec{r}_0)\, \mathrm{d}y\mathrm{d}z = \Lambda\, F_D(E_0, \vartheta, x = 0)\,, \tag{3.16}$$

wobei $F_D(E_0, \vartheta, x)$ das Tiefenprofil der deponierten Energie senkrecht zur Oberfläche (x-Richtung) darstellt (vgl. Abb. 3.3). Für die Berechnung der Sputter-Ausbeute ist somit die Verteilung der durch nukleare Stöße im Target deponierten Energie ausschlaggebend. Die Berechnung von $F_D(E_0, \vec{r}, \vec{r}_0)$ bzw. Λ ausgehend von Gl. 3.14 bedarf konkreter Annahmen über die ensprechenden Streuquerschnitte und differentiellen Energieverluste [48].

Bei der Bestrahlung großflächiger Proben lässt sich der Materialabtrag durch Sputtern aus der Änderung der Schichtdicke an der bestrahlten Stelle bestimmen. Die Anzahl der gesputterten Atome ist über die Sputter-Ausbeute Y und die bestrahlte Fläche A mit der Fluenz ϕ der Ionen verknüpft. Für die Abnahme der Atome N innerhalb des bestrahlten Bereichs gilt:

$$\mathrm{d}N = -Y\, A\, \mathrm{d}\phi\,. \tag{3.17}$$



(a) großflächiger Bereich (b) kugelförmiges Nanoteilchen

Abbildung 3.4.: Materialabtrag durch Sputtern - Vergleich von großflächig bestrahlten Bereichen (a) und kugelförmigen Nanoteilchen (b).

Bei gleichbleibender atomarer Dichte n bewirkt dieser Materialabtrag eine Änderung des Targetvolumens V von

$$\mathrm{d}V = \frac{\mathrm{d}N}{n} = -\frac{Y\,A}{n}\,\mathrm{d}\phi\,. \tag{3.18}$$

Für eine Probe, deren Abmessungen groß sind im Vergleich zu den typischen Dimensionen einer Stoßkaskade, ergibt sich aus Gl. 3.18 die Änderung der Schichtdicke Δd (mit $\Delta V = \Delta d\,A$) zu

$$\Delta d = -\frac{Y}{n}\,\phi\,, \tag{3.19}$$

wobei vorausgesetzt wird, dass sich die Sputter-Ausbeute Y sowie die bestrahlte Fläche während der Bestrahlung nicht ändern (Abb. 3.4 (a)).

Auf Nanoteilchen lässt sich Gl. 3.19 in der Regel nicht mehr anwenden, da die Ausdehnung der Stoßkaskaden sich u.U. auf das gesamte Teilchenvolumen erstreckt und damit auf der gesamten Teilchenoberfläche Atome gesputtert werden (Abb. 3.4 (b)). Bei kugelförmigen Teilchen mit Radius R ist das Volumen

$$V = \frac{4}{3}R^3\pi = \frac{N}{n}\,. \tag{3.20}$$

Geht man von einem gleichmäßigen Materialabtrag auf der gesamten Oberfläche des Teilchens aus, so bleibt die Kugelgestalt erhalten und die Änderung der Anzahl an Atomen des Teilchens $\mathrm{d}N$ bedingt eine Änderung des Teilchenradius $\mathrm{d}R$ nach Gl. 3.20:

$$\mathrm{d}N = 4\pi n\,R^2\,\mathrm{d}R\,. \tag{3.21}$$

Die Voraussetzung eines isotropen Materialabtrags ist speziell dann gerechtfertigt, wenn die Teilchengröße ausreichend klein ist, sodass der Energieübertrag auf die Teilchenatome über das gesamte Volumen des Nanoteilchens nicht sehr stark variiert, oder wenn das Maximum der deponierten Energie gerade mit dem Mittelpunkt des Teilchens zusammenfällt.

Durch Gleichsetzen von Gl. 3.21 mit Gl. 3.17 und anschließende Integration erhält man den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Fluenz ϕ und dem resultierenden Teilchenradius

R für die Bestrahlung eines kugelförmigen Teilchens bei isotropem Materialabtrag:

$$\phi(R) = -4n \int_{R_0}^{R} \frac{\mathrm{d}R'}{Y(R')} \,. \tag{3.22}$$

R_0 ist dabei der Teilchenradius zu Beginn der Bestrahlung. Setzt man zusätzlich eine konstanten Sputter-Ausbeute voraus, so vereinfacht sich Gl. 3.22 zu:

$$R\,(\phi) = -\frac{Y}{4n}\,\phi + R_0 \,. \tag{3.23}$$

In einer aktuellen Arbeit von Järvi *et al.* [16] ist das Sputterverhalten von kugelförmigen Nanoteilchen bzw. von dünnen Filmen anhand molekulardynamischer Simulationen untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sagen eine starke Abhängigkeit der Sputter-Ausbeute vom Radius der Nanoteilchen bzw. der Schichtdicke der bestrahlten Filme voraus, was sich zudem aus der Sputter-Theorie von Sigmund [48] bestätigen lässt. Details zu dieser Berechnung sowie die experimentelle Untersuchung dieser Vorhersagen an Nanoteilchen werden im Rahmen dieser Arbeit in Kap. 5 bzw. Anh. A gezeigt.

3.5. Nicht-lineare Effekte: Energie-Spikes

Bei ensprechend hoher Dichte der deponierten Energie kann es zu Bestrahlungseffekten kommen, die sich im Rahmen der linearen Theorie nicht mehr ausreichend beschreiben lassen. Typischerweise ist hier die Anzahl der in Bewegung versetzten Atome so groß, dass Viel-Körper-Stöße zwischen sich bewegenden Atomen dominieren (Abb. 3.1 (c)); in einem einfachen Bild lässt sich eine solche Situation daher als lokale Schmelze auffassen und wird allgemein als „Energie-Spike“ bezeichnet.

Dieses Konzept lässt sich nach weiteren Gesichtspunkten unterteilen: bei Bestrahlung mit schweren Ionen ($M_1 \gtrsim 100\,u$) im keV-Bereich wird ein großer Teil der Energie in elastische Stöße mit Targetatomen umgesetzt („Displacement-Spike“ [49]), während schnelle Ionen ($E \gg 1$ MeV) entsprechender Masse hauptsächlich mit dem Elektronensystem des Festkörpers wechselwirken ($(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_e \approx 10^4$ eV/nm), weshalb man hier von „Ionisations-Spikes“ spricht [45]. In dielektrischen Targetmaterialien kann es dabei zu sog. Coulomb-Explosionen kommen, da die ionisierten Targetatome sich gegenseitig abstoßen. Im Bild eines „Temperatur-Spikes“ [50] schließlich wird die deponierte Energie in Phononenanregung umgesetzt, was bei ausreichend hoher Konzentration lokalen Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes ($\sim$ einige 10 000 K) entspricht und dauerhafte Veränderungen in der Targetstruktur zur Folge haben kann. In der Praxis lassen sich diese Modelle nicht strikt voneinander trennen, vielmehr stellen sie verschiedene Aspekte einer Bestrahlung dar, die - je nach Projektil/Energie und bestrahltem Material - auch gleichzeitig bzw. nacheinander auftreten können.

Der zeitliche Verlauf eines Spikes lässt sich in drei verschiedene Phasen unterteilen [38]. Die Übertragung der Energie auf die Targetatome bzw. -elektronen erfolgt innerhalb der

Ausbreitungszeit t der Kaskade, die aus Energie E_0 und Masse M_1 des Projektils und dem Bremsvermögen $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)$ (siehe Kap. 3.2) abgeschätzt werden kann [45, 51]:

$$t = \int_{E_{cutoff}}^{E_0} \sqrt{\frac{M_1}{2E}} \frac{\mathrm{d}E}{(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)} \,. \tag{3.24}$$

Hier ergeben sich typische Werte im Bereich von $10^{-13} - 10^{-12}$ s. Im Anschluss daran findet die Thermalisierung des Spikevolumens statt ($t \lesssim 10^{-11}$ s), d.h. die Energieverteilung breitet sich aus, bis die angeregten Atome schließlich im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung des Spikes sind [52]. In diesem Stadium lässt sich die Energieverteilung der Atome durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreiben und als lokale „Temperatur“ interpretieren [45]. In der abschließenden Phase ($t \gtrsim 10^{-10}$ s) finden diverse Relaxationsprozesse statt, wie z.B. Diffusion, chemische Reaktionen, Phasenübergänge oder Relaxation von Verspannungen [52]. Da dies sehr hohen Abschreckraten entspricht, lassen sich durch Ionenbestrahlung metastabile Phasen abseits des thermodynamischen Gleichgewichts erzeugen, wie z.B. Durchmischung nicht-mischbarer Komponenten [41] oder Amorphisierung [53].

Theoretische Betrachtungen von Energie-Spikes gehen meist von einer instantanen Temperaturverteilung $T(\vec{r}, t = 0)$ im Target aus, deren anschließende Ausbreitung im Rahmen konventioneller Wärmleitung beschrieben wird [45, 54]:

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\kappa(T) \; \nabla T(\vec{r}, t)\right] \,. \tag{3.25}$$

Die Schwierigkeit besteht in einer geeigneten Wahl der Wärmeleitfähigkeit κ, die in der Regel nicht mehr mit der Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers übereinstimmt. Auch für die Form der Ausbreitung gibt es verschiedene Ansätze. Da schnelle Ionen durch Stöße von ihrer Bahn nur wenig abgelenkt werden, schätzt man den Spike in vielen Fällen vereinfachend als Zylinder ab, dessen Länge der mittleren Reichweite der Ionen entspricht [52, 55]. Ausgehend von einer bestimmten Temperaturverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$ ergibt sich die (zeitabhängige) radiale Ausdehnung des Spikes um die Zylinderachse aus der Lösung von Gl. 3.25.

Wesentlich detaillierter lassen sich die Vorgänge innerhalb eines Spikes heute mit molekulardynamischen Simulationen untersuchen, die im Wesentlichen die Newtonschen Gleichungen für alle Atome innerhalb des simulierten Volumens lösen [56, 57] und so in der Lage sind, auch Viel-Körper-Stöße zwischen bewegten Atomen zu behandeln. Voraussetzung ist dabei die Kenntnis geeigneter Wechselwirkungspotentiale, sowie ausreichende Rechnerkapazitäten, um die z.T. umfangreichen Simulationen bewältigen zu können.

3.6. Ioneninduziertes Mischen und bestrahlungsverstärkte Diffusion (RED)

Aufgrund der ballistischen Stöße innerhalb einer Kollisionskaskade kann es bei der Ionenbestrahlung an Grenzflächen zwischen verschiedenen Materialien zu einer atomaren Durchmischung der angrenzenden Bereiche kommen, indem Atome - bei entsprechendem

Energie- und Impulsübertrag - in den jeweils anderen Bereich verlagert werden (Ionenstrahl-Mischen). Hier lässt sich zudem unterscheiden zwischen Verlagerungen durch Stöße der ursprünglichen Ionen (primäre Rückstoßatome) und Verlagerungen durch sekundäre Rückstoßatome innerhalb einer Kollisionskaskade [41]. Durch den Stoß des ursprünglichen Ions erhalten primäre Rückstoßatome eine Impulskomponente in Richtung des Ions, weshalb diese Prozesse einen anisotropen Beitrag zum Ionenstrahl-Mischen liefern. Zahlenmäßig dominieren allerdings meist die sekundären Rückstoßatome im weiteren Verlauf einer Kollisionskaskade, die aufgrund der vielfachen Stoßprozesse keine bevorzugte Richtung mehr aufweisen und ein isotropes Durchmischen bewirken. Damit lässt sich ioneninduziertes Mischen innerhalb der Kollisionskaskaden durch einen „random-walk"-Prozess beschreiben und formal als Diffusionsprozess mit effektiver Diffusionskonstante D_{irr} darstellen. Bei konstantem Ionenstrom (Flux $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}t$) ist $\sigma = \sqrt{2D_{\mathrm{irr}}t}$ - in Analogie zu thermischen Diffusionsprozessen - ein Maß für die Ausdehnung der durchmischten Schicht [58, 59]. Anhand von experimentellen wie auch theoretischen Arbeiten [58–60] lässt sich eine direkte Proportionalität zwischen $D_{\mathrm{irr}}t$ und der Fluenz ϕ sowie der Verteilung der in nukleare Stöße deponierten Energie $F_D(x)$ angeben [41]:

$$D_{\mathrm{irr}}t = 0,067 \cdot \frac{F_D(x)\langle r^2\rangle}{nE_d}\,\phi\,. \tag{3.26}$$

Hier ist $\langle r^2\rangle$ die mittlere quadratische Reichweite eines verlagerten Atoms, n die atomare Dichte des bestrahlten Materials und E_d die Verlagerungsenergie.

Zusätzlich zu der rein ballistischen Betrachtung spielen auch thermodynamische Aspekte eine Rolle für ioneninduziertes Mischen. So können verschiedene Materialkombinationen unter Ionenbestrahlung vergleichbare Werte im Hinblick auf ein ballistisches Durchmischen der Materialien aufweisen, die tatsächliche Durchmischung kann sich dabei dennoch deutlich unterscheiden. Maßgeblich ist hier vor allem die (konzentrationsabhängige) Mischungsenthalpie ΔH_{mix} der beteiligten Komponenten, wodurch Gl. 3.26 folgendermaßen modifiziert wird [41]:

$$D_{\mathrm{irr}}t = 0,067 \cdot \frac{F_D(x)\langle r^2\rangle}{nE_d}\,\phi\,\left(1 - \frac{2\Delta H_{\mathrm{mix}}}{k_B T}\right)\,. \tag{3.27}$$

T entspricht hier der effektiven Temperatur innerhalb der Kollisionskaskade, k_B ist die Boltzmann-Konstante. Eine negative Mischungsenthalpie begünstigt somit den Durchmischungsprozess. Experimentell zeigt sich zudem ein Zusammenhang zwischen der ioneninduzierten Durchmischung verschiedener Materialien und deren effektiver Kohäsionsenergie ΔH_{coh} [41].

Während ballistisches Ionenstrahl-Mischen unabhängig von der Temperatur der bestrahlten Probe ist, ergibt sich oberhalb einer charakteristischen Temperatur T_c ein Anstieg der Durchmischung, der sich meist durch ein Arrhenius-Verhalten beschreiben lässt ($\sim e^{-E_a/k_B T}$, vgl. Abb. 3.5). Die entsprechenden Aktivierungsenergien E_a liegen dabei im Bereich von wenigen Zehnteln Elektronenvolt und sind damit wesentlich geringer als bei thermischen Diffusionsprozessen [61]. Je nach Defekterzeugungsrate ergibt sich aufgrund der Ionenbestrahlung eine erhöhte Konzentration von Defekten (Einzeldefekte sowie Defekt-Cluster), deren Beweglichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, und die damit die Diffusion von

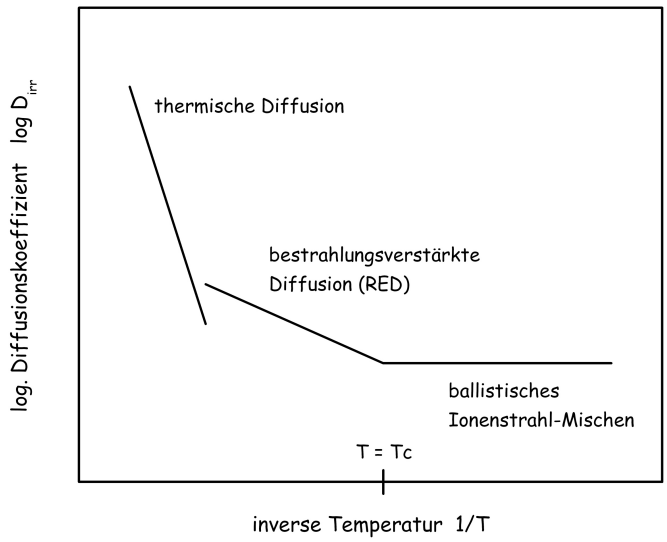


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung ioneninduzierten Mischens - unterhalb T_c durch ballistische Prozesse, oberhalb T_c durch bestrahlungsverstärkte Diffusion (RED). Bei hohen Temperaturen dominiert die thermische Diffusion [61].

Fremdatomen oberhalb T_c wesentlich begünstigen („radiation enhanced diffusion“ RED). Bei hohen Temperaturen schließlich dominiert die thermische Defekterzeugung, da die ioneninduzierten Defekte aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit rasch ausheilen und damit der Einfluss der Ionenbestrahlung im Vergleich zur thermischen Diffusion eine untergeordnete Rolle spielt. Die Temperatur T_c, die den Übergang zwischen (temperaturunabhängigem) ballistischen Mischen und (temperaturabhängiger) bestrahlungsverstärkter Diffusion angibt, lässt sich dabei über die Kohäsionsenergie des bestrahlten Materials abschätzen [41, 62]:

$$T_c(\mathrm{K}) \approx 95,2\,\Delta H_{\mathrm{coh}}(\mathrm{eV/Atom})\,. \tag{3.28}$$

Für Silizium z.B. ergibt sich mit $\Delta H_{\mathrm{coh}} = 4,6\,\mathrm{eV}$ eine Übergangstemperatur von $T_c \approx 165^\circ$ C, experimentell wird ein Wert von 150° C angegeben [41].

Im Bild eines Energie- bzw. Temperatur-Spikes schließlich entspricht die kinetische Energie der Atome innerhalb des Spike-Volumens in den meisten Fällen einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes T_m des Festkörpers. Dementsprechend lässt sich die ioneninduzierte Durchmischung in diesem Modell in Analogie zu Diffusionsvorgängen in einer Flüssigkeit beschreiben. Die zugehörigen Diffusionskoeffizienten sind demnach auch um zwei bis drei Größenordnungen höher als für die Diffusion im Festkörper [41].

3.7. Viskoses Fließen unter Ionenbestrahlung

Bei der Bestrahlung amorpher bzw. amorphisierbarer Systeme zeigen sich mitunter plastische Deformationen des bestrahlten Materials. So weisen z.B. metallische Gläser unter Bestrahlung mit hochenergetischen, schweren Ionen eine Längenkontraktion in Strahlrichtung auf, bei gleichzeitiger Längenausdehnung senkrecht zum Ionenstrahl und unter Erhaltung

des Gesamtvolumens (sog. „Hammering-Effekt“) [63, 64]. Derselbe Effekt wurde auch an kolloidalen Siliziumdioxid-Teilchen mit Durchmessern von einigen Nanometern bis in den Mikrometer-Bereich beobachtet, deren sphärische Form sich bei Bestrahlung mit MeV-Ionen zu oblaten Ellipsoiden ändert [65, 66]. Die relative Ausdehnung der Teilchen senkrecht zum Ionenstrahl ist hier auch abhängig vom ursprünglichen Radius der Teilchen [66]. Bei kristallinem Silizium führt die Bestrahlung mit zunehmender Amorphisierung des Materials zu Verspannungen, die sich in makroskopischen Verbiegungen der Proben äußern und bei weiterer Bestrahlung über Relaxationen der amorphen Phase wieder abgebaut werden [67]. Ähnlich verhalten sich SiO_2-Schichten auf Si-Substraten, die sich aufgrund der Bestrahlung ebenfalls verformen und zu makroskopischen Verbiegungen des Substrats führen [68, 69]. Auf mikroskopischer Skala zeigen sich solche Effekte z.B. in Änderungen der Oberflächenrauhigkeit bei der Bestrahlung von metallischen Gläsern, was je nach Bestrahlungssituation zu einer Zu- bzw. Abnahme der Rauhigkeit führen kann und sich von normalem Sputtern unterscheiden lässt [70, 71]. Bei Bestrahlung unter bestimmten Einfallswinkeln zur Oberfläche ergeben sich auf diese Weise sogar periodische, wellenartige Strukturen mit Wellenfronten senkrecht zur Einfallsrichtung des Ionenstrahls [6, 72].

Allen diesen Phänomenen ist gemein, dass sich das bestrahlte Material durch ein ioneninduziertes viskoses Fließen plastisch deformiert. Im Falle von Bestrahlungen mit hochenergetischen, schweren Ionen, bei denen der elektronische Energieverlust dominiert, lassen sich die Verformungen im Modell des Temperatur-Spikes erklären [55, 73]. Die Energie des Ions wird dementsprechend innerhalb einer sehr kurzen Zeitskala ($\sim 10^{-16}$ s) auf die Elektronen des bestrahlten Materials übertragen [55]. Aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung werden in der Folge Atome innerhalb des (zylinderförmigen) Spikevolumens angeregt, und aus dem damit verbundenen Aufheizen des Materials resultiert eine rapide Ausdehnung. Mit Überschreiten der sog. Fließtemperatur T^* ist die Viskosität innerhalb des Spikes schließlich soweit herabgesetzt, dass die Ausdehnungen dieses Bereichs durch viskoses Fließen relaxieren können, wodurch sich letztlich eine Kontraktion längs des Ionenstrahls in Verbindung mit einer Ausdehnung senkrecht dazu ergibt. Aufgrund der hohen Abschreckraten in der Endphase des Spikes wird dieser Zustand in amorphen Systemen quasi eingefroren, während Materialien, die keine amorphe Phase ausbilden, wieder kristallisieren und die Ausdehnungen reversibel sind [73]. Die makroskopischen Verformungen ergeben sich schließlich aus der Folge einer Vielzahl an Ioneneinschüssen.

Experimentelle Arbeiten belegen allerdings auch, dass ioneninduziertes viskoses Fließen nicht unbedingt mit dem elektronischen Energieverlust der Projektile verbunden sein muss [67, 69]. Speziell am Beispiel von SiO_2-Schichten zeigt sich aus unterschiedlichen Bestrahlungsexperimenten eine deutliche Abhängigkeit des ioneninduzierten viskosen Fließens vom nuklearen Energieverlust der Projektile, während ein merklicher Einfluss des elektronischen Energieverlusts hier nicht nachgewiesen werden kann [69]. Eine quantitative Beschreibung des viskosen Fließens ergibt die Definition einer effektiven ioneninduzierten Viskosität η_r, für die die Zeit t als maßgebliche Variable durch die Fluenz ϕ ersetzt wird, und die formal als

$$\eta_r = \eta \, \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t} \tag{3.29}$$

geschrieben werden kann [69]. Experimentell bestimmt stellt η_r dabei einen Mittelwert über eine große Zahl an Ioneneinschüssen dar. Im Fall von SiO_2 lässt sich aus verschiedenen Bestrahlungsexperimenten ein exponentieller Zusammenhang zwischen der ioneninduzierten

Viskosität und dem maximalen nuklearen Energieverlust $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\mathrm{max}}$ der Projektile ableiten [69]:

$$\eta_r \sim \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)^{-1,1}_{n,\mathrm{max}} . \tag{3.30}$$

Die Bandbreite der Bestrahlungen reicht dabei von niederenergetischen, leichten Ionen (H bzw. He, $E \leq 1$ keV [74]) bis hin zu schweren Ionen im MeV-Bereich (Xe bzw. Er, $E = 4$ MeV bzw. Au, $E = 800$ keV [69]). Der zugehörige nukleare Energieverlust erstreckt sich über einen Bereich von ca. $10^{-2} - 2$ keV/nm [69]. Darüber hinaus konnte bislang keine Abhängigkeit der ioneninduzierten Viskosität vom Ionenstrom (Flux) $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}t$ - d.h. der Anzahl der Ionen pro Fläche und Zeit - beobachtet werden [69]. Daraus lässt sich ableiten, dass die typischen Zeitskalen, innerhalb derer das Volumen eines einzelnen Spikes über eine entsprechend niedrige Viskosität verfügt, hinreichend kurz sein müssen, sodass sich die Auswirkungen verschiedener Ioneneinschüsse räumlich und zeitlich nicht überlagern können.

Molekulardynamische Simulationen, bei denen der Einfluss des Energieübertrags auf die angeregten Targetatome hinsichtlich der resultierenden Relaxationsvorgänge (und damit der ioneninduzierten Viskosität) untersucht wurde, lassen darüber hinaus den Schluss zu, dass nicht zwingend ein Temperatur-Spike vorliegen muss, um viskoses Fließen zu ermöglichen [71]. Viskoses Fließen wäre demnach schon bei einem Energieübertrag von etwa 10 eV/Targetatom zu erwarten, was in der Größenordnung typischer Verlagerungsenergien zur Erzeugung einzelner Frenkel-Defekte liegt. Zudem zeigen diese Simulationen, dass die Erzeugung einer entsprechenden Anzahl von Einzeldefekten sogar effizienter zu viskosem Fließen beitragen kann als ein Temperatur-Spike.

Ioneninduziertes viskoses Fließen ist bislang ausschließlich an amorphen bzw. amorphisierbaren Materialen gezeigt worden, in den meisten Fällen anhand von Relaxationsprozessen der bestrahlungsinduzierten Verspannungen des Materials. In kristallinen Materialien scheinen solche Relaxationsprozesse - und damit auch der Materialtransport über viskoses Fließen - generell wesentlich schwächer ausgeprägt zu sein. Speziell bei einkristallinen Proben bewirkt das angrenzende Kristallgitter, dass beim Abkühlen in der Endphase eines Spikes die Atome wieder in ihrer ursprünglichen Gitterstruktur erstarren, während dies bei amorphen Materialien nicht der Fall ist und die Atome sich dementsprechend umarrangieren können [73, 75]. Einen Grenzfall stellen hier nanokristalline Materialien dar, bei denen die Korngrößen kleiner sind als die typischen Ausdehnungen eines Spikes. In diesem Fall bewirkt der Spike quasi ein vollständiges Aufschmelzen ganzer Körner, die infolgedessen durch viskoses Fließen mit angrenzenden Körnern zusammenwachsen können [76]. Mit zunehmender Korngröße verliert dieser Mechanismus an Effektivität, da Körner, die wesentlich größer sind als die typischen Spikes, sich dann wie einkristalline Bereiche verhalten.

4. Experimentelle Details

Während die Probenpräparation über die mizellare Technik sowie die verwendeten Nanoteilchen und Substrate in Kap. 2 beschrieben wurden, wird in den folgenden Abschnitten konkret auf die Durchführung der Bestrahlungen und die experimentellen Details eingegangen. Im Anschluss daran werden Erläuterungen zur verwendeten Messtechnik sowie zur weiteren Auswertung der Messdaten gegeben.

4.1. Aufbau des Ionenbeschleunigers

Die Ionebestrahlungen wurden an einem 350 kV-Ionenimplanter[1] durchgeführt. Der Aufbau der gesamten Anlage ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Hauptbestandteile - wie der eigentliche Beschleunigerkopf, der Motorgenerator und die Hochspannungseinheit, sowie die Beschleunigungsstrecke - befinden sich in einem speziell klimatisierten Bereich, um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten.

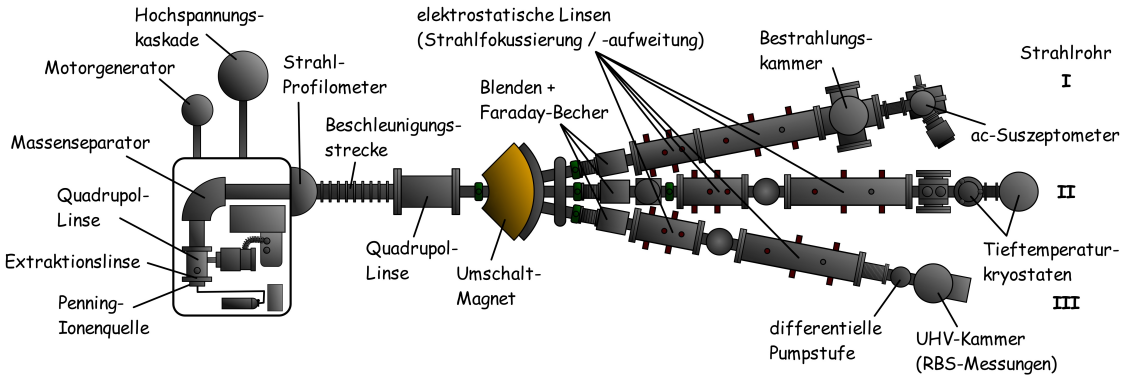


Abbildung 4.1.: Aufbau des verwendeten Ionenbeschleunigers am Institut für Festkörperphysik, Universität Ulm.

Zur Erzeugung von Ionen, deren Ausgangsstoffe in gasförmigem Zustand vorliegen, wird eine Kaltkathoden-Ionenquelle („Penning Ion Gauge“ PIG) verwendet. Das Prinzip dieser Quelle beruht auf der Erzeugung eines Plasmas zwischen einer zylinderförmigen Anode und zwei scheibenförmigen Kathoden, wobei die Effizienz durch ein von außen angelegtes Magnetfeld zusätzlich gesteigert wird. Details zum Aufbau und der Funktionsweise dieses Quellentyps können z.B. [77, 78] entnommen werden. Die PIG eignet sich vor allem zur Erzeugung von Edelgas-, Sauerstoff- oder Stickstoff-Ionen mit entsprechend hohen Ionenflüssen und wurde in den hier beschriebenen Experimenten für Bestrahlungen mit He^+-, Ar^+-

[1] High Voltage Engineering Europa B.V. (Amersfoort, NL)

und Xe^+-Ionen verwendet. Darüber hinaus steht eine Heißkathoden-Quelle („Sidenius"-Quelle) zur Verfügung, bei der die Ionen durch Verdampfen eines festen Ausgangsmaterials gewonnen werden können [79, 80]. Zur Plasmaerzeugung wird dabei zusätzlich Argon als Hilfsgas verwendet.

Die in der Quelle erzeugten Ionen werden mit einer Spannung von 30 kV vorbeschleunigt und über eine elektrostatische Quadrupol-Linse einem Massenseparator zugeführt. Hier können durch Anlegen eines enstprechenden Magnetfeldes die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt werden, und der so selektierte Ionenstrahl wird über eine Schlitz-Blende auf die eigentliche Beschleunigungsstrecke gelenkt. Durch Messung des Strahlstroms über einen beweglichen Sensor kann hier zusätzlich das Profil des Ionenstrahls kontrolliert werden. Auf der linearen Beschleunigungsstrecke werden die Ionen anschließend über eine entsprechende Potentialdifferenz auf ihre endgültige Energie beschleunigt, wobei maximal 320 kV zusätzlich angelegt werden können. Insgesamt ermöglicht der Beschleuniger somit einen sinnvollen Betrieb mit Beschleunigungsspannungen zwischen 30 kV und 350 kV.

Auf die Beschleunigungsstrecke folgen eine weitere Quadrupol-Linse und ein Umschaltmagnet (Switcher), über den der Ionenstrahl auf eines von drei Strahlrohren gelenkt werden kann. Die einzelnen Strahlrohre verfügen jeweils über ein System von elektrostatischen Linsen zur Strahlfokussierung sowie eine Einheit zur zweidimensionalen Strahlaufweitung, um den zu bestrahlenden Bereich mit dem Ionenstrahl homogen abrastern zu können. Zur Justierung des Strahlverlaufs sowie zur Messung der Ionenfluenz während der Bestrahlungsexperimente dienen mehrere Faraday-Becher, über die der von den Ionen erzeugte Strom gemessen wird. Durch Integration dieses Stroms I lässt sich - unter Berücksichtigung der Ladung eines einzelnen Ions $q = Ze$, sowie der bestrahlten Fläche A - die Ionenfluenz ϕ bestimmen:

$$\phi = \frac{1}{Ze\,A} \int I \,\mathrm{d}t\,. \tag{4.1}$$

Die Bestrahlungskammer, in der die Experimente vorwiegend durchgeführt wurden, verfügt über ein System von vier Faraday-Bechern zur Fluenzmessung. Die Becher sind um eine Blendenöffnung angeordnet, hinter der sich zentral die zu bestrahlende Probe befindet (Abb. 4.2). Das Differenzsignal von jeweils zwei gegenüberliegenden Bechern kann somit

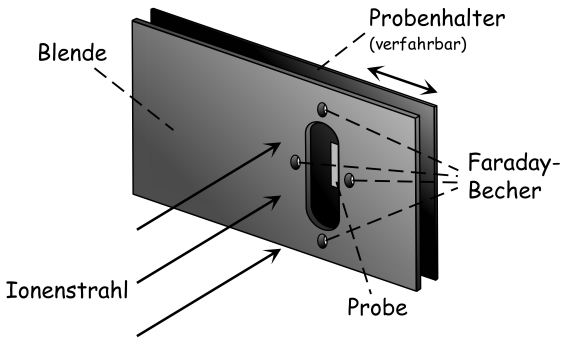
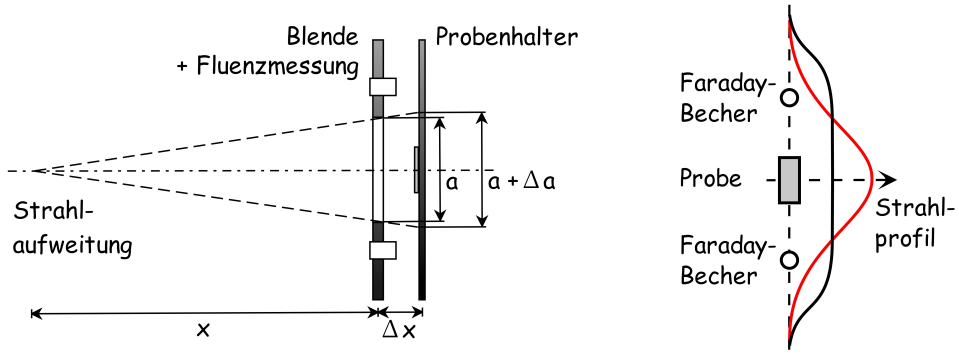


Abbildung 4.2.: Anordnung der Probe und der Faraday-Becher zur Fluenzmessung.



(a) Divergenz des Ionenstrahls duch die Strahlaufweitung (Seitenansicht).

(b) Inhomogenes (rot) bzw. homogenes (schwarz) Strahlprofil.

Abbildung 4.3.: Mögliche Fehlerquellen der Fluenzmessung durch die Strahldivergenz (a) und Inhomogenitäten im Strahlprofil durch eine zu geringe Aufweitung des Strahls (b).

verwendet werden, um den Strahl auf die Probe zu justieren. Zudem lässt sich die Strahljustierung während der Bestrahlung überwachen und gegebenenfalls nachregeln. Zur Fluenzmessung wird das Summensignal aus allen vier Bechern verwendet.

Die Anordnung der Faraday-Becher und der zu bestrahlenden Probe hat einen wesentlichen Einfluss auf die Genauigkeit der Fluenzmessung. Konstruktionsbedingt befindet sich der Probenhalter um eine Strecke Δx versetzt hinter der Blende, die die vier Faraday-Becher enthält (Abb. 4.3 (a)). Aufgrund der Aufweitung des Ionenstrahls zur homogenen Abrasterung der bestrahlten Probe und der daraus resultierenden Strahldivergenz fällt der bestrahlte Bereich in der Probenebene größer aus als in der Ebene der Fluenzmessung. Eine bestrahlte Fläche $A = a \cdot b$ in der Ebene der Fluenzmessung entspricht somit einer Fläche $A_{\text{eff}} = (a + \Delta a) \cdot (b + \Delta b)$ in der Probenebene (vgl. Abb. 4.3 (a)). Über eine geometrische Betrachtung lässt sich dieser Flächenfehler aus dem Abstand x zwischen der Stelle der Strahlaufweitung und den Faraday-Bechern sowie dem Abstand Δx des Pobenhalters von den Farady-Bechern abschätzen: $A_{\text{eff}} = A\ (1 + \Delta x/x)^2$. Mit $x \approx 1$ m und $\Delta x \approx 4$ cm ergibt sich daraus ein maximaler Fehler von ca. 8%, um den die Fluenz im ungünstigsten Fall zu hoch angegeben sein kann.

Die Aufweitung des Ionenstrahls, die eine homogene Bestrahlung der gesamten Fläche zwischen den Faraday-Bechern gewährleisten soll, kann zu weiteren Fehlern in der Fluenzmessung führen. Eine zu geringe Aufweitung des Strahls hat zur Folge, dass das Strahlprofil über der Probe wesentlich höher ausfällt als über den Faraday-Bechern (Abb. 4.3 (b)), wodurch die Fluenzmessung wiederum zu niedrige Werte liefert. Durch eine entsprechend starke Aufweitung des Ionenstrahls lässt sich dieser Fehler minimieren, die Strahlhomogenität kann dabei durch Verschieben des Strahls über Offsets in der Strahlaufweitung kontrolliert werden. Darüber hinaus können Elektronen, die innerhalb der Faraday-Becher durch auftreffende Ionen freigesetzt werden (Sekundärelektronen), diese u.U. verlassen und dadurch einen zusätzlichen Messstrom generieren. Um dies zu verhindern, ist den Faraday-Bechern jeweils eine Blende mit negativem elektrischen Potential (Gegenspannung) vorgeschaltet.

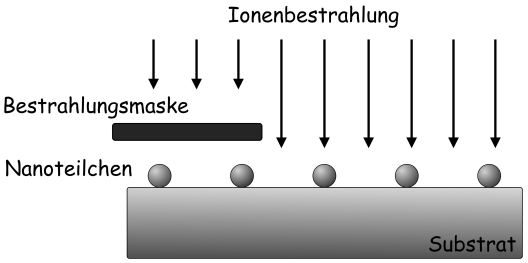


Abbildung 4.4.: Bestrahlung der Nanoteilchen - die partielle Abdeckung der Probe durch eine Bestrahlungsmaske ermöglicht den direkten Vergleich bestrahlter und unbestrahlter Teilchen auf derselben Probe.

4.2. Bestrahlungsexperimente

Die Vakuumkammer (Strahlrohr I, vgl. Abb. 4.1), in der die Bestrahlungsexperimente hauptsächlich durchgeführt wurden, verfügt über einen verfahrbaren Probenhalter, auf dem mehrere Proben gleichzeitig montiert und direkt hintereinander bestrahlt werden können (Abb. 4.2). Die Geometrie der Bestrahlungsblende erlaubt darüber hinaus die simultane Bestrahlung mehrerer Proben, die direkt nebeneinander angeordnet sind. Bei entsprechender Strahlaufweitung ist somit eine identische Bestrahlung gewährleistet. Der Basisdruck innerhalb des Strahlrohrs und der Bestrahlungskammer beträgt etwa 10^{-6} mbar.

In den meisten Fällen wurden die Proben bei der Bestrahlung teilweise durch eine Maske abgedeckt (Abb. 4.4), was einen direkten Vergleich von bestrahlten und unbestrahlten Bereichen auf derselben Probe ermöglicht. Insbesondere lassen sich damit auch nach den Bestrahlungen noch Aussagen über die unbestrahlten Teilchen machen, sodass die Vergleichbarkeit von verschiedenen Proben mit nominell identischer Teilchenpräparation gewährleistet werden kann. Bestrahlungsserien mit variierender Fluenz wurden dementsprechend jeweils an einem Satz individueller Proben mit identischer Teilchenpräparation durchgeführt. Einzelne Fälle, in denen ein- und dieselbe Probe in mehreren Schritten bestrahlt wurde, bilden hier dagegen die Ausnahme.

Zur Bestrahlung der Nanoteilchen wurden vorwiegend Ar^+-Ionen verwendet, in weiteren Experimenten zudem Xe^+- bzw. He^+-Ionen. Die Energie der Projektile betrug jeweils 200 keV, sodass die mittlere Reichweite der Ionen nach SRIM-Simulationen [44] in allen Fällen größer war als die Durchmesser der bestrahlten Teilchen. Der Einfallswinkel des Ionenstrahls war bei sämtlichen Experimenten senkrecht zur Substratoberfläche orientiert. Typische Werte für die Strahlströme (Flux) - d.h. die Anzahl der Ionen pro Fläche und Zeit - lagen zwischen $2 \times 10^{11} - 2 \times 10^{12}$ Ionen/(cm^2 s). Der Großteil der Bestrahlungen erfolgte bei Raumtemperatur, zusätzlich wurden einzelne Proben bei tiefen Temperaturen bestrahlt. Diese Tieftemperaturbestrahlungen wurden in einer speziellen Bestrahlungskammer durchgeführt, bei der der Probenhalter an ein geschlossenens Kühlsystem („closed cycle“) gekoppelt ist und bis auf ca. 30 K heruntergekühlt werden kann. Die Temperaturmessung erfolgte in diesem Fall über eine kalibrierte Si-Diode.

Die Bestrahlung von FePt-Teilchen erforderte eine Modifizierung des Versuchsaufbaus. Da FePt-Teilchen an Luft oxidieren, ist es notwendig, die Proben direkt vor der Bestrahlung

einer zusätzlichen H-Plasmabehandlung zu unterziehen, um die Teilchen in ihrem metallischen Zustand bestrahlen zu können [33]. Dazu wurde das Ätzer-Modul (vgl. Abschnitt 2.2) direkt an die Bestrahlungskammer angebaut, sodass die Proben im Anschluss an den H-Plasmaschritt in die Bestrahlungskammer transferiert und in-situ bestrahlt werden konnten.

4.3. Elektronenmikroskopie

Die Charakterisierung der Nanoteilchen sowohl unmittelbar nach deren Präparation als auch nach den Bestrahlungsexperimenten erfolgte unter anderem durch Elektronenmikroskopie-Aufnahmen. Dazu wurde ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-SEM) vom Typ Hitachi S-5200 verwendet,[2] dessen maximales Auflösungsvermögen mit 0,5 nm (bei 30 kV Beschleunigungsspannung) angegeben wird [81].

Um zusätzliche Informationen über die Tiefenstruktur der Proben zu erhalten, wurden Untersuchungen an Proben im Querschnitt mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt.[3] Dazu wurden die Proben jeweils in zwei Hälften geteilt und mit der Oberseite zueinander verklebt. Die geklebten Proben wurden anschließend in dünne Streifen gesägt und mit Standardpräparationstechniken abgedünnt (siehe z.B. [82]). Nach einem mechanischen Polieren erfolgte das restliche Abdünnen der Proben bis zur Bildung eines kleinen Lochs ($\varnothing < 0,05$ mm) mithilfe von Ar-Ionen einer Energie von 2 - 8 keV unter schrägem Einfall („Ion Milling“). Am Rand dieses Lochs ist die Probe entsprechend dünn und für Elektronen ausreichender Energie transparent, sodass dort Aufnahmen in Transmission möglich sind.

Die TEM-Aufnahmen wurden hauptsächlich an einem Mikroskop vom Typ Philips CM 20 angefertigt,[4] das mit einem thermischen LaB_6-Emitter ausgestattet ist und Beschleunigungsspannungen bis 200 kV ermöglicht. Die maximale Auflösung des Mikroskops wird mit 0,24 nm Punktauflösung und 0,20 nm Linienauflösung angegeben. In einzelnen Fällen wurde zusätzlich ein aberrationskorrigiertes Mikroskop vom Typ FEI Titan 80-300 mit einem Schottky-Feldemitter verwendet,[5] das bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV eine maximale Punktauflösung von 0,08 nm ermöglicht [83].

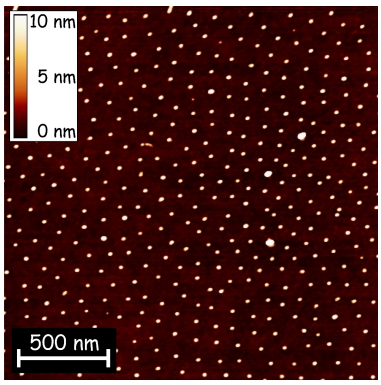
TEM-Querschnittsuntersuchungen bieten im Gegensatz zu SEM und AFM die Möglichkeit, ortsaufgelöste Informationen über die Zusammensetzung und Struktur der Proben auch unterhalb der Probenoberfläche zu erlangen. Neben gewöhnlichen Hellfeld-Abbildungen wurden dabei vor allem Hochauflösungsabbildungen (HR-TEM) verwendet, aus denen sich darüber hinaus Aussagen über die Gitterstruktur der untersuchten Nanoteilchen bzw. des Substrats machen lassen [84]. Ein Einblick in die Grundlagen der Elektronenmikroskopie findet sich z.B. in [85].

[2] Hitachi, Ltd. (Tokyo, JP)

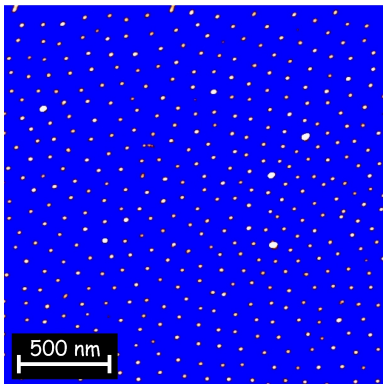
[3] Die TEM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden vorwiegend von Dr. J. Biskupek (ZE Materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie, Universität Ulm) durchgeführt; weitere Aufnahmen stammen von Dr. M. Ozawa. Die zugehörige Probenpräparation erfolgte durch S. Grözinger.

[4] Philips Electron Optics, inzwischen FEI Company (Hillsboro OR, US)

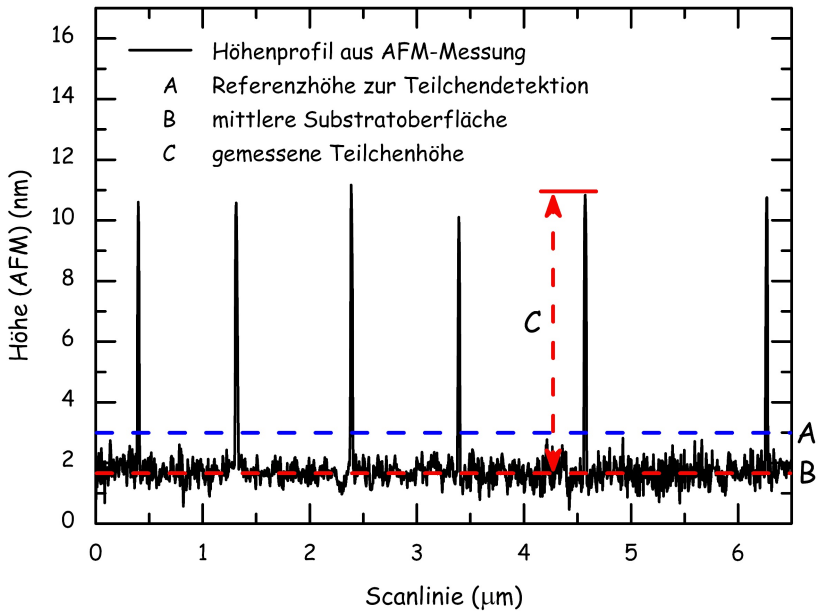
[5] FEI Company (Hillsboro OR, US)



(a) AFM Aufnahme.



(b) Teilchendetektion.



(c) Höhenprofil aus AFM Messung.

Abbildung 4.5.: Auswertung der Teilchenhöhe: (a) AFM-Aufnahme von Au-Teilchen auf SiO_2, (b) Teilchendetektion oberhalb einer bestimmten Referenzhöhe (blau) und (c) Höhenprofil entlang einer Linie durch die AFM-Aufnahme - alle zusammenhängenden Gebiete oberhalb der Referenzhöhe A (blau) werden als Teilchen gezählt, die Teilchenhöhe bezieht sich auf die mittlere Substratoberfläche B (rot).

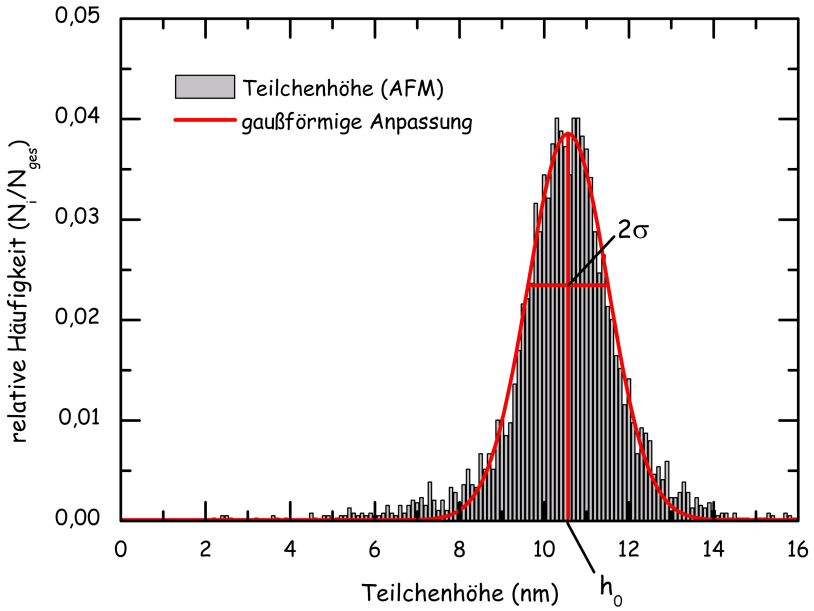


Abbildung 4.6.: Statistische Verteilung der Teilchenhöhe von Au-Nanoteilchen auf SiO_2 inkl. Anpassung durch eine Gauß-Verteilung (AFM, Auswertung von mehreren hundert Teilchen); die mittlere Teilchenhöhe beträgt hier $10,6 \pm 0,9$ nm.

4.4. Rasterkraftmikroskopie

Ein großer Teil der Untersuchung und Auswertung der Bestrahlungsexperimente an Nanoteilchen basiert auf Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen (AFM).[6] Der wesentliche Vorteil von AFM-Messungen liegt in der Möglichkeit, Informationen über die Teilchenhöhe einer großen Zahl von Nanoteilchen mit hinreichender Genauigkeit zu erfassen. So lässt sich aus einer typischen AFM-Aufnahme mit einem Bildbereich von 2 μm $\times$ 2 μm die Höhe von mehreren hundert Teilchen gleichzeitig ermitteln. Für die Messungen wurde ein kommerzielles AFM (Veeco di-MultiMode) mit zugehöriger Software (NANOSCOPE 5.3) verwendet.[7] Die Messungen wurden mit kommerziellen AFM-Nadeln (typische Resonanzfrequenz 320 kHz, Federkonstante 42 N/m)[8] im resonanten „Tapping"-Modus durchgeführt [86]. Um eine zuverlässige Statistik der ausgewerteten Nanoteilchen zu erhalten wurden auf jeder Probe Messungen an mehreren verschiedenen Stellen durchgeführt.

Zur Auswertung der AFM-Aufnahmen wurde das Programm WSXM 4.0 [87] verwendet. Etwaige Krümmungen der Bildebenen aufgrund der Scannerbewegung des AFMs wurden zunächst korrigiert. Aus den so bearbeiteten Bildern lassen sich die Nanoteilchen automatisch identifizieren, indem zusammenhängende Bildbereiche mit bestimmter Mindesthöhe und Mindestfläche jeweils als ein Teilchen gewertet werden (Abb. 4.5 (b)). Der maximale Höhenwert jedes Teilchens wird diesem als Teilchenhöhe zugeordnet. Da die Substratoberfläche insbesondere aufgrund der Ionenbestrahlung eine gewisse Rauhigkeit aufweist, ist es

[6] Ein Teil der AFM-Messungen dieser Arbeit wurde von B. Kurbanjan durchgeführt.
[7] Veeco Instruments Inc. (Planeview NY, US)
[8] NanoWorld AG (Neuchâtel, CH)

notwendig, die Referenzhöhe für die Teilchendetektion oberhalb der Substratrauhigkeit anzusetzen (Ebene A in Abb. 4.5 (c)). Als Nullpunkt der Höhenmessung wird der Mittelwert der Substratoberfläche (Ebene B in Abb. 4.5 (c)) verwendet, ermittelt anhand der Bereiche zwischen den Nanoteilchen.

Die so ermittelten Teilchenhöhen einer Probe ergeben eine statistische Verteilung, an die eine Gauß-Kurve angepasst werden kann (Abb. 4.6). Die mittlere Teilchenhöhe entspricht dem Maximum der Gauß-Verteilung, die zugehörige Standardabweichung wird als Maß für die Größenverteilung angegeben. Das untere Limit für messbare Teilchenhöhen wird durch die Rauhigkeit der Substratoberfläche bestimmt, die insbesondere aufgrund der Ionenbestrahlung zunehmen kann. In der Praxis lassen sich demnach Teilchenhöhen unterhalb von etwa 1 nm nur noch bedingt auswerten. Die Kontrolle der AFM-Messungen wird durch die hexagonale Anordnung der Teilchen vereinfacht, die in den Aufnahmen leicht zu identifizieren sind.

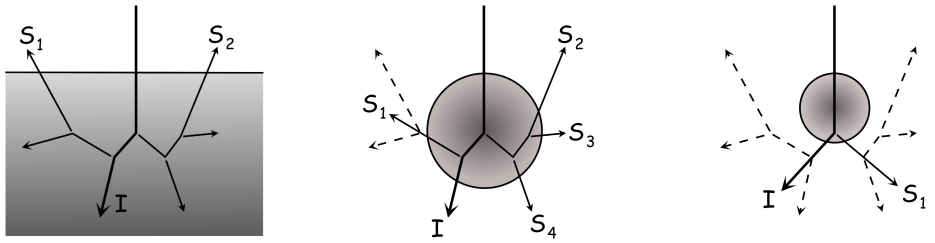
5. Sputterverhalten metallischer Nanoteilchen unter Ionenbestrahlung

Ein grundlegender Effekt bei Ionenbestrahlungen ist der Materialabtrag an den bestrahlten Oberflächen durch Sputtern (vgl. Kap. 3.4). Maßgeblich für die Ausprägung des Sputter-Effekts ist dabei die Verteilung der durch die Projektile in Form von nuklearen Stößen abgegebenen Energie und damit letztlich die Ausbreitung der gesamten Stoßkaskade. Während sich bei makroskopischen Proben die Stoßkaskaden nahezu ungestört innerhalb des Bulk-Volumens ausbreiten können, sind die geometrischen Dimensionen von Nanoteilchen vergleichbar mit deren Abmessungen, sodass hier Abweichungen vom Verhalten des Volumen-Festkörpers zu erwarten sind. Zusätzlich ergeben sich bei Teilchen auf der Nanometerskala im Vergleich zum Volumen-Material zum Teil signifikante Änderungen in thermodynamischen Eigenschaften - wie z.B. dem Schmelzpunkt [88] bzw. der Sublimationswärme [89] - von denen das Sputterverhalten ebenfalls beeinflusst werden sollte.

Während in theoretischen Arbeiten das Sputtern von Nanoteilchen mithilfe molekulardynamischer Simulationen untersucht worden ist [16, 90, 91], gibt es bislang nur wenige experimentelle Ergebnisse auf diesem Gebiet. Die Teilchenpräparation über den mizellaren Ansatz bietet hier den entscheidenden Vorteil von Teilchenensembles mit entsprechend enger Größenverteilung und hinreichend großen Abständen zwischen den Teilchen, sodass eine qualitative Analyse des Sputterverhaltens voneinander isolierter Nanoteilchen in Abhängigkeit der Teilchengröße möglich ist.

5.1. Theoretische Überlegungen zum Sputtern von Nanoteilchen

Mögliche Szenarien, die sich bei der Ionenbestrahlung von Nanoteilchen ergeben können, lassen sich aus theoretischen Arbeiten anhand von molekulardynamischen Rechnungen ersehen. So haben Kissel und Urbassek die Auswirkungen von Au-Projektilen (Energie 100 keV) auf sphärische Au-Cluster (∅ 8 nm) untersucht, wobei sowohl isolierte Au-Cluster [90] als auch Au-Cluster auf Au (111)-Oberflächen [91] betrachtet wurden. Der elektronische Energieverlust wurde dabei vernachlässigt. Aufgrund der relativ geringen Anzahl an simulierten Einschüssen geben diese Rechnungen vor allem einen qualitativen Überblick über die möglichen Ereignisse. Dabei gibt es sowohl Projektile, die den Cluster nahezu ohne Auswirkung durchqueren, als auch solche, die zu einer vollständigen Zerstörung des Clusters führen, indem praktisch alle Atome - einzeln oder in Form kleinerer Cluster - gesputtert werden. In Abhängigkeit von der Energie, die das Projektil innerhalb des Clusters in Form von nuklearen Stößen abgibt, liegen die Auswirkungen einzelner Einschüsse zwischen diesen beiden Extremfällen. Statistische Aussagen über die relativen Häufigkeiten der verschiedenen Ereignisse lassen sich daraus allerdings noch nicht ableiten, da zum einen



(a) Volumen-Festkörper (b) Teilchen R_1 (c) Teilchen R_2

Abbildung 5.1.: Sputter-Ausbeute in Abhängigkeit vom Teilchenradius - im Vergleich zum Volumen-Material (a) erreichen bei einem Nanoteilchen mit Radius R_1 (b) mehr Atome die Oberfläche, während bei einem kleineren Teilchen mit Radius $R_2 < R_1$ ein großer Teil der Stoßkaskade außerhalb des Teilchens verläuft und damit keinen Beitrag zum Sputtern liefern kann (Projektil: I, gesputterte Atome: S_n).

nur verhältnismäßig wenige Beschüsse simuliert wurden und zum anderen die Auftreffpunkte der Projektile um das Zentrum des Nanoclusters begrenzt waren.

Ebenfalls anhand von molekulardynamischen Simulationen haben Järvi *et al.* das Sputterverhalten sphärischer Au-Nanoteilchen infolge der Bestrahlung mit Ga-Projektilen (Energie 25 keV) untersucht [16]. Hier wurden mehrere hundert Ereignisse simuliert, bei denen die Auftreffpunkte über die gesamte Querschnittsfläche des Teilchens verteilt waren. Der Einfluss eines Substrats wurde hierbei nicht berücksichtigt. Die Simulationen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der durchschnittlichen Sputter-Ausbeute vom Radius R des Teilchens. Im Vergleich zum Volumen-Material ($R \to \infty$) nimmt die Sputter-Ausbeute mit abnehmendem Teilchenradius zunächst zu, besitzt bei einem bestimmten Radius ein Maximum und geht schließlich mit $R \to 0$ auf Null zurück (Abb. 5.2).

Ein solches Verhalten der Sputter-Ausbeute lässt sich anschaulich aus der Geometrie der Teilchen und der Stoßkaskaden erklären (Abb. 5.1). Für ein kugelförmiges Teilchen mit entsprechend großem Radius entspricht das Sputterverhalten dem einer Volumen-Probe (Grenzfall $R \to \infty$). Die Entwicklung der Kaskaden wird nur in einer Richtung durch eine Oberfläche begrenzt, an der letztlich Atome gesputtert werden. Verringert man dagegen den Radius des Teilchens auf die Abmessungen der Stoßkaskaden, so bewegen sich vermehrt Atome mit entsprechender kinetischer Energie durch die Teilchenoberfläche und tragen zum Sputtern bei. Dadurch ergibt sich eine Sputter-Ausbeute, die deutlich über dem Wert einer Volumen-Probe liegen kann. Bei weiterer Verringerung des Radius wird das Teilchenvolumen schließlich so klein, dass die Ausbreitung der Stoßkaskaden verstärkt durch die Teilchenoberfläche abgeschnitten wird. Mit weiter abnehmender Teilchengröße finden demnach weniger Stoßereignisse innerhalb des Teilchens statt und die Sputter-Ausbeute wird mit $R \to 0$ ebenfalls wieder geringer.

Die mathematische Ableitung der Sputter-Ausbeute als Funktion des Teilchenradius ist aus der Sputter-Theorie von Sigmund (siehe Kap. 3.4) möglich [16]. Demnach ist die Sputter-Ausbeute proportional zur Energie, die an der betrachteten Oberfläche in nukleare Stöße

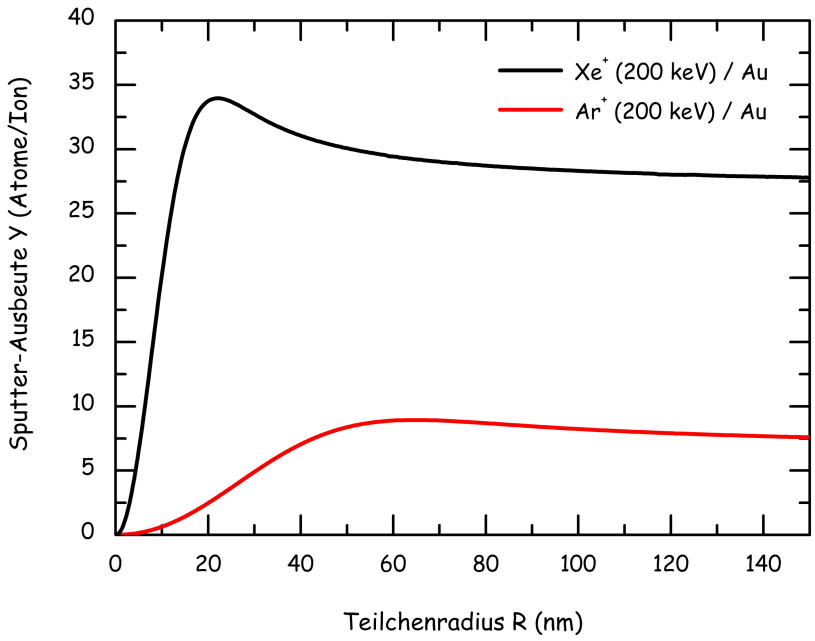


Abbildung 5.2.: Theoretischer Verlauf der Sputter-Ausbeute $Y(R)$ kugelförmiger Au-Teilchen als Funktion des Teilchenradius R bei Bestrahlung mit Ar^+- bzw. Xe^+-Ionen einer Energie von 200 keV, berechnet nach der Theorie von Sigmund [16, 48] unter Verwendung von Parametern für Volumen-Gold aus SRIM-Simulationen (vgl. Anh. A).

umgesetzt wird (Gl. 3.15)

$$Y_0(\vec{r}_0) = \Lambda \int_S F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)\, \mathrm{d}^2\vec{r}\,. \tag{5.1}$$

Die Integration erfolgt dabei über die gesamte Oberfläche S des (kugelförmigen) Teilchens. Gl. 5.1 stellt somit die Sputter-Ausbeute $Y_0(\vec{r}_0)$ eines Projektils dar, das bei $\vec{r}_0$ auf das Teilchen trifft und eine Energieverteilung $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$ in Form nuklearer Stöße zur Folge hat. Die durchschnittliche Sputter-Ausbeute $Y(R)$ bei Bestrahlung eines Nanoteilchens mit Radius R ergibt sich dann aus dem Mittelwert von $Y_0(\vec{r}_0)$ über alle möglichen Auftreffpunkte $\vec{r}_0$:

$$Y(R) = \frac{\int Y_0\,(\vec{r}_0)\, \mathrm{d}^2\vec{r}_0}{\int \mathrm{d}^2\vec{r}_0}\,. \tag{5.2}$$

Der entscheidende Punkt bei dieser Berechnung ist die konkrete Wahl der Verteilungsfunktion $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$, die in grober Näherung durch eine (dreidimensionale) gaußförmige Verteilung genähert werden kann (vgl. Abb. 3.3). Ausgehend von einer solchen Verteilung $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$ lässt sich Gl. 5.2 mit Gl. 5.1 letztlich numerisch berechnen, wobei im Wesentlichen der Schwerpunkt und die Standardabweichungen der Verteilung $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$ in die Berechnung eingehen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Rechnung (analog zu Järvi *et al.* [16]) ist in Anh. A aufgeführt.

Abbildung 5.2 zeigt die nach Gl. 5.1 und 5.2 berechneten Sputter-Ausbeuten $Y(R)$ von Au-Nanoteilchen für Ar- bzw. Xe-Projektile (200 keV) in Abhängigkeit des Teilchenradius R. Die Eingangsgrößen für die Berechnung wurden aus SRIM-Simulationen der Bestrahlung

von Volumen-Gold bestimmt. Demnach ergibt sich für die Verteilung $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0))$ für Ar-Ionen (200 keV) ein Schwerpunkt von $R_D = 34$ nm und eine Standardabweichung von $\sigma_\parallel = 43$ nm bzw. $\sigma_\perp = 45$ nm und für Xe-Ionen (200 keV) $R_D = 7,1$ nm und $\sigma_\parallel = 17,9$ nm bzw. $\sigma_\perp = 12,7$ nm Die Proportionalitätskonstante Λ wurde jeweils so gewählt, dass sich für $R \to \infty$ die Sputter-Ausbeute des Volumen-Materials gemäß den SRIM-Simulationen ergibt ($Y_{b,\mathrm{Ar}} = 6,68$ Atome/Ion bzw. $Y_{b,\mathrm{Xe}} = 27,3$ Atome/Ion). Details zu der konkreten Berechnung finden sich in Anh. A. Analog zu den Ergebnissen von Järvi *et al.* [16] für Ga-Projektile (25 keV) auf Au-Teilchen zeigt die Sputter-Ausbeute nach dieser Berechnung auch für Ar- bzw. Xe-Projektile (200 keV) mit abnehmendem Teilchenradius ein Maximum, das über der Sputter-Ausbeute des Volumen-Materials liegt, und fällt mit $R \to 0$ schließlich auf Null ab.

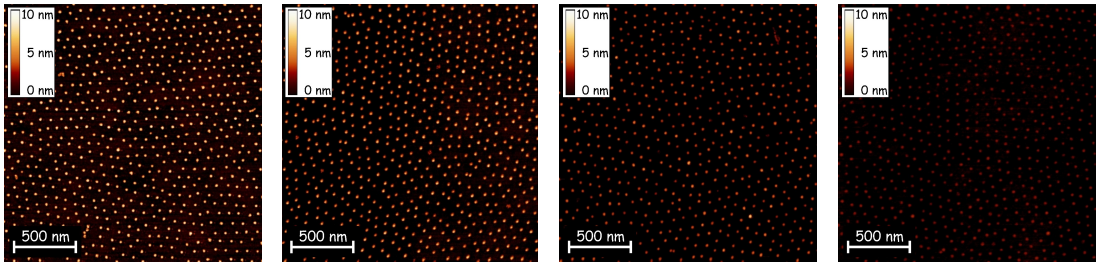
Experimentelle Arbeiten zum Sputtern von Nanoteilchen finden sich in der Literatur nur wenige; systematische Untersuchungen zur Größenabhängigkeit der Sputter-Ausbeute sind bislang nicht veröffentlicht. So berichten Yang *et al.* bei der Bestrahlung von Au-Clustern auf SiO_2/Si-Oberflächen mit Ar^+-Ionen (Energie 2 keV) zwar auch von Sputter-Effekten, die aber letztlich nicht weiter analysiert werden können, da die Au-Cluster infolge der Bestrahlung agglomerieren [17]. Ruffino *et al.* haben bei der Bestrahlung von Au-Nanoclustern auf SiO_2-Oberflächen mit Ar^+-Ionen (Energie 200 keV) ebenfalls Sputtern berücksichtigt, allerdings zeigen sich hier zusätzlich Reifungsprozesse bzw. inverse Reifungsprozesse der Nanoteilchen aufgrund von Oberflächendiffusion der Au-Atome im Zuge der Ionenbestrahlung [18]. Die beobachteten Änderungen der Teilchengrößen resultieren demnach aus einer Kombination von Sputter- und Reifungsprozessen, wobei für die weitere Interpretation der Messungen eine konstante Sputter-Ausbeute vorausgesetzt wurde. Eine getrennte Analyse des Sputterverhaltens der Nanoteilchen ist somit bei beiden Arbeiten nicht möglich.

Um eine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen im Verlauf der Bestrahlung ausschließen zu können, sind demnach Teilchenensembles mit entsprechend großem Abstand zwischen den Teilchen notwendig. Eine systematische Untersuchung des Einflusses der Teilchengröße auf die Sputter-Ausbeute bedarf zudem einer hinreichend engen Größenverteilung der Nanoteilchen. Beide Voraussetzungen werden durch die Präparation der Teilchen über den mizellaren Ansatz erfüllt, wodurch eine detaillierte experimentelle Untersuchung des Sputterverhaltens von Nanoteilchen überhaupt erst möglich wird.

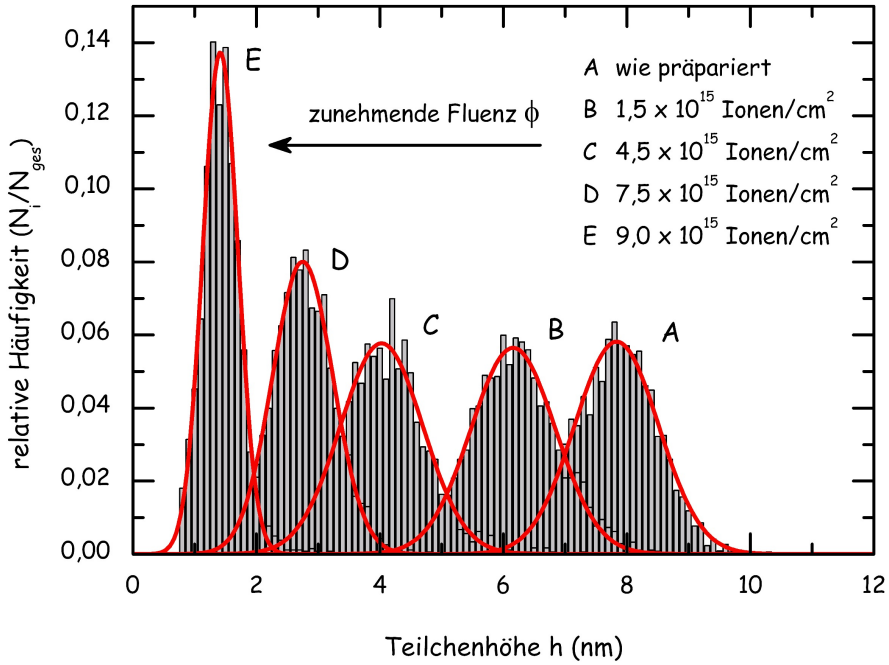
5.2. Au-Nanoteilchen auf Saphir: experimentelle Untersuchung des Sputterverhaltens

Das Sputterverhalten metallischer Nanoteilchen wurde im Rahmen dieser Arbeit anhand von Au-Teilchen auf Saphir-Substraten untersucht. Dazu wurde eine Proben-Serie von Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von $7,8 \pm 0,7$ nm auf (0001) orientiertem Saphir präpariert und mit Ar^+-Ionen (200 keV) mit unterschiedlichen Fluenzen bestrahlt. Die Substratoberfläche war dabei senkrecht zur Einstrahlrichtung der Ionen ausgerichtet.

Im Anschluss an die Bestrahlungen wurden die Teilchen in einem Rasterkraftmikroskop vermessen. In Abb. 5.3 (a) - (d) sind exemplarische AFM-Aufnahmen dieser Messreihe für



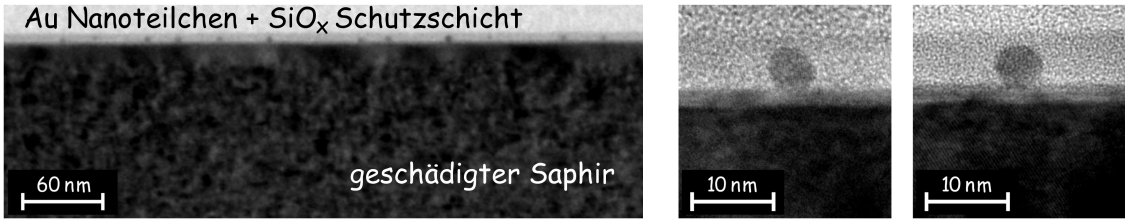
(a) wie präpariert (b) $1,5 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 (c) $4,5 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 (d) $9,0 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2



(e) Verteilungen der Teilchenhöhen

Abbildung 5.3.: (a) - (d) AFM-Aufnahmen von Au-Teilchen auf Saphir, bestrahlt mit Ar^+-Ionen (200 keV) unterschiedlicher Fluenz (Scanbereich: 2 μm $\times$ 2 μm); (e) resultierende Verteilungen der Teilchenhöhe inkl. daran angepasster Gauß-Verteilungen.

unterschiedliche Fluenzen dargestellt; Abbildung 5.3 (e) zeigt die daraus ermittelten Verteilungen der Teilchenhöhe für verschiedene Fluenzen inklusive der zugehörigen gaußförmigen Anpassungen. Anhand dieser Messungen lässt sich eine deutliche Abnahme der mittleren Teilchenhöhe mit zunehmender Bestrahlung erkennen. Gleichzeitig bleibt die Anzahl der (pro Fläche) gemessenen Nanoteilchen praktisch über den gesamten Bestrahlungsverlauf konstant, d.h. extreme Ereignisse, die in der unmittelbaren Zerstörung eines ganzen Nanoteilchens resultieren, treten - wenn überhaupt - nur sehr selten auf. Auch die hexagonale Anordnung der Teilchen auf der Substratoberfläche bleibt trotz der Ionenbestrahlung erhalten (vgl. Abb. 5.3 (a) - (d)). Damit kann auch ein Agglomerieren der Teilchen - wie von Yang *et al.* [17] berichtet - ausgeschlossen werden. Reifungsprozesse, bei denen die re-



(a) Überblick (Hellfeld-TEM) (b) Einzelteilchen (HR-TEM)

Abbildung 5.4.: TEM-Aufnahmen (Querschnitt) von Au-Teilchen auf Saphir, bestrahlt mit Ar^+ (200 keV) einer Fluenz von $6,5 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2; nach der Bestrahlung wurde für die TEM-Präparation eine Schutzschicht aus SiO_x aufgedampft (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek) [35].

lative Häufigkeit bestimmter Teilchengrößen auf Kosten anderer Teilchengrößen zu- bzw. abnimmt, sind aus den Verteilungen der Teilchenhöhen ebenfalls nicht zu erkennen (vgl. Ruffino *et al.* [18]). Vielmehr bleibt die Form der Teilchengrößenverteilung weitestgehend konstant, erst gegen Ende der Bestrahlungsserie wird die Verteilung schmaler.

Zusätzlich wurden TEM-Aufnahmen von Querschnitten einer bestrahlten Probe angefertigt. Die Fluenz, der diese Probe ausgesetzt war, betrug $6,5 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2. Um die Teilchen während der TEM-Präparation zu schützen, wurde nach der Bestrahlung eine SiO_x-Schicht aufgedampft, die die Teilchen vollständig abdeckt. In Abb. 5.4 (a) ist zunächst ein Überblick über einen größeren Bereich dieser Probe dargestellt; da die Reichweite der Ar^+-Ionen bei einer Energie von 200 keV weit über die Abmessungen der Nanoteilchen hinausgeht, ergibt sich im Saphir-Substrat ein stark geschädigter Bereich, der in den TEM-Aufnahmen aufgrund inhomogener Bragg-Kontraste zu erkennen ist. Die geschädigte Schicht erstreckt sich dabei über eine Tiefe von etwa 200 nm. Abbildung 5.4 (b) zeigt ein typisches Au-Teilchen in Hochauflösung. Die Teilchendurchmesser gemäß den TEM-Aufnahmen decken sich mit den aus den AFM-Messungen ermittelten Teilchenhöhen ($3,1 \pm 0,5$ nm). Darüber hinaus ist die kugelförmige Gestalt der Teilchen annähernd erhalten geblieben, was einen gleichmäßigen Materialabtrag über die gesamte Teilchenoberfläche nahelegt. Ein deutliches ioneninduziertes Durchmischen der Au-Teilchen mit dem darunterliegenden Substrat ist dagegen nicht zu erkennen, in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten in der Literatur [92]. Ebensowenig werden einzelne Teilchen in mehrere größere Cluster zerlegt, sondern bleiben als ein Teilchen erhalten. Die TEM-Aufnahmen belegen somit, dass die Abnahme der Teilchenhöhe im Verlauf der Ionenbestrahlung auf den Materialabtrag durch Sputtern zurückzuführen ist.

Da sowohl die Verteilung der Teilchengrößen als auch die Ionenbestrahlung selbst statistische Schwankungen aufweisen, sind für eine quantitative Untersuchung des Sputterverhaltens Messungen an einer größeren Zahl von Nanoteilchen notwendig, was speziell durch AFM-Aufnahmen möglich ist. Abbildung 5.5 zeigt die resultierende Teilchenhöhe der gesamten Bestrahlungsserie als Funktion der Ionenfluenz, ermittelt aus AFM-Messungen (vgl. Abb. 5.3). Die Abnahme der Teilchenhöhe verläuft annähernd linear mit der Fluenz, eine ensprechende Anpassung an die Messdaten ergibt eine Steigung von $-6,35 \times 10^{-16}$ nm cm^2/Ion.

Ein linearer Zusammenhang zwischen der Teilchenhöhe $h(\phi)$ und der Fluenz ϕ der Ionen-

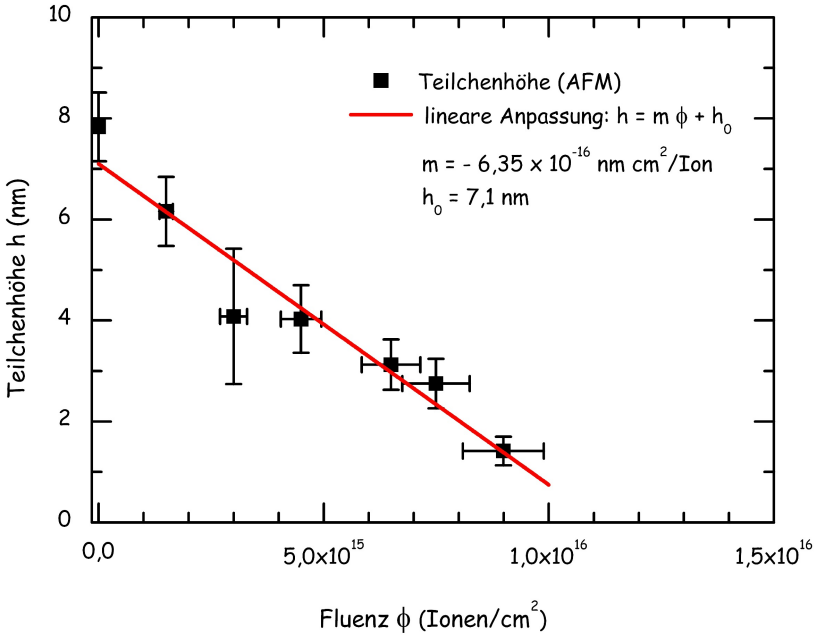


Abbildung 5.5.: Bestrahlung von Au-Teilchen auf Saphir mit Ar^+-Ionen (200 keV) - Teilchenhöhe h als Funktion der Fluenz ϕ und lineare Anpassung. Die Fehlerbalken der Teilchenhöhe entsprechen der Standardabweichung von gaußförmigen Anpassungen an die gemessenen Teilchenhöhen (AFM) [35].

bestrahlung wäre bei konstanter Sputter-Ausbeute Y zu erwarten (Gl. 3.23):

$$h(\phi) = -\frac{Y}{2n}\phi + h_0 \tag{5.3}$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass die Teilchen im Verlauf des Sputterns ihre Kugelgestalt beibehalten, was durch die TEM-Aufnahmen in Abb. 5.4 bestätigt wird. Diese Annahme lässt sich auch dadurch rechtfertigen, dass die Reichweite der Ar^+-Ionen hier wesentlich größer ist als der Teilchendurchmesser und dementsprechend über die gesamte Teilchenoberfläche Atome gesputtert werden.

Der Vergleich von Gl. 5.3 mit der an die experimentellen Daten angepassten Geraden (Abb. 5.5) ergibt mit $n_{Au} = 5,903 \times 10^{22}$ Atome/cm^3 eine Sputter-Ausbeute von $Y = 7,5$ Atome/Ion. Gemäß SRIM-Simulationen beträgt die Sputter-Ausbeute von Volumen-Gold bei Bestrahlung mit Ar-Ionen (200 keV) $Y_{SRIM} = 6,86$ Atome/Ion - in relativ guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis. In der Literatur finden sich dagegen auch höhere Werte für die Sputter-Ausbeute von Volumen-Gold. So gibt z.B. Sigmund für Bestrahlungen mit Ar-Ionen (200 keV) eine Sputter-Ausbeute von $Y \approx 13 - 14$ Atome/Ion an, sowohl theoretisch berechnet als auch aus experimentellen Arbeiten von Almén *et al.* [48].

Berücksichtigt man allerdings die theoretischen Überlegungen in Kap. 5.1, so wäre zu erwarten, dass das Sputterverhalten von Nanoteilchen deutlich von dem des Volumen-Materials abweicht. Insbesondere aus den molekulardynamischen Simulationen von Järvi *et al.* [16] zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Sputter-Ausbeute vom Radius der bestrahlten Teil-

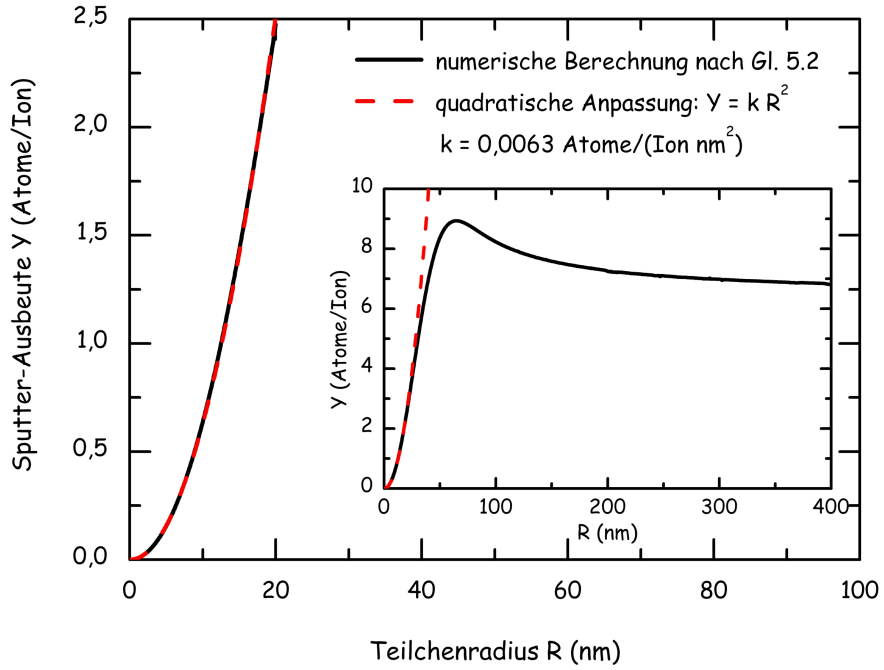


Abbildung 5.6.: Theoretischer Verlauf der Sputter-Ausbeute $Y(R)$ kugelförmiger Au-Teilchen mit Radius R bei Bestrahlung mit Ar-Ionen einer Energie von 200 keV und parabelförmige Anpassung nach Gl. 5.4 für $R \leq 20$ nm (kleines Bild: Gesamtüberblick $0 \leq R \leq 400$ nm) [35].

chen. Abbildung 5.6 zeigt den theoretischen Verlauf der Sputter-Ausbeute $Y(R)$ kugelförmiger Au-Teilchen mit Radius R für die Bestrahlung mit Ar^+-Ionen einer Energie von 200 keV, berechnet analog zu Järvi *et al.*[16] (vgl. Abb. 5.2 bzw. Anh. A). Demnach ergäbe sich eine maximale Sputter-Ausbeute für Teilchen mit Radius $R_{\max} \approx 65$ nm. Der gesamte Verlauf dieser Kurve ist - ausgehend von Gl. 5.2 - nur numerisch zu berechnen, für entsprechend kleine Teilchen lässt sich $Y(R)$ allerdings näherungsweise durch eine Parabel beschreiben (Abb. 5.6):

$$Y(R) \approx k\,R^2 \quad (\text{für } R \ll R_{\max}) \tag{5.4}$$

Aus dem theoretischen Verlauf von $Y(R)$ (Abb. 5.6) ergibt sich durch die Anpassung einer Parabel im Bereich $0 \leq R \leq 20$ nm für $k = 0,0063$ Atome/(Ion nm^2).

Geht man von einer quadratischen Abhängigkeit der Sputter-Ausbeute vom Teilchenradius nach Gl. 5.4 aus, so ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Fluenz ϕ der Bestrahlung und dem resultierenden Teilchenradius R gemäß Gl. 3.22 zu:

$$\phi(R) = -4n \int_{R_0}^{R} \frac{\mathrm{d}R'}{Y(R')} \approx \frac{4n}{k} \cdot \frac{R_0 - R}{R_0\,R} \quad (\text{für } R \ll R_{\max}) \tag{5.5}$$

bzw.

$$R\,(\phi) = \frac{4n\,R_0}{4n + kR_0\,\phi}\,. \tag{5.6}$$

R_0 bezeichnet den Radius der Teilchen zu Beginn der Bestrahlung, n ihre atomare Dichte

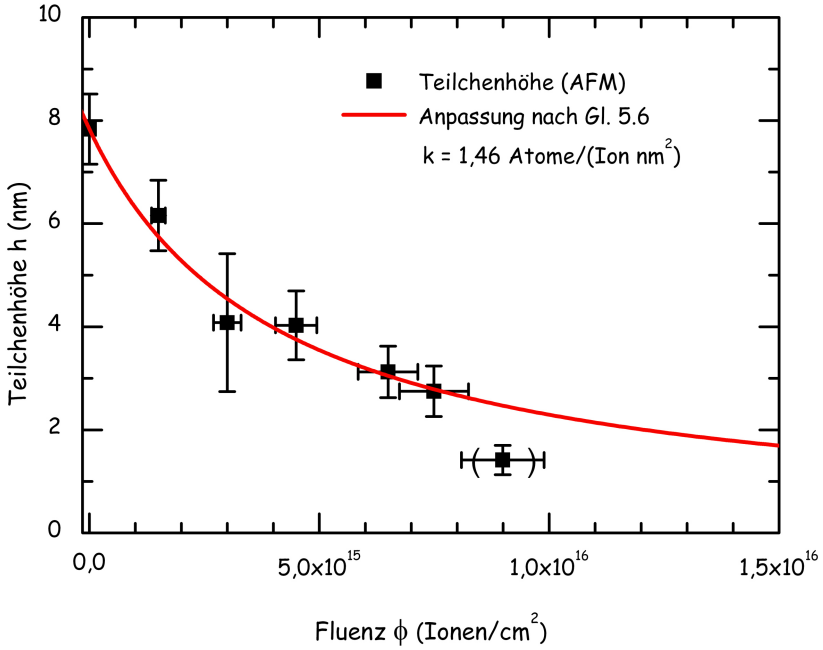


Abbildung 5.7.: Au-Teilchen auf Saphir, bestrahlt mit Ar^+-Ionen (200 keV) - Teilchenhöhe $h = 2R$ als Funktion der Fluenz ϕ (aus AFM-Messungen) und theoretische Anpassung nach Gl. 5.5 [35].

und k die Proportionalitätskonstante aus der parabelförmigen Anpassung nach Gl. 5.4. Abbildung 5.7 zeigt die Messreihe aus Abb. 5.5; zusätzlich ist die Anpassung von Gl. 5.6 mit $h(\phi) = 2R(\phi)$ an die Messpunkte eingezeichnet, wobei der letzte Datenpunkt für die Anpassung ausgeklammert wurde (zur Begründung siehe Diskussion der Ergebnisse in Kap. 5.3). Mit $n_{\mathrm{Au}} = 5,903 \times 10^{22}$ Atome/cm^3 und $R_0 = 3,9$ nm ergibt sich damit für $k = 1,46$ Atome/(Ion nm^2). Mit Ausnahme des letzten Datenpunktes ($R \lesssim 1$ nm) liefert diese Anpassung eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die daraus ermittelte Konstante k liegt allerdings deutlich über dem Wert von 0,0063 Atome/(Ion nm^2), wie er nach der theoretischen Berechnung der Sputter-Ausbeute zu erwarten wäre (vgl. Abb. 5.6). Mögliche Ursachen für diese Abweichungen werden im Folgenden diskutiert.

5.3. Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse des Sputterverhaltens von Au-Nanoteilchen unter Ar^+-Bestrahlung (200 keV) mit den theoretischen Vorhersagen nach dem Modell von Järvi *et al.* zeigt - zumindest für die hier betrachteten Teilchengrößen - nur bedingt gute Übereinstimmungen. Zwar lässt sich der experimentell bestimmte Verlauf der Teilchengröße in Abhängigkeit der Ionenfluenz qualitativ sehr gut über eine radiusabhängige Sputter-Ausbeute der Form $Y \approx kR^2$ beschreiben, quantitativ unterscheiden sich die Werte für k allerdings um etwa zwei Größenordnungen. Aus diesem Grund ist eine kritische Betrachtung der verschiedenen Modell-Annahmen notwendig, die der theoretischen Berechnung der Sputter-Ausbeute zugrunde liegen.

Die theoretische Ableitung der Sputter-Ausbeute, wie von Järvi *et al.* vorgeschlagen [16], basiert auf der Sputter-Theorie von Sigmund [48] (vgl. Kap. 3.4). Die konkrete Berechnung erfolgt nach Gl. 5.1 und 5.2 (vgl. Anh. A), wobei folgende Annahmen gemacht werden:

- die Oberfläche, an der Atome gesputtert werden, entspricht der gesamten Oberfläche des Nanoteilchens und ist kugelförmig.
- die Verteilung der von den Ionen in nukleare Stöße umgesetzten Energie, $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$, entspricht einer dreidimensionalen gaußförmigen Verteilung.
- der Proportionalitätsfaktor Λ, in den unter anderem die spezifische Oberflächenbindungsenergie U_0 des bestrahlten Materials eingeht, ist konstant und entspricht dem Wert des Volumen-Materials.

Darüber hinaus ist weder der Einfluss des Substrats noch ein möglicher Einfluss der Kristallorientierung der Au-Nanoteilchen relativ zum einfallenden Ionenstrahl in diesem Modell berücksichtigt.

Anhand von TEM-Querschnittsaufnahmen (Abb. 5.4) lässt sich zeigen, dass die Nanoteilchen - auch im Verlauf der Bestrahlung - ihre sphärische Gestalt annähernd beibehalten. Die Annahme einer kugelförmigen Oberfläche für die Berechnung der Sputter-Ausbeute ist demnach gerechtfertigt. Der Einfluss der Kontaktfläche zwischen Teilchen und Substrat wird hierbei vernachlässigt, d.h. die mittlere Sputter-Ausbeute unterscheidet hier nicht zwischen Atomen, die ins Vakuum gesputtert werden und Atomen, die aufgrund der Kollisionskaskaden in das angrenzende Substrat gelangen. Ein weiterer Punkt ist die Kristallorientierung der Nanoteilchen zum einfallenden Ionenstrahl. Während bei kristallinen Volumen-Proben die Sputter-Ausbeute im Allgemeinen von der Orientierung der bestrahlten Oberfläche relativ zum Ionenstrahl abhängt, ist ein solcher Effekt für Nanoteilchen nicht zu beobachten. Zum einen erstrecken sich die Kollisionskaskaden über das gesamte Teilchenvolumen, sodass auf der gesamten Teilchenoberfläche - und damit über sämtliche Kristallorientierungen - Atome gesputtert werden, zum anderen wurde bereits in früheren Arbeiten gezeigt, dass die mizellar präparierten Au-Teilchen zunächst keine bevorzugte Orientierung zu dem darunterliegenden Saphir-Substrat aufweisen [32], sodass die Bestrahlung einer großen Anzahl an Teilchen einen Mittelwert über sämtliche Kristallorientierung darstellt. Ein etwaiger Einfluss der Kristallorientierung zum einfallenden Ionenstrahl würde dementsprechend zu einer Verbreiterung der Teilchengrößenverteilung führen, was den AFM-Messungen widerspricht (vgl. Abb. 5.3 (e)).

Ein entscheidender Punkt bei der Berechnung der Sputter-Ausbeute ist die Verteilung der deponierten Energie $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$, zu der die Sputter-Ausbeute an jedem Punkt $\vec{r}$ der betrachteten Oberfläche proportional ist. Ausgehend von SRIM-Simulationen der Bestrahlung von Volumen-Gold mit Ar-Ionen (200 keV), wird für die konkrete Berechnung der Sputter-Ausbeute eine dreidimensionale gaußförmige Verteilung angenommen, deren mittlere Reichweite, sowie die longitudinale und transversale Standardabweichung, aus den SRIM-Ergebnissen ermittelt werden (vgl. Anh. A). Abbildung 5.8 zeigt den Verlauf der in nukleare Stöße umgesetzten Energie über der projizierten Reichweite der Ionen, d.h. als Funktion der Targettiefe. Der Verlauf dieser Funktion lässt sich für Volumen-Gold relativ gut durch eine Gauß-Verteilung beschreiben (rote Kurve in Abb. 5.8). Entscheidend für den Vergleich mit den experimentellen Daten ist hier allerdings der Bereich nahe der Oberfläche, d.h. ca. die ersten 10 nm der projizierten Reichweite, was etwa dem Durchmesser der

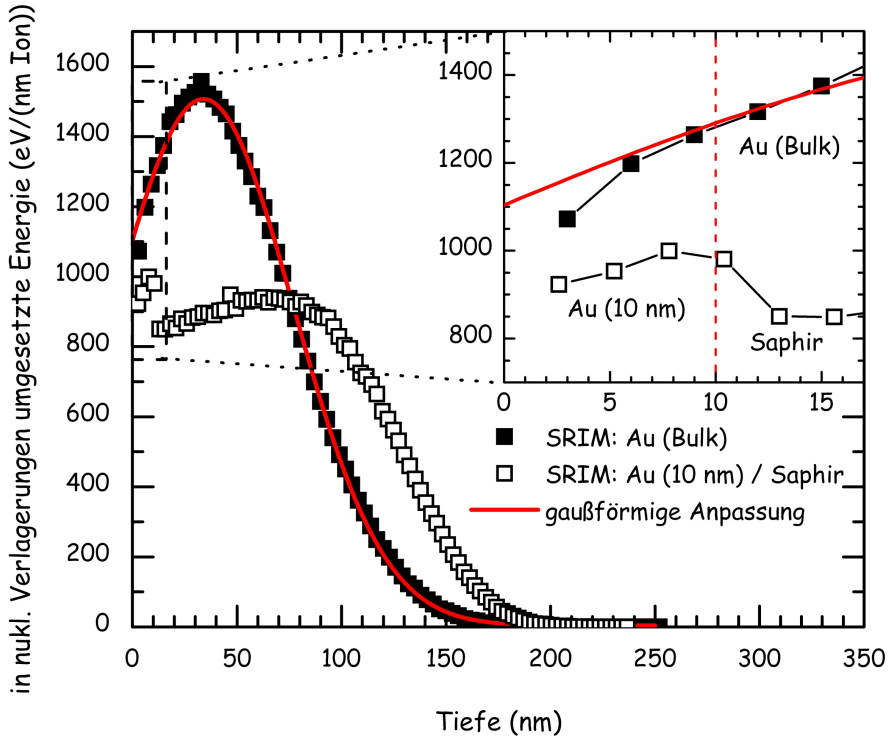


Abbildung 5.8.: In nukl. Verlagerungen umgesetzte Energie von Ar-Ionen (200 keV) als Funktion der projizierten Reichweite, simuliert mit SRIM [44] - Vergleich von Volumen-Gold (Bulk) (inkl. gaußförmiger Anpassung) mit einer 10 nm dicken Au-Schicht auf Saphir (vergrößert dargestellt ist der Bereich bis 17 nm Targettiefe).

bestrahlten Teilchen entspricht. In der Vergrößerung dieses Bereichs erkennt man deutliche Abweichungen im Verlauf der simulierten Punkte und der genäherten Gauß-Verteilung. Der genaue Verlauf von $F_D(E,\vec{r},\vec{r}_0)$ lässt sich hieraus nicht angeben, allerdings ist zu erkennen, dass die simulierten Werte mit abnehmender Eindringtiefe - d.h. insbesondere für kleinere Teilchengrößen - stärker abfallen als die Gauß-Verteilung. Gerade in diesem Bereich sind also durchaus Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen nachzuvollziehen.

Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass die Verteilung $F_D(E,\vec{r},\vec{r}_0)$ aus der Bestrahlung von Volumen-Gold abgeschätzt wird. Das bedeutet insbesondere, dass die Ausbreitung der Stoßkaskaden in Richtung der ursprünglichen Ionenbahn, sowie senkrecht dazu, nicht begrenzt wird. Im Vergleich zu einem Nanoteilchen, dessen Oberfläche die Ausbreitung der Stoßkaskaden begrenzt, werden in der theoretischen Betrachtung auch Ereignisse betrachtet, die primär außerhalb des Teilchenvolumens verursacht worden sind, aufgrund der weiteren Entwicklung der Stoßkaskade allerdings zusätzliche Stoßereignisse wieder innerhalb des Teilchenvolumens zur Folge haben. Dadurch wird zum einen der Absolutwert der Sputter-Ausbeute zu hoch berechnet, zum anderen würde sich dies auf kleinere Teilchen stärker auswirken als auf größere, was wiederum bedeutet, dass die Abhängigkeit der Sputter-Ausbeute vom Teilchenradius in Wirklichkeit stärker ausfallen sollte, als aus der theoretischen Herleitung ersichtlich.

Ebenfalls zu beachten ist der Einfluss des Substrats auf die Bestrahlung, da die Reichweite

der Ionen deutlich über das Volumen der Nanoteilchen hinausgeht. Anhand von SRIM-Simulationen der Bestrahlung von Al_2O_3 mit Ar-Ionen (200 keV) lässt sich zunächst zeigen, dass nahezu keine Ionen aus dem Substrat rückgestreut werden, die somit ein Nanoteilchen erneut treffen und zusätzliches Sputtern verursachen könnten. Auch ist die kinetische Energie von Substratatomen, die ihrerseits gesputtert werden hauptsächlich im Bereich weniger Elektronenvolt, sodass diese an den Nanoteilchen selbst keinen Sputterabtrag bewirken können. Somit reduziert sich der Einfluss des Substrats auf die Kontaktfläche zum Teilchen, über die sich die Kollisionskaskaden weiter ausbreiten können. Die genauen Auswirkungen daraus auf das Sputterverhalten der Nanoteilchen lassen sich nicht ohne weiteres abschätzen, allerdings zeigt bereits die Simulation der Bestrahlung eines 10 nm dicken Au-Films auf einem Al_2O_3-Substrat mittels SRIM Abweichungen in der Verteilung $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$ gegenüber der für die theoretische Berechnung verwendeten Gauß-Verteilung (Abb. 5.8). Detaillierte Rückschlüsse auf das Sputterverhalten (kugelförmiger) Nanoteilchen lassen sich daraus allerdings nicht ziehen; weitere Erkenntnisse über das Verhalten von Nanoteilchen unter Ionenbestrahlung in Kombination mit einem Substrat könnten eventuell aus molekulardynamischen Simulationen unter Berücksichtigung der speziellen Geometrie des Systems gewonnen werden.

Ein weiterer Punkt bei der konkreten Berechnung der Sputter-Ausbeute ist die Kenntnis der Oberflächenbindungsenergie U_0, die ein gestoßenes Targetatom an der betrachteten Oberfläche mindestens aufbringen muss, um gesputtert zu werden. Bei der Berechnung des Sputterverhaltens aus der Theorie von Sigmund ist der Einfluss der Oberflächenbindungsenergie implizit in der Proportionalitätskonstanten Λ enthalten [48], die in diesem Fall so gewählt wurde, dass sich für $R \to \infty$ die Sputter-Ausbeute von Volumen-Gold ergibt. Somit wird vorausgesetzt, dass die Oberflächenbindungsenergie eines Nanoteilchens der des Volumen-Materials entspricht und sich im Verlauf des Sputterns nicht ändert.

Im Allgemeinen lässt sich die Oberflächenbindungsenergie durch die Sublimationswärme H abschätzen [42, 48]. Da bei kleinen Teilchen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Vergleich zu makroskopischen Proben deutlich zunimmt, ergibt sich eine Erhöhung des Dampfdrucks („Kelvin-Effekt" [93]) und in der Konsequenz eine reduzierte Sublimationswärme. Letzteres ist gleichbedeutend mit einer verringerten Oberflächenbindungsenergie im Hinblick auf das Sputtern, was wiederum eine größere Sputter-Ausbeute zur Folge hätte. Die Größe dieses Effekts lässt sich aus der Kelvin-Gleichung abschätzen [94]. Demnach beträgt die reduzierte Sublimationswärme eines Nanoteilchens mit Radius R:

$$H(R) = H_\mathrm{b} - \frac{2M\gamma}{\rho\, R}\,. \tag{5.7}$$

H_b bezeichnet dabei die Sublimationswärme des Volumen-Materials, M die atomare Masse der Teilchenatome, γ die spezifische Oberflächenspannung des Nanoteilchens und ρ dessen Massendichte. In der Literatur werden für Nanoteilchen unterschiedliche Werte für die spezifische Oberflächenspannung γ dokumentiert, die für freie Teilchen z.T. deutlich über den Werten des Volumen-Materials liegen [95, 96]. Im Fall von Gold finden sich Volumen-Werte von $\gamma_\mathrm{b} = 1,29 - 1,42\,\mathrm{N/m}$ [97, 98], während sich die Werte für Au-Nanoteilchen über einen Bereich von $\gamma = 1,131\,\mathrm{N/m}$ (auf Al_2O_3-Substraten [99]) bis $\gamma = 8,78\,\mathrm{N/m}$ (freie Teilchen [100]) erstrecken. Zu den möglichen Einflüssen eines Substrats auf die Oberflächenspannung der Teilchen kommt die Temperaturabhängigkeit von γ hinzu.

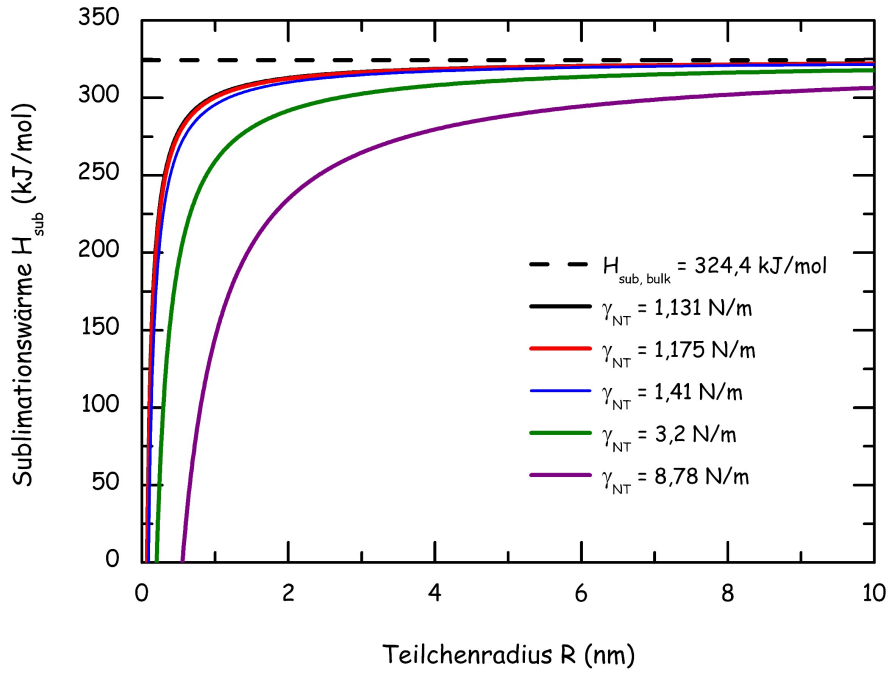


Abbildung 5.9.: Theoretischer Verlauf der Sublimationswärme $H(R)$ für Nanoteilchen mit Radius R für verschiedene spezifische Oberflächenspannungen γ_{NT}, berechnet nach Gl. 5.7 mit H_b = 324,4 kJ/mol [101], $M_{Au} = 196,97$ g/mol und $\rho_{Au} = 19,3$ g/cm^3 [102].

Abbildung 5.9 zeigt den theoretischen Verlauf von $H(R)$ für Au-Teilchen, berechnet nach Gl. 5.7 für verschiedene Werte der spezifischen Oberflächenspannung γ. Demnach wäre mit abnehmender Teilchengröße generell eine Verringerung der Sublimationswärme (und damit auch der Oberflächenbindungsenergie) zu erwarten. Die Auswirkung dieses Effekts hängt von der Größe der spezifischen Oberflächenspannung γ ab. Geht man von $\gamma = 1,131$ N/m aus (wie für Au-Teilchen auf Al_2O_3 dokumentiert [99]), so ist eine wesentliche Änderung der Sublimationswärme erst für relativ kleine Teilchen ($R \lesssim 1$ nm) zu erwarten. Für freie Au-Nanoteilchen ($\gamma = 8,78$ N/m [100]) dagegen hätte dieser Effekt bereits bei Teilchen mit Radius $R = 5$ nm eine im Vergleich zum Volumen-Material um ca. 10% reduzierte Sublimationswärme zur Folge.

In den Arbeiten von Weigl [29, 89] wurde die Sublimationswärme von mizellar hergestellten Au-Nanoteilchen auf Saphir-Substraten mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) untersucht. Eine explizite Größenabhängigkeit der Sublimationswärme, wie in Abb. 5.9 dargestellt, konnte in diesem Fall nicht nachgewiesen werden. Vielmehr wurde für Au-Atome nahe der Substratoberfläche eine erhöhte Sublimationswärme gemessen, die auf die Bildung einer Grenzschicht zwischen Nanoteilchen und Substrat mit erhöhter Bindung der Au-Atome zurückgeführt wurde.

Im Hinblick auf das Sputterverhalten von Nanoteilchen ist somit ein Einfluss des Kelvin-Effekts - in Form einer reduzierten Oberflächenbindungsenergie mit abnehmender Teilchengröße und damit einer stärkeren Sputter-Ausbeute - nicht eindeutig zu belegen. Ausgehend von Gl. 5.7 und einer spezifischen Oberflächenspannung von $\gamma = 1,131$ N/m (Au-Teilchen

auf Al_2O_3 [99]) wäre ein deutlich messbarer Effekt allerdings auch erst für Teilchen mit $R \lesssim 1$ nm zu erwarten (vgl. Abb. 5.9). Dadurch ließe sich zumindest der letzte Messpunkt in Abb. 5.7 erklären ($R = 0,7 \pm 0,1$ nm), der deutlich unterhalb des erwarteten Verlaufs liegt.

5.4. Zusammenfassung

Die Bestrahlung von Au-Nanoteilchen auf Sahir-Substraten mit Ar^+-Ionen (200 keV) resultiert in einer deutlichen Abnahme der Teilchengröße aufgrund von Sputtereffekten. Anhand von TEM-Querschnittsaufnahmen lässt sich zeigen, dass die Teilchen ihre sphärische Gestalt näherungsweise beibehalten, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Kollisionskaskaden über das gesamte Teilchenvolumen erstrecken und somit über die gesamte Teilchenoberfläche Atome gesputtert werden. Extreme Ereignisse, die zu einer kompletten Zerstörung einzelner Nanoteilchen führen, sind dagegen nicht explizit zu beobachten und damit - wenn überhaupt - äußerst selten.

Ausgehend von der theoretischen Ableitung der Sputter-Ausbeute in Abhängigkeit des Teilchenradius analog zu den Berechnungen von Järvi *et al.* lässt sich der konkrete Verlauf der Teilchenhöhe als Funktion der Fluenz nur bedingt beschreiben. Aufgrund der geringen Teilchengröße im Verhältnis zur Reichweite der Ionen ergeben sich allerdings diverse Unterschiede zwischen der experimentellen Situation und den grundlegenden Annahmen, die in die theoretische Berechnung eingehen. Insbesondere die konkrete Verteilung der in nukleare Stöße deponierten Energie und eine etwaige Abhängigkeit der Oberflächenbindungsenergie von der Teilchengröße - beides Faktoren, die einen wesentlichen Einfluss auf das Sputterverhalten haben - sowie die Auswirkungen des Substrats sind nur bedingt abzuschätzen.

Insofern sind die experimentellen Daten letztlich nicht genau genug, um das Modell einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute zu bestätigen bzw. zu widerlegen. Dementsprechend lässt sich der experimentell bestimmte Verlauf der Teilchengöße sowohl durch eine konstante Sputter-Ausbeute als auch durch eine radiusabhängige Ausbeute der Form $Y = kR^2$ in ähnlich guter Übereinstimmung mit den gemessenen Daten beschreiben. Im nachfolgenden Kapitel, das weitere Aspekte der Bestrahlung von Nanoteilchen auf verschiedenen Substraten behandelt, werden allerdings zusätzliche Argumente für eine größenabhängige Sputter-Ausbeute nach Gl. 5.5 angeführt.

6. Ionenbestrahlung metallischer Nanoteilchen auf SiO_2: thermodynamische Kapillarkräfte in Kombination mit Sputtereffekten

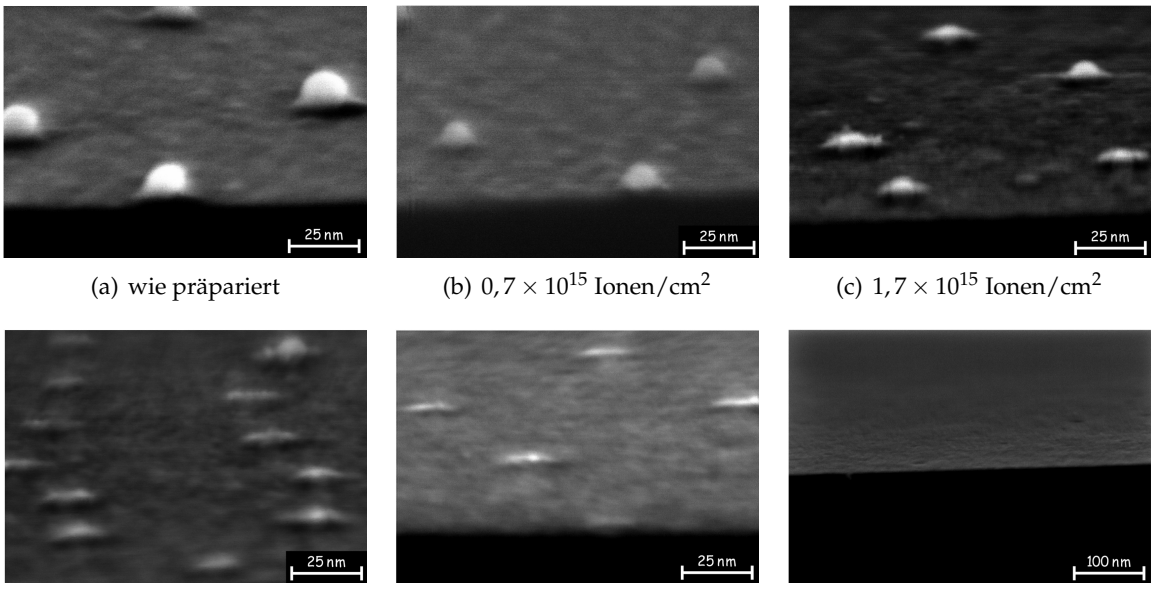
Da die Nanoteilchen nur einen geringen Teil der Substratoberfläche bedecken und zudem die Reichweite der Ionen (je nach Energie) in vielen Fällen groß genug ist, um die Teilchen zu durchdringen, sind bei der Ionenbestrahlung zusätzlich zu reinen Sputtereffekten an den Teilchen auch Auswirkungen im Substrat bzw. an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Substrat zu erwarten. Während in Kap. 5 das Sputterverhalten der Nanoteilchen an sich untersucht wurde, wird im Folgenden zunächst das Verhalten der Teilchen in Kombination mit SiO_2- und Si-Substraten betrachtet. Der Vergleich mit den Experimenten auf Saphir (Kap. 5) zeigt hier zusätzlich zum Sputtern der Teilchen weitere Effekte in Verbindung mit dem Substratmaterial. In diesem Kapitel wird dementsprechend das Verhalten metallischer Nanoteilchen unter Ionenbestrahlung in Kombination mit SiO_2-Substraten im Detail diskutiert.

6.1. Einfluss des Substratmaterials bei der Bestrahlung von Nanoteilchen

Um den Einfluss des Substrats auf die Bestrahlung metallischer Nanoteilchen zu untersuchen, wurden zunächst Au-Teilchen vergleichbarer Größe ($\varnothing \approx 9$ nm) auf (kristallinen) Saphir-, (kristallinen) Silizium- und (amorphen) SiO_2-Substraten (vgl. Kap. 2.3) mit Ar^+-Ionen (200 keV) bestrahlt. Abb. 6.1 zeigt SEM-Aufnahmen einer Serie von Au-Teilchen auf Silizium, die mit verschiedenen Fluenzen bestrahlt wurden. Ähnlich wie bei den Bestrahlungen auf Saphir (Kap. 5) ergibt sich mit zunehmender Fluenz eine deutliche Abnahme der Teilchengröße, bis schließlich nach einer Bestrahlung mit $1,8 \times 10^{16}$ Ionen/cm^2 keine Au-Teilchen mehr auf der Oberfläche des Substrats zu erkennen sind.

Vergleicht man allerdings den quantitativen Verlauf der Teilchenhöhe in Abhängigkeit der Ionenfluenz, so zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Teilchen auf Saphir und denen auf Silizium. In Abb. 6.2 sind die Teilchenhöhen h als Funktion der Fluenz ϕ für beide Substrate dargestellt. Auf den Si-Substraten nimmt demnach die Höhe der Teilchen im Verlauf der Bestrahlung deutlich stärker ab als auf Saphir, was sich letztlich nicht durch reines Sputtern der Teilchen erklären lässt.

Ein detaillierteres Bild erhält man aus TEM-Aufnahmen der Proben im Querschnitt: Abb. 6.3 zeigt Au-Teilchen auf Si, die mit Ar^+ (200 keV) einer Fluenz von $1,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2



(a) wie präpariert (b) $0,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 (c) $1,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2

(d) $2,6 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 (e) $3,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 (f) $1,8 \times 10^{16}$ Ionen/cm^2

Abbildung 6.1.: Au-Teilchen (⌀ 10 nm) auf Si-Substraten, bestrahlt mit Ar^+-Ionen (200 keV) unterschiedlicher Fluenz - die Größe der Teilchen nimmt im Verlauf der Bestrahlung ab, bis keine Teilchen mehr zu erkennen sind (SEM, 80° gegen die Oberflächennormale gekippt).

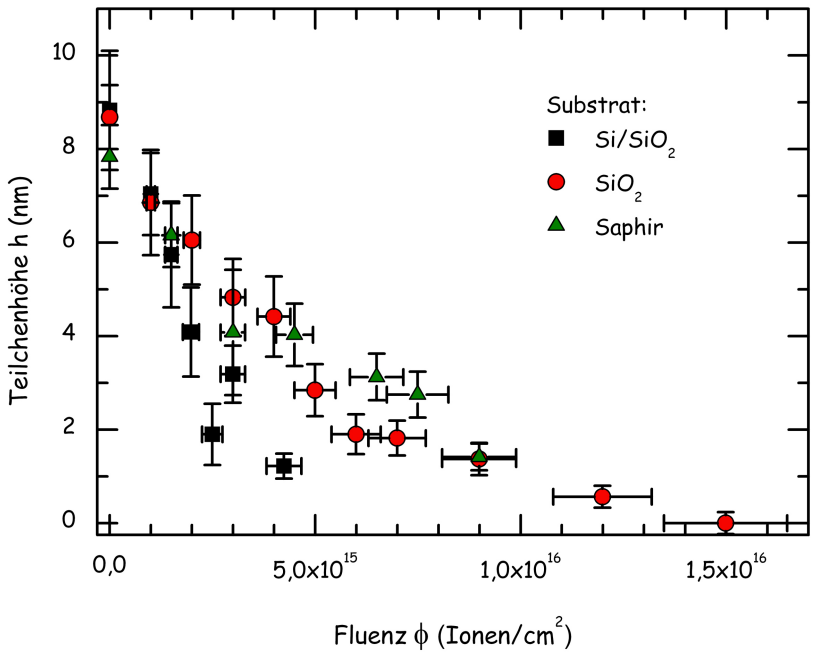
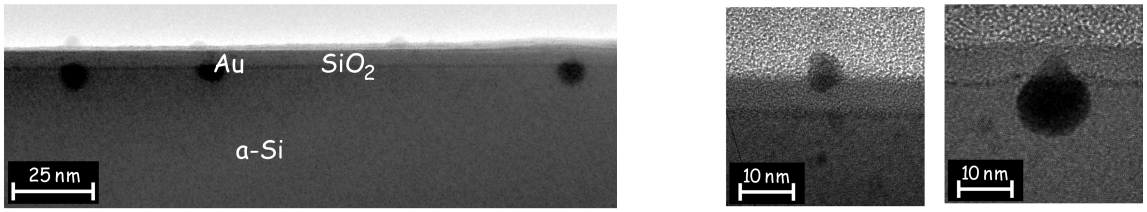


Abbildung 6.2.: Teilchenhöhe h (AFM) von Au-Teilchen auf Si, SiO_2 und Saphir in Abhängigkeit der Fluenz ϕ bei Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV).

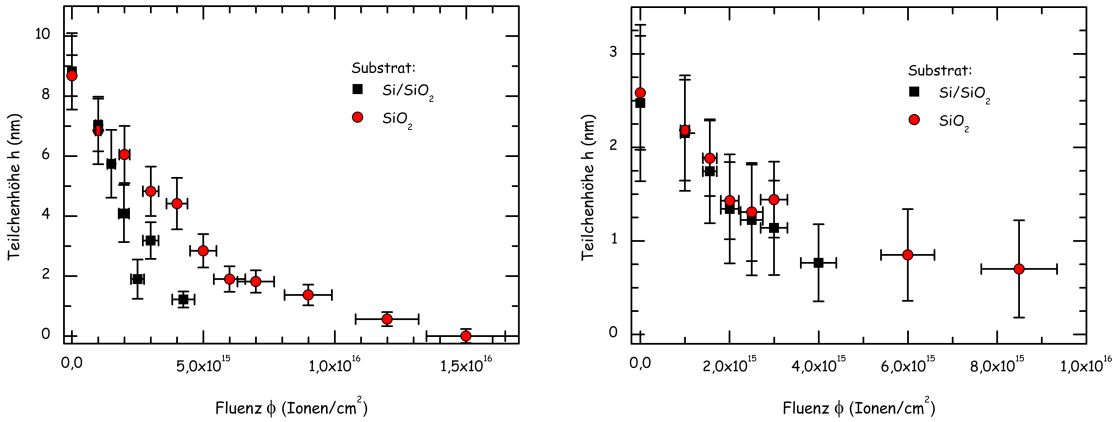


(a) Überblick (Hellfeld-TEM) (b) Einzelteilchen (HR-TEM)

Abbildung 6.3.: Au-Nanoteilchen (∅ 10 nm) auf Si, bestrahlt mit Ar^+ (200 keV) einer Fluenz von $1,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 - die Teilchen finden sich hier teilweise unterhalb der Substratoberfläche wieder (TEM-Aufnahmen: M. Ozawa) [35].

bestrahlt wurden. Im Gegensatz zu den Bestrahlungen auf Saphir, bei denen die Abnahme der Teilchengröße allein auf Sputtereffekte zurückzuführen ist (vgl. Abb. 5.4), finden sich die Au-Teilchen auf den Si-Substraten teilweise bzw. vollständig innerhalb des Substrats wieder. Die schnellere Abnahme der Teilchenhöhe im Verlauf der Ionenbestrahlung ist bei den Au-Teilchen auf Si demnach auf ein Einsinken der Teilchen in das Substrat zurückzuführen, während dies bei Saphir-Substraten nicht der Fall ist. Bemerkenswert ist dabei, dass die Teilchen zunächst ihre Form beibehalten und als intakte Teilchen in das Substrat einzusinken scheinen. Die TEM-Aufnahmen (Abb. 6.3 (b) zeigen auch, dass die Effekte der Bestrahlung bei verschiedenen Teilchen auf ein- und derselben Probe unterschiedlich weit fortgeschritten sein können, was durch die Statistik der Ioneneinschüsse zu begründen ist. So finden sich teilweise auf derselben Probe Teilchen vollständig unterhalb der Substratoberfläche wieder, aber auch Teilchen, die nur zum Teil eingesunken sind. Eine quantitative Analyse dieses Einsinkverhaltens erfordert daher die Auswertung einer entsprechend großen Zahl an Einzelteilchen.

Aufgrund der natürlichen Oxidschicht der Siliziumsubstrate, die durch die Präparation der Nanoteilchen in O-Plasma zudem auf etwa 6 - 7 nm angewachsen ist (vgl. Kap. 2), befinden sich die Au-Teilchen hier nicht in direktem Kontakt mit Silizium, sondern mit Siliziumoxid. Das Einsinken der Teilchen während der Ionenbestrahlung ist somit ein Prozess, der zunächst in dieser Oxidschicht stattfindet. Um das Einsinken der Teilchen in Siliziumoxid getrennt zu untersuchen, wurden deshalb SiO_2-Substrate verwendet, bei denen die Dicke der Oxidschicht (600 nm bzw. 1 μm) wesentlich größer ist als der Teilchendurchmesser bzw. die mittlere Reichweite der Ionen. Den direkten Vergleich zwischen Si-Substraten (mit dünner Oxidschicht) und SiO_2-Substraten bei Bestrahlung von Au-Teilchen mit Ar^+-Ionen (200 keV) zeigt Abb. 6.4. Aufgetragen ist hier der Verlauf der Teilchenhöhe h in Abhängigkeit der Ionenfluenz ϕ, sowohl für große Teilchen, deren Durchmesser ($\sim$ 9 nm) größer ist als die Dicke der Oxidschicht auf den Si-Substraten, als auch für kleine Teilchen, deren Durchmesser mit ca. 2,5 nm deutlich geringer ist als die Dicke dieser Oxidschicht. Während die Höhe der größeren Teilchen auf den Si-Substraten wesentlich stärker abnimmt als auf den SiO_2-Substraten (Abb. 6.4 (a)), ist der Verlauf für die kleineren Teilchen auf beiden Substraten identisch (Abb. 6.4 (b)). In Übereinstimmung mit diesen Kurven zeigen TEM-Aufnahmen der Proben im Querschnitt (Abb. 6.5), dass die kleineren Teilchen auch auf den Si-Substraten nur in die Oxidschicht einsinken, weshalb die Teilchenhöhe als Funktion der Fluenz identisch zu den SiO_2-Substraten verläuft.



(a) $\varnothing \approx 9$ nm (b) $\varnothing \approx 2{,}5$ nm

Abbildung 6.4.: Teilchenhöhe h (aus AFM-Messungen) von Au-Teilchen unterschiedlicher Größe auf Si-Substraten (mit dünner Oxidschicht) im Vergleich zu SiO_2-Substraten als Funktion der Fluenz ϕ bei Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV).

Der Vergleich der Bestrahlungsexperimente von Nanoteilchen auf Saphir, auf Silizium und auf SiO_2 zeigt demnach deutliche Unterschiede zwischen den drei Substrattypen. Während die Abnahme der Teilchenhöhe im Verlauf der Bestrahlung auf Saphir-Substraten allein auf Sputtereffekte zurückzuführen ist (Kap. 5), sinken die Teilchen auf Silizium bzw. SiO_2 zusätzlich in das Substrat ein, wobei die Form der Teilchen zunächst intakt bleibt. Für kleine Teilchen, deren Durchmesser geringer ist als die Dicke der Oxidschicht, verläuft dieses Einsinken auf Si- und SiO_2-Substraten in Abhängigkeit der Ionenfluenz identisch, da diese Teilchen auch auf den Si-Substraten nur in die Oxidschicht eindringen. Dagegen zeigt sich bei Teilchen, deren Durchmesser größer ist als die Dicke der Oxidschicht, dass die Teilchenhöhe über der Substratoberfläche auf Si-Substraten letztlich stärker abnimmt als auf SiO_2-Substraten (Abb. 6.4 (a)). Das weitere Eindringen dieser Teilchen in die Siliziumschicht verläuft demnach deutlich schneller als das Einsinken in die Oxidschicht. Um diese beiden Prozesse getrennt zu untersuchen, ist es sinnvoll, zunächst das Einsinken der Teilchen in Siliziumoxid genauer zu betrachten (Kap. 6.2 - 6.4), um im Anschluss daran die Unterschiede zum Verlauf in Silizium zu klären (Kap. 7).

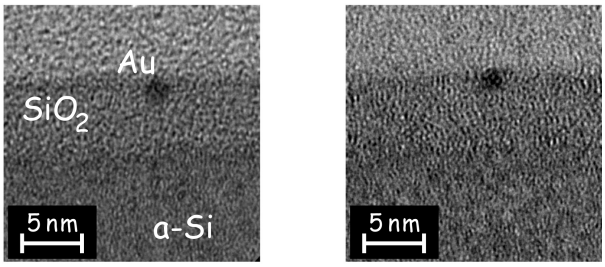
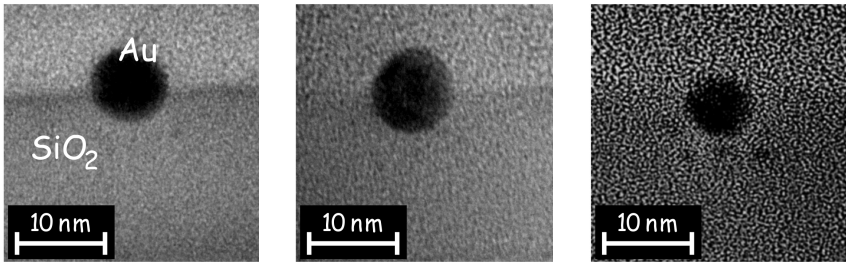


Abbildung 6.5.: HR-TEM-Aufnahmen (Querschnitt) von kleinen Au-Teilchen ($\varnothing$ 2,5 nm) auf Si/SiO_2 nach Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) einer Fluenz von 4×10^{15} Ionen/cm^2 - die Teilchen sinken hier lediglich in die Oxidschicht ein (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek).

6.2. Vergrabene Au-Teilchen in SiO_2 durch ioneninduziertes viskoses Fließen

Um das Einsinken der Au-Teilchen in die Siliziumoxidschicht im Zuge der Ionenbestrahlung im Detail zu untersuchen, wurden zunächst Experimente auf SiO_2-Substraten gemacht, bei denen die Dicke der Oxidschicht (600 nm bzw. 1 μm) wesentlich größer ist als der Durchmesser der Nanoteilchen bzw. als die Reichweite der Ionen. Die TEM-Querschnittsaufnahmen in Abb. 6.6 zeigen Au-Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm auf SiO_2-Substraten,[1] die mit Ar^+-Ionen (200 keV) unterschiedlicher Fluenz bestrahlt wurden. Anhand dieser Bilder lässt sich erkennen, dass auch hier die Teilchen zunächst als intakte Teilchen in das Substrat eindringen. Erst im weiteren Verlauf der Bestrahlung finden sich kleinere Fragmente der Nanoteilchen in deren Umgebung (Abb. 6.6 (c)). Darüber hinaus dringen die Teilchen mit zunehmender Bestrahlung immer tiefer in das Substrat ein, bis sie praktisch vollständig von Siliziumoxid bedeckt sind.



(a) $1,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 (b) $3,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 (c) $4,2 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2

Abbildung 6.6.: HR-TEM-Aufnahmen (Querschnitt) von Au-Teilchen auf SiO_2, bestrahlt mit Ar^+-Ionen (200 keV) unterschiedlicher Fluenz. Die Teilchen sinken als intakte Teilchen in das Substrat ein, lediglich in (c) zeigen sich erste Fragmente (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek) [35].

Der Verlauf des Einsinkens mit fortschreitender Bestrahlung lässt sich quantitativ über die verbleibende Teilchenhöhe oberhalb der Substratoberfläche dokumentieren. In Abb. 6.7 sind die Teilchenhöhen-Verteilungen der Au-Teilchen ($\varnothing\ 8,8 \pm 0,7$ nm) nach der Bestrahlung mit verschiedenen Fluenzen dargestellt. Abb. 6.8 zeigt die Abnahme der mittleren Teilchenhöhe h in Abhängigkeit der Fluenz ϕ. Während die Teilchenhöhe zu Beginn der Bestrahlung noch relativ steil abnimmt, flacht die Kurve mit zunehmender Fluenz immer stärker ab und geht letztlich für $h \to 0$ gegen Null. Dementsprechend verlangsamt sich das Einsinken der Teilchen in die SiO_2-Schicht im Verlauf der Bestrahlung und kommt praktisch ganz zum Erliegen, sobald die Teilchen vollständig bedeckt sind.

Da die Nanoteilchen als intakte Teilchen unter Beibehaltung ihrer kugelförmigen Gestalt in das Substrat einsinken, kann ein ioneninduziertes Durchmischen - wie es bei Bestrahlungen an Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien bekannt ist [60, 103] - als Ursache zunächst ausgeschlossen werden. Ein solches Durchmischen zeigt sich hier erst merklich bei

[1] Abb. 6.6 (a) und (b) zeigen Si-Proben, bei denen eine etwa 20 nm dicke Oxidschicht durch thermisches Verdampfen von SiO_2 und anchließendes Nachoxidieren bei 1000°C aufgebracht worden war. Abb. 6.6 (c) zeigt thermisch oxidiertes Silizium mit einer Oxiddicke von 600 nm. Alle weiteren Experimente auf SiO_2-Substraten wurden mit thermisch oxidiertem Silizium (Oxiddicke 600 nm bzw. 1 μm) durchgeführt.

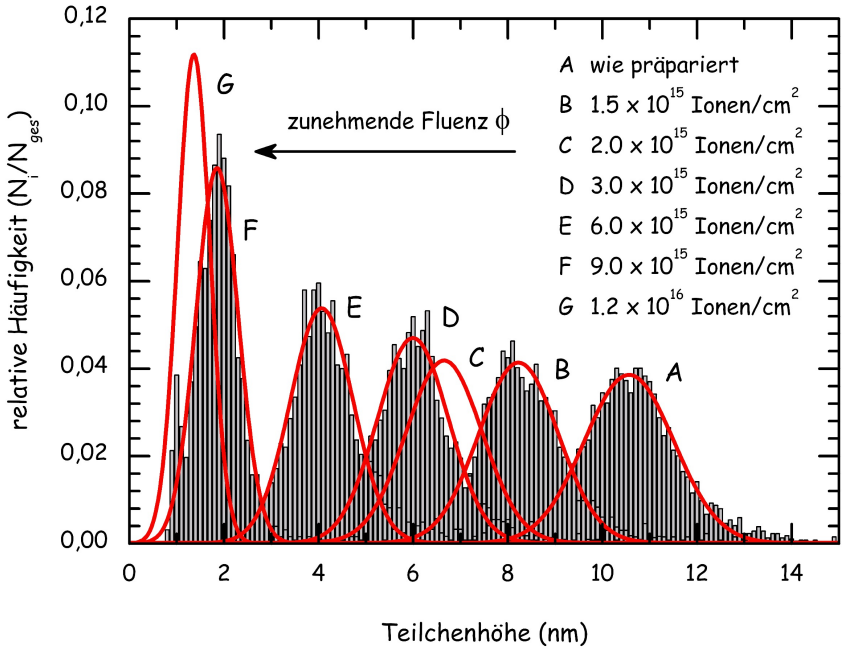


Abbildung 6.7.: Verteilung der Teilchenhöhen (AFM) von Au-Teilchen auf SiO_2 infolge der Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) unterschiedlicher Fluenzen (inkl. Gauß-Anpassungen) [35].

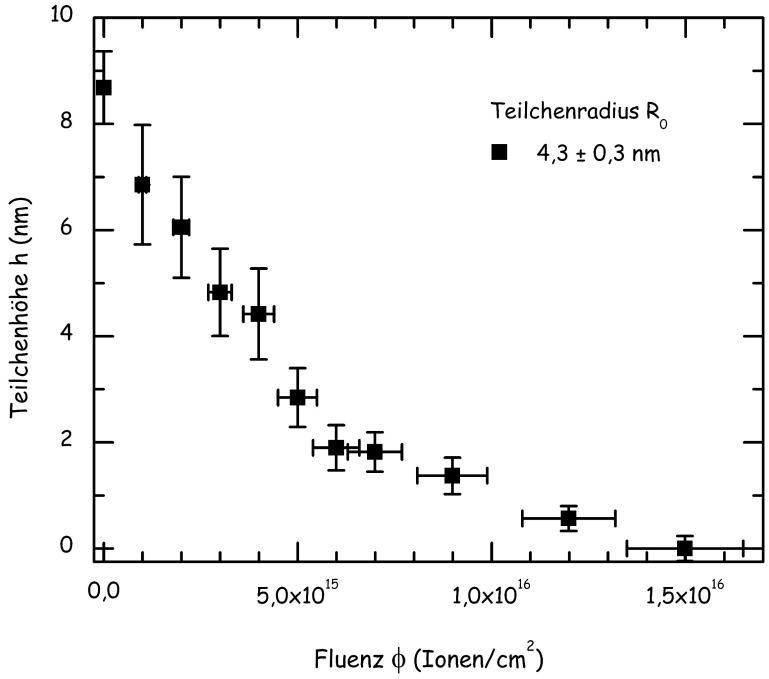


Abbildung 6.8.: Mittlere Teilchenhöhe h (AFM) von Au-Teilchen ($\varnothing\ 8,8 \pm 0,7$ nm) auf SiO_2 in Abhängigkeit der Fluenz ϕ bei Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV).

höheren Fluenzen, bei denen schließlich kleinere Fragmente in der Umgebung der bereits eingesunkenen Nanoteilchen zu erkennen sind (Abb. 6.6 (c)).

Das Einsinken metallischer Nanoteilchen in ein Substrat ist in der Literatur bereits mehrfach anhand verschiedener Experimente dokumentiert, unter anderem von Ajayan und Marks (Au-Teilchen auf MgO [104]), von Zimmermann *et al.* (Co-Teilchen auf Cu bzw. Ag [105, 106]) oder von Biskupek *et al.* (Au-Teilchen auf SiO_x/Si-Substraten [107]). Allen diesen Arbeiten gemein ist letztlich der Mechanismus, der zu „vergrabenen" Nanoteilchen führt, die ganz oder teilweise in das Substrat eingebettet sind. Demnach basiert das Einsinken der Nanoteilchen auf Kapillarkräften, die sich ergeben, wenn das Substratmaterial aufgrund der Oberflächen- und Grenzflächenenergien des gesamten Systems dazu neigt, die Nanoteilchen zu benetzen. Die Minimierung der Oberflächenenergie des Systems begünstigt demnach eine größere Grenzfläche zwischen Teilchen und Substrat, d.h. das Teilchen sinkt in das Substratmaterial ein. Das zunächst Überraschende ist, dass die angeführten Experimente alle weit unterhalb der Schmelz- bzw. Glastemperatur der beteiligten Komponenten durchgeführt wurden. Die notwendige Kinetik, die ein Einsinken der Nanoteilchen erst möglich macht, wird dabei auf die Diffusion von Substratatomen entlang der Grenzfläche zwischen Teilchen und Substrat zurückgeführt, entweder thermisch bedingt [105, 106] oder begünstigt durch den Elektronenstrahl bei in-situ TEM-Untersuchungen [104] bzw. die Kombination von beidem [107].

Von Hu *et al.* wurde ein solches Verhalten auch an Pt-Nanoteilchen gezeigt, die aufgrund der Ionenbestrahlung mit Kr^+ (800 keV) in SiO_2-Substrate eingebettet werden [19]. In dieser Arbeit wurden ebenfalls Kapillarkräfte aufgrund der Oberflächen- und Grenzflächenenergien von Teilchen und Substrat als Ursache für ein Einsinken der Teilchen angeführt und ein entsprechendes Modell für die quantitative Beschreibung dieses Verhaltens entwickelt. Die Kinetik des Systems wird hier allerdings auf ein ioneninduziertes viskoses Fließen des Substratmaterials im Zuge der Bestrahlung zurückgeführt (vgl. Kap. 3.7). Diese Argumentation wird zusätzlich gestützt durch molekulardynamische Simulationen von Zhong *et al.*, die am Beispiel der Bestrahlung von Cu-Nanoteilchen auf verschiedenen Substratoberflächen mit Xe-Projektilen (40 keV) ein Einsinken vorhersagen, sofern die spezifische Oberflächenenergie des Teilchens größer ist als die des Substrats [20].

Zusammenhang zwischen der Teilchenhöhe h und der Ionenfluenz ϕ

Nach dem Ansatz von Hu *et al.* lässt sich das Einsinken der Nanoteilchen in die SiO_2-Schicht beschreiben durch das Modell einer Kugel, die in ein viskoses Medium einsinkt [19]. Die Ursache für dieses Verhalten ist die Kapillarkraft zwischen der Kugel und dem viskosen Substrat, die sich bei entsprechender Kombination der spezifischen Oberflächen- und Grenzflächenenergien von Kugel und Substrat ergibt. Im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich diese Kapillarkraft F_K aus der Minimierung der freien Oberflächenenergie des Systems angeben (zur Herleitung siehe Anh. B bzw. [19]):

$$F_K = 2\pi\,\gamma_S\,(aR - z)\ . \tag{6.1}$$

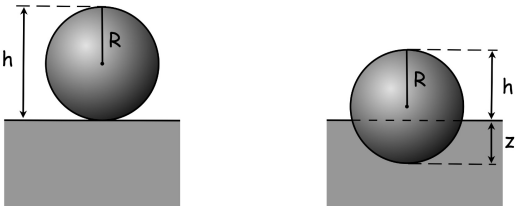


Abbildung 6.9.: Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in ein viskoses Medium - Definition der momentanen Einsinktiefe z und der resultierenden Teilchenhöhe h über der Substratoberfläche (Gl. 6.8).

Die Größe der Kapillarkraft hängt damit explizit vom Radius R der Kugel ab, sowie von der Tiefe z, bis zu der sie in das viskose Medium eingesunken ist (vgl. Abb. 6.9). Die Konstante

$$a = \frac{\gamma_S + \gamma_T - \gamma_{S,T}}{\gamma_S} = 1 + \cos\vartheta \tag{6.2}$$

drückt die Abhängigkeit von den spezifischen Oberflächenenergien des kugelförmigen Teilchens γ_T, des viskosen Substrats γ_S, sowie der spezifischen Grenzflächenenergie zwischen beiden $\gamma_{S,T}$ aus. Gl. 6.2 stellt die Young'sche Gleichung dar, die allgemein den Benetzungswinkel ϑ einer Flüssigkeit auf einer festen Oberfläche durch deren spezifische Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien ausdrückt [108]. Man beachte, dass in diesem Fall das viskose Substrat der Flüssigkeit entspricht, während das kugelförmige Teilchen fest ist.

Der Kapillarkraft entgegen wirkt die (geschwindigkeitsabhängige) Reibungskraft zwischen der Kugel und dem sie umgebenden viskosen Medium. Aus dem Gleichgewicht der beiden Größen ergibt sich schließlich die Geschwindigkeit, mit der die Kugel in das viskose Substrat einsinkt (siehe Anh. B):

$$v = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = b\,\frac{aR - z}{z}\,, \tag{6.3}$$

wobei in die Konstante

$$b = \frac{2\,\gamma_S}{3\,\eta} \tag{6.4}$$

neben der spezifischen Oberflächenenergie des Substrats γ_S auch dessen Viskosität η eingeht.

Da für Teilchengrößen auf der Nanometerskala die Gewichtskraft gegenüber der Kapillarkraft vernachlässigbar gering ist (siehe Anh. B), lässt sich aus Gl. 6.1 eine maximale Tiefe $z_{\max} = a\,R$ ableiten, bis zu der ein Teilchen mit Radius R in das viskose Substrat einsinken kann. Diese Tiefe hängt damit nur von den spezifischen Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien, sowie dem Radius des Teilchens ab (vgl. Abb. 6.10). Für den Fall vollständiger Benetzung ($a = 2$ bzw. $\vartheta = 0°$) wird das Teilchen mit der Zeit $t \to \infty$ schließlich ganz in das Substrat einsinken. Für $a = 1$ bzw. $\vartheta = 90°$ sinkt das Teilchen gerade bis zur Hälfte ein ($z = R$), und bei vollständiger Entnetzung ($a = 0$ bzw. $\vartheta = 180°$) bleibt das Teilchen komplett oberhalb der Substratoberfläche.

Zusätzlich zum entsprechenden Benetzungsverhalten ist die Viskosität des Substrats eine notwendige Voraussetzung, um ein Einsinken der Teilchen zu ermöglichen. Im Fall der

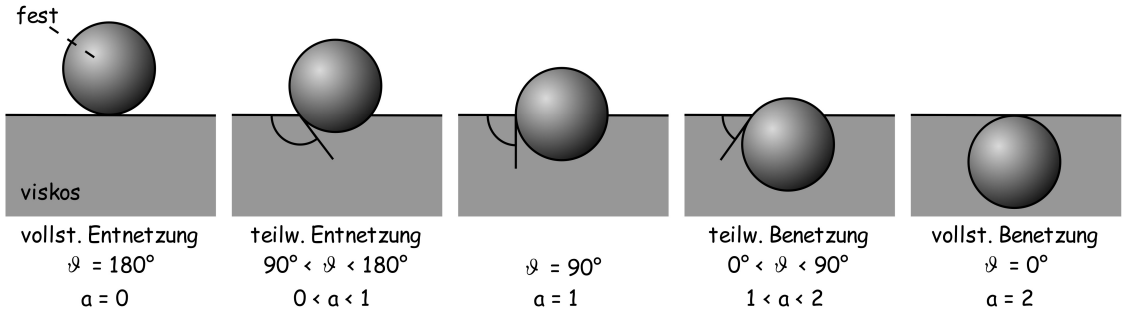


Abbildung 6.10.: Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in ein viskoses Medium - je nach Benetzungsverhalten entspricht das Minimum der freien Oberflächenenergie einer unterschiedlichen maximalen Tiefe, bis zu der das Teilchen einsinkt.

Ionenbestrahlung von SiO_2-Substraten wird diese Viskosität überhaupt erst durch die Bestrahlung bewirkt (vgl. Kap. 3.7). Dementsprechend ist in Gl. 6.4 die Viskosität η durch die ioneninduzierte Viskosität η_r des Substrats zu ersetzen (Gl. 3.29):

$$\eta = \eta_r \left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t} \right)^{-1} , \tag{6.5}$$

wodurch die Änderung der momentanen Einsinktiefe z mit der Ionenfluenz ϕ verknüpft wird:

$$v = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\phi} = b' \, \frac{aR - z}{z} , \tag{6.6}$$

mit

$$b' = \frac{2\,\gamma_S}{3\,\eta_r} . \tag{6.7}$$

Drückt man in Gl. 6.6 die Einsinktiefe z durch den Teilchenradius R und die Höhe h des Teilchens über der Substratoberfläche aus (vgl. Abb. 6.9)

$$z = 2\,R - h , \tag{6.8}$$

so lässt sich die Abnahme der Teilchenhöhe mit zunehmender Fluenz schreiben als

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\phi} = b' \, \frac{h + (a-2)\ R}{h - 2\,R} . \tag{6.9}$$

Durch Trennung der Variablen und Integration von Gl. 6.9 ergibt sich

$$\int_{2\,R}^{h} \frac{h - 2\,R}{h + (a-2)\ R} \, \mathrm{d}h = \int_{0}^{\phi} b' \, \mathrm{d}\phi . \tag{6.10}$$

Diese Gleichung lässt sich analytisch lösen und man erhält den Zusammenhang zwischen

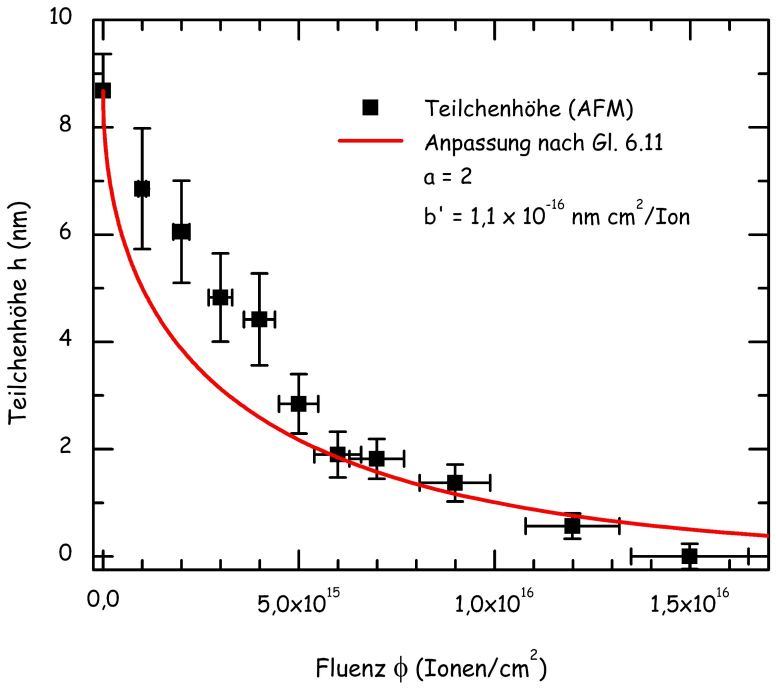


Abbildung 6.11.: Teilchenhöhe h (AFM) von Au-Teilchen ($\varnothing\ 8,8 \pm 0,7$ nm) auf SiO_2 in Abhängigkeit der Fluenz ϕ bei Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) und Anpassung nach Gl. 6.11 [35].

der aktuellen Teilchenhöhe h und der Fluenz ϕ:

$$\phi(h) = \frac{1}{b'}\,(h - 2\,R) - \frac{a\,R}{b'}\,\ln\left(\frac{h - 2\,R}{a\,R} + 1\right). \tag{6.11}$$

Die Integration in Gl. 6.10 setzt dabei voraus, dass sowohl der Teilchenradius R als auch die ioneninduzierte Viskosität η_r über den Verlauf des Einsinkens konstant bleiben.

Vergleich der experimentellen Daten mit dem Modell

Gl. 6.11 beschreibt das Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in ein viskoses Medium im thermodynamischen Gleichgewicht. Da die Viskosität des Substratmaterials durch die Ionenbestrahlung induziert wird, ersetzt die Fluenz ϕ hier die Zeit als maßgebliche Variable. Eine Anpassung von Gl. 6.11 an die experimentell ermittelten Teilchenhöhen von Au-Teilchen ($\varnothing\ 8,8 \pm 0,7$ nm) auf SiO_2 bei Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) ist in Abb. 6.11 gezeigt. Als Parameter wurden für die Anpassung die Konstanten a und b' verwendet, mit der Einschränkung $0 \leq a \leq 2$. Der Verlauf der theoretischen Kurve gibt das Verhalten der Nanoteilchen im Verlauf der Bestrahlung qualitativ recht gut wieder. Aus der Anpassung an die experimentellen Werte ergibt sich $a = 2$ und $b' = 1,1 \times 10^{-15}$ nm cm^2/Ion. Der so ermittelte Wert $a = 2$ bedeutet dabei, dass die Au-Teilchen letztlich soweit in das Substrat einsinken, bis sie komplett mit SiO_2 bedeckt sind (vollständige Benetzung, vgl. Abb. 6.10). TEM-Aufnahmen der bestrahlten Proben im Querschnitt bestätigen dieses Ergebnis (Abb.

6.6 (c)). Aus der Konstanten b' lässt sich nach Gl. 6.7 die ioneninduzierte Viskosität η_r bestimmen. Mit $\gamma_{SiO_2} = 0,31\,\mathrm{J/m^2}$ [19] und $b' = 1,1 \times 10^{-15}\,\mathrm{nm\,cm^2/Ion}$ erhält man demnach $\eta_r \approx 1,9 \times 10^{23}\,\mathrm{Pa\,Ionen/cm^2}$.

Die bislang gezeigten Ergebnisse der Bestrahlung von Au-Teilchen auf SiO_2 mit Ar^+-Ionen (200 keV) sind vergleichbar mit den von Hu *et al.* veröffentlichten Bestrahlungen von Pt-Nanoteilchen auf SiO_2 mit Kr^+-Ionen (800 keV) [19]. In beiden Fällen lässt sich das Einsinken der Teilchen in das Substrat durch das Modell kugelförmiger Teilchen erklären, die aufgrund von Kapillarkräften in ein viskoses Medium einsinken. Aus den Messungen von Hu *et al.* ergibt sich dabei eine ioneninduzierte Viskosität von $\eta_r = 0,9 \times 10^{23}\,\mathrm{Pa\,Ionen/cm^2}$. Aufgrund der unterschiedlichen Bestrahlungen (Projektil und Energie) ist ein direkter Vergleich der resultierenden Viskositäten nur bedingt möglich. In Arbeiten von Snoeks *et al.* [69] wurde allerdings gezeigt, dass die ioneninduzierte Viskosität von SiO_2 abhängig ist vom maximalen nuklearen Energieverlust der Projektile (Gl. 3.30):

$$\eta_r \sim \left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)^{-1,1}_{n,\mathrm{max}} . \tag{6.12}$$

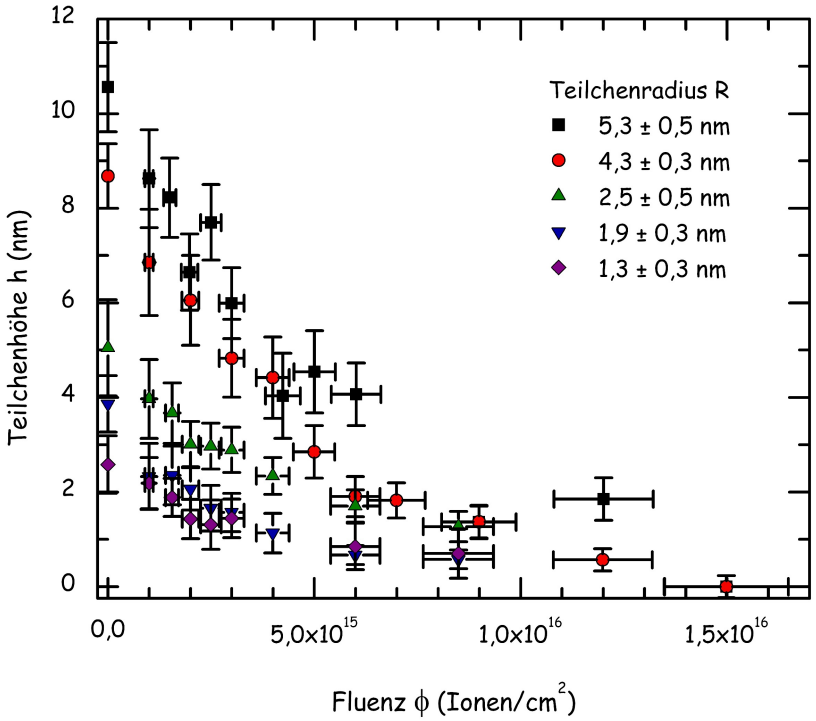
Für die Bestrahlung von SiO_2 mit Ar^+-Ionen (200 keV) erhält man aus SRIM-Simulationen [44] $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\mathrm{max}} = 0,57\,\mathrm{keV/nm}$, was nach den Ergebnissen von Snoeks *et al.* [69] einer ioneninduzierten Viskosität von $\eta_r \approx 4 \times 10^{23}\,\mathrm{Pa\,Ionen/cm^2}$ entspricht - in relativ guter Übereinstimmung mit dem aus der Bestrahlung der Au-Nanoteilchen ermittelten Wert von $\eta_r \approx 1,9 \times 10^{23}\,\mathrm{Pa\,Ionen/cm^2}$ (Abb. 6.11). Die bislang gezeigten Ergebnisse sind demnach weitestgehend konsistent mit dem von Hu *et al.* abgeleiteten Modell für das ioneninduzierte Einsinken kugelförmiger Nanoteilchen in ein viskoses Substrat, sowie mit den experimentellen Ergebnissen von Snoeks *et al.* [69] und Hu *et al.* [19].

Als direkte Konsequenz aus dem Modell kugelförmiger Teilchen, die aufgrund von Kapillarkräften in ein viskoses Medium einsinken, ergibt sich eine Abhängigkeit der Einsinkgeschwindigkeit $\mathrm{d}h/\mathrm{d}\phi$ vom Radius R der Teilchen (Gl. 6.9). Demnach sollten kleinere Teilchen (in Bezug auf ihren Durchmesser) schneller einsinken als größere Teilchen. Qualitativ lässt sich dieser Zusammenhang darstellen, indem man für Teilchen unterschiedlicher Größe z.B. die Fluenz $\phi_{1/2}$ betrachtet, bei der die Teilchen jeweils bis zur Hälfte eingesunken sind. Aus Gl. 6.11 ergibt sich dann mit $h = R$ ein linearer Zusammenhang zwischen $\phi_{1/2}$ und dem Teilchenradius R:

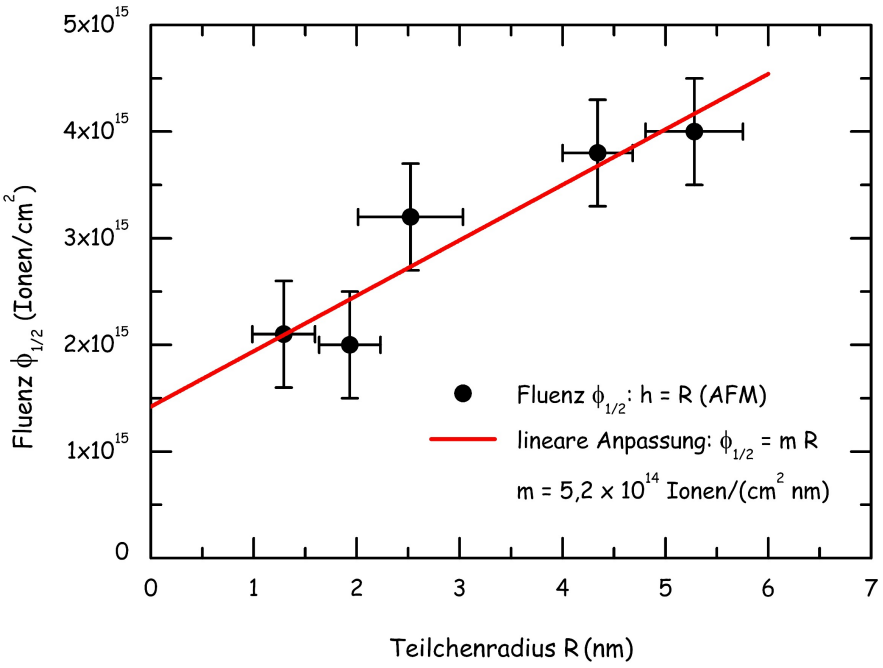
$$\phi_{1/2} = m\,R\,, \qquad \text{mit} \quad m = \frac{a}{b'}\,\ln\frac{a}{a-1} - \frac{1}{b'}\,. \tag{6.13}$$

Um diesen Zusammenhang experimentell zu überprüfen, wurden Au-Teilchen unterschiedlichen Durchmessers auf SiO_2 präpariert und mit Ar^+-Ionen (200 keV) bestrahlt. Ein entscheidender Vorteil der mizellaren Teilchenpräparation ist dabei die relativ enge Größenverteilung der Teilchen. Dadurch ist es - im Gegensatz zu den Messungen von Hu *et al.* [19] - möglich, Teilchen unterschiedlicher Größe auf verschiedenen Proben zu bestrahlen und somit die Auswirkungen der Bestrahlung für einzelne Teilchenradien getrennt zu untersuchen.

Abb. 6.12 (a) zeigt die Abnahme der Teilchenhöhe h, ermittelt aus AFM-Messungen, für eine



(a) Teilchenhöhe als Funktion der Fluenz



(b) $\phi_{1/2}$ als Funktion des Teilchenradius

Abbildung 6.12.: (a) Teilchenhöhe h (AFM) von Au-Teilchen unterschiedlicher Größe auf SiO_2 als Funktion der Fluenz ϕ nach Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV); (b) Fluenz $\phi_{1/2}$, bei der die Teilchenhöhe dem Teilchenradius R entspricht, als Funktion des Radius.

Serie von Au-Teilchen mit unterschiedlichem Radius, aufgetragen über der Ionenfluenz ϕ. Aus diesen Messungen lässt sich die Fluenz $\phi_{1/2}$ ermitteln, bei der die verbliebene Teilchenhöhe dem jeweiligen Teilchenradius R entspricht (der Teilchenradius wird dabei aus den AFM-Messungen der unbestrahlten Proben bestimmt ($h(\phi{=}0) = 2R$). In Abb. 6.12 (b) ist die Fluenz $\phi_{1/2}$ in Abhängigkeit des zugehörigen Teilchenradius R aufgetragen. Nach Gl. 6.13 wäre hier ein linearer Zusammenhang zwischen $\phi_{1/2}$ und R zu erwarten, der insbesondere für $R = 0$ durch den Ursprung verlaufen sollte. Aus der linearen Anpassung an die experimentell ermittelten Werte erhält man eine Steigung von $m = 5,2 \times 10^{14}$ Ionen/(cm^2 nm). Unter der Voraussetzung, dass das viskose Substrat die Au-Teilchen vollständig benetzt ($a = 2$), ergibt sich daraus nach Gl. 6.13 $b' = 7,4 \times 10^{-16}$ nm cm^2/Ion und somit für die ioneninduzierte Viskosität nach Gl. 6.7 $\eta_r \approx 2,8 \times 10^{23}$ Pa Ionen/cm^2 (mit $\gamma_{SiO_2} = 0,31$ J/m^2 [19]). Dieser Wert passt zwar noch sehr gut mit der Anpassung von Gl. 6.11 an die Messreihe für Au-Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von $8,8 \pm 0,7$ nm (Abb. 6.11, $\eta_r \approx 1,9 \times 10^{23}$ Pa Ionen/cm^2) sowie mit den Ergebnissen von Snoeks *et al.* zusammen ($\eta_r \approx 4 \times 10^{23}$ Pa Ionen/cm^2 [69]), allerdings verläuft die lineare Anpassung in Abb. 6.12 (b) nicht durch den Ursprung, was im Widerspruch zu Gl. 6.13 steht. Da mit abnehmendem Teilchenradius, speziell mit $R \to 0$, die Fluenz $\phi_{1/2}$, bei der die Teilchen bis zur Hälfte eingesunken sind, ebenfalls gegen Null gehen muss, zeigen sich in Abb. 6.12 (b) Anzeichen für Abweichungen der experimentellen Messpunkte vom linearen Verlauf von $\phi_{1/2}(R)$ nach Gl. 6.13. Demnach scheint die Fluenz $\phi_{1/2}$ für größere Teilchen geringer auszufallen als nach Gl. 6.13 erwartet.

Diese Diskrepanz lässt sich noch deutlicher zeigen, indem man die jeweilige Teilchenhöhe h auf den zugehörigen Teilchenradius R normiert. Gl. 6.11 lässt sich dann in folgender Form darstellen:

$$\phi(h) = \frac{R}{b'}\,(h/R - 2) - \frac{a\,R}{b'}\,\ln\left(\frac{h/R - 2}{a} + 1\right). \tag{6.14}$$

Dividiert man zusätzlich die Fluenz ϕ durch den Teilchenradius R, so ergibt sich eine universelle Kurve, die nicht mehr explizit vom Radius der Teilchen abhängt:

$$\widetilde{\phi}\left(\widetilde{h}\right) = \frac{1}{b'}\,\left(\widetilde{h} - 2\right) - \frac{a}{b'}\,\ln\left(\frac{\widetilde{h} - 2}{a} + 1\right), \tag{6.15}$$

mit den reduzierten Größen $\widetilde{\phi} = \phi/R$ und $\widetilde{h} = h/R$.

Abb. 6.13 zeigt die Auftragung der Messdaten für die verschiedenen Teilchengrößen (Abb. 6.12 (a)) in dieser reduzierten Darstellung. Anstelle einer universellen Kurve für alle Teilchen ergibt sich eine Kurvenschar, wobei die Kurven mit zunehmender Fluenz immer weiter auseinander liegen. Insbesondere zeigt sich hier, dass sich die Teilchenhöhe bei größeren Teilchen (bezogen auf ihren Radius) mit zunehmender Fluenz schneller verringert als bei kleineren Teilchen, was gleichbedeutend ist mit einer verringerten Fluenz $\phi_{1/2}$ im Vergleich zu den kleineren Teilchen.

Angesichts der bisherigen Ergebnisse (vgl. Abb. 6.11 - Abb. 6.13) wird deutlich, dass das von Hu *et al.* entwickelte Modell kugelförmiger Nanoteilchen, die aufgrund ioneninduzierten viskosen Fließens in das Substrat einsinken [19], das gezeigte Verhalten von Au-Teilchen auf SiO_2-Substraten unter Ionenbestrahlung zwar qualitativ erklären kann, allerdings zeigt

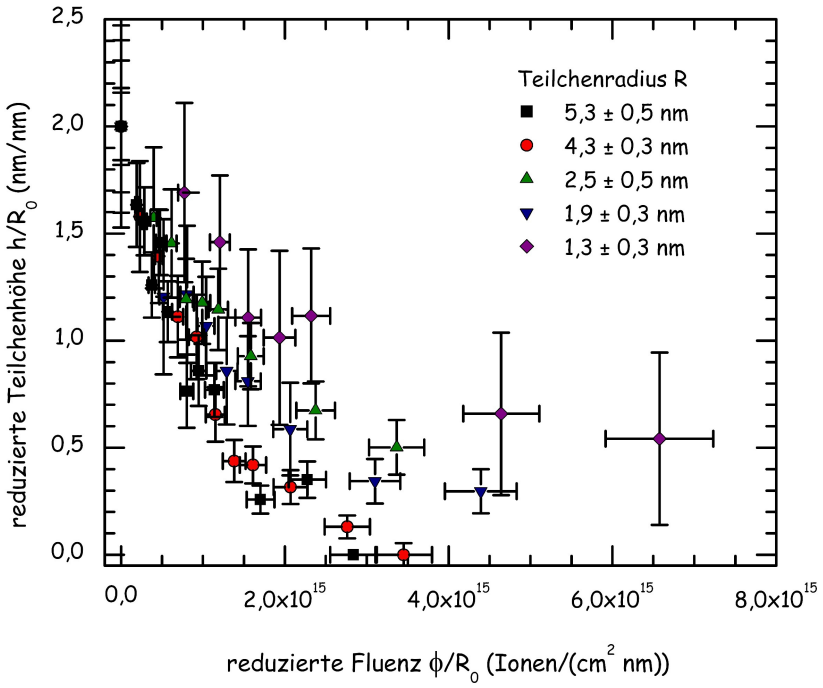


Abbildung 6.13.: Reduzierte Teilchenhöhe h/R (AFM) von Au-Teilchen unterschiedlicher Größe auf SiO_2 in Abhängigkeit der reduzierten Fluenz ϕ/R nach Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) [35].

sich in der detaillierten Untersuchung dieses Effekts anhand von Nanoteilchen unterschiedlicher Größe, dass das bestehende Modell allein nicht ausreicht, um die experimentellen Ergebnisse vollständig zu beschreiben. Im Folgenden werden in diesem Zusammenhang weitere Aspekte der Ionenbestrahlung betrachtet, und es wird eine entsprechende Erweiterung des bisherigen Modells gezeigt, die die zusätzliche Größenabhängigkeit im Verlauf der Teilchenhöhe berücksichtigt.

6.3. Vergrabene Au-Teilchen in SiO_2: Berücksichtigung von Sputtereffekten

Die bisherigen Überlegungen zum Einsinken der Nanoteilchen in SiO_2 infolge der Ionenbestrahlung basieren auf dem Modell eines kugelförmigen Teilchens, das aufgrund von Kapillarkräften in ein viskoses Substrat einsinkt. Bei der Herleitung von Gl. 6.11 wird dabei vorausgesetzt, dass sich der Teilchenradius während der Bestrahlung nicht ändert. Insbesondere ein etwaiger Materialabtrag der Teilchen durch Sputtern wird in diesem Modell bislang nicht berücksichtigt. In Kap. 5 wurde dagegen gezeigt, dass Sputtern bei der Bestrahlung von Nanoteilchen eine wesentliche Rolle spielt. Vergleicht man die Teilchenhöhe von Au-Teilchen auf SiO_2-Substraten mit der von Au-Teilchen auf Saphir im Verlauf der Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV), so zeigt sich auf beiden Substraten eine ähnlich starke Abnahme der Teilchenhöhe mit zunehmender Fluenz (Abb. 6.2). Während die Teilchen

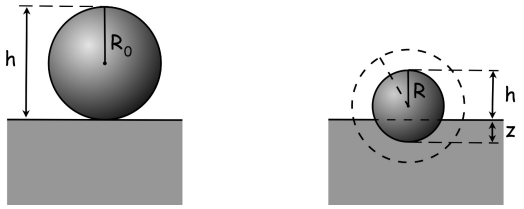


Abbildung 6.14.: Abnahme der Teilchenhöhe h über der Substratoberfläche aufgrund des Einsinkens des Teilchens in das Substrat bei gleichzeitiger Verringerung der Teilchengröße durch Sputtern.

auf den SiO_2-Substraten infolge der Bestrahlung in das Substrat einsinken, ist die Abnahme der Teilchenhöhe auf den Saphir-Substraten ausschließlich auf den Materialabtrag durch Sputtern zurückzuführen (vgl. Abb. 5.4). Dass die Abnahme der Teilchenhöhe im Verlauf der Bestrahlung auf beiden Substraten allerdings vergleichbar stark ausgeprägt ist, legt nahe, dass der Einfluss von Sputtereffekten auch bei den Bestrahlungsexperimenten auf SiO_2 nicht zu vernachlässigen ist. Dementsprechend wäre die Änderung der Teilchenhöhe infolge der Bestrahlung hier eine Kombination aus Einsinken der Teilchen in das Substrat und gleichzeitigem Materialabtrag durch Sputtern.

Bei einer Überlagerung dieser beiden Effekte setzt sich die Abnahme der Teilchenhöhe über der Substratoberfläche folglich zusammen aus der Zunahme der Einsinktiefe und der Abnahme des aktuellen Teilchenradius aufgrund des Materialabtrags durch Sputtern. Dementsprechend sind sowohl die Teilchenhöhe h und die Einsinktiefe z, als auch der Teilchenradius R abhängig von der Fluenz ϕ, und es gilt folgender Zusammenhang (vgl. Abb. 6.14):

$$2R(\phi) = h(\phi) + z(\phi) \; . \tag{6.16}$$

Die Änderung der Teilchenhöhe $\mathrm{d}h/\mathrm{d}\phi$ ergibt sich damit in folgender Form:

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\phi} = -\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\phi} + 2\,\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\phi} \, . \tag{6.17}$$

Im Unterschied zu der bisherigen Betrachtung eines kugelförmigen Teilchens mit konstantem Radius muss nun also zusätzlich die Änderung des Teilchenradius $\mathrm{d}R/\mathrm{d}\phi$ berücksichtigt werden, und man erhält als Erweiterung von Gl. 6.9:

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\phi} = b' \, \frac{h + (a-2)\;R}{h - 2\,R} + 2\,\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\phi} \, , \tag{6.18}$$

mit den Konstanten a und b' gemäß Gl. 6.2 bzw. 6.7. Insbesondere ist der Teilchenradius R aufgrund des Sputterns nicht mehr konstant, sondern vielmehr eine Funktion der Fluenz. Zur Unterscheidung vom momentanen Teilchenradius $R = R(\phi)$ wird deshalb der ursprüngliche Radius der unbestrahlten Teilchen im Folgenden mit R_0 bezeichnet.

In Gl. 6.16 wird vorausgesetzt, dass der Materialabtrag durch Sputtern auf der gesamten Teilchenoberfläche im Mittel gleich ist und das Teilchen seine kugelförmige Gestalt beibehält (vgl. Kap. 5). Dies stellt insofern eine starke Vereinfachung dar, als dass der Materialabtrag von dem Teil des Teilchens, der bereits in das Substrat eingebettet ist, unter anderen

Bedingungen stattfindet als für den Teil, der sich noch oberhalb des Substrats befindet. Von Sputtern im eigentlichen Sinn spricht man strenggenommen nur für den Materialabtrag an der Grenzfläche Teilchen/Vakuum. Innerhalb des Substrats findet der Materialverlust durch Stoßkaskaden über die Grenzfläche Teilchen/Substrat statt, sodass es sich hier um ein ioneninduziertes Durchmischen der beiden Materialien handelt. Da die kugelförmige Gestalt der Teilchen beim Einsinken in die SiO_2-Schicht allerdings zunächst erhalten bleibt (vgl. Abb. 6.6), wird im Folgenden der Materialverlust des Teilchens innerhalb des Substrats formal wie gewöhnliches Sputtern behandelt. Als Konsequenz ergibt sich damit eine gemittelte „Sputter-Ausbeute", die nicht zwischen dem Materialverlust des Teilchens innerhalb und außerhalb des Substrats unterscheidet.

Das Sputterverhalten von Au-Nanoteilchen unter Ar^+-Bestrahlung (200 keV) wurde im Detail in Kap. 5 behandelt. Dabei wurden für den Materialabtrag zwei Modelle angeführt: Sputtern mit konstanter Sputter-Ausbeute und Sputtern mit größenabhängiger Sputter-Ausbeute, die für entsprechend kleine Teilchen näherungsweise quadratisch mit deren Radius verläuft. Die Auswertung der experimentellen Daten konnte dabei keines der beiden Modelle eindeutig bestätigen oder widerlegen, weshalb im Folgenden zunächst beide Varianten in Kombination mit dem Einsinken der Teilchen in SiO_2 in Betracht gezogen werden sollen.

Setzt man einen konstante Sputter-Ausbeute Y voraus, so ergibt sich der Teilchenradius R in Abhängigkeit der Fluenz ϕ nach Gl. 5.3:

$$R(\phi) = -\frac{Y}{4n}\,\phi + R_0\,. \tag{6.19}$$

R_0 ist dabei der Teilchenradius zu Beginn der Bestrahlung und n die atomare Dichte des Teilchens. Die Änderung des Radius mit der Fluenz beträgt demnach

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\phi} = -\frac{Y}{4n}\,. \tag{6.20}$$

Durch Einsetzen von Gl. 6.19 und 6.20 in Gl. 6.18 erhält man schließlich

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\phi} = b'\,\frac{h + (a-2)\,\left(R_0 - \frac{Y}{4n}\,\phi\right)}{h - 2\,\left(R_0 - \frac{Y}{4n}\,\phi\right)} - \frac{Y}{2n}\,. \tag{6.21}$$

Geht man dagegen von einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute der Form $Y = kR^2$ (Gl. 5.4) aus, so ist die Fluenzabhängigkeit des Teilchenradius R nach Gl. 5.6 durch

$$R\,(\phi) = \frac{R_0}{1 + AR_0\,\phi}\,, \qquad \text{mit} \quad A = \frac{k}{4n} \tag{6.22}$$

gegeben, wobei k die Proportionalität zwischen der Sputter-Ausbeute und dem Quadrat des Teilchenradius ausdrückt. Die Änderung des Radius mit der Fluenz ergibt sich in diesem Fall als

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\phi} = \frac{-A\,{R_0}^2}{(1 + AR_0\,\phi)^2}\,. \tag{6.23}$$

Kombiniert man wiederum Gl. 6.22 und 6.23 mit Gl. 6.18, so erhält man für die Änderung der Teilchenhöhe im Verlauf der Bestrahlung:

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}\phi} = b' \, \frac{h + \frac{(a-2)\ R_0}{1 + AR_0\,\phi}}{h - \frac{2\,R_0}{1 + AR_0\,\phi}} - \frac{2A\ {R_0}^2}{(1 + AR_0\,\phi)^2}\,, \qquad \text{mit} \quad A = \frac{k}{4n}\,. \tag{6.24}$$

Eine analytische Lösung von Gl. 6.21 bzw. 6.24, die in beiden Fällen den direkten Vergleich von $h\,(\phi)$ mit den experimentellen Messergebnissen ermöglicht, ist so nicht ohne Weiteres möglich. Ausgehend von der Teilchenhöhe zu Beginn der Bestrahlung $h_0 = 2R_0$, lässt sich die Änderung der Teilchenhöhe mit zunehmender Fluenz über beide Gleichungen allerdings iterativ berechnen, sodass der theoretische Verlauf von $h\,(\phi)$ aus der Kombination des Einsinkens des kugelförmigen Teilchens mit gleichzeitigem Sputtern letztlich sukzessive bestimmt werden kann. In die Berechnung gehen neben dem ursprünglichen Radius R_0 der Teilchen und deren atomarer Dichte n als Parameter die Konstanten a, b' und Y bzw. k ein. Aus der Anpassung des Verlaufs von $h(\phi)$ an die experimentellen Daten lassen sich somit Aussagen über das Einsinkverhalten der Teilchen in das Substrat machen (Parameter a und b'), sowie über die Änderung der Teilchengröße durch Sputtern (Parameter Y bzw. k).

Vergleich der experimentellen Daten mit dem erweiterten Modell unter Berücksichtigung von Sputtern-Effekten

In Abb. 6.15 ist der Verlauf der Teilchenhöhe als Funktion der Fluenz für die Bestrahlung von Au-Teilchen ($\varnothing\ 8,8 \pm 0,7$ nm) mit Ar^+-Ionen (200 keV) dargestellt (vgl. Abb. 6.11). Zusätzlich zu den Messdaten sind die Anpassungen der verschiedenen theoretischen Modelle eingezeichnet - Einsinken der Teilchen mit konstantem Radius, Einsinken der Teilchen in Kombination mit Sputtern (konstante Sputter-Ausbeute) und Einsinken der Teilchen in Kombination mit einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute ($Y = kR^2$). Bei den Anpassungen des Verlaufs der Teilchenhöhe in Kombination mit Sputtern wurden die dargestellten Werte für $h(\phi)$ ausgehend von $h_0 = 8,8$ nm iterativ nach Gl. 6.21 bzw. 6.24 berechnet. Die Parameter a, b' und Y bzw. k wurden für die Anpassung variiert, die daraus resultierenden Werte sind in Tab. 6.1 aufgeführt. Als atomare Dichte der Au-Teilchen wurde $n = 5,903 \times 10^{22}$ Atome/cm^3 verwendet.

Im direkten Vergleich der verschiedenen Modelle mit den experimentellen Daten (Abb. 6.15) wird deutlich, dass die Kombination des Einsinkens der Teilchen in das Substrat mit einer gleichzeitigen Abnahme des Teilchenradius aufgrund von Sputtereffekten den Verlauf der Teilchenhöhe über der Fluenz wesentlich besser wiedergeben kann als ein reines Einsinken der Teilchen bei konstantem Radius. Auch von den beiden Modellen, die eine Verringerung der Teilchengröße durch Sputtern berücksichtigen, ist allein die Kombination mit einer radiusabhängigen Sputter-Ausbeute $Y = kR^2$ in der Lage, den Verlauf der Teilchenhöhe über den gesamten Fluenzbereich in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu beschreiben. Während für niedrige Fluenzen noch beide Sputter-Modelle eine ähnlich gute Anpassung an die gemessenen Werte liefern, zeigt die Kombination mit einer konstanten Sputter-Ausbeute vor allem für höhere Fluenzen deutlich Abweichungen von den Messwerten.

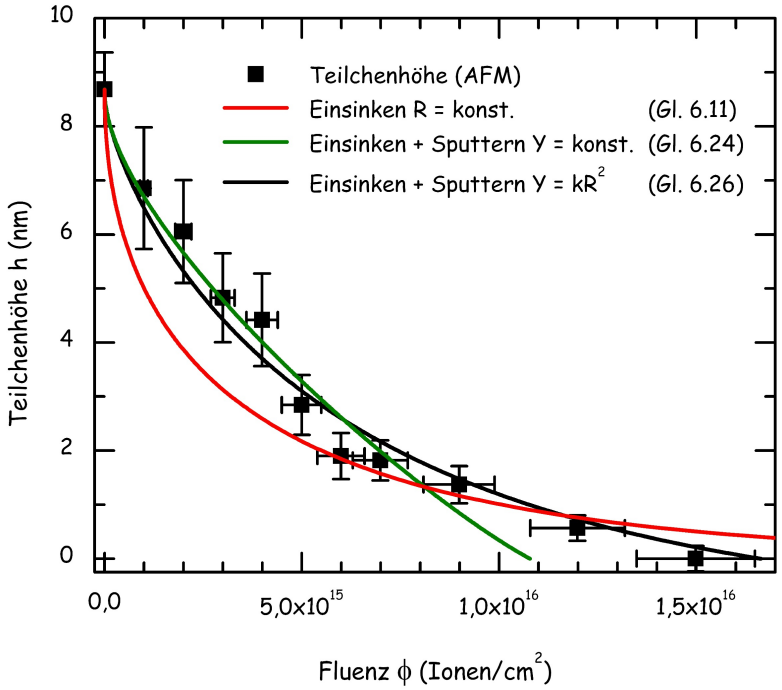


Abbildung 6.15.: Verlauf der Teilchenhöhe h (AFM) von Au-Teilchen ($\varnothing\ 8,8 \pm 0,7$ nm) auf SiO_2 in Abhängigkeit der Fluenz ϕ bei Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) und Anpassungen nach dem Modell des Einsinkens kugelförmiger Teilchen in ein viskoses Medium in Kombination mit verschiedenen Modellen des Sputterverhaltens [35].

Die Parameter, mit denen die Anpassungen der verschiedenen Modelle an die experimentellen Daten in Abb. 6.15 vorgenommen wurden, sind in Tab. 6.1 aufgelistet. Die Konstante a, die aus dem Benetzungsverhalten von Substrat und Teilchen resultiert und letztlich angibt, wie weit die Teilchen in das Substrat eingebettet werden ($z_{max} = aR$), ist hier für alle drei Modelle mit $a = 2$ angegeben. Dementsprechend sollten die Teilchen vollständig von SiO_2 benetzt werden und damit komplett in das Substrat einsinken (vgl. Abb. 6.10) - in Übereinstimmung mit den TEM-Aufnahmen in Abb. 6.5 bzw. 6.6 (c). Für den Parameter b', aus dem die ioneninduzierte Viskosität η_r des Substrats berechnet wird (Gl. 6.7), ergeben sich dagegen Unterschiede in den Anpassungen der einzelnen Modelle. Dementsprechend variiert auch die ioneninduzierte Viskosität η_r zwischen $1,9 \times 10^{23}$ und $1,8 \times 10^{24}$ Pa Ionen/cm^2. In den Arbeiten von Snoeks *et al.* [69] wurde für die ioneninduzierte Viskosität von SiO_2

Tabelle 6.1.: Parameter aus den Anpassungen der theoretischen Modelle an die experimentellen Daten in Abb. 6.15 (η_r berechnet nach Gl. 6.7 mit $\gamma_{SiO_2} = 0,31$ J/m^2 [19]).

	R = konst.	Y = konst.	$Y = k\,R^2$
a	2	2	2
b' (nm cm^2/Ion)	$1,1 \times 10^{-15}$	$1,42 \times 10^{-16}$	$1,13 \times 10^{-16}$
Y (Atome/Ion)	-	9,2	-
k (Atome/(Ion nm^2))	-	-	0,63
η_r (Pa Ionen/cm^2)	$1,9 \times 10^{23}$	$1,45 \times 10^{24}$	$1,8 \times 10^{24}$

bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Projektilen und Energien ein Zusammenhang mit dem maximalen nuklearen Energieverlust der Form $\eta_r \sim (\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,max}^{-1,1}$ gezeigt (Gl. 3.30). Diese Ergebnisse wurden allerdings anhand der Verkrümmung von makroskopischen Proben infolge von Verspannungen und Relaxationsvorgängen während der Ionenbestrahlung bestimmt [69], sodass hier der nukleare Energieverlust über die gesamte Ionenreichweite relevant ist. Im Fall der Bestrahlung von Nanoteilchen, die maximal bis zu einer Tiefe einsinken, die ihrem eigenen Durchmesser entspricht (ca. 10 nm), dürfte dagegen der Energieverlust über die ersten zehn Nanometer innerhalb der SiO_2-Schicht für das viskose Fließen des Materials von Bedeutung sein. Aus SRIM-Simulationen erhält man für die Bestrahlung von SiO_2 mit Ar-Ionen (200 keV) einen maximalen nuklearen Energieverlust von $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,max} = 0,57$ keV/nm - der mit einer Tiefe von ca. 145 nm deutlich weiter innerhalb des Substrats liegt als die Nanoteilchen - und einen nuklearen Energieverlust von $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_n = 0,43$ keV/nm auf den ersten zehn Nanometern unterhalb der Substratoberfläche. Nach den Ergebnissen von Snoeks *et al.* [69] entspräche dies einer ioneninduzierten Viskosität von $\eta_r \approx 4 \ldots 5,5 \times 10^{23}$ Pa Ionen/cm^2 und ist damit etwas niedriger als die experimentell ermittelten Werte aus den Anpassungen unter Berücksichtigung von Sputtereffekten. Insgesamt liegen diese Werte allerdings alle in derselben Größenordnung.

Mit dem Modell einer konstanten Sputter-Ausbeute ergibt sich aus der Anpassung an die experimentellen Daten ein Wert von $Y = 9,2$ Atome/Ion. Dieser Wert liegt somit etwas über dem theoretischen Wert für Volumen-Gold aus SRIM-Simulationen ($Y_{\mathrm{SRIM}} = 6,86$ Atome/Ion) sowie über dem experimentellen Ergebnis aus der Bestrahlung von Au-Teilchen auf Saphir unter Voraussetzung einer konstanten Sputter-Ausbeute ($Y = 7,5$ Atome/Ion, vgl. Kap. 5). Im Gegensatz dazu erhält man mit dem Modell einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute der Form $Y = kR^2$ einen Wert von $k = 0,63$ Atome/(Ion nm^2), im Vergleich $k = 1,46$ Atome/(Ion nm^2) aus den Bestrahlungsexperimenten auf Saphir (vgl. Kap. 5). In beiden Fällen wird die Änderung der Teilchengröße infolge der Bestrahlung mathematisch so behandelt, als ob über die gesamte Teilchenoberfläche im Mittel gleich viele Atome gesputtert werden. Speziell für Nanoteilchen, die teilweise in die SiO_2-Schicht eingebettet sind, ist dies eine starke Vereinfachung, und die angegebene Sputter-Ausbeute stellt einen Mittelwert dar über Atome, die an der Grenzfläche Teilchen/Vakuum gesputtert werden, und Atome, die über Kollisionskaskaden an der Grenzfläche Teilchen/Substrat in die SiO_2-Schicht gelangen. Da die chemische Löslichkeit von Au in SiO_2 sehr gering ist [13], ist zu erwarten, dass der Materialabtrag an teilweise bzw. vollständig eingebetteten Nanoteilchen deutlich geringer ausfällt als an Teilchen in Vakuum. Dies wird zudem dadurch bestätigt, dass der Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ bei der Bestrahlung von Au-Teilchen auf SiO_2- bzw. Saphir-Substraten annähernd gleich verläuft (vgl. Abb. 6.2), obwohl im ersten Fall die Verringerung der Teilchenhöhe aus einer Kombination von Einsinken der Teilchen und Sputtern erfolgt. Demnach muss der Anteil des Sputterns hier geringer ausfallen als bei den Au-Teilchen auf Saphir, die ausschließlich gesputtert werden.

Ein weiterer Punkt, der für eine größenabhängige Sputter-Ausbeute spricht, ist die Bestrahlung von Au-Teilchen unterschiedlicher Ausgangsgröße (vgl. Abb. 6.12). Wie bereits in Abb. 6.13 dargestellt, ergibt die Auftragung der Daten in der reduzierten Darstellung $\widetilde{h}(\widetilde{\phi})$ - mit $\widetilde{\phi} = \phi/R_0$ und $\widetilde{h} = h/R_0$ - eine Kurvenschar mit dem ursprünglichen Teilchenradius R_0 als Scharparameter, die durch das einfache Modell einsinkender Teilchen mit konstantem Radius nicht beschrieben werden kann. Eine Verbesserung des Modells in Kombination mit

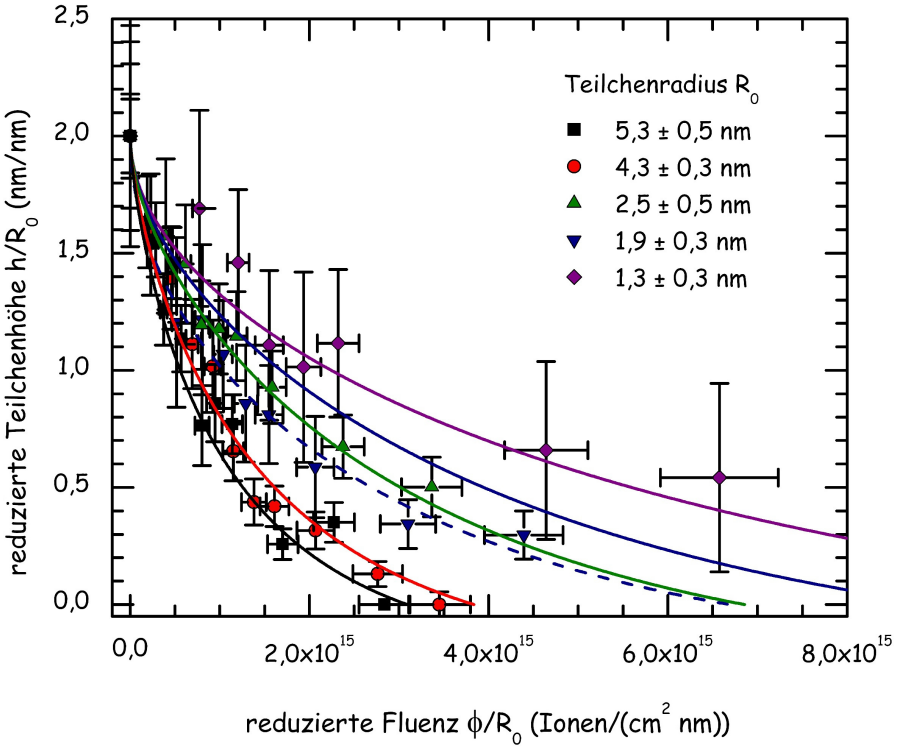


Abbildung 6.16.: Verlauf der Teilchenhöhe $\widetilde{h}(\widetilde{\phi})$ in reduzierter Darstellung für Au-Teilchen unterschiedlicher Größe auf SiO_2, bestrahlt mit Ar^+-Ionen (200 keV) und zugehörige Theoriekurven, berechnet nach Gl. 6.26 unter Verwendung der Parameter $a = 2$, $b' = 1,13 \times 10^{-16}$ nm cm^2/Ion und $k = 0,63$ Atome/(Ion nm^2) (durchgezogene Kurven) bzw. $a = 2$, $b' = 2,67 \times 10^{-16}$ nm cm^2/Ion und $k = 0,46$ Atome/(Ion nm^2) (gestrichelte Kurve).

Sputtereffekten muss demnach in der Lage sein, dieses Verhalten zu erklären.

Geht man nun von einer konstanten Sputter-Ausbeute aus und schreibt Gl. 6.21 in der Form

$$\frac{d\widetilde{h}}{d\widetilde{\phi}} = b' \, \frac{\widetilde{h} + (a-2)\left(1 - \frac{Y}{4n}\widetilde{\phi}\right)}{\widetilde{h} - 2\left(1 - \frac{Y}{4n}\widetilde{\phi}\right)} - \frac{Y}{2n}\,, \tag{6.25}$$

so erhält man nachwievor keine explizite Abhängigkeit vom Teilchenradius R_0, d.h. die Auftragung der Daten in den reduzierten Größen $\widetilde{h}(\widetilde{\phi})$ müsste ebenfalls eine universelle Kurve für alle Teilchen ergeben.

Im Gegensatz dazu ergibt sich mit dem Modell einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute ($Y = kR^2$) aus Gl. 6.24 die reduzierte Form

$$\frac{d\widetilde{h}}{d\widetilde{\phi}} = b' \, \frac{\widetilde{h} + \frac{a-2}{1 + AR_0^2\widetilde{\phi}}}{\widetilde{h} - \frac{2}{1 + AR_0^2\widetilde{\phi}}} - \frac{2A\,{R_0}^2}{\left(1 + AR_0^2\widetilde{\phi}\right)^2}\,, \qquad \text{mit} \quad A = \frac{k}{4n}\,. \tag{6.26}$$

In dieser Darstellung ist der ursprüngliche Teilchenradius R_0 noch explizit enthalten, so-

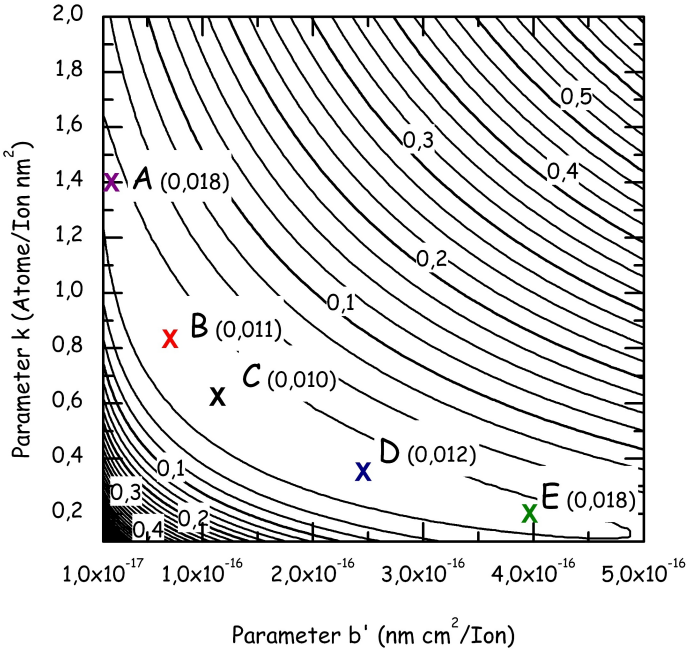
dass man nach Gl. 6.26 für unterschiedliche Teilchengrößen eine Kurvenschar $\widetilde{h}(\widetilde{\phi})$ mit R_0 als Scharparameter erhält. Berechnet man den Verlauf der Teilchenhöhe $\widetilde{h}(\widetilde{\phi})$ in den reduzierten Größen für die unterschiedlichen Teilchenradien unter Verwendung der Parameter a, b' und k wie in Tab. 6.1 angegeben, so ergibt sich nahezu für sämtliche Teilchenradien eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abb. 6.16). Einzig für die Teilchen mit $R_0 = 1,9 \pm 0,3$ nm weichen die Messwerte von der Theoriekurve ab; hier erhält man mit $a = 2$, $b' = 2,67 \times 10^{-16}$ nm cm^2/Ion und $k = 0,46$ Atome/(Ion nm^2) eine wesentlich bessere Anpassung an die experimentell bestimmten Punkte.

Einfluss der Parameter auf die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten

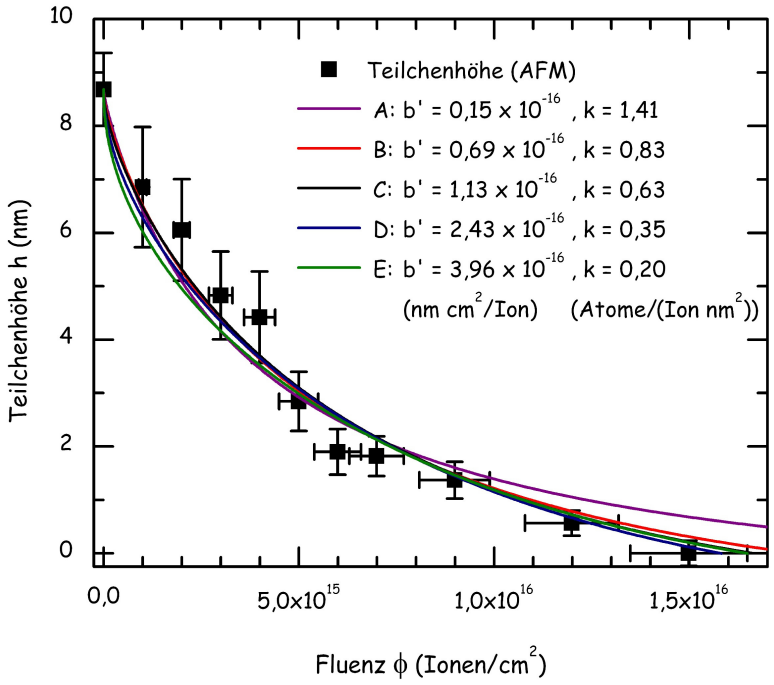
Sowohl das Einsinken der Teilchen in das Substrat als auch die Verringerung der Teilchengröße aufgrund von Sputtereffekten führen jeweils zu einer Abnahme der Teilchenhöhe über der Substratoberfläche. Aus dem experimentellen Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ lassen sich diese beiden Effekte nur bedingt getrennt voneinander beurteilen, und dementsprechend gibt es eine größere Bandbreite von Kombinationen der Parameter a, b' und k, die eine vergleichbare Anpassung an die experimentellen Daten ergeben. Dies ist insofern verständlich, als dass z.B. ein reduziertes Sputterverhalten durch ein verstärktes Einsinken der Teilchen kompensiert werden kann und in einem ähnlichen Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ resultiert. Um dies für das Modell des Einsinkens in Kombination mit einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute $Y = kR^2$ zu zeigen, ist in Abb. 6.17 (a) die mittlere Abweichung der experimentellen Messpunkte aus Abb. 6.15 von der theoretischen Kurve - berechnet nach Gl. 6.24 - in Abhängigkeit der Parameter b' und k für $a = 2$ aufgetragen. Demnach ist das Minimum der Abweichung zwar für die in Tab. 6.1 angeführten Parameter ($b' = 1,13 \times 10^{-16}$ nm cm^2/Ion, $k = 0,63$ Atome/(Ion nm^2)) gegeben, allerdings lassen sich über einen weiten Bereich ähnlich gute Kombinationen der Parameter b' und k finden, für die die Abweichung der berechneten Kurve von den Messdaten nur wenig größer ist. Abb. 6.17 (b) zeigt die berechneten Kurven für verschiedene Kombinationen von b' und k.

Ähnliches gilt für den Parameter a, der die maximale Tiefe definiert, bis zu der die Teilchen in das Substrat einsinken können ($z_{\max} = a\,R$). Auch hier gibt es zu verschiedenen Werten von a entsprechende Kombinationen von b' und k, die eine vergleichbare Anpassung an die experimentellen Daten ergeben. In Abb. 6.18 (a) sind für die Anpassung von Gl. 6.24 an die experimentellen Daten aus Abb. 6.15 die jeweils besten Kombinationen der Parameter b' und k in Abhängigkeit des Parameters a dargestellt. Abb. 6.18 (b) zeigt die zugehörige mittlere Abweichung der Messpunkte von der berechneten Theoriekurve. Die beste Anpassung ergibt sich demnach für $a = 2$ - in Übereinstimmung mit TEM-Aufnahmen, die ein vollständiges Einsinken der Teilchen in die SiO_2-Schicht bestätigen (vgl. Abb. 6.5 bzw. 6.6 (c)). Abb. 6.18 (c) zeigt zudem berechnete Kurven $h(\phi)$ für verschiedene Werte des Parameters a im Vergleich mit den experimentellen Daten.

Insgesamt lässt sich somit der experimentell bestimmte Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ über die Kombination des Einsinkens der Nanoteilchen in das Substrat mit einer gleichzeitigen Verringerung der Teilchengröße aufgrund von Sputtereffekten wesentlich besser beschreiben, als durch das Modell einsinkender Teilchen mit konstantem Radius. Darüber hinaus



(a) Mittlere quadratische Abweichung der experimentellen Messpunkte von der angepassten Theoriekurve in Abhängigkeit der Parameter b' und k (für $a = 2$). Für die eingezeichneten Punkte A - E sind die resultierenden Kurven in Abb. 6.17 (b) dargestellt.



(b) Vergleich der Theoriekurven für verschiedene Kombinationen der Parameter b' und k mit den experimentellen Daten ($a = 2$).

Abbildung 6.17.: Einfluss der Parameter b' und k auf die Anpassung der Theoriekurve nach Gl. 6.24 an die experimentellen Daten (vgl. Abb. 6.15) - aufgrund der Überlagerung von Sputtern und Einsinken der Teilchen gibt es über einen größeren Bereich Kombinationen der Parameter b' und k (a), die zu einer vergleichbaren Anpassung führen (b).

ist von den betrachteten Modellen allein die Annahme einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute $Y = kR^2$ in der Lage, den Verlauf der Teilchenhöhe über den gesamten Fluenzbereich in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wiederzugeben. Auch die Aufspaltung der gemessenen Kurven in der reduzierten Auftragung $\widetilde{h}(\widetilde{\phi})$ für Teilchen mit verschiedenen Ausgangsradien R_0 lässt sich - im Vergleich der betrachteten Modelle - nur durch eine größenabhängige Sputter-Ausbeute erklären (Abb. 6.16). Die aus den Anpassungen an die experimentellen Daten resultierenden Parameter sind zwar aufgrund der Überlagerung des Einsinkens der Teilchen und der Verringerung der Teilchengröße durch Sputtern nicht eindeutig festzulegen, allerdings sind die Ergebnisse konsistent mit den Experimenten auf Saphir (Kap. 5) und vergleichbar mit entsprechenden Resultaten aus den Arbeiten von Hu *et al.* bzw. Snoeks *et al.* [19, 69]. Die Erweiterung des Modells durch die Berücksichtigung von Sputtereffekten, insbesondere unter Voraussetzung einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute, stellt somit eine wesentliche Verbesserung der bisherigen Theorie von Hu *et al.* [19] dar. Im Folgenden wird der Einfluss weiterer Faktoren auf die Ionenbestrahlung von Nanoteilchen im Rahmen dieses Modells untersucht.

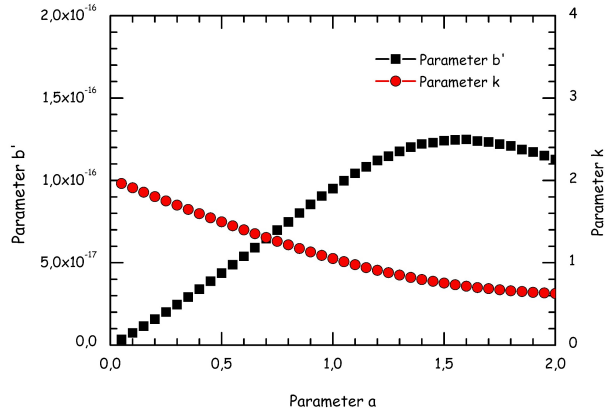
6.4. Einfluss weiterer Parameter

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Mechanismen, die zu einem Einsinken ionenbestrahlter Nanoteilchen in SiO_2-Substrate führen können, anhand der Bestrahlung von Au-Teilchen mit Ar^+-Ionen (200 keV) untersucht. Wie bereits in Kap. 6.2 erläutert, wird das Einsinken der Teilchen verursacht durch Kapillarkräfte zwischen (viskosem) Substrat und Nanoteilchen, die wiederum aus den jeweiligen Oberflächen- und Grenzflächenenergien beider Komponenten resultieren. Die notwendige Kinetik des Systems wird dabei erst durch die Bestrahlung ermöglicht und kommt in der ioneninduzierten Viskosität des Substrats zum Ausdruck. Um die Gültigkeit dieses Modells weiter zu testen, bietet sich somit an, den Einfluss der ioneninduzierten Viskosität bzw. der beteiligten Oberflächen- und Grenzflächenenergien durch Variation von Projektil, Nanoteilchen und Substrat zu untersuchen.

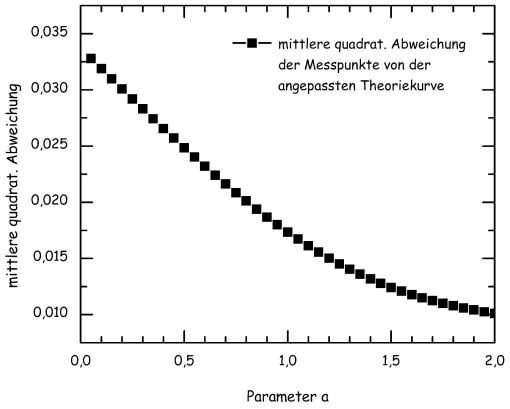
Einfluss des Projektils auf die ioneninduzierte Viskosität

In der Literatur finden sich eine Reihe von Arbeiten, die sich mit ioneninduzierter Viskosität amorpher Substrate beschäftigen [67, 71, 74], insbesondere werden in den Arbeiten von Snoeks, Polman *et al.* detaillierte Untersuchungen zur ioneninduzierten Viskosität von SiO_2-Substraten präsentiert [68, 69, 109, 110]. Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist der experimentell gezeigte Zusammenhang zwischen der ioneninduzierten Viskosität η_r und dem maximalen nuklearen Energieverlust $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\mathrm{max}}$ der jeweiligen Projektile über ein Potenzgesetz der Form $\eta_r \sim (\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\mathrm{max}}^{-1,1}$ [69]. Da η_r im Wesentlichen die Geschwindigkeit $\mathrm{d}h/\mathrm{d}\phi$, mit der die Teilchen in das Substrat einsinken, beeinflusst (Gl. 6.9 bzw. 6.7), sind in der Konsequenz entsprechende Auswirkungen des nuklearen Energieverlusts auf das Einsinken der Teilchen bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Projektilen zu erwarten.

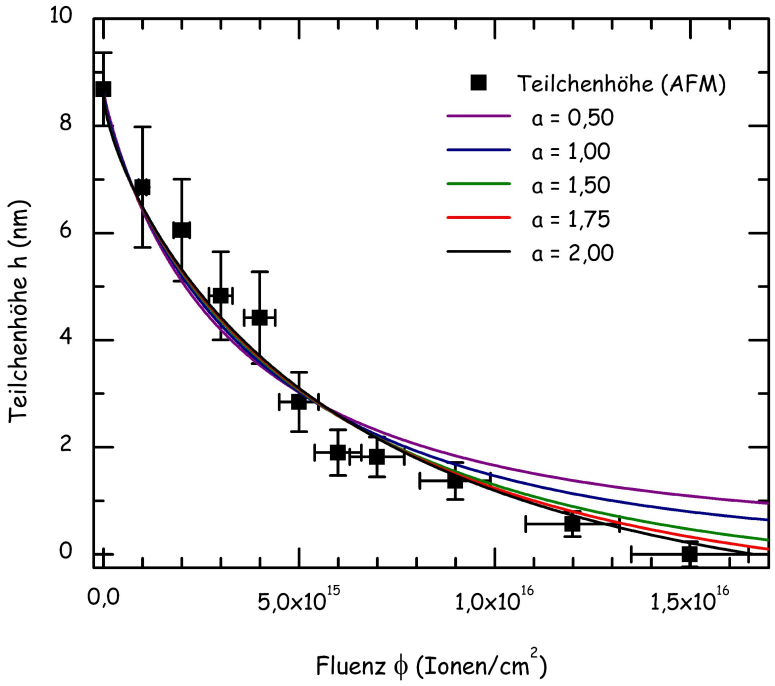
Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den bislang gezeigten Bestrahlungen mit Ar^+-Ionen auch Xe^+- und He^+-Ionen als Projektile verwendet. Die Energie der



(a) Jeweils beste Kombination der Parameter b' und k für verschiedene Werte des Parameters a.



(b) Mittlere quadratische Abweichung der Messpunkte von der angepassten Theoriekurve in Abhängigkeit des Parameters a.



(c) Resultierende Theoriekurven für verschiedene Parameter-Kombinationen.

Abbildung 6.18.: Einfluss des Parameters a auf die Anpassung der Theoriekurven nach Gl. 6.24 an die experimentellen Daten (vgl. Abb. 6.15) - die beste Anpassung an die Messpunkte ergibt sich für $a = 2$, d.h. vollständige Benetzung der Au-Teilchen durch SiO_2.

Ionen betrug jeweils 200 keV. Entsprechend ihrer unterschiedlichen atomaren Masse und Kernladungszahl ergeben sich für diese drei Projektile deutliche Unterschiede u.a. in ihrer Reichweite, ihrem nuklearen (und elektronischen) Energieverlust und in ihrer Sputter-Ausbeute. Zum Vergleich sind in Tab. 6.2 verschiedene Parameter für die Bestrahlung von SiO_2 bzw. Au mit den jeweiligen Projektilen aufgelistet (ermittelt aus SRIM-Simulationen [44]). Demnach ist der maximale nukleare Energieverlust der Xe^+-Ionen in SiO_2 (bei 200 keV) um einen Faktor 4 höher als der der Ar^+-Ionen; für die He^+-Ionen dagegen fällt dieser Wert nahezu um einen Faktor 30 geringer aus. Ähnliches gilt für die Sputter-Ausbeute von Volumen-Gold, die für Xe^+ bei $Y = 27,3$ Atome/Ion liegt, im Vergleich zu Ar^+ mit $Y = 6,86$ Atome/Ion und He^+ mit $Y = 0,016$ Atome/Ion. Damit ergibt sich ein Einfluss des Projektils sowohl auf die Viskosität η_r des Substrats, als auch auf den Verlauf der Teilchengröße aufgrund von Sputter-Effekten.

In Abb. 6.19 ist zunächst der Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ von Au-Teilchen auf SiO_2 für die Bestrahlung mit Xe^+-Ionen (200 keV) dargestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich die Messwerte von Au-Teilchen vergleichbarer Ausgangsgröße für die Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) aufgetragen (vgl. Abb. 6.15). Wie erwartet nimmt die gemessene Teilchenhöhe bei Bestrahlung mit Xe^+ deutlich schneller ab als bei Bestrahlung mit Ar^+. Dies ist zum einen zurückzuführen auf die geringere Viskosität η_r des Substrats, die sich durch die Bestrahlung mit Xe^+ aufgrund des im Vergleich zu Ar^+ höheren nuklearen Energieverlusts ergibt, und zum anderen auf die höhere Sputter-Ausbeute der Xe^+-Projektile an den Au-Teilchen. Dementsprechend gibt die Anpassung des theoretischen Verlaufs von $h(\phi)$ nach Gl. 6.24 mit den Parametern $a = 2$, $b' = 1,60 \times 10^{-15}$ nm cm^2/Ion und $k = 1,0$ Atome/(Ion nm^2) den experimentellen Verlauf sehr gut wieder. Aus dem Parameter b' lässt sich die ioneninduzierte Viskosität nach Gl. 6.7 zu $\eta_r = 1,3 \times 10^{23}$ Pa Ionen/cm^2 berechnen, was deutlich geringer ist als der aus den Ar^+-Bestrahlungen ermittelte Wert ($\eta_r = 1,8 \times 10^{24}$ Pa Ionen/cm^2, vgl. Tab. 6.1). Geht man von einem maximalen nuklearen Energieverlust der Xe^+-Projektile von $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\max} = 2,3$ keV/nm (SRIM) aus, so ist die hier ermittelte Viskosität vergleichbar mit den Ergebnissen von Snoeks *et al.*, nach denen in diesem Fall eine Viskosität von $\eta_r \approx 1 \times 10^{23}$ Pa Ionen/cm^2 zu erwarten wäre [69]. Darüber hinaus spiegelt der Parameter $k = 1,0$ Atome/(Ion nm^2) die höhere Sputter-Ausbeute der Xe^+-Projektile wieder, im Vergleich zu $k = 0,63$ Atome/(Ion nm^2) aus den Ergebnissen der Ar^+-Bestrahlung (vgl. Tab. 6.1). Allerdings ist hier ebenfalls zu beachten, dass vergleichbar

Tabelle 6.2.: Angaben der mittleren projizierten Ionenreichweite R_p und des maximalen nuklearen Energieverlusts $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\max}$ bzw. des nuklearen und des elektronischen Energieverlusts an der Substratoberfläche $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,x=0}$ bzw. $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{e,x=0}$ für SiO_2 und der Sputter-Ausbeute Y_b von Volumen-Gold für die Bestrahlung mit unterschiedlichen Projektilen (Energie jeweils 200 keV), ermittelt aus SRIM-Simulationen [44].

Target	SiO_2				Au
Projektil	$R_p \pm \Delta R_p$ (nm)	$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\max}$ (keV/nm)	$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,x=0}$ (keV/nm)	$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{e,x=0}$ (keV/nm)	Y_b (Atome/Ion)
He^+	1085 ± 130	0,015	0,001	0,27	0,016
Ar^+	211 ± 60	0,57	0,42	0,43	6,86
Xe^+	87 ± 22	2,30	2,27	0,36	27,3

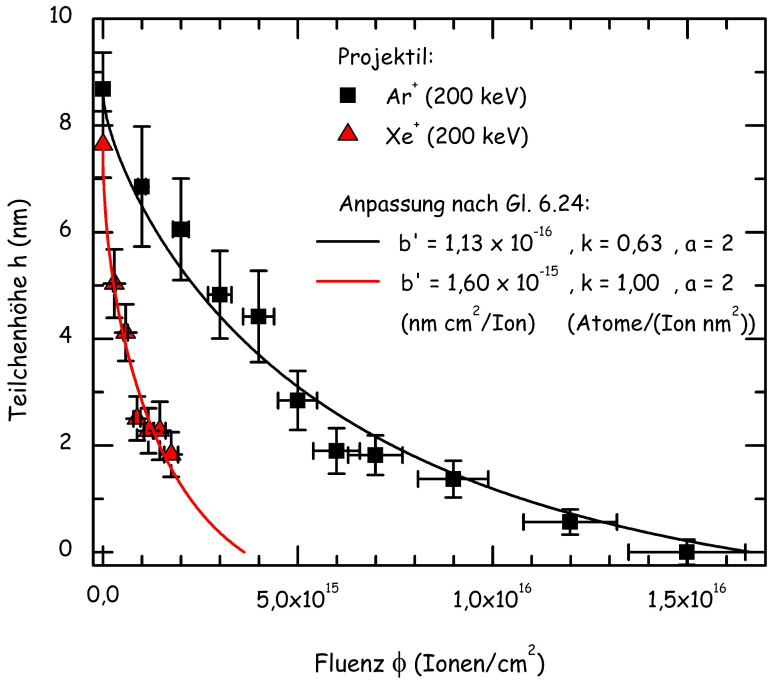


Abbildung 6.19.: Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ (AFM) von Au-Teilchen ($R_0 = 3,8 \pm 0,3$ nm) auf SiO_2 nach Bestrahlung mit Xe^+ (200 keV) im Vergleich mit Au-Teilchen ($R_0 = 4,3 \pm 0,3$ nm), bestrahlt mit Ar^+ (200 keV), und theoretische Anpassungen nach Gl. 6.24 [35].

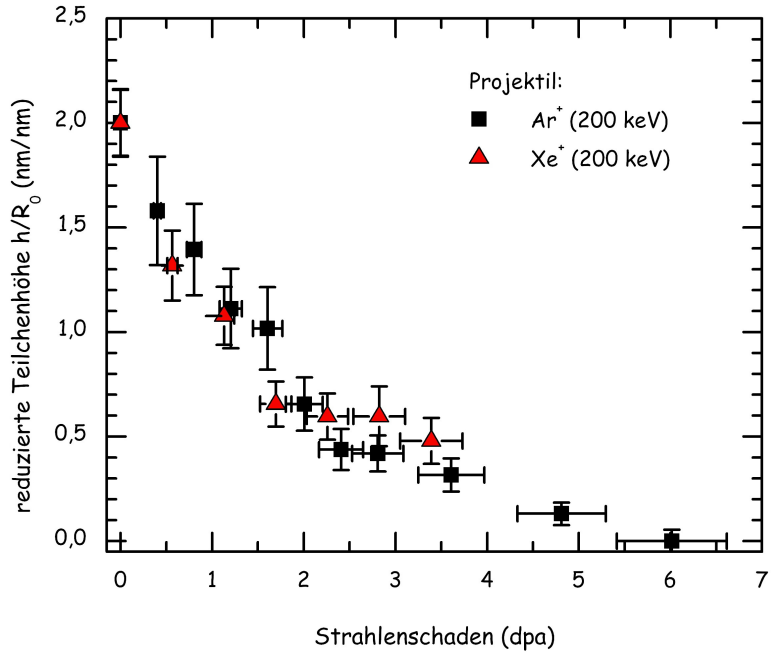


Abbildung 6.20.: Reduzierte Teilchenhöhe h/R_0 als Funktion des Strahlenschadens (in dpa) - Vergleich von Au-Teilchen ($R_0 = 3,8 \pm 0,3$ nm), bestrahlt mit Xe^+ (200 keV), und Au-Teilchen ($R_0 = 4,3 \pm 0,3$ nm), bestrahlt mit Ar^+ (200 keV) [35].

gute Anpassungen des theoretischen Verlaufs von $h(\phi)$ an die experimentellen Werte auch durch andere Kombinationen der Parameter erreicht werden können, was wiederum darauf zurückzuführen ist, dass sich der Verlauf des Einsinkens der Teilchen und die Abnahme der Teilchengröße durch Sputtern allein anhand der Messwerte nicht exakt voneinander unterscheiden lassen.

Um den Zusammenhang zwischen der ioneninduzierten Viskosität des Substrats und dem nuklearen Energieverlust der Projektile zu veranschaulichen, ist in Abb. 6.20 die reduzierte Teilchenhöhe h/R_0 als Funktion des resultierenden Strahlenschadens aufgetragen (vgl. Gl. 3.13). Der Strahlenschaden wurde anhand von SRIM-Simulationen berechnet, als Verlagerungsenergien wurden $E_d = 15$ eV (Si) bzw. $E_d = 28$ eV (O) verwendet und die atomare Dichte von SiO_2 mit $n = 6,975 \times 10^{22}$ Atome/cm^3 angegeben [44]. Während für Xe^+-Ionen (200 keV) der maximale nukleare Energieverlust gemäß den SRIM-Simulationen bereits bei einer Tiefe von $x \approx 20$ nm erreicht wird und sich nur wenig von dem Wert an der Substratoberfläche unterscheidet (vgl. Tab. 6.2), liegt das Maximum für Ar^+-Ionen (200 keV) mit $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\max} = 0,57$ keV/nm in einer Tiefe von $x \approx 145$ nm und damit wesentlich weiter innerhalb des Substrats als die Nanoteilchen einsinken können. Aus diesem Grund wurden für die Berechnung des Strahlenschadens in Abb. 6.20 lediglich die ersten 10 nm der SiO_2-Schicht berücksichtigt. Der Verlauf der reduzierten Teilchenhöhe h/R_0 in Abhängigkeit des Strahlenschadens ist für Xe^+- und Ar^+-Projektile nahezu identisch (Abb. 6.20), was den direkten Einfluss des nuklearen Energieverlusts auf das Einsinken der Nanoteilchen belegt. Dies bestätigt wiederum die starke Abhängigkeit der ioneninduzierten Viskosität vom nuklearen Energieverlust, wie bereits von Snoeks *et al.* gezeigt [69]. Da zudem das Sputter-Verhalten beider Projektile ähnlich skaliert wie der nukleare Energieverlust (vgl. Tab. 6.2), ergibt sich in Abhängigkeit des Strahlenschadens ebenfalls eine vergleichbare Abnahme der Teilchengröße, und der aus der Überlagerung von Einsinken und Sputtern resultierende Verlauf der Teilchenhöhe ist in dieser Darstellung für beide Projektile praktisch gleich.

Bei Verwendung von He^+-Ionen (200 keV) wäre dagegen aufgrund des wesentlich geringeren nuklearen Energieverlusts sowie der geringeren Sputter-Ausbeute im Vergleich zu Ar^+ und Xe^+ eine deutlich schwächere Abnahme der Teilchenhöhe mit zunehmender Fluenz zu erwarten. Ausgehend von einem maximalen nuklearen Energieverlust von $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\max} = 0,165$ eV/nm in SiO_2 (SRIM) wären demnach Bestrahlungen mit Fluenzen im Bereich von mehreren 10^{17} Ionen/cm^2 notwendig, um einen vergleichbaren Strahlenschaden durch nukleare Verlagerungen wie in den bereits gezeigten Experimenten mit Ar^+ bzw. Xe^+ zu erzielen (Abb. 6.20). Experimentell stößt man hier an die Grenzen dessen, was mit dem verwendeten Ionenbeschleuniger umzusetzen ist; aufgrund der typischen Strahlintensitäten im Bereich von etwa 1×10^{12} Ionen/(cm^2 s) erfordern Fluenzen in dieser Größenordnung durchgehende Bestrahlungszeiten von mehreren Tagen, was nur bedingt realisiert werden kann. Abb. 6.21 zeigt SEM-Aufnahmen von Au-Teilchen (∅ ca. 10 nm) auf Si-Substraten, die mit He^+-Ionen (200 keV) bestrahlt wurden; die Fluenz betrug dabei $1,8 \times 10^{17}$ Ionen/cm^2 bei einer Bestrahlungsdauer von ca. 48 Stunden. Ein Einsinken der Teilchen in das Substrat bzw. eine Abnahme der Teilchengröße aufgrund von Sputter-Effekten ist hier noch nicht zu erkennen. Dagegen zeigen sich deutliche Ablagerungen über den Nanoteilchen, die während der ungewöhnlich langen Bestrahlungsdauer aus den kohlenstoffhaltigen Komponenten des Restgases innerhalb der Bestrahlungskammer unter dem Ionenstrahl abgeschieden werden. Detaillierte Aussagen über ein mögliches Einsinken der Teilchen bzw. über Sputter-Effekte im Vergleich mit den Ar^+- und Xe^+-Bestrahlungen sind aus diesen Experimenten

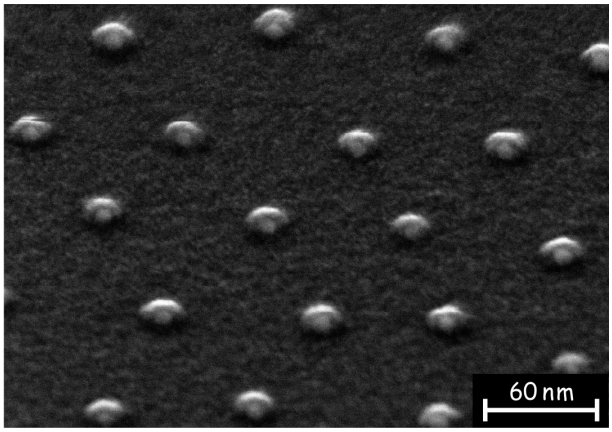


Abbildung 6.21.: Au-Teilchen (∅ 10 nm) auf Si/SiO_2 nach Bestrahlung mit He^+-Ionen (200 keV) einer Fluenz von $\phi = 1,8 \times 10^{17}$ Ionen/cm^2 (SEM, 35° verkippt gegen die Oberflächennormale). Aufgrund der ungewöhnlich langen Bestrahlungsdauer (ca. 48 h) haben sich unter dem Ionenstrahl Verunreinigungen auf den Teilchen abgelagert.

somit nicht möglich.

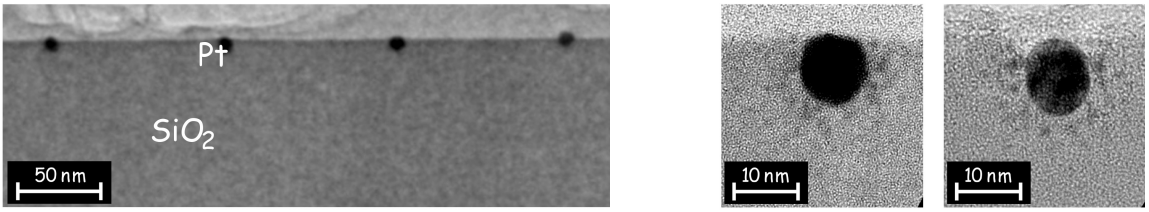
Betrachtet man sich allerdings den nuklearen und den elektronischen Energieverlust der verwendeten Projektile (vgl. Tab. 6.2), so zeigt sich in den experimentellen Ergebnissen deutlich der Einfluss des nuklearen Energieverlusts, der hier über mehrere Zehnerpotenzen variiert, während der elektronische Energieverlust in allen Fällen vergleichbar ist. Insbesondere aus den He^+-Bestrahlungen, die auch nach deutlich höheren Fluenzen keine Auswirkungen auf die Teilchen festellen lassen, lässt sich somit zumindest bestätigen, dass der elektronische Energieverlust hier praktisch keinen Einfluss auf das Einsinken der Teilchen und damit auf die ioneninduzierte Viskosität des Substrats hat, wie es ebenfalls von Snoeks *et al.* gezeigt wurde [69].

Variation der Nanoteilchen: Pt- bzw. FePt-Teilchen unter Ionenbestrahlung

Um zu zeigen, dass die bisherigen Ergebnisse nicht auf Au-Teilchen allein beschränkt sind, wurden zusätzlich Bestrahlungen an Pt- und FePt-Nanoteilchen durchgeführt.[2] Da FePt-Teilchen an Luft oxidieren [33, 36], wurde für die Bestrahlung das Ätzermodul (vgl. Kap. 2.2) an die Bestrahlungskammer montiert, sodass die Teilchen zunächst in H-Plasma zu metallischem FePt reduziert werden konnten, um im Anschluss daran in-situ in die Bestrahlungskammer transferiert zu werden (vgl. Kap. 4.2). Die Bestrahlung erfolgte für beide Teilchensorten jeweils mit Ar^+-Ionen (200 keV), als Substratmaterial wurde SiO_2 verwendet.

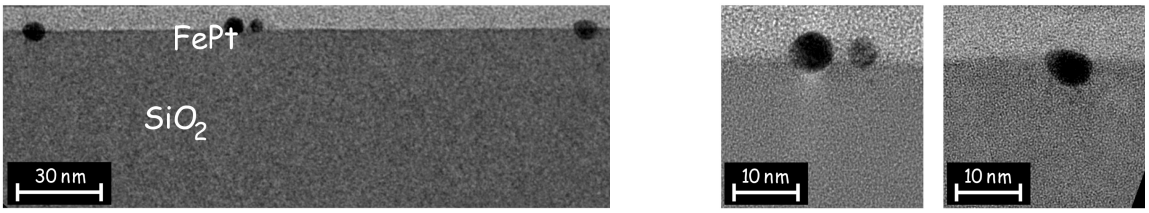
TEM-Untersuchungen an bestrahlten Proben im Querschnitt zeigen hier ebenfalls ein Einsinken der Teilchen in das SiO_2-Substrat (Abb. 6.22 und 6.23). Die Auswertung der Teilchenhöhe aus AFM-Messungen ergibt zudem sowohl für Pt- als auch für FePt-Teilchen in Abhängigkeit der Fluenz einen ähnlichen Verlauf wie für Au-Teilchen (Abb. 6.24). In Abb.

[2] Die Präparation der Pt-Teilchen erfolgte in H-Plasma (vgl. Kap. 2.2).



(a) Überblick (Hellfeld-TEM) (b) Einzelteilchen (HR-TEM)

Abbildung 6.22.: Pt-Nanoteilchen ($\varnothing$ $14 \pm 1,8$ nm) auf SiO_2 nach der Bestrahlung mit Ar^+ (200 keV) einer Fluenz von $1,2 \times 10^{16}$ Ionen/cm^2 (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek).



(a) Überblick (Hellfeld-TEM) (b) Einzelteilchen (HR-TEM)

Abbildung 6.23.: FePt-Nanoteilchen ($\varnothing$ $11,6 \pm 1,6$ nm) auf SiO_2 nach der Bestrahlung mit Ar^+ (200 keV) einer Fluenz von 5×10^{15} Ionen/cm^2 (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek).

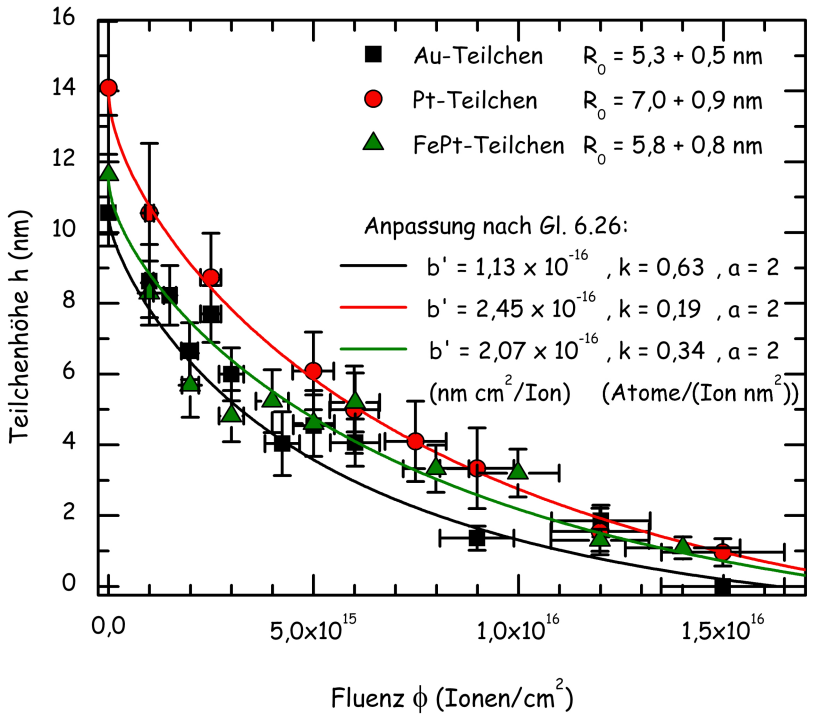


Abbildung 6.24.: Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ von Au-Teilchen ($R_0 = 5,3 \pm 0,5$ nm), Pt-Teilchen ($R_0 = 7,0 \pm 0,9$ nm) und FePt-Teilchen ($R_0 = 5,8 \pm 0,8$ nm) auf SiO_2 nach Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) inkl. Anpassungen nach Gl. 6.24 (vgl. Tab. 6.3).

6.24 ist zusätzlich die Anpassung der Theoriekurve nach Gl. 6.24 eingezeichnet. Die zugehörigen Parameter a, b' und k sind in Tab. 6.3 aufgelistet. Der Parameter b' und damit die ioneninduzierte Viskosität η_r nimmt bei allen drei Teilchensorten einen vergleichbaren Wert an, was wiederum zu erwarten wäre, da die ioneninduzierte Viskosität eine Eigenschaft des Substratmaterials darstellt und von den bestrahlten Nanoteilchen nicht beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu ergeben sich durchaus unterschiedliche Werte für den Parameter k, der die Sputter-Ausbeute $Y = kR^2$ wiederspiegelt. Der Vergleich mit den entsprechenden Volumen-Werten Y_b aller drei Materialien, ermittelt aus SRIM-Simulationen der Bestrahlung mit Ar-Ionen (200 keV), bestätigt qualitativ die unterschiedlichen Ergebnisse aus der Anpassung an die experimentellen Daten (vgl. Tab. 6.3). Einzig der Wert für Pt liegt im Vergleich zu Au und FePt etwas zu niedrig. Wie bereits in Kap. 6.3 anhand der Ergebnisse für Au-Teilchen dargestellt, ergeben sich allerdings auch für die Bestrahlungen der Pt- und FePt-Teilchen für verschiedene Kombinationen der Parameter ähnlich gute Anpassungen der Theoriekurve an die Messdaten, was bei der Bewertung der in Tab. 6.3 angeführten Werte berücksichtigt werden muss.

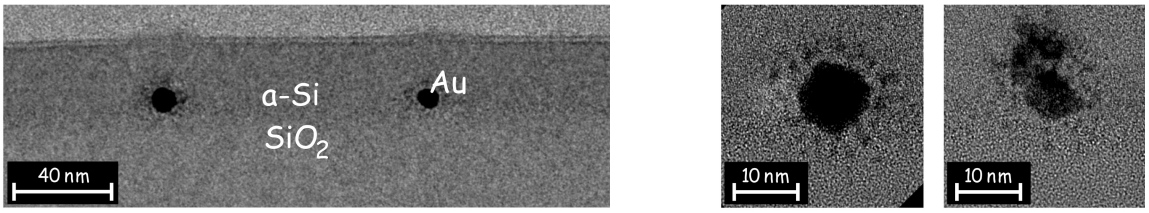
Der Parameter a, der sich aus den Oberflächen- und Grenzflächenenergien der beteiligten Materialien zusammensetzt (vgl Gl. 6.2) und letztlich angibt, bis zu welcher Tiefe die Teilchen maximal in das Substrat einsinken, liegt bei sämtlichen Teilchen bei $a = 2$. Da es sich bei allen Teilchen um metallische Nanoteilchen handelt, deren spezifische Oberflächenenergien im Vergleich zum dielektrischen SiO_2-Substrat deutlich höher sind ($\gamma_{Au} = 1,38\ J/m^2$ [97], $\gamma_{Pt} = 1,71\ J/m^2$ [19], $\gamma_{SiO_2} = 0,31\ J/m^2$ [19]), ist durchaus zu erwarten, dass das viskose SiO_2 die Teilchen (nahezu) vollständig benetzt, was wiederum konsistent ist mit einem (nahezu) vollständigen Einsinken der Teilchen in das Substrat und einem Wert von $a \approx 2$. Die TEM-Querschnittsaufnahmen der Teilchen (Abb. 6.22 und 6.23) bestätigen zudem ein solches Verhalten.

Tabelle 6.3.: Parameter aus der Anpassung des theoretischen Verlaufs $h(\phi)$ nach Gl. 6.24 an die experimentellen Daten in Abb. 6.24 (η_r berechnet nach Gl. 6.7 mit $\gamma_{SiO_2} = 0,31\ J/m^2$ [19], Y_b aus SRIM-Simulationen [44]).

	a	b' (nm cm^2/Ion)	k (Atome/(Ion nm^2))	η_r (Pa Ionen/cm^2)	Y_b (Atome/Ion)
Au	2	$1,13 \times 10^{-16}$	0,63	$1,8 \times 10^{24}$	6,86
Pt	2	$2,45 \times 10^{-16}$	0,19	$8,4 \times 10^{23}$	4,95
FePt	2	$2,07 \times 10^{-16}$	0,34	$1,0 \times 10^{24}$	3,19

Einfluss der Grenzflächenenergien auf die Kapillarkraft

Die Bestrahlung freier Nanoteilchen, die praktisch nur an einer Seite mit dem SiO_2-Substrat in Kontakt sind und sich ansonsten im Vakuum befinden, zeigt für Au-, Pt- und FePt-Teilchen keine wesentlichen Unterschiede im Verlauf des Einsinkens mit zunehmender Fluenz (Abb. 6.24). Da es sich in allen Fällen um metallische Teilchen handelt, sind die Unterschiede in den Oberflächenenergien der Nanoteilchen zu gering, um in den Bestrahlungsexperimenten deutliche Auswirkungen zu zeigen. Anders sollte es sich dagegen verhalten,



(a) Überblick (Hellfeld-TEM) (b) Einzelteilchen (HR-TEM)

Abbildung 6.25.: Au-Nanoteilchen (∅ 9 nm) auf SiO_2, vor der Bestrahlung abgedeckt mit ca. 40 nm Si und bestrahlt mit Ar^+ (200 keV) einer Fluenz von 6×10^{15} Ionen/cm^2 (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek) [35].

wenn sich die Nanoteilchen nicht in Vakuum befinden, sondern von einem weiteren Material umgeben sind, sodass nicht die Oberflächenenergie der Teilchen (gegen Vakuum) in die Berechnung der Kapillarkraft eingeht (vgl. Gl. 6.1 bzw. 6.2), sondern die Grenzflächenenergie $\gamma_{T,M}$ zwischen den Teilchen und der sie umgebenden Matrix bzw. der Grenzflächenenergie $\gamma_{S,M}$ zwischen dem ursprünglichen Substrat (SiO_2) und der angrenzenden Matrix. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird das Einsinken der Teilchen von der Matrix M in das angrenzende Substrat durch den Parameter a beschrieben (Gl. 6.2), der sich in diesem Fall folgendermaßen darstellt (vgl. Anh. B):

$$a = \frac{\gamma_{S,M} + \gamma_{S,T} - \gamma_{M,T}}{\gamma_{S,M}}. \tag{6.27}$$

Ein Einsinken der Teilchen aus der Schicht M in das angrenzende Substrat S wird somit durch die Kombination der Grenzflächenenergien $\gamma_{i,j}$ zwischen allen beteiligten Komponenten bestimmt. Auch hier gilt, für $a = 2$ würden die Teilchen vollständig in das Substrat einsinken, während sie für $a = 0$ komplett in der sie umgebenden Schicht M verbleiben würden. Für alle Werte $0 < a < 2$ erfolgt ein teilweises Einsinken von der Schicht M in die Substratschicht, das umso stärker ausfällt, je näher a an dem Wert 2 liegt. Voraussetzung ist dabei in jedem Fall die notwendige Kinetik des gesamten Systems, d.h. aufgrund der Ionenbestrahlung muss sowohl im Substrat als auch in der darüberliegenden Schicht M ein viskoses Fließen möglich sein.

Experimentell lässt sich ein solcher Fall realisieren, indem die Nanoteilchen mit einem weiteren Material - z.B. durch Aufdampfen einer dickeren Schicht - abgedeckt werden. Um dies zu testen, wurden Au-Nanoteilchen auf SiO_2-Substraten präpariert und im Anschluss mit ca. 40 nm Silizium bedampft, sodass die metallischen Teilchen vollständig von einer Si-Sicht abgedeckt sind und lediglich an einer Seite an die SiO_2-Schicht angrenzen. Die so präparierten Proben wurden mit Ar^+-Ionen (200 keV) bestrahlt und anschließend mittels TEM untersucht (Abb. 6.25). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Au-Teilchen nicht in die SiO_2-Schicht einsinken, sondern in der darüberliegenden Si-Schicht verbleiben. Die verwendete Fluenz (6×10^{15} Ionen/cm^2) hatte dagegen bei der Bestrahlung von Au-Teilchen ohne Si-Abdeckung bereits zu einem deutlichen Einsinken der Teilchen in das SiO_2-Substrat geführt (vgl. Abb. 6.6 - 6.8). Die aufgedampfte Si-Schicht ist dünn genug, um eine wesentliche Veränderung des nuklearen Energieverlusts der Ar^+-Ionen in der SiO_2-Schicht gegenüber den Bestrahlungen ohne Si-Abdeckung zu vermeiden. Dementsprechend sollte die durch

die Bestrahlung induzierte Viskosität der SiO_2-Schicht in beiden Fällen vergleichbar sein, und die Tatsache, dass die mit Si zugedeckten Teilchen nicht in die SiO_2-Schicht einsinken, unterstützt die thermodynamische Argumentation der Kapillarkräfte, die wiederum nur bei ausreichend großen Unterschieden in den Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien von Nanoteilchen und Substrat groß genug sind, um ein Einsinken der Teilchen bewirken zu können.

6.5. Zusammenfassung

Der Effekt des Einsinkens metallischer Nanoteilchen in ein Substrat unter Ionenbestrahlung lässt sich am System Au-Teilchen / SiO_2-Substrat detailliert untersuchen. Die gezeigten experimentellen Ergebnisse bestätigen dabei zunächst das von Hu *et al.* dargestellte Modell kugelförmiger Teilchen, die aufgrund der Oberflächen-/Grenzflächenenergien des Systems und der daraus resultierenden Kapillarkräfte in ein durch die Ionenbestrahlung induziertes viskoses Substrat einsinken [19].

Eine genauere Analyse der Teilchenhöhen in Abhängigkeit der Bestrahlungsfluenz zeigt allerdings, dass das Einsinken der Teilchen in diesem Modell allein nicht ausreicht, um den Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ auch quantitativ passend zu beschreiben. Insbesondere die Untersuchung einzelner Teilchenensembles mit jeweils unterschiedlichen Teilchenradien und die daraus resultierenden Ergebnisse lassen sich in diesem Modell nicht erklären. Der Vergleich mit Teilchen, die auf Saphir-Substraten bestrahlt worden sind und bei denen kein Einsinken festgestellt werden konnte, zeigt dagegen eindeutig, dass der Materialabtrag an den Nanoteilchen aufgrund von Sputtern bei den jeweiligen Bestrahlungen nicht zu vernachlässigen ist. Die Erweiterung eines bestehenden Modells unter Berücksichtigung von Sputtereffekten erlaubt dagegen eine wesentlich detailliertere Beschreibung der experimentellen Ergebnisse. Zudem ist von den betrachteten Modellen allein das Modell einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute, wie sie bislang nur in theoretischen Arbeiten vorhergesagt wird [16], in der Lage, die Bestrahlungen von Teilchen mit unterschiedlichem Radius korrekt zu beschreiben. Die aus den Anpassungen dieses Modells an die experimentellen Daten gewonnenen Parameter sowie die daraus abgeleiteten Größen - insbesondere die ioneninduzierte Viskosität - sind vergleichbar mit Werten, die in der Literatur dokumentiert sind [69].

Das Modell der ioneninduzierten Viskosität in Verbindung mit Kapillarkräften wird zudem bekräftigt durch die Verwendung unterschiedlicher Projektile, wobei die induzierte Viskosität und damit der Verlauf der Teilchenhöhe $h(\phi)$ mit der durchschnittlichen Zahl an Verlagerungen pro Substratatom und damit mit dem nuklearen Energieverlust der Projektile skaliert. Experimente an Au-Teilchen, die mit Silizium abgedeckt sind, zeigen dagegen aufgrund veränderter Grenzflächenenergien kein Einsinkverhalten in SiO_2-Substrate mehr, was ebenfalls die thermodynamische Argumentation mittels Kapillarkräften bestätigt. Das Einsinkverhalten der Nanoteilchen ist zudem nicht auf Au-Teilchen beschränkt, sondern zeigt sich auch bei Pt- und FePt-Teilchen, wobei die Ergebnisse aufgrund relativ geringer Unterschiede in den Oberflächenenergien der metallischen Teilchen vergleichbar sind mit denen der Au-Teilchen.

7. Ioneninduziertes Mischen metallischer Nanoteilchen in Silizium und SiO_2

In Kap. 6 wurde beschrieben, unter welchen Umständen und durch welche Mechanismen Nanoteilchen im Verlauf der Ionenbestrahlung in ein Substrat einsinken können. Im Fall von Silizium als Substratmaterial besteht dieser Prozess - bei hinreichend großen Teilchen - aus zwei Schritten: dem Einsinken in die oberflächliche Oxidschicht des Substrats, die aufgrund des Präparationsprozesses der Teilchen zudem auf etwa 6 - 7 nm angewachsen ist, und dem weiteren Eindringen in das Silizium selbst (vgl. Abb. 7.3). Während das Einsinken von Teilchen, deren Durchmesser kleiner ist als die Dicke der Oxidschicht, analog zu den in Kap. 6 beschriebenen Experimenten auf SiO_2-Substraten beschrieben werden kann, wird im Folgenden das weitere Eindringen der Teilchen in die Si-Schicht behandelt. Insbesondere steht hier auch die weitere Entwicklung der eingesunkenen Teilchen bei fortschreitender Ionenbestrahlung im Mittelpunkt der Betrachtungen.

7.1. Vergrabene Au-Teilchen in Si: Vergleich mit SiO_2-Substraten

In Kap. 6.1 wurde bereits das Verhalten von Au-Nanoteilchen auf SiO_2- und Si-Substraten unter Bestrahlung mit Ar^+-Ionen (200 keV) präsentiert. Anhand von TEM-Querschnittsaufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Teilchen aufgrund der Ionenbestrahlung sowohl in SiO_2-Substrate als auch in Si-Substrate einsinken (vgl. Abb. 7.3 bzw. 6.6). Im Fall von Si-Substraten besteht der Vorgang des Einsinkens aus dem Einsinken der Teilchen in die oberflächliche Oxidschicht und dem weiteren Einsinken in das Silizium selbst. Aus AFM-Messungen der Teilchenhöhe $h(\phi)$ zeigt sich dabei ein wesentlicher Unterschied: Teilchen, deren Durchmesser größer ist als die Dicke der Oxidschicht, sinken auf den Si-Substraten insgesamt schneller ein als auf den SiO_2-Substraten (Abb. 6.4 (a) bzw. Abb. 7.1). Der Verlauf von $h(\phi)$ für Teilchen, deren Durchmesser kleiner ist als die Oxiddicke (und die deshalb nicht bis in das Silizium eindringen), ist dagegen auf beiden Substraten identisch (Abb. 6.4 (b)). Letzteres belegt zunächst, dass auch das Einsinken der Nanoteilchen in die Oxidschicht der Si-Substrate analog zu den Versuchen auf SiO_2-Substraten beschrieben werden kann (Kap. 6).

Das weitere Einsinken der Teilchen über die Oxidschicht hinaus in das Silizium selbst setzt in dem thermodynamischen Modell zwei Bedingungen voraus: zum einen muss ein ioneninduziertes viskoses Fließen - und damit die notwendige Kinetik des Systems - auch in Silizium gegeben sein, und zum anderen müssen die Grenzflächenenergien der beteiligten Komponenten das weitere Einsinken der Teilchen in das Silizium begünstigen. Ioneninduziertes viskoses Fließen von Silizium wurde z.B. von Volkert bei der Amorphisierung kristalliner Si-Substrate durch Ionenbestrahlung dokumentiert [67]. Die Viskosität wurde in diesem Fall

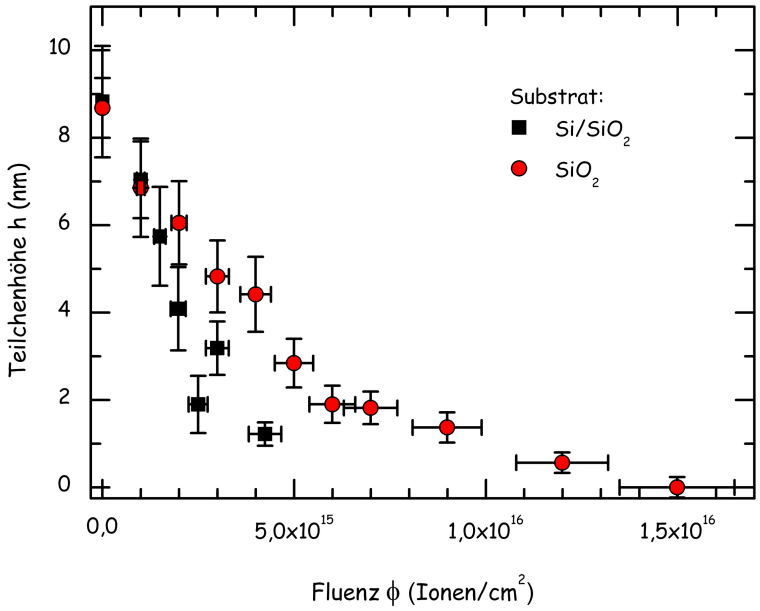


Abbildung 7.1.: Teilchenhöhe h (AFM) als Funktion der Fluenz ϕ für Au-Teilchen (⌀ 9 nm) bei Bestrahlung mit Ar^+ (200 keV) auf Si- bzw. SiO_2-Substraten - auf Si-Substraten nimmt die Teilchenhöhe bei höheren Fluenzen deutlich schneller ab.

mit $\eta \approx 10^{13}$ Ns/m^2 angegeben, was bei Bestrahlung mit $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}t \approx 10^{11}$ Ionen/(cm^2 s) einer ioneninduzierten Viskosität von $\eta_r \approx 10^{24}$ Pa Ionen/cm^2 entspricht und damit in etwa vergleichbar ist mit $\eta_r \approx 10^{23}$ Pa Ionen/cm^2 für SiO_2-Substrate bei gleicher Bestrahlung (Xe-Ionen, 2 MeV) [69]. Die ioneninduzierte Kinetik des Systems, die für das Einsinken der Nanoteilchen notwendig ist, ist somit auch für Si-Substrate gegeben - zumindest für Bestrahlungen, die ausreichend sind, um die ursprünglich kristallinen Si-Substrate zu amorphisieren.

Die zweite Voraussetzung für ein weiteres Einsinken der Teilchen über die Oxidschicht hinaus in das angrenzende Silizium sind entsprechende Grenzflächenenergien zwischen Au/Si, Au/SiO_x und Si/SiO_x. Die mathematische Beschreibung des weiteren Einsinkens ist in Anh. B ausführlich beschrieben. Demnach sind die Kapillar- sowie die Reibungskräfte - und damit die sich ergebenden Geschwindigkeiten, mit denen die Teilchen einsinken - abhängig von der jeweiligen Umgebung der Teilchen (vgl. Abb. 7.2). Während das Einsinken in die Oxidschicht analog zu den Experimenten auf SiO_2-Substraten (Kap. 6) beschrieben werden kann, ergibt sich für die Kapillarkraft beim Übergang in die Si-Schicht:

$$F_{K,2} = 2\pi \left(\gamma_{SiO_2} + \gamma_{Si,\,SiO_2}\right)\left(a_2 R - z + c_2 x\right), \quad \text{für } x \leq z \leq 2R. \tag{7.1}$$

Dabei gibt z die Tiefe an, bis zu der die Teilchen in das Substrat eingesunken sind, und x die Dicke der Oxidschicht (vgl. Abb. 7.2). Gl. 7.1 gilt für Teilchen, die bereits in die Si-Schicht eindringen, auf der anderen Seite aber noch nicht vollständig von der Oxidschicht bedeckt sind. Die Konstanten a_2 und c_2 - und damit auch die maximale Tiefe $z_{\max} = a_2 R + c_2 x$, bis zu der die Teilchen in diesem Fall einsinken können - werden durch die Kombination der beteiligten Oberflächen- und Grenzflächenenergien bestimmt (Anh. B). Die zugehörige

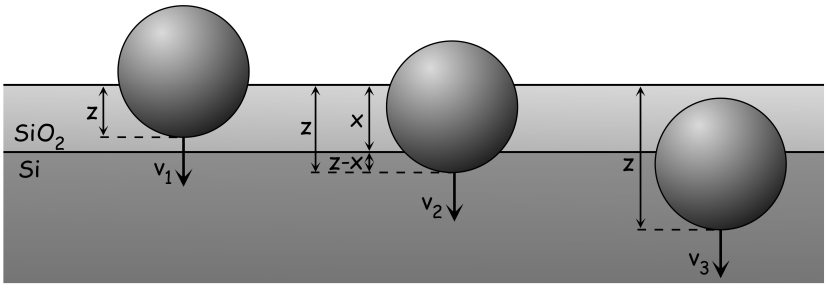


Abbildung 7.2.: Einsinken eines kugelförmigen Teilchens auf Si-Substraten - Teilchen mit entsprechend großem Durchmesser sinken durch die Oxidschicht in das Silizium ein, wobei die Einsinkgeschwindigkeiten v_i von der jeweiligen Umgebung des Teilchens abhängen (vgl. Anh. B).

Geschwindigkeit des Einsinkvorgangs ergibt sich demnach zu

$$v_2 = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}\phi} = b_2' \, \frac{a_2 R - z + c_2 x}{d_2' x + z} \, . \tag{7.2}$$

Die Konstanten b_2' und d_2' enthalten die (ioneninduzierten) Viskositäten der Oxidschicht sowie der Si-Schicht (vgl. Anh. B).[1]

Für einen direkten Vergleich von SiO_2- und Si-Substraten lassen sich die Geschwindigkeiten, mit denen die Teilchen in SiO_2 (v) bzw. in Si/SiO_2 (v_2) einsinken, explizit in folgender Form darstellen (vgl. Gl. 6.6 bzw. 7.2):

$$v = \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\gamma_{SiO_2} + \gamma_{Au} - \gamma_{Au,\,SiO_2}\right) \, R - \gamma_{SiO_2} \, z}{\eta_{r,\,SiO_2} \, z} \tag{7.3}$$

$$v_2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\gamma_{SiO_2} + \gamma_{Au} + \gamma_{Si,\,SiO_2} - \gamma_{Au,\,Si}\right) \, R - \left(\gamma_{SiO_2} + \gamma_{Si,\,SiO_2}\right) \, z + \gamma_{Si,\,SiO_2} \, x}{\eta_{r,\,Si} \, z + \left(\eta_{r,\,SiO_2} - \eta_{r,\,Si}\right) \, x} \, . \tag{7.4}$$

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Fällen besteht somit in einem zusätzlichen Beitrag der spezifischen Grenzflächenenergie $\gamma_{Si,\,SiO_2}$ zwischen Siliziumoxid und Silizium, sowie der Differenz der ioneninduzierten Viskositäten η_r der beiden Schichten. Zudem tritt bei den Si-Substraten die spezifische Grenzflächenenergie zwischen Au und Silizium $\gamma_{Au,\,Si}$ an die Stelle von $\gamma_{Au,\,SiO_2}$ und $\eta_{r,\,Si}$ anstelle von $\eta_{r,\,SiO_2}$. Da über die spezifischen Grenzflächenenergien $\gamma_{Si,\,SiO_2}$ und $\gamma_{Au,\,Si}$ hier keine weiteren Aussagen gemacht werden können, lässt sich damit keine explizite Abschätzung des Einsinkverhaltens auf Si-Substraten im Vergleich zu SiO_2-Substraten treffen. Allerdings wäre die stärkere Abnahme der Teilchenhöhe auf Si-Substraten zumindest grundsätzlich anhand von Gl. 7.3 und 7.4 zu erklären.

Sputtereffekte, die - wie in Kap. 6 gezeigt - zusätzlich zum Einsinken der Teilchen berücksichtigt werden müssen, kommen dagegen als Ursache für den unterschiedlichen Verlauf der Teilchenhöhen $h(\phi)$ in Abb. 7.1 nicht in Frage. Für den Vergleich der beiden Substrate sind jeweils Au-Teilchen gleicher Größe nominell identisch bestrahlt worden, d.h. ein

[1] b_2' und d_2' ergeben sich aus b_2 und d_2 (Anh. B) indem die Viskosität η der Materialien durch die ionenduzierte Viskosität η_r ersetzt wird.

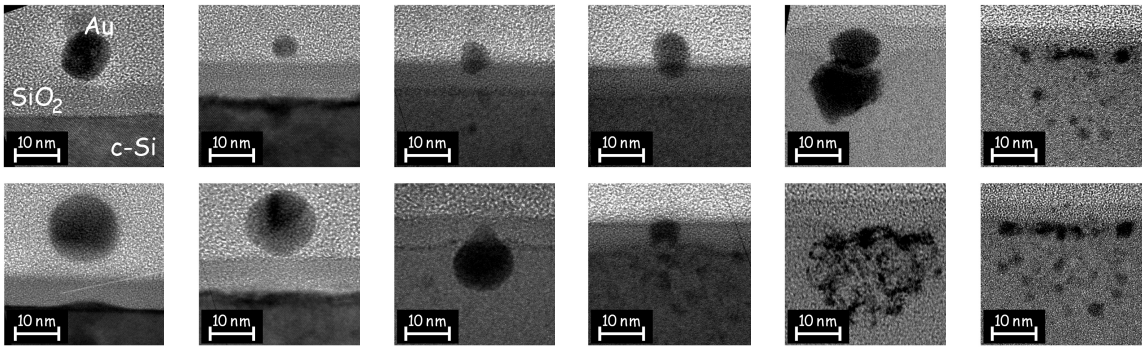


Abbildung 7.3.: HR-TEM-Aufnahmen (Querschnitt) von Au-Teilchen auf Si-Substraten, bestrahlt mit Ar^+-Ionen (200 keV) unterschiedlicher Fluenz - (a) wie präpariert, (b) $0,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2, (c) $1,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2, (d) $2,6 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2, (e) $5,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 und (f) $7,3 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 (TEM-Aufnahmen: M. Ozawa/J. Biskupek) [35].

Unterschied im Sputterverhalten der Teilchen selbst ist hier nicht zu erwarten. Darüber hinaus zeigen SRIM-Simulationen [44] für Si- und SiO_2-Substrate einen ähnlichen Verlauf der Stoßkaskaden, sodass auch ein etwaiger Einfluss des Substrats auf den Sputterverlauf der Teilchen keinen deutlichen Unterschied bewirken dürfte.

Zusätzlich ergibt sich für das System Si/SiO_2 die Möglichkeit, dass die Nanoteilchen nicht nur soweit einsinken, bis sie vollständig von der Oxidschicht bedeckt sind, sondern dass sie darüber hinaus noch weiter in die eigentliche Si-Schicht eindringen (vgl. Abb. 7.2). Ein solches Verhalten ist abhängig von den beteiligten Grenzflächenenergien (vgl. Anh. B), und die zugehörige Kapillarkraft ergibt sich zu

$$F_{K,3} = 2\pi\,\gamma_{\mathrm{Si,\,SiO_2}}\,(a_3 R - (z - x))\,, \quad \text{für}\, z \geq 2R. \tag{7.5}$$

Die Konstante a_3 wird durch die Grenzflächenenergien zwischen Teilchen/Si bzw. Teilchen/SiO_2 sowie zwischen Si/SiO_2 bestimmt (Anh. B) und legt gleichzeitig die maximale Tiefe fest, bis zu der die Teilchen in diesem Fall einsinken können ($z_{\max} = a_3 R + x$). Im äußersten Fall können die Teilchen allerdings generell nur soweit einsinken, bis sie sich vollständig innerhalb der Si-Schicht befinden ($z = 2R + x$).

Um anhand von Gl. 7.5 abschätzen zu können, ob die Au-Teilchen auch unterhalb der Substratoberfläche noch weiter aus der Oxidschicht in das Silizium einsinken, wären wiederum Kenntnisse über die Grenzflächenenergien zwischen Au/Si bzw. Au/SiO_2 sowie zwischen Si/SiO_2 notwendig. Experimentell lässt sich das Verhalten der Au-Teilchen allerdings anhand von TEM-Querschnittsaufnahmen der bestrahlten Proben genauer untersuchen. Abb. 7.3 zeigt eine Serie von Au-Teilchen (∅ 10,3 nm) auf Si-Substraten, bestrahlt mit Ar^+-Ionen (200 keV) unterschiedlicher Fluenz. Jeweils zwei verschiedene Bilder zu einer Fluenz-Angabe verdeutlichen die statistischen Schwankungen zwischen bestrahlten Teilchen auf ein- und derselben Probe.

Anhand dieser TEM-Aufnahmen lässt sich erkennen, dass die Au-Teilchen zunächst als intakte Teilchen in die Oxidschicht des Substrats einsinken (Abb. 7.3 (c)/(d)). Zudem ist die

Bestrahlung hier bereits ausreichend, um die ursprünglich kristalline Si-Schicht weitgehend zu amorphisieren, sodass auch innerhalb der Si-Schicht viskoses Fließen möglich ist und die Teilchen dementsprechend über die Oxidschicht hinaus weiter einsinken können. Während in den TEM-Aufnahmen einzelne Teilchen zu erkennen sind, die praktisch vollständig von der Oxidschicht in die Si-Schicht eingesunken sind (Abb. 7.3 (c)), zeigen sich dagegen in Abb. 7.3 (d) - (f) deutliche Anzeichen einer ioneninduzierten Zerstörung der ursprünglichen Teilchen, die bereits stattfindet, solange die Teilchen sich noch teilweise innerhalb der Oxidschicht befinden. Der Übergang der Au-Teilchen von der Oxidschicht in das amorphe Silizium wird demnach begleitet von einer - im Vergleich zu den SiO_2-Substraten - verstärkten Auflösung der Teilchen innerhalb der Si-Schicht (vgl. Abb. 6.6). Auffallend ist dabei auch, dass die Bereiche hoher Au-Konzentration sich innerhalb der amorphen Si-Schicht letztlich deutlich weiter erstrecken als die ursprüngliche Teilchengröße, während in den darüberliegenden Oxidschichten keine Au-Ausscheidungen zu erkennen sind.

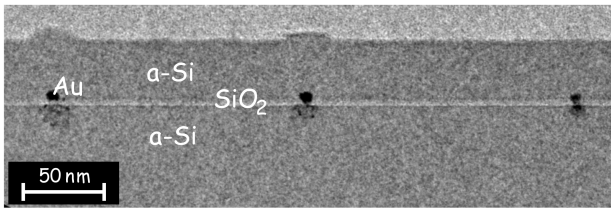
Das ioneninduzierte Auflösen der Au-Teilchen und der damit verbundene zusätzliche Materialverlust findet bereits statt, sobald die Teilchen in Kontakt mit der Si-Schicht des Substrats stehen. Innerhalb der Oxidschicht - sowohl bei Si-Substraten als auch bei SiO_2-Substraten - scheint dieser Effekt dagegen deutlich weniger ausgeprägt zu sein (vgl. Abb. 6.6 (c)). Aufgrund des stärkeren Materialverlusts würde dies somit ebenfalls zu einer schnelleren Abnahme der Teilchenhöhe $h(\phi)$ auf Si-Substraten beitragen (Abb. 7.1). Das unterschiedliche ioneninduzierte Auflösen der Nanoteilchen in den beiden Substraten soll deshalb im Folgenden noch etwas genauer betrachtet werden.

7.2. Ioneninduziertes Mischen von Au-Teilchen in Si und SiO_2

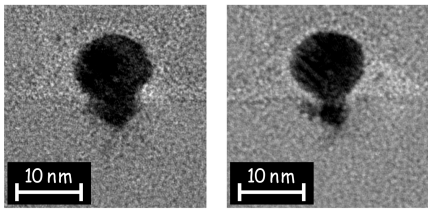
In den TEM-Untersuchungen von bestrahlten Au-Nanoteilchen auf SiO_2- bzw. Si-Substraten (Abb. 6.6 bzw. 7.3) zeigen sich mit zunehmender Bestrahlung Anzeichen eines ionendinduzierten Durchmischens an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Substrat. Um dieses Ionenstrahl-Mischen unabhängig vom Einsinken der Teilchen in das Substrat - wie in Kap. 6 beschrieben - zu betrachten, wurden weitere Proben präpariert, bei denen die Au-Teilchen vor der Bestrahlung mit einer zusätzlich aufgedampften Schicht zugedeckt wurden, sodass bereits vergrabene Teilchen innerhalb einer Substrat-Matrix bestrahlt wurden. Dabei wurden verschiedene Kombinationen aus Si- und SiO_2-Schichten verwendet: Au-Teilchen auf Si-Substraten,[2] zum einen zugedeckt mit aufgedampftem Silizium, zum anderen mit aufgedampftem SiO_2, und Au-Teilchen auf SiO_2-Substraten, zugedeckt mit aufgedampftem Silizium. Die so eingebetteten Au-Teilchen wurden mit Ar^+-Ionen (200 keV) bestrahlt und im Anschluss mittels TEM-Querschnittsaufnahmen untersucht.

Abb. 7.4 zeigt zunächst eine Serie von Bestrahlungen an Au-Teilchen (∅ 10 nm) auf Si-Substraten, zugedeckt mit ca. 40 nm Silizium, bestrahlt mit unterschiedlichen Fluenzen. Unter den Teilchen ist die natürliche Oxidschicht des Si-Substrats deutlich zu erkennen, die sich auch bei Präparation der Teilchen in H-Plasma nicht vermeiden lässt. Aufgrund der Bestrahlung ist auch das ursprünglich kristalline Si-Substrat amorphisiert, und mit zunehmender Fluenz zeigt sich die Ausbreitung von Au im Bereich des amorphisierten Siliziums

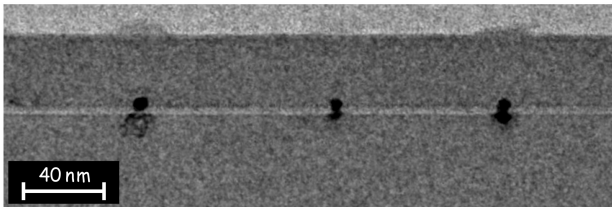
[2] Die Au-Teilchen wurden hier in H-Plasma präpariert, sodass sich lediglich die natürliche Oxidschicht zwischen den Teilchen und dem Silizium befindet.



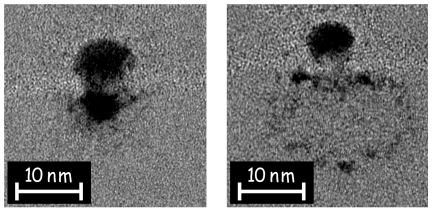
(a) 1×10^{15} Ionen/cm^2 (Hellfeld-TEM)



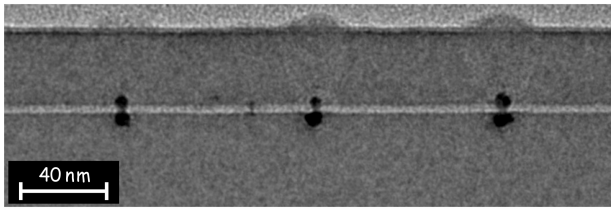
(b) Einzelteilchen (HR-TEM)



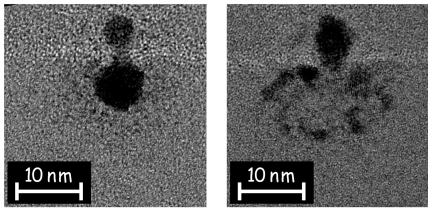
(c) 2×10^{15} Ionen/cm^2 (Hellfeld-TEM)



(d) Einzelteilchen (HR-TEM)



(e) 4×10^{15} Ionen/cm^2 (Hellfeld-TEM)

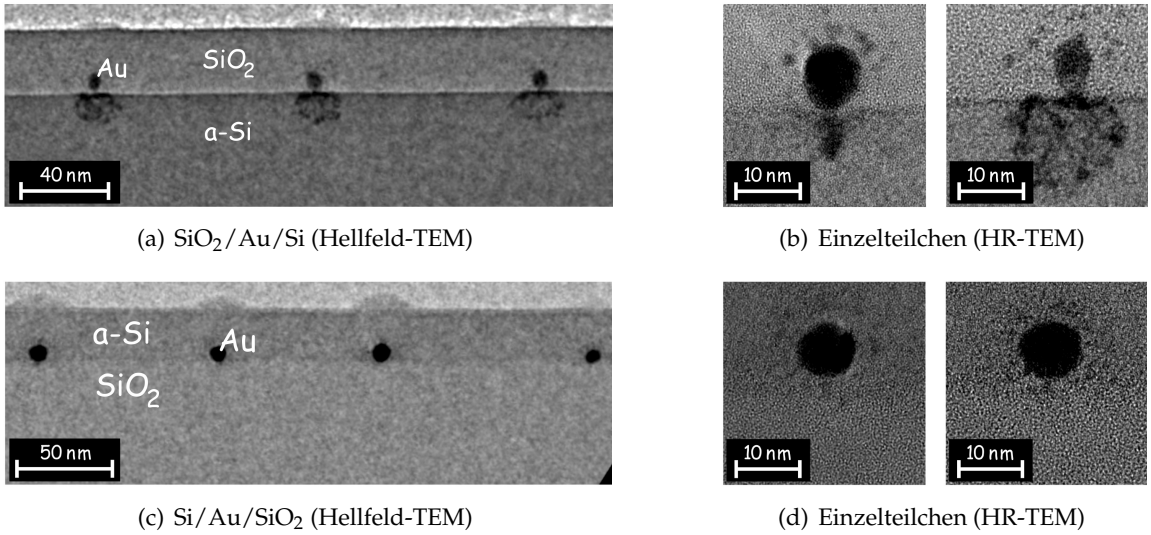


(f) Einzelteilchen (HR-TEM)

Abbildung 7.4.: Au-Nanoteilchen (∅ 10 nm) auf Si-Substraten (inkl. natürlicher Oxidschicht), bedampft mit ca. 40 nm Si (Si/Au/Si), bestrahlt mit Ar^+ (200 keV) unterschiedlicher Fluenz (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek).

unterhalb der Nanoteilchen. Auffallend ist dabei, dass sich das Au über die Oxidschicht hinaus im Bereich des amorphisierten Substrats annähernd isotrop ausbreitet, während in den Bereichen oberhalb der Oxidschicht um die Nanoteilchen herum nahezu keine Anzeichen erhöhter Au-Konzentrationen zu erkennen sind. Mit zunehmender Ausbreitung der Au-Bereiche innnerhalb der amorphen Si-Schicht unterhalb der Teilchen nimmt zudem die Größe der ursprünglichen Nanoteilchen infolge des Verlusts an Au-Atomen deutlich ab (Abb. 7.4 (b)/(d)/(f)).

Ähnlich verhält es sich bei Au-Teilchen auf Si-Substraten, die vor der Bestrahlung mit einer aufgedampften SiO_2-Schicht zugedeckt worden sind (Abb. 7.5 (a)/(b)). Auch hier breitet sich Au innerhalb der amorphen Si-Schicht des Substrats aus, während sich innerhalb der SiO_2-Schicht deutlich weniger Au-Bereiche um die Nanoteilchen herum ausbilden. Im umgekehrten Fall - Au-Teilchen auf SiO_2, zugedeckt mit ca. 40 nm Silizium - zeigen sich dagegen nach der Bestrahlung keinerlei Anzeichen von erhöhter Au-Konzentration innerhalb der SiO_2-Schicht unter den Nanoteilchen (Abb. 7.5 (c)/(d)). Lediglich innerhalb der aufgedampften Si-Schicht um die Teilchen sind erste kleinere Au-Bereiche zu erkennen. Die TEM-Aufnahmen zeigen sehr deutlich, dass ioneninduziertes Mischen bei Au in Si zu einer wesentlich stärkeren Durchmischung führt als bei Au in SiO_2, was wiederum aufgrund des damit verbundenen Verlusts an Au-Atomen eine stärkere Abnahme der Teilchengröße



(a) $SiO_2/Au/Si$ (Hellfeld-TEM)

(b) Einzelteilchen (HR-TEM)

(c) $Si/Au/SiO_2$ (Hellfeld-TEM)

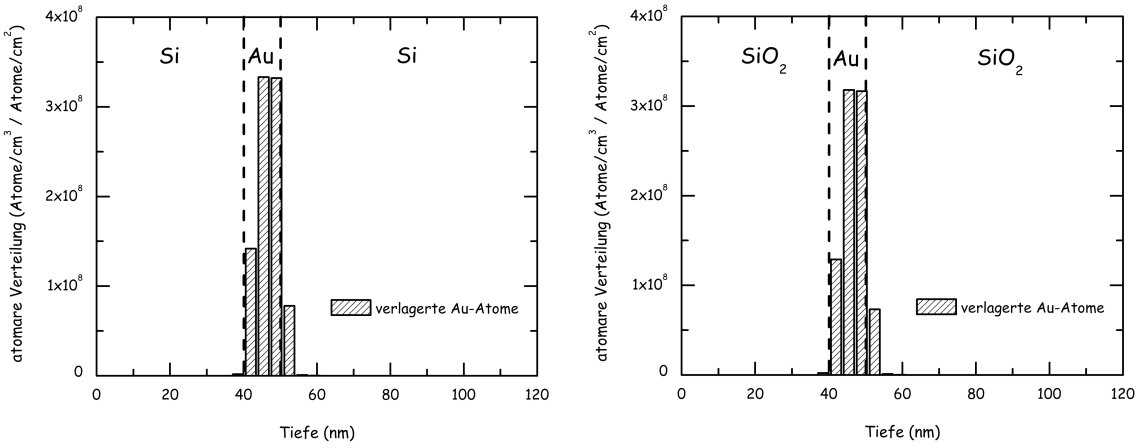
(d) Einzelteilchen (HR-TEM)

Abbildung 7.5.: Au-Nanoteilchen (∅ 10 nm) auf Si-Substraten (inkl. natürlicher Oxidschicht), bedampft mit ca. 40 nm SiO_2 ($SiO_2/Au/Si$), bzw. auf SiO_2-Substraten, bedampft mit ca. 40 nm Si ($Si/Au/SiO_2$), jeweils bestrahlt mit Ar^+ (200 keV) einer Fluenz von 4×10^{15} Ionen/cm^2 (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek) [35].

in Si mit sich bringt. Die in Abb. 7.1 gezeigte schnellere Abnahme der Teilchenhöhe auf Si-Substraten ist damit nicht allein auf ein schnelleres Einsinken der Teilchen aufgrund stärkerer Kapillarkräfte zurückzuführen, sondern wird wesentlich mitverursacht durch das stärkere Auflösen der Teilchen in der Si-Schicht.

Betrachtet man zunächst das Verhalten der Au-Teilchen innerhalb der SiO_2-Schicht (Abb. 7.5), so ist die Durchmischung zwar deutlich schwächer ausgeprägt als bei Au und Si, dennoch sind in der Umgebung der ursprünglichen Nanoteilchen zusätzliche kleinere Au-Cluster zu erkennen. Ein ähnliches Verhalten von Au-Nanoteilchen innerhalb einer SiO_2-Matrix ist bereits in Arbeiten von Rizza *et al.* und Heinig *et al.* dokumentiert worden [11, 13, 111]. Hier bilden sich bei Bestrahlung mit MeV Au-Ionen ebenfalls kleinere Au-Cluster um die ursprünglichen Nanoteilchen herum, da die Au-Konzentration aufgrund ioneninduzierten Mischens lokal die maximale Löslichkeit von Au in SiO_2 übersteigt. Die weitere Entwicklung dieser Cluster lässt sich demnach - analog zu thermischen Diffusionsprozessen - durch eine modifizierte Gibbs-Thomson-Gleichung beschreiben [11], die allerdings für bestimmte Voraussetzungen - u.a. eine hohe Schädigungsrate der Ionenbestrahlung, einen niedrigen thermischen Diffusionskoeffizienten sowie eine niedrige Löslichkeit der Fremdatome innerhalb der SiO_2-Matrix - vorhersagt, dass die kleineren Cluster im Zuge der Bestrahlung auf Kosten der größeren anwachsen (inverse Ostwald-Reifung). Ein solches Verhalten ist auch experimentell an Au-Nanoteilchen in SiO_2 zu beobachten [12, 13, 111] und wäre demnach auch für die hier gezeigten Experimente bei weiterer Bestrahlung zu erwarten.

Interessant ist nun das unterschiedlich starke Ionenstrahl-Mischen der Nanoteilchen in Si im Vergleich zu SiO_2. Gemäß SRIM-Simulationen zeigt der nukleare Energieverlust der Ar^+-Ionen in beiden Substraten einen nahezu identischen Verlauf, und auch die konkrete Simulation der Bestrahlung einer in Si bzw. SiO_2 eingebetteten Au-Schicht liefert ein ähn-



(a) Si/Au/Si (b) SiO_2/Au/SiO_2

Abbildung 7.6.: Theoretische Verteilung der verlagerten Au-Atome anhand von SRIM-Simulationen [44] der Bestrahlung einer 10 nm Au-Schicht innerhalb einer Si-Matrix (a) bzw. innerhalb einer SiO_2-Matrix (b) mit Ar-Ionen (200 keV) - der ballistische Beitrag zur Durchmischung der Schichten ist in beiden Fällen vergleichbar.

liches Ergebnis. In Abb. 7.6 ist die resultierende Verteilung der verlagerten Au-Atome aus diesen Simulationen dargestellt, die in beiden Fällen praktisch identisch ist. Die Breite der durchmischten Schicht lässt sich allerdings quantitativ nur bedingt mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen, da bei den Simulationen jedem Projektil die identische Ausgangssituation zugrunde gelegt wird. Die weitere Entwicklung bereits verlagerter Atome aufgrund der Stoßkaskaden nachfolgender Projektile geht somit nicht in die Berechnung ein, und die tatsächliche Durchmischung kann bei höheren Fluenzen deutlich stärker ausgeprägt sein. Darüber hinaus sind auch thermische Effekte und chemische Reaktionen in den Simulationen nicht enthalten.

Anhand der SRIM-Simulationen lässt sich zudem erkennen, dass die Ausbreitung der verlagerten Au-Atome innerhalb der Si-Schicht bevorzugt in Richtung des Ionenstrahls verläuft (Abb. 7.6), was hauptsächlich auf primäre Rückstoßatome zurückzuführen ist. Dies wäre zumindest ein Grund für das stark unterschiedliche Mischen der Au-Teilchen in dem ursprünglichen Si-Substrat im Vergleich zu der aufgedampften Schicht (Abb. 7.4). Darüber hinaus können eine stark unterschiedliche Struktur der beiden Bereiche sowie Verunreinigungen in der aufgedampften Schicht ebenfalls zu diesem Verhalten beitragen.

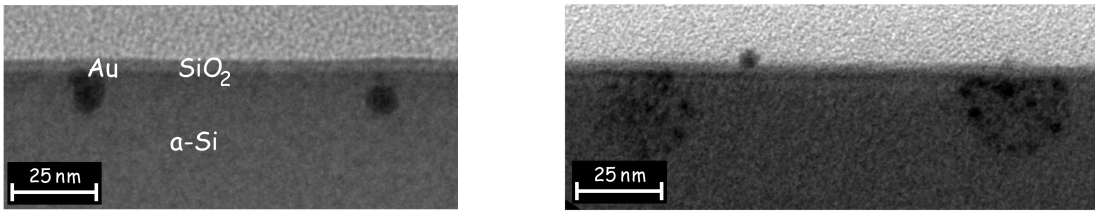
In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten zu ioneninduziertem Durchmischen von Au in Si bzw. SiO_2 [58, 59, 61, 112–118]. So wurde bereits von Barcz *et al.* gezeigt, dass die Verbreiterung dünner Au-Schichten ($d \approx 1$ nm) unter Ionenbestrahlung in a-Si etwa um einen Faktor fünf stärker ausgeprägt ist als in SiO_2 [113, 114] - in Übereinstimmung mit den oben gezeigten Resultaten der TEM-Untersuchungen an Au-Nanoteilchen (Abb. 7.4 bzw. 7.5). Bestrahlungen bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen zudem, dass bis 300 K die ioneninduzierte Durchmischung von Au in a-Si nicht von der Temperatur abhängt, was auf einen rein ballistischen Effekt schließen lässt [58, 61, 114]. Im Temperaturbereich zwischen 400 - 700 K steigt die Durchmischung mit der Temperatur an (bestrahlungsverstärkte

Diffusion, RED), und für Temperaturen oberhalb 700 K dominiert schließlich die rein thermische Diffusion [61, 116]. In aktuellen Arbeiten von Ghatak *et al.* wird ebenfalls eine starke Ausbreitung von Au in Silizium bei der Bestrahlung von dünnen Au-Filmen bzw. Au-Nanoteilchen an der Substratoberfläche mit 1,5 MeV Au^{2+}-Ionen gezeigt [117, 118]. Die z.T. ungewöhnlich starke Ausbreitung von Au in Si wird hier durch eine erhöhte Substrattemperatur aufgrund der Bestrahlung mit hohen Ionenströmen ($d\phi/dt \approx 6 \times 10^{12}$ Ionen/(cm^2 s)) begründet (RED).

Die in dieser Arbeit bislang gezeigten Bestrahlungen wurden alle nominell bei Raumtemperatur durchgeführt, allerdings wurde die Probentemperatur dabei nicht explizit gemessen. Um den Einfluss der Temperatur auf die Bestrahlung beurteilen zu können, wurde eine Probe mit Au-Teilchen (∅ 10 nm) auf Silizium (c-Si mit natürlicher Oxidschicht)[3] bei einer Temperatur von 32 K mit Ar^+-Ionen (200 keV) bestrahlt. Die zugehörige Fluenz betrug $3,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2. Abb. 7.7 zeigt TEM-Aufnahmen dieser Probe im Querschnitt, die im Anschluss an die Bestrahlung angefertigt wurden. Auch hier sind die Au-Teilchen infolge der Bestrahlung durch die Oxidschicht in das darunterliegende Silizium - das im Verlauf der Bestrahlung amorphisiert wurde - eingesunken. Zudem sind hier etliche Teilchen zu erkennen, die aufgrund der Bestrahlung praktisch komplett zerstört sind, sodass sich einzelne kleinere Au-Ausscheidungen in der Umgebung der ursprünglichen Teilchen gebildet haben. Insgesamt sind diese Ergebnisse somit vergleichbar mit entsprechenden Bestrahlungen bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 7.3 (d)/(e)). Ein Punkt, der an dieser Stelle kritisch betrachtet werden muss, ist die Präparation der Proben für die TEM-Untersuchungen. Durch das Sägen der Proben sowie das weitere Ausdünnen (Ion Milling) werden die Proben u.U. auf Temperaturen von 150° - 200° C erwärmt [119]. Da bereits bei Temperaturen um 250° C deutliche Anzeichen thermischer Diffusion von Au in a-Si auftreten können [120, 121], wäre auch denkbar, dass die in den TEM-Aufnahmen gezeigte Verteilung von Au in a-Si ein Artefakt der Probenpräparation ist. Gegen diese Annahme spricht allerdings die zunehmende Ausbreitung von Au in a-Si in Abb. 7.4 (b)/(d)/(f), die deutlich von der Ionenfluenz abhängt, während die Präparation der Proben für die TEM-Untersuchung praktisch identisch gewesen sein sollte. Demnach ist die gezeigte Ausbreitung der Au-Teilchen in Si durchaus auf die Ionenbestrahlung zurückzuführen und nicht etwa auf Temperatureinflüsse nach der Bestrahlung.

Die praktisch identischen Resultate der Bestrahlung von Au-Nanoteilchen auf Si bei Raumtemperatur sowie bei 32 K (Abb. 7.3 und 7.7) deuten darauf hin, dass das ioneninduzierte Mischen der Au-Teilchen in Si auch bei Raumtemperatur auf ballistischen Prozessen basiert, während die thermische Diffusion von Au-Atomen bzw. von ioneninduzierten Defekten (RED) hier noch keinen Einfluss zeigt - in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Arbeiten [58, 61, 114]. Die Ausbreitung einer durchmischten Schicht aufgrund ballistischen Ionenstrahl-Mischens lässt sich theoretisch nach Gl. 3.26 abschätzen. Bei gleicher Fluenz und einem vergleichbaren nuklearen Energieverlust hängt die Ausbreitung im Wesentlichen noch von der Verlagerungsenergie E_d sowie der mittleren quadratischen Reichweite der verlagerten Atome $\langle r^2 \rangle$ ab. Schätzt man die Verlagerungsenergie mit den SRIM-Werten für Si bzw. O ab [44], sowie die mittlere quadratische Reichweite der verlagerten Atome mit $\langle r^2 \rangle \approx 1$ nm^2 [122], so ergibt sich bei einer Fluenz von $\phi = 4 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 für die Aus-

[3] Die Teilchen wurden hier ebenfalls in H-Plasma präpariert, um die natürliche Oxidschicht nicht zusätzlich zu vergrößern.



(a) (Hellfeld-TEM) (b) (Hellfeld-TEM)

Abbildung 7.7.: Au-Nanoteilchen (∅ 10 nm) auf Si-Substraten, bestrahlt mit Ar^+ (200 keV) einer Fluenz von $3,7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 bei einer Temperatur von $T = 32$ K. Das Einsinken der Teilchen in das Substrat sowie das ioneninduzierte Mischen der Teilchen in Si sind vergleichbar mit entsprechenden Bestrahlungen bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 7.3 (d)/(e)) (TEM-Aufnahmen: J. Biskupek).

breitung der durchmischten Schicht in SiO_2 eine Standardabweichung von $\sigma = \sqrt{2D_{\text{irr}}t} \approx 1,3 \ldots 1,7$ nm bzw. $\sigma \approx 2$ nm in Si. Die für diese Berechnung verwendeten Werte sind in Tab. 7.1 aufgelistet. Während diese Abschätzung für Au in SiO_2 durchaus vergleichbar ist mit den TEM-Aufnahmen in Abb. 7.5, ist die Ausdehnung der Au/Si-Mischbereiche in Si deutlich größer. Thermodynamisch stellt das System Au-Si ein einfaches Eutektikum dar [123], sodass sich unterhalb der eutektischen Temperatur ($T_{\text{eut.}} = 363^\circ$ C) normalerweise keine Mischbereiche bilden und ein möglicher Beitrag der Mischungsenthalpie zum ioneninduzierten Mischen für Au in Si eher eine Verringerung der Durchmischung begünstigen würde (Gl. 3.27).

Die Diskrepanz zwischen obiger Abschätzung und den experimentellen Beobachtungen für Au-Teilchen in Si lässt darauf schließen, dass die für die Berechnung verwendeten Werte, speziell der Verlagerungsenergie E_d bzw. der mittleren quadratischen Reichweite der verlagerten Atome $\langle r^2 \rangle$, das Mischen von Au-Atomen in Si nicht entsprechend wiedergeben. Die Verlagerungsenergie wurde in diesem Fall mit einem für Si tabellierten Wert ($E_d = 15$ eV) abgeschätzt [44]; der tatsächliche Wert für Au-Atome in Si kann allerdings auch deutlich niedriger sein. Ein Indiz dafür bietet der Vergleich mit der rein thermischen Diffusion, die bei Au in c-Si interstitiell, d.h. über Zwischengitterplätze stattfindet, und Au damit in Si zu der Gruppe der schnell diffundierenden Materialien zu zählen ist [124]. In a-Si ist die Bezeichnung interstitiell nicht unbedingt zutreffend, dennoch gibt es hier eine gewisse Nahordnung zwischen den Si-Atomen, und Au zeigt auch hier eine starke thermische Diffusion [120, 121, 125]. Zwar ist der Mechanismus bei der thermischen Diffusion ein anderer als bei ioneninduziertem Mischen, aber auch in letzterem Fall wäre für interstitielle Au-Atome eine geringere Verlagerungsenergie zu erwarten als für Si-Atome in einem Si-Netzwerk. In

Tabelle 7.1.: Zur Abschätzung der ioneninduzierten Durchmischung von Au-Nanoteilchen in Si bzw. SiO_2 verwendete Parameter [44, 122].

	$F_{D,\max}$ (eV/nm)	E_d (eV)	n (Atome/cm^3)	$\langle r^2 \rangle$ (nm^2)
Si	526	15	$4,976 \times 10^{22}$	1
SiO_2	570	15 (Si) / 28 (O)	$6,975 \times 10^{22}$	1

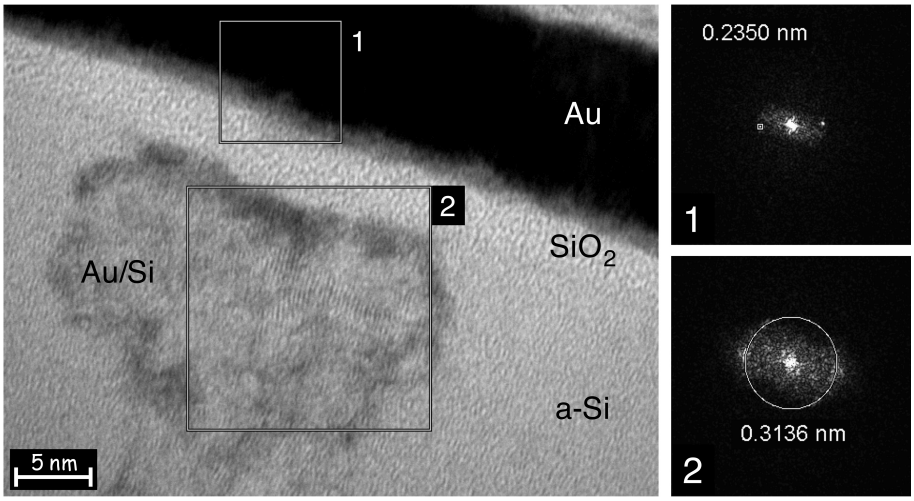


Abbildung 7.8.: Au-Nanoteilchen (∅ 10 nm) auf Si, bestrahlt mit Ar^+ (200 keV, $\phi = 3{,}7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2) und anschließend bedampft mit ca. 10 nm Au (HR-TEM-Aufnahme (links) und lokale FFT der angegebenen Bereiche (rechts)). Die FFT des Au/Si-Bereichs (2) zeigt kristalline Reflexe, die dem Si (111) d-Reflex entsprechen (0,31355 nm), die Kalibrierung erfolgte über den Au (111) Reflex (0,2350 nm) (TEM-Aufnahme/FFT: J. Biskupek).

der Literatur sind dementsprechend auch Experimente dokumentiert, die für verschiedene Metalle Parallelen zwischen der thermischen Diffusion in Si und dem ioneninduzierten Mischen zeigen [113].

Anhand von molekulardynamischen Simulationen der Entwicklung von Kollisionskaskaden in Si lassen sich zudem Rückschlüsse auf die Mechanismen des ioneninduzierten Mischens auf atomarer Ebene ziehen. Diese Simulationen bestätigen zunächst, dass Ionenstrahl-Mischen in Si vorwiegend auf ballistischen Prozessen basiert [126, 127]. Zudem zeigt sich ein deutlicher Einfluss der atomaren Struktur des bestrahlten Materials, und insbesondere für c-/a-Si ergäben sich aufgrund der relativ durchlässigen tetragonalen Struktur - je nach Energie - verhältnismäßig große mittlere Reichweiten der verlagerten Atome [126, 128, 129]. Ausgehend von den konkreten Ergebnissen dieser Simulationen ergäbe sich z.B. für Ar-Projektile (110 keV) eine effektive Durchmischung von $Q := D_{\mathrm{irr}} t/(\phi F_D) = 36$ Å^5/eV [126], was bei einer Fluenz von $\phi = 4 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2 und einem nuklearen Energieverlust von $F_D = 526$ eV/nm einer Ausbreitung der durchmischten Schicht von $\sigma = \sqrt{2 D_{\mathrm{irr}} t} \approx 40$ nm entspricht. Dieser Wert ist zwar etwas größer als die Ausbreitung der Au-Nanoteilchen in Si in den TEM-Aufnahmen ($\sim 10 - 25$ nm, vgl. Abb. 7.3 - 7.7), zeigt aber dennoch, dass ballistisches Ionenstrahl-Mischen in Si die experimentellen Ergebnisse erklären kann.

Tsaur *et al.* berichten darüber hinaus über die Ausbildung einer metastabilen kristallinen Au_5Si_2-Phase, die sich durch Tempern ionenbestrahlter amorpher AuSi-Bereiche bei etwa 100° C bildet und sich bei Temperaturen $> 180°$ C in getrennte Au- und Si-Bereiche zersetzt [115]. Aktuelle Arbeiten sehen die Ausbildung einer solchen kristallinen Au_5Si_2-Phase auch bei der Bestrahlung von Au-Nanostrukturen auf Silizium mit Au^{2+}-Ionen (1,5 MeV) [117, 130]. Um die Möglichkeit einer solchen AuSi-Phasenbildung in den bislang gezeigten Experimenten beurteilen zu können, wurde eine Probe mit Au-Nanoteilchen (∅ 10 nm) auf Silizium mit Ar^+-Ionen (200 keV, $\phi = 3{,}7 \times 10^{15}$ Ionen/cm^2) bestrahlt und anschließend im

Querschnitt mittels TEM untersucht (Abb. 7.8). Auf die Probe wurde im Anschluss an die Bestrahlung ein ca. 10 nm dicker Au-Film aufgedampft, anhand dessen Netzebenenabständen die TEM-Messungen kalibriert wurden. Abb. 7.8 zeigt eine HR-TEM-Aufnahme sowie die Fast-Fourier-Transformationen (FFT) von Bildausschnitten des Au-Films (1) bzw. eines durchmischten Au/Si-Bereichs (2), der sich aufgrund ioneninduzierten Mischens eines Au-Nanoteilchens mit dem Si-Substrat gebildet hat. In diesem Au/Si-Bereich sind deutliche Netzebenen zu erkennen, die FFT des Bildausschnittes belegt allerdings eindeutig, dass es sich dabei um c-Si handelt - die gezeigten Reflexe sind praktisch identisch mit tabellierten Werten für Si (111) [131]. Das Fehlen von weiteren Reflexen in der FFT des Au/Si-Bereichs zeigt damit, dass hier einerseits keine kristalline AuSi-Phase existiert, aber andererseits auch keine kristallinen Au-Bereiche vorliegen. Bei den durchmischten Au-Si-Bereichen handelt es sich somit um (metastabile) amorphe Mischbereiche. Das Rekristallisieren von Si aus amorphen Au/Si-Mischbereichen wurde zudem bereits von Hultman *et al.* bei Temperaturen $\geq 130^\circ$ C beobachtet [132] - Temperaturen, die bei der Präparation der Proben für die TEM-Untersuchungen durchaus erreicht werden können [119].

7.3. Zusammenfassung

Die Bestrahlung von Au-Nanoteilchen ist auf Si-Substraten mit einer stärkeren Abnahme der Teilchenhöhe verbunden als auf SiO_2. Während der in Kap. 6 gezeigte Prozess des ioneninduzierten Einsinkens der Teilchen in die Oxidschicht der Si-Substrate identisch ist zu den SiO_2-Substraten, ist das weitere Einsinken in die Si-Schicht mit einem deutlich stärkeren Auflösen der Teilchen durch ioneninduziertes Mischen mit der Si-Schicht verbunden. Die schnellere Abnahme der Teilchenhöhe ist somit auf ein verstärktes Auflösen der Teilchen zurückzuführen; ein möglicher zusätzlicher Einfluss der unterschiedlichen Grenzflächenenergien zwischen Au, Si und SiO_2 auf das Einsinkverhalten (vgl. Gl. 7.3 und 7.4) kann anhand der experimentellen Ergebnisse nicht näher beurteilt werden.

Das stärkere Ionenstrahl-Mischen der Au-Nanoteilchen in Si im Vergleich zu SiO_2 ist in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen in der Literatur. Temperaturabhängige Messungen sowie der Vergleich mit MD-Simulationen [126–129] belegen, dass das Mischen von Au in Si ein ballistischer Prozess ist, während bestrahlungsverstärkte Diffusion erst bei höheren Temperaturen zu erwarten ist. Die durchmischten Bereiche bestehen aus einer amorphen Au-Si-Legierung, eine kristalline Au_5Si_2-Phase, wie sie in anderen Arbeiten dokumentiert ist [115, 117, 130], kann hier nicht nachgewiesen werden. Einzelne kristalline Bereiche in den TEM-Aufnahmen sind dagegen eindeutig c-Si zuzuordnen, wobei das Auskristallisieren sehr wahrscheinlich auf Temperaturerhöhungen während der TEM-Präparation zurückzuführen ist.

Ioneninduziertes Mischen der Au-Teilchen in SiO_2 zeigt dagegen die Ausbildung kleinerer Au-Cluster in der Umgebung der Nanoteilchen, vergleichbar mit den Ergebnissen von Heinig *et al.* und Rizza *et al.*, die für die weitere Entwicklung dieser Cluster ein inverses Ostwald-Reifen vorhersagen [12, 13, 111]. Das unterschiedliche Auflösen der Au-Teilchen in aufgedampftem Si im Vergleich zu ionenstrahl-amorphisiertem Si wird dagegen hauptsächlich auf primäre Rückstoßatome sowie stark unterschiedliche strukturelle Defekte in den beiden Schichten zurückgeführt.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Ionenbestrahlung von metallischen Nanoteilchen in Kombination mit verschiedenen Substraten. Erstmals wurden dabei die Vorteile der mizellaren Methode zur Teilchenpräparation genutzt, um die Bestrahlung von Teilchenensembles mit enger Größenverteilung und relativ großen Abständen zwischen den Teilchen zu realisieren. Erst dadurch ist es möglich, verschiedene Aspekte der Ionenbestrahlung an Nanoteilchen gezielt und mit aussagekräftiger Statistik in Abhängigkeit der Teilchengröße zu untersuchen. Die Teilchendurchmesser wurden dabei systematisch im Bereich von 2,5 - 14 nm variiert, die zugehörigen Teilchenabstände lagen im Bereich von 30 - 120 nm. Die Bestrahlungen wurden mit verschiedenen Edelgasionen mit Energien von 200 keV durchgeführt, sodass die mittlere Reichweite der Ionen größer ist als die Abmessungen der Nanoteilchen und die Auswirkungen der Bestrahlung damit hauptsächlich auf der Erzeugung struktureller Defekte in den Teilchen bzw. dem angrenzenden Substrat basieren.

Je nach Kombination von Nanoteilchen und Substrat treten dabei unterschiedliche Effekte auf. So ermöglicht die Bestrahlung von Au-Teilchen auf Saphir eine detaillierte Untersuchung des Sputter-Verhaltens der Teilchen in Abhängigkeit der Teilchengröße. Die experimentellen Ergebnisse zeigen dabei eindeutig, dass Sputtern bei der Bestrahlung von Nanoteilchen eine wesentliche Rolle spielt und anhand der mizellar präparierten Teilchen im Detail untersucht werden kann. Ein größenabhängiger Effekt, wie er von Järvi *et al.* vorhergesagt wird [16], kann hier allerdings weder bestätigt noch generell widerlegt werden. Vielmehr lassen sich die experimentellen Daten sowohl durch eine konstante Sputter-Ausbeute anpassen, als auch durch eine größenabhängige Sputter-Ausbeute der Form $Y \sim R^2$. Für eine deutlichere Unterscheidung zwischen diesen beiden Modellen wären zusätzliche Messungen an größeren Nanoteilchen notwendig, die über die mizellare Methode zunächst nicht zu erreichen sind. Ein erfolgreicher Ansatz ist hier die Kombination der mizellaren Technik mit einem anschließenden photochemisch kontrollierten Teilchenwachstum [133], das aktuell verfolgt wird und für weitere Untersuchungen auch größere Teilchen vergleichbarer Qualität zur Verfügung stellen kann. Darüber hinaus ist auch der unmittelbare Einfluss des Substrats auf das Sputterverhalten der Nanoteilchen noch ungeklärt, was zusätzliche Experimente mit verschiedenen Substrattypen nahelegt.

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem ioneninduzierten Vergraben metallischer Nanoteilchen in das angrenzende Substrat - ein Effekt, der insbesondere bei SiO_2-Substraten besonders ausgeprägt ist. Die Verwendung mizellar präparierter Teilchen mit entsprechend enger Größenverteilung in Kombination mit AFM- und TEM-Analysen ermöglicht dabei eine wesentlich detailliertere Untersuchung dieses Effekts als in bisherigen Arbeiten zu diesem Thema. Die gezeigten experimentellen Ergebnissen bestätigen dabei nicht nur das von Hu *et al.* entwickelte Modell, nach dem thermodynamische Kapillarkräfte in Verbindung mit ioneninduziertem viskosen Fließen des Substrats das Einsinken der Teilchen erklären [19], sondern zeigen darüber hinaus, dass der Materialabtrag durch Sputtern

der Teilchen für eine qualitative Beschreibung ebenfalls berücksichtigt werden muss. Die Kombination dieser beiden Effekte erlaubt demnach eine wesentlich genauere Anpassung an die experimentellen Daten als das bisherige Modell ohne Berücksichtigung von Sputter-Effekten. Insbesondere die detaillierte Untersuchung von Teilchenensembles unterschiedlicher Teilchengrößen lässt sich nur durch die Kombination des Einsinkens der Teilchen mit einer größenabhängigen Sputter-Ausbeute der Form $Y \sim R^2$ zufriedenstellend beschreiben. Darüber hinaus lässt sich der experimentelle Verlauf der Teilchenhöhen bei Bestrahlung mit unterschiedlichen Ionen einheitlich als Funktion des Strahlenschadens (in dpa) darstellen, und sowohl Au-, Pt- als auch FePt-Teilchen zeigen hier ein ähnliches Verhalten unter Ionenbestrahlung, was aufgrund der relativ geringen Unterschiede in ihren Oberflächenenergien wiederum das Modell der thermodynamischen Kapillarkräfte bestätigt.

Das ioneninduzierte Vergraben von Au-Teilchen auf Silizium, das bei entsprechender Größe der Teilchen wesentlich schneller verläuft als auf SiO_2, ist dagegen zum Teil zurückzuführen auf ein stärkeres Zwangsmischen der Teilchen in Si. Temperaturabhängige Untersuchungen zeigen, dass es sich hierbei vorwiegend um ballistisches Mischen handelt, was prinzipiell auch durch MD-Simulationen in der Literatur bestätigt wird [126–129]. Die Bestrahlung führt schließlich zu einem kompletten Auflösen der Teilchen in einer amorphen Au/Si-Phase, eine kristalline Au_5Si_2-Phase, wie in anderen Arbeiten dokumentiert [115, 117, 130], kann hier nicht nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen zunächst eindrucksvoll die Qualität der mizellaren Teilchenpräparation, die eine wesentliche Voraussetzung für die gezeigten Untersuchungen darstellt. Insbesondere die Kombination dieser Technik mit einem photochemisch kontrollierten Teilchenwachstum [133] sollte das verfügbare Größenspektrum an Nanoteilchen entsprechender Qualität deutlich erweitern, wodurch u.a. die Untersuchung eines größenabhängigen Sputter-Verhaltens der Teilchen weiter ausgebaut werden kann. Die unterschiedlichen Auswirkungen der Ionenbestrahlung, die je nach Wahl des Substrats in Erscheinung treten, betonen zudem die Bedeutung der konkreten Umgebung auf das Verhalten der Nanoteilchen und zeigen, wo mögliche Schwierigkeiten für die zukünftige Anwendung von Ionenstrahltechniken zur gezielten Modifikation von Nanoteilchen liegen. Im Hinblick auf die Eigenschaften der Teilchen wären zudem detaillierte Untersuchungen der Auswirkung von Ionenbestrahlungen auf die Struktur der Teilchen selbst interessant, wodurch z.B. magnetische Eigenschaften gezielt beeinflusst werden könnten. So wurden begleitend zu dieser Arbeit bereits erste erfolgreiche Experimente an FePt-Teilchen durchgeführt, die sich nach der Bestrahlung mit He^+-Ionen (350 keV) bei deutlich niedrigeren Temperaturen in die für magnetische Anwendungen interessante, geordnete $L1_0$-Phase bringen lassen, als dies bei unbestrahlten Teilchen der Fall ist [134]. Die Reduzierung der Übergangstemperatur von mehr als 100 K wird dabei auf eine Verringerung der Aktivierungsenergie für Diffusion der Teilchenatome aufgrund von ioneninduzierten Defekten zurückgeführt. Da die Temperaturen für den Phasenübergang von unbestrahlten FePt Teilchen in die geordnete Phase relativ hoch sind ($> 700^\circ$ C) [134], wäre die Ionenbestrahlung ein interessanter Ansatz, um diesen Übergang auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu erzielen, was wiederum relevant ist für eine mögliche Entwicklung zukünftiger magnetischer Datenspeicher. In diesem Kontext bieten die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auch eine wesentliche Grundlage, um das Potential der Ionenbestrahlung auf dem Gebiet der Nanotechnologie weiter auszubauen.

9. Summary

This work deals with the ion-irradiation of metallic nanoparticles in combination with various substrates. For the first time the advantages of the micellar technique to prepare nanoparticles were applied in order to perform irradiations on ensembles of nanoparticles with a sharp size distribution and large inter-particle distances. Due to these points it is possible to analyze different effects of ion-irradiation on nanoparticles in detail with respect to particle size and with expressive statistics. Particle diameters were systematically varied within the range of 2.5 - 14 nm, inter-particle distances range from 30 - 120 nm. Irradiations were performed with various inert gas ions with energies of 200 keV, resulting in an average ion range larger than the particle dimensions and therefore the effects of irradiation are mainly due to creation of structural defects within the particles and the underlying substrate as well.

Depending on the combination of nanoparticles and substrate, the irradiations result in different effects. The irradiation of Au nanoparticles on sapphire, e.g. allows a distinct examination of particle sputtering with respect to particle size. The experimental results proof that sputtering plays a crucial role in ion irradiation of nanoparticles and can be studied in detail with particles prepared by the micellar technique. A size-dependent effect, as predicted by Järvi *et al.* [16], can neither be confirmed nor denied in general. Rather can the experimental data be fitted by a constant sputter yield as well as by a size-dependent yield of the form $Y \sim R^2$. In order to achieve a significant distinction of these two models, additional experiments on larger particles would be necessary, which cannot be achieved by the micellar technique directly. A promising way is to combine the micellar technique with a photochemical tuning of particle growth [133], which is tested by now and will be able to provide larger particles of same quality for further experiments. In addition the distinct influence of the substrate is not yet clear, which also suggests further experiments on different types of substrate.

The main part of this work deals with ion-induced burrowing of metallic nanoparticles into the underlying substrate - an effect which is very pronounced especially with SiO_2-substrates. The use of micellar nanoparticles with sharp size distribution combined with AFM and TEM analysis allows a much more detailed look at this effect than other works on that topic so far. The experimental results shown here not only confirm the model of Hu *et al.*, which explains the burrowing of particles through thermodynamic capillary forces in combination with ion-induced viscous flow of the substrate, but also show that sputtering of particles has to be considered as well in order to give a qualitative description. The combination of both effects allows a much better fit of the experimental data than the theory without sputtering, so far. Especially the detailed analysis of particle ensembles with different particle sizes can only be described satisfactorily by combining the burrowing of particles with a size-dependent sputter yield of the form $Y \sim R^2$. In addition the experimental decrease of particle height under irradiation with different ions can be described uniformly as a function

of radiation damage (in dpa), and Au, Pt, as well as FePt particles show a similar behaviour under irradiation, which in turn confirms the picture of thermodynamic capillary forces due to relatively small differences in their surface energies.

In contrast, ion-induced burrowing of Au particles on silicon, which is much faster than on SiO_2 for particles with large enough size, is due to stronger ion-beam mixing of the particles in Si. Temperature-dependent experiments reveal mainly a ballistic mixing process, which in principle is confirmed by MD simulations in the literature [126–129]. The irradiation leads to a complete destruction of the particles, resulting in an amorphous Au/Si phase, whereas a crystalline Au_5Si_2 phase, as described by others [115, 117, 130], can not be distinguished in this case.

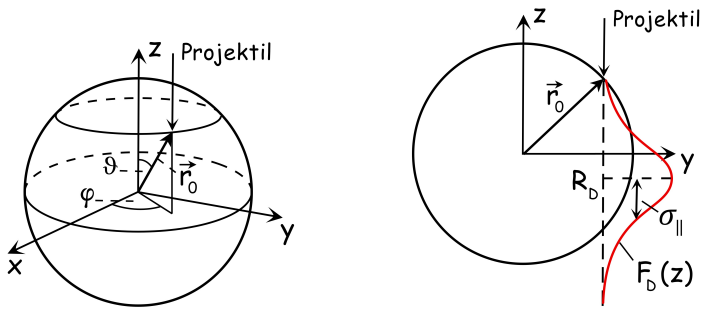
First of all, the results of this work proof the quality of the micellar particle preparation, which is a basic requirement for the experiments shown. Especially the combination of this method with a photochemical tuning of particle growth [133] should be able to increase the spectrum of particle sizes available with equal quality, giving the opportunity to further examine the size-dependent sputtering of particles. The different effects of ion irradiation, that depend on the concrete substrate, show the influence of the particle surrounding and reveal possible difficulties for future applications of ion-beam techniques in order to modify nanoparticles. With respect to the particle properties also a detailed look on the effect of irradiation on the particle structure would be interesting, which might lead to a deliberate influence on magnetic properties, for example. Within the context of this work, first successful experiments were performed on FePt particles, showing a significant reduction of the ordering temperature leading to the magnetically interesting, ordered $L1_0$ phase. This reduction of the ordering temperature of more than 100 K was attributed to a reduction of activation energy for atomic diffusion due to ion-induced structural defects. Since ordering temperatures of the $L1_0$ phase of unirradiated FePt particles are rather high ($> 700^\circ$ C) [134], ion irradiation would be an interesting way to achieve the ordering transition at much lower temperatures, which is a relevant point for the potential development of future magnetic devices. Within this context the results of this work also provide a profound basis to further extend the potentials of ion irradiation in the field of nanotechnologies.

A. Berechnung der Sputter-Ausbeute von Nanoteilchen

Ausgehend von Gl. 3.15 ist die Sputter-Ausbeute $Y_0(\vec{r}_0)$, die ein Projektil verursacht, das am Punkt $\vec{r}_0$ auf eine Oberfläche S auftrifft, proportional zur Energie, die an dieser Oberfläche in nukleare Stöße umgesetzt wird (siehe auch [16, 40]):

$$Y_0(\vec{r}_0) = \Lambda \int_S F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)\, \mathrm{d}^2\vec{r}\,. \tag{A.1}$$

Λ ist eine Proportionalitätskonstante, die von den Eigenschaften der bestrahlten Probe abhängt; insbesondere geht hier die Oberflächenbindungsenergie U_0 ein, die ein Atom mindestens aufbringen muss, um gesputtert zu werden. Für ein kugelförmiges Nanoteilchen ist die Situation in Abb. A.1 dargestellt. Der Koordinatenursprung liegt dabei im Zentrum des Teilchens, die ursprüngliche Richtung des Projektils ist parallel zur z-Achse gewählt. Die Integration in Gl. A.1 erfolgt hier über die gesamte Kugeloberfläche.



(a) 3D-Ansicht (b) Seitenansicht

Abbildung A.1.: Skizze zum Sputtern von Nanoteilchen: (a) Überblick und Koordinatensystem, (b) Seitenansicht mit gaußförmiger Verteilung der deponierten Energie.

Für die weitere Berechnung lässt sich $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$ als unabhängig von der betrachteten Oberfläche ansehen und durch eine gaußförmige Verteilung abschätzen [16, 48]:

$$F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0) = \frac{E}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}\, \sigma_\parallel \sigma_\perp^2}\, e^{-\frac{1}{2\sigma_\parallel^2}(z - z_0 + R_D)^2}\, e^{-\frac{1}{2\sigma_\perp^2}\left((x-x_0)^2 + (y-y_0)^2\right)}\,. \tag{A.2}$$

Dabei ist $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ der Auftreffpunkt des Projektils auf das Teilchen, R_D der Schwerpunkt der Verteilung in Richtung der ursprünglichen Bahn des Projektils (parallel zur z-Achse) und $\sigma_\parallel$ bzw. $\sigma_\perp$ sind die Standardabweichungen der Verteilung in dieser Richtung

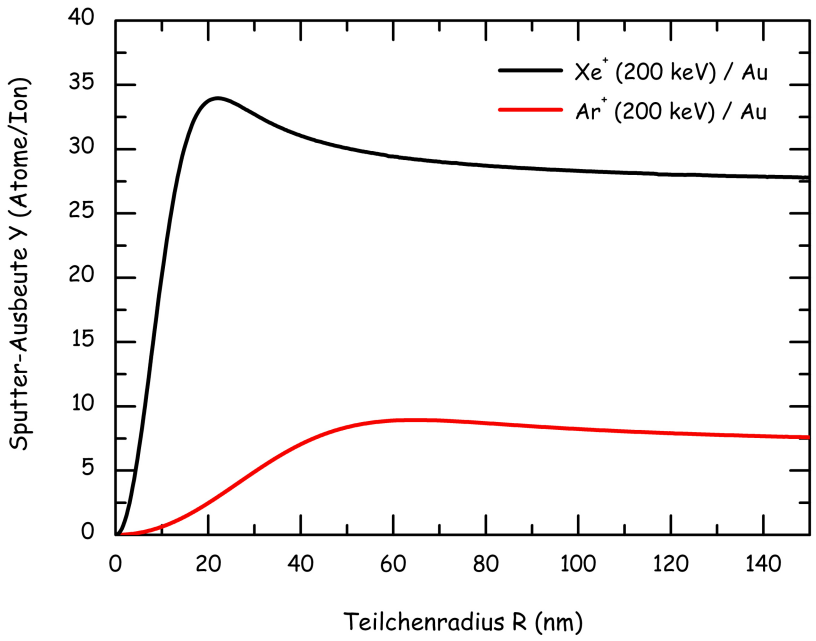


Abbildung A.2.: Theoretischer Verlauf der Sputter-Ausbeute $Y(R)$ kugelförmiger Au-Teilchen als Funktion des Teilchenradius R bei Bestrahlung mit Ar^+- bzw. Xe^+-Ionen einer Energie von 200 keV, berechnet nach der Theorie von Sigmund [16, 48] unter Verwendung von Parametern für Volumen-Gold aus SRIM-Simulationen (Tab. A.1).

bzw. senkrecht dazu. E ist der Anteil der Energie des Projektils, der in nukleare Stöße umgesetzt wird.

Kombiniert man Gl. A.1 mit Gl. A.2, so ergibt sich bei Integration über die Oberfläche eines kugelförmigen Teilchens mit Radius R (in Polarkoordinaten):

$$Y_0(\vec{r}_0) = \frac{\Lambda E R^2}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} \sigma_\parallel \sigma_\perp^2} \int_0^\pi I(\vartheta, \vartheta_0, \varphi_0) \sin\vartheta \, e^{-\frac{R^2}{2\sigma_\parallel^2}\left(\cos\vartheta - \cos\vartheta_0 + \frac{R_D}{R}\right) - \frac{R^2}{2\sigma_\perp^2}\left(\sin^2\theta + \sin^2\vartheta_0\right)} \mathrm{d}\vartheta \,, \quad \text{(A.3)}$$

$$\text{mit} \qquad I(\vartheta, \vartheta_0, \varphi_0) = \int_{-\pi}^{\pi} e^{\frac{R^2}{\sigma_\perp^2} \sin\vartheta \sin\vartheta_0 \cos(\varphi - \varphi_0)} \mathrm{d}\varphi \,.$$

Dabei sind ϑ bzw. φ die Winkel im sphärischen Koordinatensystem und $\vec{r}_0 = (R, \vartheta_0, \varphi_0)$ ist der Auftreffpunkt des Projektils auf der Kugeloberfläche in Polarkoordinaten.

Der mittlere Sputterabtrag $Y(R)$ aller Projektile, die die Kugel treffen können, ergibt sich aus dem Mittelwert von Gl. A.3 über alle möglichen Auftreffpunkte $\vec{r}_0$. Setzt man voraus, dass die ursprünglichen Richtungen aller Projektile parallel verlaufen, ergibt sich (gemittelt über den Teilchenquerschnitt):

$$Y(R) = \frac{\int Y_0(\vec{r}_0) \, \mathrm{d}^2\vec{r}_0}{\int \mathrm{d}^2\vec{r}_0} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\vartheta_0 \sin\vartheta_0 \, Y_0(\vec{r}_0) \, \mathrm{d}\vartheta_0 \, \mathrm{d}\varphi_0 \,. \quad \text{(A.4)}$$

Gl. A.4 kann numerisch gelöst werden; als notwendige Eingangsgrößen benötigt man lediglich den Schwerpunkt R_D und die Standardabweichungen $\sigma_\parallel$ bzw. $\sigma_\perp$ der Verteilung $F_D(E, \vec{r}, \vec{r}_0)$, die sich aus der Simulation von Bestrahlungen einer Volumen-Probe ermitteln lassen. Die Größe ΛE wird sinnvollerweise so gewählt, dass sich für $R \to \infty$ die Sputter-Ausbeute des Volumen-Materials ergibt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Gl. A.1 strenggenommen nur für ein unendlich ausgedehntes System gilt, d.h. die Einschränkung der Stoßkaskaden durch die begrenzende Oberfläche wird nicht berücksichtigt. Für $R \to 0$ dürfte die Sputter-Ausbeute durch diese Berechnung also zu hoch abgeschätzt werden. Auch ist der Einfluss der Oberflächenbindungsendergie U_0 nur indirekt über die Proportionalitätskonstante Λ enthalten. Etwaige Änderungen von U_0 mit abnehmendem Teilchenradius werden ebenfalls nicht berücksichtigt.

Abb. A.2 zeigt die nach Gl. A.4 berechnete Sputter-Ausbeute $Y(R)$ am konkreten Beispiel der Bestrahlung von Au-Nanoteilchen mit Ar^+- bzw. Xe^+-Ionen einer Energie von 200 keV. Die für die Berechnung notwendigen Eingangsgrößen wurden durch Simulationen der Bestrahlung von Volumen-Gold mittels SRIM [44] ermittelt. Die Kurven wurden dabei durch die Wahl von ΛE so normiert, dass sich für $R \to \infty$ die Sputter-Ausbeute des Volumen-Materials gemäß den SRIM-Simulationen ergibt. Die für die Berechnung verwendeten Werte sind in Tab.A.1 aufgelistet.

Tabelle A.1.: Eingangsgrößen zur Berechnung von $Y(R)$ aus SRIM-Simulationen [44].

	Ar^+	Xe^+
E (keV)	200	200
R_D (nm)	34	7,1
$\sigma_\parallel$ (nm)	43	17,9
$\sigma_\perp$ (nm)	45	12,7
Y_b (Atome/Ion)	6,68	27,3

B. Herleitung zum Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in ein viskoses Medium

Das Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in ein viskoses Medium wird - für ein hinreichend kleines Teilchen - bestimmt durch Kapillarkräfte, die sich im Zuge der Minimierung der freien Oberflächenenergie des Systems Teilchen/Substrat ergeben. Die Geschwindigkeit, mit der das Teilchen in das viskose Substrat einsinkt, lässt sich dabei folgendermaßen berechnen [19]:

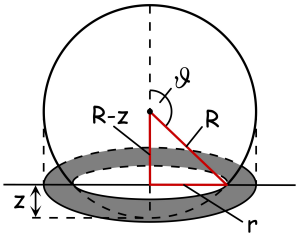


Abbildung B.1.: Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in ein viskoses Medium: zur Berechnung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien.

Maßgeblich für die Änderung der freien Oberflächenenergie des Gesamtsystems sind die Oberflächen von Teilchen und Substrat, sowie die Grenzfläche zwischen beiden. Für die Oberfläche des Teilchens außerhalb des viskosen Mediums gilt (vgl. Abb. B.1):

$$A_T = 2\pi R^2 \int_0^{\pi - \arccos\frac{R-z}{R}} \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta = 2\pi R \, (2R - z) \, . \tag{B.1}$$

Dabei ist z die Tiefe, bis zu der das Teilchen in das Substrat eingesunken ist. Die Grenzfläche zwischen Teilchen und Substrat ergibt sich dann als

$$A_{S,T} = 4\pi R^2 - A_T = 2\pi R z \, . \tag{B.2}$$

Von der Oberfläche des Substrats trägt zu einer Änderung der gesamten Oberflächenenergie letztlich nur der Teil bei, der der Projektionsfläche des Teilchens auf die Substratoberfläche entspricht und nicht vom Teilchen selbst eingenommen wird (vgl. Abb. B.1):

$$A_S = R^2\pi - r^2\pi = R^2\pi - \left(R^2 - (R-z)^2\right)\pi = (R-z)^2\,\pi \, . \tag{B.3}$$

Die gesamte freie Oberflächenenergie des Systems ergibt sich aus dem Produkt der Fläche

mit der jeweiligen spezifischen Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie γ_T (Teilchen), γ_S (Substrat) und $\gamma_{S,T}$ (Substrat/Teilchen) :

$$G = G_T + G_{S,T} + G_S\,, \tag{B.4}$$

mit

$$G_T = \gamma_T\, 2\pi\, R\ (2\,R - z) \tag{B.5}$$
$$G_{S,T} = \gamma_{S,T}\, 2\pi\, R\, z \tag{B.6}$$
$$G_S = \gamma_S\, \pi\ (R - z)^2\,. \tag{B.7}$$

Daraus lässt sich die Kraft berechnen, die das Teilchen zum Einsinken in das Substrat zwingt:

$$F_K = -\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}z} = 2\pi\,(R\ (\gamma_T + \gamma_S - \gamma_{S,T}) - \gamma_S\, z)\,. \tag{B.8}$$

Dieser Kraft wirkt die Reibungskraft entgegen, die sich aufgrund der Bewegung des Teilchens gegenüber der viskosen Umgebung einstellt [19, 135]:

$$F_R = \int\limits_{A_{S,T}} \left(-p\,\cos\vartheta + \sigma'_{rr}\,\cos\vartheta - \sigma'_{r\vartheta}\,\sin\vartheta\right)\,\mathrm{d}^2\vec{r} = \int\limits_{A_{S,T}} \frac{3\eta v}{2\,R}\,\mathrm{d}^2\vec{r} \;=\; 3\pi\eta v\, z\,. \tag{B.9}$$

Hierbei ist p der Druck des viskosen Mediums, σ' dessen zäher Spannungstensor (in Kugelkoordinaten) und η seine Viskosität; v ist die Geschwindigkeit des kugelförmigen Teilchens gegenüber dem ruhenden Medium. Die Integration erfolgt über die gesamte Grenzfläche $A_{S,T}$ zwischen Teilchen und viskosem Substrat. Ist das Teilchen vollständig eingesunken ($z = 2R$), so ergibt Gl. B.9 letztlich die Stokes'sche Reibungkraft $F_R = 6\pi\eta R\, v$.

Im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich aus Gl. B.8 und B.9 die Geschwindigkeit v angeben, mit der das Teilchen in das viskose Medium einsinkt:

$$v = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = b\,\frac{aR - z}{z}\,, \tag{B.10}$$

mit

$$a = \frac{\gamma_S + \gamma_T - \gamma_{S,T}}{\gamma_S} \tag{B.11}$$

$$b = \frac{2\,\gamma_S}{3\,\eta}\,. \tag{B.12}$$

Unter Verwendung von Gl. B.11 lässt sich die Kapillarkraft (Gl. B.8) schreiben als

$$F_K = 2\pi\,\gamma_S\,(aR - z)\,. \tag{B.13}$$

Daraus - wie auch aus Gl. B.10 - wird ersichtlich, dass das Teilchen allein aufgrund der Kapillarkraft maximal bis zu einer Tiefe von $z_{\max} = a\,R$ einsinken kann. Diese Tiefe wird durch die Konstante a und damit durch das Benetzungsverhalten des viskosen Mediums und des kugelförmigen Teilchens bestimmt, also durch die Oberflächen- und Grenzflächenenergien (Gl. B.11). Demnach bedeutet $a = 2$, dass das Teilchen letztlich vollständig vom viskosen

Medium bedeckt wird, während es für $a = 0$ überhaupt nicht einsinkt.

Vergleich der Kapillarkraft mit der Gewichtskraft

Aus dem Vergleich mit der Gewichtskraft eines kugelförmigen Teilchens der Dichte ρ

$$F_G = \frac{4}{3} R^3 \pi \rho g \tag{B.14}$$

wird deutlich, dass die Kapillarkraft für Teilchengrößen auf der Nanometerskala wesentlich größer ist, und die Gewichtskraft des Teilchens bei der Betrachtung des Einsinkens vernachlässigt werden kann. So ergibt sich aus Gl. B.13 und B.14:

$$\frac{F_G}{F_K} = \frac{2\rho g}{3\gamma_S} \cdot \frac{R^3}{aR - z}\,. \tag{B.15}$$

Für Au-Teilchen auf SiO_2 erhält man zu Beginn des Einsinkens ($z = 0$) mit $\rho_{\mathrm{Au}} = 19{,}31\ \mathrm{g/cm^3}$ [44] und $\gamma_{\mathrm{SiO_2}} = 0{,}31\ \mathrm{J/m^2}$ [19] für den Fall vollständiger Benetzung ($a = 2$):

$$\frac{F_G}{F_K} \approx 2 \times 10^5 \frac{1}{\mathrm{m^2}} \cdot R^2. \tag{B.16}$$

Für Teilchen mit $R = 5$ nm ist die Kapillarkraft demnach um etwa einen Faktor 10^{11} größer als die Gewichtskraft. Erst für Teilchengrößen im Millimeter-Bereich sind die Gewichtskraft und die Kapillarkraft gleich groß.

Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in zwei aneinandergrenzende viskose Medien

Etwas komplizierter wird die Beschreibung eines kugelförmigen Teilchens, dass zunächst in eine dünnere Schicht eines viskosen Mediums A und anschließend weiter in ein angrenzendes Medium B einsinkt (vgl. Abb. B.2). Aufgrund der Kapillarkräfte wäre dies nur dann der Fall, wenn die Schichtdicke x des Mediums A geringer ist als der Teilchendurchmesser und die Oberflächen-/Grenzflächenenergien der beteiligten Komponenten ein weiteres Eindringen des Teilchens in das Medium B begünstigen.

Der gesamte Prozess des Einsinkens lässt sich hierbei in drei getrennte Schritte zerlegen: Das Einsinken des Teilchens in die viskose Schicht A ist zunächst identisch mit den bislang gezeigten Berechnungen (Gl. B.1 - B.13). Ist die Schichtdicke x des Mediums A nun kleiner als der Teilchendurchmesser $2R$, so wird das Teilchen - bei entsprechender Kombination der beteiligten Oberflächen-/Grenzflächenenergien - weiter in das Medium B einsinken, wobei für die mathematische Beschreibung dieses zweiten Schritts in der freien Grenzflächenenergie des Systems zusätzlich die Flächen zwischen Teilchen und Medium B und zwischen

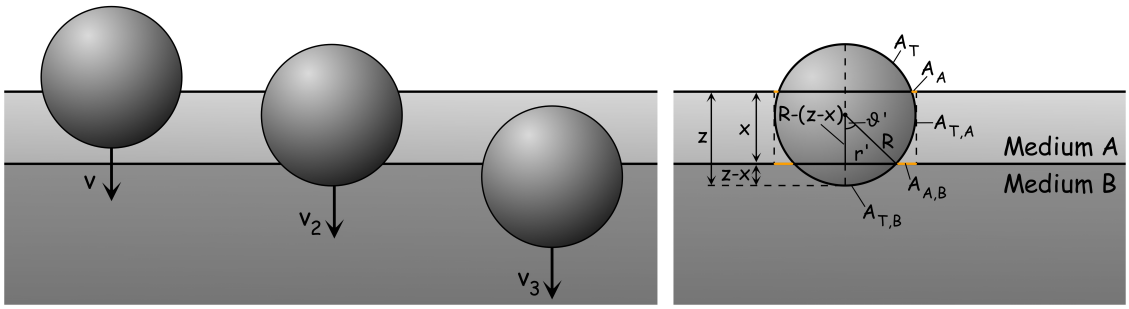


Abbildung B.2.: Einsinken eines kugelförmigen Teilchens in zwei aneinandergrenzende viskose Medien A und B (inkl. Skizze zur Definition der verwendeten Größen).

Medium A und Medium B berücksichtigt werden müssen:

$$A_{T,B} = 2\pi R^2 \int_0^{\arccos\frac{R-(z-x)}{R}} \sin\vartheta' \,\mathrm{d}\vartheta' = 2\pi R\,(z-x) \tag{B.17}$$

$$A_{A,B} = R^2\pi - r'^2\pi = R^2\pi - \left(R^2 - (R-(z-x))^2\right)\pi = (R-(z-x))^2\,\pi\,. \tag{B.18}$$

Die Grenzfläche zwischen Teilchen und Medium A reduziert sich dementsprechend um den Anteil des Teilchens, der sich bereits in Medium B befindet. Gl. B.2 wird damit zu

$$A_{T,A} = 2\pi R z - 2\pi R\,(z-x) = 2\pi R x\,. \tag{B.19}$$

Die gesamte freie Grenzflächenenergie G_2 des Systems setzt sich dann folgendermaßen zusammen:

$$\begin{aligned} G_2 &= G_T + G_{T,A} + G_A + G_{T,B} + G_{I,B} && \text{(B.20)}\\ &= \gamma_T A_T + \gamma_{T,A} A_{T,A} + \gamma_A A_A + \gamma_{T,B} A_{T,B} + \gamma_{A,B} A_{A,B}\,, && \text{(B.21)} \end{aligned}$$

wobei γ_i bzw. $\gamma_{i,j}$ die spezifischen Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien der beteiligten Komponenten (Teilchen T, Medium A und Medium B) sind. Die Grenzflächen A_i bzw. $A_{i,j}$ entsprechen denen in Gl. B.1 und B.3 bzw. B.17 - B.19. Die resultierende Kapillarkraft $F_{K,2}$ ergibt sich damit zu

$$F_{K,2} = -\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}z} = 2\pi\,(\gamma_A + \gamma_{A,B})\,(a_2 R - z + c_2 x)\,, \tag{B.22}$$

mit

$$a_2 = \frac{\gamma_T + \gamma_A + \gamma_{A,B} - \gamma_{T,B}}{\gamma_A + \gamma_{A,B}} \tag{B.23}$$

$$c_2 = \frac{\gamma_{A,B}}{\gamma_A + \gamma_{A,B}}\,. \tag{B.24}$$

Die Reibungskraft $F_{R,2}$ setzt sich in diesem Fall aus den Anteilen innerhalb des Mediums A und des Mediums B zusammen, die entsprechend der jeweiligen Grenzflächenanteile zwi-

schen dem Teilchen und dem Medium A bzw. dem Teilchen und dem Medium B gewichtet sind und die jeweiligen Viskositäten η_A bzw η_B enthalten:

$$F_{R,2} = \int\limits_{A_{T,A}} \frac{3\eta_A v}{2\,R}\,\mathrm{d}^2\vec{r} + \int\limits_{A_{T,B}} \frac{3\eta_B v}{2\,R}\,\mathrm{d}^2\vec{r} \;=\; 3\pi\left(\eta_A x + \eta_B\left(z-x\right)\right)v\,. \tag{B.25}$$

Durch Gleichsetzen von Gl. B.22 und B.25 ergibt sich dementsprechend für die Geschwindigkeit des Einsinkens in diesem Fall:

$$v_2 = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = b_2\,\frac{a_2 R - z + c_2 x}{d_2 x + z}\,, \tag{B.26}$$

mit

$$b_2 = \frac{2\left(\gamma_A + \gamma_{A,B}\right)}{3\,\eta_B} \tag{B.27}$$

$$d_2 = \frac{\eta_A - \eta_B}{\eta_B}\,. \tag{B.28}$$

Die maximale Tiefe, bis zu der die Teilchen in diesem Fall einsinken werden, ergibt sich aus Gl. B.22 zu $z_{\max} = a_2 R + c_2 x$ und wird somit ebenfalls von den beteiligten spezifischen Oberflächen-/Grenzflächenenergien (a_2 und c_2) sowie der Dicke x des Mediums A bestimmt. Da die Konstanten a_2 und c_2 durch die Materialkombination von Teilchen und Substrat (Medium A bzw. B) festgelegt sind, ist die maximale Einsinktiefe realtiv zum Teilchenradius $z_{\max}/R$ abhängig von der Dicke x der Schicht A. In anderen Worten bedeutet dies, dass Teilchen unterschiedlicher Größe bei gleicher Dicke des Mediums A relativ zu ihrem Radius unterschiedlich weit einsinken.

Bei entsprechender Kombination der beteiligten Grenzflächenenergien ist es nun auch möglich, dass Teilchen, deren Durchmesser größer ist als die Dicke des Mediums A, insgesamt weiter in das Medium B einsinken, auch wenn sie bereits vollständig vom Medium A bedeckt sind. In diesem Fall vereinfacht sich die mathematische Beschreibung wieder, da analog zu Gl. B.1 - B.13 nur der Übergang von einem Medium in ein zweites betrachtet werden muss. Da hier allerdings Medium A das Vakuum in Gl. B.1 - B.13 ersetzt, ist für die Reibungskraft $F_{R,3}$ auch in diesem Fall der Beitrag beider Medien A und B mit den entsprechenden Viskositäten η_A und η_B zu berücksichtigen. In Analogie zu den bisherigen Betrachtungen ergibt sich schließlich für die Kapillarkraft

$$F_{K,3} = 2\pi\,\gamma_{A,B}\left(a_3 R - \left(z-x\right)\right)\,, \tag{B.29}$$

mit

$$a_3 = \frac{\gamma_{T,A} + \gamma_{A,B} - \gamma_{T,B}}{\gamma_{A,B}}\,, \tag{B.30}$$

und für die Geschwindigkeit, mit der das Teilchen vom Medium A in das Medium B einsinkt:

$$v_3 = \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = b_3\,\frac{a_3 R - \left(z-x\right)}{2R + d_3\left(z-x\right)}\,, \tag{B.31}$$

mit

$$b_3 = \frac{2\gamma_{A,B}}{3\,\eta_A} \tag{B.32}$$

$$d_3 = \frac{\eta_B - \eta_A}{\eta_A} \,. \tag{B.33}$$

Auch hier wird die maximale Tiefe $z_{\max} = a_3 R + x$, bis zu der das Teilchen einsinken kann, durch die spezifischen Grenzflächenenergien (a_3) bestimmt.[1]

[1] Man beachte, dass die Koordinate z hier von der Oberfläche des Mediums A gerechnet wird (vgl. Abb. B.2).

C. Ergänzende Angaben zu SRIM-Simulationen

Verschiedene Punkte innerhalb dieser Arbeit wurden anhand von Ergebnissen aus SRIM-Simulationen diskutiert. Eine detaillierte Beschreibung des Programms findet sich in [42]. Simulationen, die in der vorliegenden Arbeit präsentiert werden, wurden mit der Version SRIM-2008.03 durchgeführt [44]. Im Folgenden sind dazu verwendete spezifische Eingangsgrößen aufgelistet (Tab. C.1), sowie ausgewählte Ergebnisse aus diesen Simulationen (Tab. C.2).

Tabelle C.1.: Targetspezifische Parameter - atomare Dichte n, Verlagerungsenergie E_d, Bindungsenergie E_b und Oberflächenbindungsenergie E_{sb} [44].

	n (Atome/cm^3)	E_d (eV)	E_b (eV)	E_{sb} (eV)
Au	$5,903 \times 10^{22}$	25	3	3,8
Pt	$6,621 \times 10^{22}$	25	3	5,86
FePt	$7,035 \times 10^{22}$	25 / 25	3/3	4,34/5,86
Si	$4,976 \times 10^{22}$	15	2	4,7
SiO_2	$6,975 \times 10^{22}$	15 / 28	2 / 3	4,7 / 2
Al_2O_3	$11,72 \times 10^{22}$	25 / 28	3 / 3	3,36 / 2

Tabelle C.2.: Ergebnisse der Simulationen - mittlere Reichweite und Streuung der Ionen $R_p \pm \Delta R_p$, max. nukl. und elektr. Energieverlust $(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)$ und Sputter-Ausbeute Y_b [44].

Projektil	Target	R_p (nm)	ΔR_p (nm)	$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{n,\mathrm{max}}$ (eV/nm)	$(\mathrm{d}E/\mathrm{d}x)_{e,\mathrm{max}}$ (eV/nm)	Y_b (Atome/Ion)
Ar (200 keV)	Au	69	37	1557	897	6,68
	Pt	60	32	1701	1088	4,95
	FePt	73	36	1451	899	3,20
	Si	207	62	526	502	0,49
	SiO_2	211	60	570	433	0,84
	Al_2O_3	122	34	960	818	1,47
Xe (200 keV)	Au	25	14	6589	553	27,3
	SiO_2	87	22	2313	360	3,32
He (200 keV)	Au	414	139	16	449	0,02
	SiO_2	1084	129	15	274	0,002

Literaturverzeichnis

[1] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) - Referat „Nanomaterialien: Neue Werkstoffe“: *nano.DE-Report 2009 - Status Quo der Nanotechnologie in Deutschland* (2009).

[2] S. SUN, C. B. MURRAY, D. WELLER, L. FOLKS und A. MOSER: *Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*, Science **287**, 1989 (2000).

[3] P. ZIJLSTRA, J. W. M. CHON und M. GU: *Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods*, Nature **459**, 410 (2009).

[4] G. SCHMID und B. CORAIN: *Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities*, Eur. J. Inorg. Chem. **2003**, 3081 (2003).

[5] S. HABENICHT, K. P. LIEB, J. KOCH und A. D. WIECK: *Ripple propagation and velocity dispersion on ion-beam-eroded silicon surfaces*, Phys. Rev. B **65**, 115327 (2002).

[6] W. BOLSE, B. SCHATTAT und A. FEYH: *Modification of thin-layer systems by swift heavy ions*, Appl. Phys. A **77**, 11 (2003).

[7] S. FACSKO, T. DEKORSY, C. KOERDT, C. TRAPPE, H. KURZ, A. VOGT und H. L. HARTNAGEL: *Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering*, Science **285**, 1551 (1999).

[8] F. FROST, A. SCHINDLER und F. BIGL: *Roughness Evolution of Ion Sputtered Rotating InP Surfaces: Pattern Formation and Scaling Laws*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4116 (2000).

[9] M. STROBEL, K.-H. HEINIG, W. MÖLLER, A. MELDRUM, D. S. ZHOU, C. W. WHITE und R. A. ZUHR: *Ion beam synthesis of gold nanoclusters in SiO_2: Computer simulations versus experiments*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **147**, 343 (1999).

[10] A. MIOTELLO, G. DE MARCHI, G. MATTEI, P. MAZZOLDI und C. SADA: *Clustering of gold atoms in ion-implanted silica after thermal annealing in different atmospheres*, Phys. Rev. B **63**, 075409 (2001).

[11] K. HEINIG, T. MÜLLER, B. SCHMIDT, M. STROBEL und W. MÖLLER: *Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures*, Appl. Phys. A **77**, 17 (2003).

[12] P. KLUTH, B. JOHANNESSEN, G. J. FORAN, D. J. COOKSON, S. M. KLUTH und M. C. RIDGWAY: *Disorder and cluster formation during ion irradiation of Au nanoparticles in SiO_2*, Phys. Rev. B **74**, 014202 (2006).

[13] G. RIZZA, H. CHEVERRY, T. GACOIN, A. LAMASSON und S. HENRY: *Ion beam irradiation of embedded nanoparticles: Toward an in situ control of size and spatial distribution*, J. Appl. Phys. **101**, 014321 (2007).

[14] Y. K. MISHRA, F. SINGH, D. K. AVASTHI, J. C. PIVIN, D. MALINOVSKA und E. PIPPEL: *Synthesis of elongated Au nanoparticles in sili matrix by ion irradiation*, Appl. Phys. Lett. **91**, 063103 (2007).

[15] G. KÄSTLE, H. G. BOYEN, F. WEIGL, G. LENGL, T. HERZOG, P. ZIEMANN, S. RIETHMÜLLER, O. MAYER, C. HARTMANN, J. P. SPATZ, M. MÖLLER, M. OZAWA, F. BANHART, M. G. GARNIER und P. OELHAFEN: *Micellar Nanoreactors - Preparation and Characterization of Hexagonally Ordered Arrays of Metallic Nanodots*, Adv. Funct. Mater. **13**, 853 (2003).

[16] T. T. JÄRVI, J. A. PAKARINEN, A. KURONEN und K. NORDLUND: *Enhanced sputtering from nanoparticles and thin films: Size effects*, EPL **82**, 26002 (2008).

[17] D.-Q. YANG, E. SACHER und M. MEUNIER: *The creation of Au nanoscale surface patterns by the low energy Ar^+ beam irradiation of Au clusters evaporated onto a SiO_2/Si surface*, Appl. Phys. A **80**, 575 (2005).

[18] F. RUFFINO, R. DE BASTIANI, M. G. GRIMALDI, C. BONGIORNO, F. GIANNAZZO, F. ROCCAFORTE, C. SPINELLA und V. RAINERI: *Self-organisation of Au nanoclusters on the SiO_2 surface induced by 200 keV-Ar^+ irradiation*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **257**, 810 (2007).

[19] X. HU, D. G. CAHILL und R. S. AVERBACK: *Burrowing of Pt nanoparticles into SiO_2 during ion-beam irradiation*, J. Appl. Phys. **92**, 3995 (2002).

[20] Y. ZHONG, Y. ASHKENAZY, K. ALBE und R. AVERBACK: *Ion beam smoothening of metal surfaces*, J. Appl. Phys. **94**, 4432 (2003).

[21] I. BESZEDA, E. G. GONTIER-MOYA und A. W. IMRE: *Surface Ostwald-ripening and evaporation of gold beaded films on sapphire*, Appl. Phys. A **81**, 673 (2005).

[22] U. HEIZ, F. VANOLLI, L. TRENTO und W.-D. SCHNEIDER: *Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 1986 (1997).

[23] I. M. GOLDBY, B. VON ISSENDORFF, L. KUIPERS und R. E. PALMER: *Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3327 (1997).

[24] S. SUN, S. ANDERS, T. THOMSON, J. E. E. BAGLIN, M. F. TONEY, H. F. HAMANN, C. B. MURRAY und B. D. TERRIS: *Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B **107**, 5419 (2003).

[25] S. MÖSSMER, J. P. SPATZ, M. MÖLLER, T. ABERLE, J. SCHMIDT und W. BURCHARD: *Solution Behavior of Poly(styrene)-block-poly(2-vinylpyridine) Micelles Containing Gold Nanoparticles*, Macromolecules **33**, 4791 (2000).

[26] J. P. SPATZ: *Kontrollierte Mineralisation in dispersen Phasen von Zweiblockcopolymeren*, Dissertation, Universität Ulm (1996).

[27] S. MÖSSMER: *Size Control of Metallic Nanoparticles and Surface Patterning by Self-Assembly of Diblock Copolymers*, Dissertation, Universität Ulm (1999).

[28] T. HERZOG: *Untersuchungen zum Verhalten selbstorganisierter metallischer Nanoteilchen*, Dissertation, Universität Ulm (1999).

[29] F. WEIGL: *Geordnete Nanoteilchen-Ensembles auf Oberflächen: Herstellung, thermische Stabilität und Anwendung als Ätzmaske*, Dissertation, Universität Ulm (2007).

[30] A. ETHIRAJAN: *Preparation and characterization of ordered arrays of elemental and alloy nanoparticles using a micellar approach*, Masterarbeit, Universität Ulm (2004).

[31] J. BANSMANN, S. KIELBASSA, H. HOSTER, F. WEIGL, H. G. BOYEN, U. WIEDWALD, P. ZIEMANN und R. J. BEHM: *Controlling the Interparticle Spacing of Au-Salt Loaded Micelles and Au Nanoparticles on Flat Surfaces*, Langmuir **23**, 10150 (2007).

[32] G. KÄSTLE: *Electron Transport in Nanomodulated, Epitaxial Gold Films*, Dissertation, Universiät Ulm (2003).

[33] A. ETHIRAJAN, U. WIEDWALD, H. G. BOYEN, B. KERN, L. HAN, A. KLIMMER, F. WEIGL, G. KÄSTLE, P. ZIEMANN, K. FAUTH, J. CAI, R. J. BEHM, A. ROMANYUK, P. OELHAFEN, P. WALTHER, J. BISKUPEK und U. KAISER: *A Micellar Approach to Magnetic Ultrahigh-Density Data-Storage Media: Extending the Limits of Current Colloidal Methods*, Adv. Mater. **19**, 406 (2007).

[34] B. KERN: *Mizellare Herstellung und Charakterisierung von magnetischen Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Universität Ulm (2006).

[35] A. KLIMMER, P. ZIEMANN, J. BISKUPEK, U. KAISER und M. FLESCH: *Size-dependent effect of ion bombardment on Au nanoparticles on top of various substrates: Thermodynamically dominated capillary forces versus sputtering*, Phys. Rev. B **79**, 155427 (2009).

[36] B. KUERBANJIANG: *Influence of structural parameters on the oxidation behaviour of FePt nanoparticles*, Masterarbeit, Universität Ulm (2007).

[37] L. HAN, U. WIEDWALD, B. KUERBANJIANG und P. ZIEMANN: *Fe oxidation versus Pt segregation in FePt nanoparticles and thin films*, Nanotechnology **20**, 285706 (2009).

[38] C. RONNING und P. ZIEMANN: *Ionenbestrahlung: neue Physik mit altem Prinzip*, Physik Journal **2**, 37 (2003).

[39] H. HOFSÄSS, C. RONNING, W. MÖLLER, H. HOMEIER, B. STRITZKER und J. LINDNER: *Physik mit Ionenstrahlung - Innovative Forschung in Deutschland*, Broschüre im Auftrag verschiedener Ionenstrahl-Gruppen Deutschlands (2003).

[40] P. SIGMUND: *Sputtering by Particle Bombardment I*, Bd. 47 von *Topics of Applied Physics*, Kap. 2 Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts, S. 9 – 71 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1981).

[41] M. NASTASI, J. W. MAYER und J. K. HIRVONEN: *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).

[42] J. F. ZIEGLER, J. P. BIERSACK und M. D. ZIEGLER: *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM Co., Chester, 2008).

[43] P. SIGMUND: *Particle Penetration and Radiation Effects*, Bd. 151 von *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 2008).

[44] J. F. ZIEGLER, J. P. BIERSACK und J. F. ZIEGLER: *Monte-Carlo Programm SRIM (Version SRIM-2008.03)*, www.srim.org (2008).

[45] D. A. THOMPSON: *High Density Cascade Effects*, Radiat. Eff. Defects Solids **56**, 105 (1981).

[46] G. H. KINCHIN und R. S. PEASE: *The Displacement of Atoms in Solids by Radiation*, Reports Prog. Phys. **18**, 1 (1955).

[47] P. SIGMUND: *A Note on Integral Equations of the Kinchin-Pease Type*, Radiat. Eff. Defects Solids **1**, 15 (1969).

[48] P. SIGMUND: *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).

[49] J. A. BRINKMANN: *On the Nature of Radiation Damage in Metals*, J. Appl. Phys. **25**, 961 (1954).

[50] F. SEITZ und J. S. KOEHLER: *Displacement of Atoms during Irradiation*, Bd. 2 von *Solid State Physics*, S. 305 – 442 (Academic Press Inc., New York, 1956).

[51] W. MÖLLER: *Fundamentals of Ion-Surface Interaction*, Vorlesungsskript der TU Dresden (WS 2003/2004).

[52] H. HOFSÄSS, H. FELDERMANN, R. MERK, M. SEBASTIAN und C. RONNING: *Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition*, Appl. Phys. A **66**, 153 (1998).

[53] H. TRINKAUS: *Ion Beam Induced Amorphization of Crystalline Solids: Mechanisms and Modeling*, Mater. Sci. Forum **248 - 249**, 3 (1997).

[54] P. SIGMUND und C. CLAUSSEN: *Sputtering from elastic-collision spikes in heavy-ion-bombarded metals*, J. Appl. Phys. **52**, 990 (1981).

[55] T. VAN DILLEN, A. POLMAN, P. R. ONCK und E. VAN DER GIESSEN: *Anisotropic plastic deformation by viscous flow in ion tracks*, Phys. Rev. B **71**, 024103 (2005).

[56] K. NORDLUND: *Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1-100 keV energy range*, Comp. Mat. Sci. **3**, 448 (1995).

[57] T. DÍAZ DE LA RUBIA: *Irradiation-Induced Defect Production in Elemental Metals and Semiconductors: A Review of Recent Molecular Dynamics Studies*, Annu. Rev. Mater. Sci. **26**, 613 (1996).

[58] S. MATTESON, B. M. PAINE, M. G. GRIMALDI, G. MEZEY und M.-A. NICOLET: *Ion Beam Mixing in amorphous Silicon 1. Experimental Investigation*, Nucl. Instrum. Methods **182/183**, 43 (1981).

[59] S. MATTESON, B. M. PAINE und M.-A. NICOLET: *Ion Beam Mixing in amorphous Silicon II. Theoretical Interpretation*, Nucl. Instrum. Methods **182/183**, 53 (1981).

[60] P. SIGMUND und A. GRAS-MARTI: *Theoretical Aspects of Atomic Mixing by Ion Beams*, Nucl. Instrum. Methods **182/183**, 25 (1981).

[61] F. PRIOLO, J. M. POATE, D. C. JACOBSON, J. LINNROS, J. L. BATSTONE und S. U. CAMPISANO: *Radiation-enhanced diffusion of Au in amorphous Si*, Appl. Phys. Lett. **52**, 1213 (1988).

[62] Y. T. CHENG, X.-A. ZHAO, T. BANWELL, T. W. WORKMAN, M.-A. NICOLET und W. L. JOHNSON: *Correlation between the cohesive energy and the onset of radiation-enhanced diffusion in ion mixing*, J. Appl. Phys. **60**, 2615 (1986).

[63] S. KLAUMÜNZER und G. SCHUMACHER: *Dramatic Growth of Glassy $Pd_{80}Si_{20}$ during Heavy-Ion Irradiation*, Phys. Rev. Lett. **51**, 1987 (1983).

[64] S. KLAUMÜNZER und A. BENYAGOUB: *Phenomenology of the plastic flow of amorphous solids induced by heavy-ion bombardment*, Phys. Rev. B **43**, 7502 (1991).

[65] S. KLAUMÜNZER: *Ion hammering of silica colloids*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **215**, 345 (2004).

[66] T. VAN DILLEN, E. VAN DER GIESSEN, P. R. ONCK und A. POLMAN: *Size-dependent ion-beam-induced anisotropic plastic deformation at the nanoscale by nonhydrostatic capillary stresses*, Phys. Rev. B **74**, 132103 (2006).

[67] C. A. VOLKERT: *Stress and plastic flow in silicon during amorphization by ion bombardment*, J. Appl. Phys. **70**, 3521 (1991).

[68] E. SNOEKS, A. POLMAN und C. A. VOLKERT: *Densification, anisotropic deformation, and plastic flow of SiO_2 during MeV heavy ion irradiation*, Appl. Phys. Lett. **65**, 2487 (1994).

[69] E. SNOEKS, T. WEBER, A. CACCIATO und A. POLMAN: *MeV ion irradiation-induced creation and relaxation of mechanical stress in silica*, J. Appl. Phys. **78**, 4723 (1995).

[70] S. G. MAYR und R. AVERBACK: *Surface Smoothing of Rough Amorphous Films by Irradiation-Induced Viscous Flow*, Phys. Rev. Lett. **87**, 196106 (2001).

[71] S. G. MAYR, Y. ASHKENAZY, K. ALBE und R. AVERBACK: *Mechanisms of Radiation-Induced Viscous Flow: Role of Point Defects*, Phys. Rev. Lett. **90**, 055505 (2003).

[72] A. GUTZMANN, S. KLAUMÜNZER und P. MEIER: *Ion-Beam-Induced Surface Instability of Glassy $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2256 (1995).

[73] H. TRINKAUS und A. I. RYAZANOV: *Viscoelastic Model for the Plastic Flow of Amorphous Solids under Energetic Ion Bombardment*, Phys. Rev. Lett. **74**, 5072 (1995).

[74] T. M. MAYER, E. CHASON und A. J. HOWARD: *Roughening instability and ion-induced viscous relaxation of SiO_2 surfaces*, J. Appl. Phys. **76**, 1633 (1994).

[75] S. G. MAYR und R. AVERBACK: *Effect of ion bombardment on stress in thin metal films*, Phys. Rev. B **68**, 214105 (2003).

[76] S. G. MAYR und R. AVERBACK: *Evolution of morphology in nanocrystalline thin films during ion irradiation*, Phys. Rev. B **68**, 075419 (2003).

[77] H. BAUMANN und K. BETHGE: *PIG Ion Source with End Extraction for Multiply Charged Ions*, Nucl. Instrum. Methods **122**, 517 (1974).

[78] H. BAUMANN und K. BETHGE: *The Frankfurt PIG Ion Source*, Nucl. Instrum. Methods **189**, 107 (1981).

[79] G. SIDENIUS: *Ion Sources for low Energy Accelerators*, Nucl. Instrum. Methods **151**, 349 (1978).

[80] G. SIDENIUS: *The Fundamental Features and Characteristics of Discharge and Plasma Ion Sources*, Radiat. Eff. Defects Solids **44**, 145 (1979).

[81] Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan: *THE S-5200 ULTRA-HIGH RESOLUTION FIELD EMISSION SEM - FEATURES AND SOME APPLICATIONS (Hitachi Scientific Instruments Technical Data Sheet No. 98)* (2001).

[82] G. RADNÓCZI und A. BARNA: *Transmission electron microscopy characterization of hard coatings and films: sample preparation aspects and results*, Surf. Coat. Technol. **80**, 89 (1996).

[83] J. BISKUPEK: Persönliche Mitteilung.

[84] J. BISKUPEK und U. KAISER: *Practical considerations on the determination of the accuracy of the lattice parameters measurements from digital recorded diffractograms*, J. Electron Microsc. **53**, 601 (2004).

[85] J. C. H. SPENCE: *High-Resolution Electron Microscopy* (Oxford University Press, Oxford, New York, 2003), 3. Aufl.

[86] J. P. SPATZ, S. SHEIKO, M. MÖLLER, R. G. WINKLER, P. REINEKER und O. MARTI: *Forces affecting the substrate in resonant tapping force microscopy*, Nanotechnology **6**, 40 (1995).

[87] I. HORCAS, R. FERNÁNDEZ, J. M. GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J. COLCHERO, J. GÓMEZ-HERRERO und A. M. BARO: WSXM*: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).

[88] P. BUFFAT und J.-P. BOREL: *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976).

[89] F. WEIGL, B. KOSLOWSKI und P. ZIEMANN: *Thermal stability of size-selected arrays of gold nanoparticles on (*$11\bar{2}0$*) sapphire – A thermal desorption spectroscopy study*, Surf. Sci. **602**, 3714 (2008).

[90] R. KISSEL und H. M. URBASSEK: *Sputtering from spherical Au clusters by energetic atom bombardment*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **180**, 293 (2001).

[91] R. KISSEL und H. M. URBASSEK: *Sputtering of a Au surface covered with large spherical clusters*, Int. J. Mass Spectrom. **208**, 29 (2001).

[92] C. J. MCHARGUE, D. L. JOSLIN und C. W. WHITE: *Ion beam mixing in insulator substrates*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **91**, 549 (1994).

[93] W. THOMSON: *On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid*, Phil. Mag. **42**, 448 (1871).

[94] K. K. NANDA: *Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **87**, 021909 (2005).

[95] K. K. NANDA, F. E. KRUIS und H. FISSAN: *Evaporation of Free PbS Nanoparticles: Evidence of the Kelvin Effect*, Phys. Rev. Lett. **89**, 256103 (2002).

[96] K. K. NANDA, A. MAISELS, F. E. KRUIS, H. FISSAN und S. STAPPERT: *Higher Surface Energy of Free Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **91**, 106102 (2003).

[97] T. CASTRO, R. REIFENBERGER, E. CHOI und R. P. ANDRES: *Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters*, Phys. Rev. B **42**, 8548 (1990).

[98] W. R. TYSON und W. A. MILLER: *Surface Free Energies of Solid Metals: Estimation from Liquid Surface Tension Measurements*, Surf. Sci. **62**, 267 (1977).

[99] C. T. CAMPBELL: *Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties*, Surf. Sci. Reports **27**, 1 (1997).

[100] K. K. NANDA, A. MAISELS und F. E. KRUIS: *Surface Tension and Sintering of Free Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. C **112**, 13488 (2008).

[101] J. EMSLEY: *Die Elemente* (Walter De Gruyter, Berlin, 1994), 2. Aufl.

[102] N. W. ASHCROFT und D. N. MERMIN: *Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, München, Wien, 2007), 3. Aufl.

[103] W. L. JOHNSON, Y. T. CHENG, M. VAN ROSSUM und M.-A. NICOLET: *When is Thermodynamics relevant to Ion-Induced Atomic Rearrangements in Metals?*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **7/8**, 657 (1985).

[104] P. M. AJAYAN und L. D. MARKS: *Evidence for sinking of small particles into substrates and implications for heterogeneous catalysis*, Nature **338**, 139 (1989).

[105] C. G. ZIMMERMANN, M. YEADON, K. NORDLUND, J. M. GIBSON, R. AVERBACK, U. HERR und K. SAMWER: *Burrowing of Co Nanoparticles on Clean Cu and Ag Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1163 (1999).

[106] C. G. ZIMMERMANN, K. NORDLUND, M. YEADON, J. M. GIBSON, R. AVERBACK, U. HERR und K. SAMWER: *Burrowing of nanoparticles on clean metal substrates: Surface smoothing on a nanoscale*, Phys. Rev. B **64**, 085419 (2001).

[107] J. BISKUPEK, U. KAISER und F. FALK: *Heat and Electron Beam Induced Transport of Gold Particles into Silicon Oxide and Silicon Studied by In-Situ High Resolution Transmission Electron Microscopy*, J. Electron. Microsc. **57**, 83 (2008).

[108] L. BERGMANN, C. SCHAEFER und H. GOBRECHT: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Mechanik, Akkustik, Wärme*, Bd. 1 (Walter De Gruyter, Berlin, New York, 1974), 9. Aufl.

[109] M. L. BRONGERSMA, E. SNOEKS und A. POLMAN: *Temperature dependence of MeV heavy ion irradiation-induced viscous flow in SiO_2*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1628 (1997).

[110] M. L. BRONGERSMA, E. SNOEKS, T. VAN DILLEN und A. POLMAN: *Origin of MeV ion irradiation-induced stress changes in SiO_2*, J. Appl. Phys. **88**, 59 (2000).

[111] G. C. RIZZA, M. STROBEL, K. H. HEINIG und H. BERNAS: *Ion irradiation of gold inclusions in SiO_2: Experimental evidence for inverse Ostwald ripening*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **178**, 78 (2001).

[112] Z. PÁSZTI, G. PETÖ, Z. HORVÁTH, O. GESZTI, A. KARACS und L. GUCZI: *Nanoparticle formation induced by low-energy ion bombardment of island thin films*, Appl. Phys. A **76**, 577 (2003).

[113] A. J. BARCZ, B. M. PAINE und M.-A. NICOLET: *Ion mixing of markers in SiO_2 and Si*, Appl. Phys. Lett. **44**, 45 (1984).

[114] A. J. BARCZ und M.-A. NICOLET: *Ion Mixing in Al, Si, and Their Oxides*, Appl. Phys. A **33**, 167 (1984).

[115] B. Y. TSAUR und J. W. MAYER: *Metastable Au-Si alloy formation induced by ion-beam interface mixing*, Phil. Mag. A **43**, 345 (1981).

[116] J. M. POATE, F. PRIOLO, D. C. JACOBSON, J. L. BATSTONE und M. O. THOMPSON: *Epitaxial Recrystallization and Diffusion Phenomena in amorphous Silicon produced by MeV Ion Beams*, Nucl. Instrum. Methods Phys Res. B **37/38**, 955 (1989).

[117] J. GHATAK, M. U. BHATTA, B. SUNDARAVEL, K. G. M. NAIR, S.-C. LIOU, C.-H. CHEN, Y.-L. WANG und P. SATYAM: *Flux dependent MeV self-ion-induced effects on Au nanostructures: dramatic mass transport and nanosilicide formation*, Nanotechnology **19**, 325602 (2008).

[118] J. GHATAK, B. SUNDARAVEL, K. G. M. NAIR und P. SATYAM: *Ion-beam-induced enhanced diffusion from gold thin films in silicon*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 485008 (2008).

[119] J. BISKUPEK: Persönliche Mitteilung.

[120] S. COFFA, J. M. POATE, D. C. JACOBSON, W. FRANK und W. GUSTIN: *Determination of diffusion mechanisms in amorphous silicon*, Phys. Rev. B **45**, 8355 (1992).

[121] J. EHRHARDT, A. KLIMMER, J. EISENMENGER, T. MÜLLER, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN, J. BISKUPEK und U. KAISER: *Influence of ion induced amorphicity on the diffusion of gold into silicon*, J. Appl. Phys. **100**, 063534 (2006).

[122] R. KELLY und A. MIOTELLO: *On the mechanisms of target modification by ion beams and laser pulses*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **122**, 374 (1997).

[123] H. OKAMOTO und T. B. MASSALSKI: *The Au-Si (Gold-Silicon) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams **4**, 190 (1983).

[124] U. GÖSELE, W. FRANK und A. SEEGER: *Mechanism and Kinetics of the Diffusion of Gold in Silicon*, Appl. Phys. **23**, 361 (1980).

[125] W. FRANK, W. GUSTIN und M. HORZ: *Diffusion of gold and platinum in amorphous silicon and germanium*, J. Non-Cryst. Solids **205 - 207**, 208 (1996).

[126] J. TARUS, K. NORDLUND, J. SILLANPÄÄ und J. KEINONEN: *Heat spike and ballistic contributions to mixing in Si*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **153**, 378 (1999).

[127] K. NORDLUND, J. TARUS, J. KEINONEN, M. GHALY und R. AVERBACK: *Heat spike effects on ion beam mixing*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **164 - 165**, 441 (2000).

[128] K. NORDLUND und R. AVERBACK: *Atomic displacement processes in irradiated amorphous and crystalline silicon*, Appl. Phys. Lett. **70**, 3101 (1997).

[129] K. NORDLUND, M. GHALY und R. AVERBACK: *Mechanisms of ion beam mixing in metals and semiconductors*, J. Appl. Phys. **83**, 1238 (1998).

[130] B. SATPATI, P. SATYAM, T. SOM und B. DEV: *Nanoscale ion-beam mixing in Au-Si and Ag-Si eutectic systems*, Appl. Phys. A **79**, 447 (2004).

[131] J. BISKUPEK: Persönliche Mitteilung.

[132] L. HULTMAN, A. ROBERTSSON, H. T. G. HENTZELL, I. ENGSTRÖM und P. A. PSARAS: *Crystallization of amorphous silicon during thin-film gold reaction*, J. Appl. Phys. **62**, 3647 (1987).

[133] T. HÄRTLING, Y. ALAVERDYAN, M. T. WENZEL, R. KULLOCK, M. KÄLL und L. M. ENG: *Photochemical Tuning of Plasmon Resonance in Single Gold Nanoparticles*, J. Phys. Chem. C **112**, 4920 (2008).

[134] U. WIEDWALD, A. KLIMMER, B. KERN, L. HAN, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN und K. FAUTH: *Lowering of the $L1_0$ ordering temerature of FePt nanoparticles by He^+ ion irradiation*, Appl. Phys. Lett. **90**, 062508 (2007).

[135] L. D. LANDAU und E. M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik VI: Hydrodynamik*, Bd. VI (Akademie Verlag, Berlin, 1991), 5. Aufl.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen

A. KLIMMER, P. ZIEMANN, J. BISKUPEK, U. KAISER und M. FLESCH: *Size dependent effect of ion bombardment on Au nanoparticles on top of various substrates: Thermodynamically dominated capillary forces versus sputtering*, Phys. Rev. B **79** 155427 (2009).

U. WIEDWALD, A. KLIMMER, B. KERN, L. HAN, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN und K. FAUTH: *Lowering of the $L1_0$ ordering temperature of FePt nanoparticles by He^+ ion irradiation*, Appl. Phys. Lett. **90**, 062508 (2007).

A. ETHIRAJAN, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, B. KERN, L. HAN, A. KLIMMER, F. WEIGL, G. KÄSTLE, P. ZIEMANN, K. FAUTH, J. CAI, R. J. BEHM, A. ROMANYUK, P. OELHAFEN, P. WALTHER, J. BISKUPEK und U. KAISER: *A Micellar Approach to Magnetic Ultrahigh-Density Data-Storage Media: Extending the Limits of Current Colloidal Methods*, Adv. Mater. **19**, 406 (2007).

J. EHRHARDT, A. KLIMMER, J. EISENMENGER, TH. MÜLLER, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN, J. BISKUPEK und U. KAISER: *Influence of ion induced amorphicity on the diffusion of gold into silicon*, J. Appl. Phys. **100**, 063534 (2006).

G. KÄSTLE, T. MÜLLER, H.-G. BOYEN, A. KLIMMER und P. ZIEMANN: *Resistivity and phonon softening in ion-irradiated epitaxial gold films*, J. Appl. Phys. **96**, 7272 (2004).

P. ZIEMANN, A. KLIMMER, A. PLETTL, U. WIEDWALD, K. LANDFESTER, P. LEIDERER, J. BONEBERG und TH. SCHIMMEL: *Periodic Nanostructures: Preparation, Properties and Effects of Irradiation*, Springer Series *NanoScience and Technology*, accepted.

E. A. DAWI, A. KLIMMER, G. RIZZA und P. ZIEMANN: *Ion beam shaping of Au nanoparticles prepared by micellar technique*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **268**, 481 (2010).

Tagungsbeiträge

A. KLIMMER, M. TRAUTVETTER, B. KUERBANJIANG, P. ZIEMANN, J. BISKUPEK und U. KAISER: *Ion induced Burying Effect of Au Nanoparticles on SiO_2: Influence of Sputtering*, 73. Jahrestagung der DPG (AKF), Dresden 2009 (Vortrag DS 11.3).

P. ZIEMANN, A. KLIMMER, J. BISKUPEK und U. KAISER: *Effect of Ion Bombardment on Au Nanoparticles on Top of Various Substrates*, IUMRS-ICEM, Sidney 2008 (Vortrag L1-S2.2).

U. WIEDWALD, L. HAN, A. KLIMMER, B. KURBANJAN, L. SHAN, H.-G. BOYEN, K. FAUTH und P. ZIEMANN: *Magnetic Anisotropy as Function of Particle Diameter in FePt Alloy Particles*, 72. Jahrestagung der DPG (AKF), Berlin 2008 (Vortrag MA 22.8).

X. WANG, M. TRAUTVETTER, A. KLIMMER und P. ZIEMANN: *Diffusion contrasts of Gold in Silicon induced by ion bombardment*, 72. Jahrestagung der DPG (AKF), Berlin 2008 (Vortrag DS 28.3).

J. BISKUPEK, V. BINDER, U. KAISER, A. KLIMMER, U. WIEDWALD, L. HAN, P. ZIEMANN, C. FIX, J. BANSMANN und R. J. BEHM: *The Structure of Gold Nanoparticles on Different Substrates Studied by Aberration Corrected High Resolution Transmission Electron Microscopy*, Microscopy Conference, Saarbrücken 2007 (Poster).

A. KLIMMER: *Erniedrigung der Übergangstemperatur in die chemisch geordnete $L1_0$ Phase von FePt Nanoteilchen durch Ionenbestrahlung*, Workshop „Ionenstrahlphysik und Nanotechnologie“, Ruhr-Universität (RUBION), Bochum 2007 (Vortrag).

A. KLIMMER, U. WIEDWALD, B. KERN, L. HAN, K. FAUTH, H.-G. BOYEN und P. ZIEMANN: *Improved kinetics of the phase transformation of FePt nanoparticles from fcc to fct via ion irradiation*, 71. Jahrestagung der DPG (AKF), Regensburg 2007 (Vortrag MA 6.7).

U. WIEDWALD, A. KLIMMER, L. HAN, B. KERN, K. FAUTH, H.-G. BOYEN und P. ZIEMANN: *Magnetic Anisotropy of fcc and $L1_0$ ordered FePt nanoparticles*, 71. Jahrestagung der DPG (AKF), Regensburg 2007 (Vortrag MA 2.8).

P. KÄCHLER, A. KLIMMER, H.-G. BOYEN, C. PFAHLER, M. TRAUTVETTER, P. ZIEMANN, J. BISKUPEK, U. KAISER und P. WALTHER: *Selektive Diffusion durch Ionenbestrahlung: Gold in amorphem Silizium*, 71. Jahrestagung der DPG (AKF), Regensburg 2007 (Vortrag DS 24.4).

U. WIEDWALD, L. HAN, A. KLIMMER, B. KERN, H.-G. BOYEN und P. ZIEMANN: *Correlation of structure and magnetism of $L1_0$ FePt nanoparticles*, Symposium „Trends in Nanoscience“, Irsee 2007 (Poster P-20).

J. BISKUPEK, Z. ZHANG, A. CHUVILIN, U. KAISER, A. KLIMMER, U. WIEDWALD, L. HAN, H.-G. BOYEN und P. ZIEMANN: *The Morphology and Interface of Metallic Nanoparticles on Different Substrates Studied by Aberration Corrected High Resolution Transmission Electron Microscopy*, Symposium „Trends in Nanoscience“, Irsee 2007 (Poster P-44).

U. WIEDWALD, A. KLIMMER, B. KERN, H.-G. BOYEN und P. ZIEMANN: *Lowering of the ordering temperature of FePt nanoparticles induced by He^+ ion irradiation*, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten (SNI), Hamburg 2006 (Poster).

A. KLIMMER: *Ionenbestrahlung metallischer Nanostrukturen*, Workshop „Ionenstrahlphysik und Nanotechnologie“, Hahn-Meitner-Institut (HMI), Berlin 2006 (Vortrag).

A. KLIMMER, J. BISKUPEK, H.-G. BOYEN, U. KAISER und P. ZIEMANN: *Burying Au-Nanoparticles into Si-Substrates by Ion-Irradiation*, 70. Jahrestagung der DPG (AKF), Dresden 2006 (Poster DS 24.66).

U. WIEDWALD, B. KERN, K. FAUTH, A. KLIMMER, L. HAN, H.-G. BOYEN und P. ZIEMANN: *Phase transformation of FePt nanoparticles from fcc to fct as probed by XMCD*, 70. Jahrestagung der DPG (AKF), Dresden 2006 (Vortrag MA 32.9).

A. KLIMMER, J. BISKUPEK, M. OZAWA, A. ETHIRAJAN, H.-G. BOYEN, U. KAISER und P. ZIEMANN: *Effect of Ion Irradiation on Au-Nanoparticles deposited onto Silicon Substrates*, „Physique des Ions: de l'Analyse á la Nanotechnologie (PIANO)" Summer School, Blainville/Mer 2005 (Poster).

A. KLIMMER, M. OZAWA, J. BISKUPEK, A. ETHIRAJAN, H.-G. BOYEN, U. KAISER und P. ZIEMANN: *Stabilität von Au-Nanoteilchen auf Silizium während ihrer Ionenbestrahlung*, Workshop „Ionenstrahlphysik und -technologie", Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Leipzig 2005 (Vortrag).

J. EHRHARDT, H.-G. BOYEN, J. EISENMENGER, A. KLIMMER und P. ZIEMANN: *Ionen-induzierte Diffusion von Gold in Silizium*, Workshop „Ionenstrahlphysik und -technologie", Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. (IOM), Leipzig 2005 (Vortrag).

A. KLIMMER, M. OZAWA, A. ETHIRAJAN, H.-G. BOYEN und P. ZIEMANN: *Effect of ion irradiation on Au nanoparticles deposited onto Si substrates*, 69. Jahrestagung der DPG (AKF), Berlin 2005 (Vortrag DS 8.4).

A. KLIMMER, R. STEINER, A. PLETTL, P. ZIEMANN, J. CAI und J. BEHM: *Laserablatierte Magnesium/Bor Multilagen in Kombination mit in-situ Temperschritten: eine Methode zur Herstellung von MgB_2-Schichten*, 69. Jahrestagung der DPG (AKF), Berlin 2005 (Poster TT 23.3).

O. DUBBERS, S. FRICKER, A. KLIMMER, H.-G. BOYEN, A. PLETTL, P. ZIEMANN, M. OTT und M. MÖLLER: *Kombination mizellarer und lithographischer Techniken - ein unkonventioneller Strukturierungsansatz*, 68. Jahrestagung der DPG (AKF), Regensburg 2004 (Poster O 28.42).

R. STEINER, A. KLIMMER, J. SIHLER, A. PLETTL und P. ZIEMANN: *Ionenstrahlexperimente an dünnen MgB_2-Filmen*, 67. Jahrestagung der DPG (AKF), Dresden 2003 (Poster TT 14.52).

Danksagung

Eine experimentelle wissenschaftliche Arbeit ist wohl in den meisten Fällen ein Projekt, das nicht im Alleingang bewältigt werden kann. Zur Entstehung der vorliegenden Arbeit haben dementsprechend auch zahlreiche Personen wesentlich beigetragen, und ihnen gebührt mein Dank an dieser Stelle:

- Prof. Dr. P. Ziemann, für die Möglichkeit auf diesem Gebiet zu promovieren, die fachliche Unterstützung inkl. harten Diskussionen um wissenschaftliche Sachverhalte, für gelegentliche Motivationsschübe („Von Ihnen hab ich auch schon lange nichts mehr gehört…“) und die sehr gute Zusammenarbeit gerade zum Ende dieser Arbeit.

- Prof. Dr. U. Kaiser, für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und die angenehme Zusammenarbeit im Rahmen dieser Arbeit und des SFB 569.

- Dr. J. Biskupek, für die zahlreichen TEM-Untersuchungen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre, insbesondere aber auch für seine stete Hilfsbereitschaft in allen TEM-Fragen und die angenehme Zusammenarbeit. An dieser Stelle geht mein Dank auch an Dr. M. Ozawa für weitere TEM-Aufnahmen und an S. Grözinger für die Präparation der TEM-Proben.

- B. Kurbanjan, für zahlreiche AFM-Aufnahmen und die Zusammenarbeit an FePt-Teilchen, nicht minder aber für seine hilfsbereite Art und für zahlreiche angeregte Unterhaltungen auch jenseits der wissenschaftlichen Arbeit.

- Dr. U. Wiedwald, für die Zusammenarbeit an FePt-Teilchen, die gemeinsame Zeit am BESSY, für die Auswertung der XMCD-Messungen und ganz besonders für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Darüber hinaus für zahlreiche wissenschaftliche Anregungen und interessante Diskussionen über die Forschung, die Lage der Nation und darüber hinaus.

- AOR Dr. A. Plettl, meinem „akademischen Ziehvater“, für seine langjährige Unterstützung in wissenschaftlicher wie privater Hinsicht, für gemeinsame Schreiner- und Forstarbeiten, und besonders für die zeitweise Bereitstellung eines Basislagers am Fuße des Watzmann.

- Prof. Dr. H.-G. Boyen, für etliche fachliche Diskussionen, für seine stete Hilfsbereitschaft (auch über die Forschung hinaus) und die notwendige Grundversorgung mit Unmengen von Snacks und Kaffee bei den gemeinsamen BESSY-Sessions.

- M. Flesch, für zeitintensive Programmierarbeiten, die die Auswertungen der Messergebnisse wesentlich vorangebracht haben, sowie für regelmäßige fitnesserhaltende Maßnahmen nach Feierabend.

- Prof. Dr. P. Walther für die Möglichkeit, am SEM zu messen, sowie Prof. Dr. K. Landfester für den Zugang zum AFM der OC III. An dieser Stelle gilt mein Dank auch Dr. C. Hoffmann-Richter für die Kooperation am AFM und ganz besonders den Kollegen in der Experimentellen Physik für hilfreiche Tipps zur Auswertung von AFM-Messungen.

- Dr. F. Weigl, für alles, was mit der Präparation mizellarer Nanoteilchen verbunden ist, aber auch für etliches darüber hinaus, u.a. Doktorandenseminare mit Bergblick, eine Pris'n in jeder Lebenslage, sowie jährliche Ehemaligen-Treffs am Nockerberg und Cocktails beim letzten Abteilungsausflug . . . in diesem Zusammenhang geht mein Dank auch an Dr. G. Kästle, für diverse wissenschaftliche Anregungen.

- Dr. T. Müller, für alles, was mit dem Ionenbeschleuniger verbunden ist, zahlreiche Tipps und Anregungen, sowie etliche fachliche Diskussionen und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Weit mehr aber für seine jahrelange Freundschaft und dafür, dass er mich immer sicher nachhause bringt.

- Dr. R. Steiner, meinem „akademischen Ziehbruder", der mir schon zu ablativen Zeiten praktische Richtlinien im Umgang mit Vakuum und kühlen Flüssigkeiten nahegelegt hat („Man muss auch mal was kaputt machen!"), auch für zahlreiche Sonntage und andere Gelegenheiten, der heimischen Gastronomie nahezukommen („Soll mer an Wurschtsalat essen gehn?").

- M. Trautvetter, für die gemeinsame Zeit am Beschleuniger und im Elektronikpraktikum, Fachsimpeleien über Ionenbestrahlungen, sowie über Musik- und Soundtechnik, und vor allem für den „Fern-Support" gegen Ende dieser Arbeit. An dieser Stelle geht mein Dank auch an B. Kaifler, für seine Tätigkeiten am Beschleuniger, insbesondere für nicht-triviale RBS-Messungen an Nanoteilchen.

- M. Saitner, bei weitem nicht nur, aber an dieser Stelle einfach stellvertretend dafür, dass man sich sicher sein kann, auch nachts um zwei nicht der einzige im Labor zu sein.

- C. Pfahler, O. Dubbers und S. Wiedemann, für die Zusammenarbeit im Reinraum, die Bereitstellung etlicher Mizell-Lösungen, das Seeding von Au-Teilchen, die Präparation von Pt- und FePt-Teilchen und diverses mehr.

- B. Kern und L. Han, für die Zusammenarbeit an FePt-Teilchen und die gemeinsame Zeit am BESSY - trotz schlafloser Nächte.

- H.-D. Kerpes und W. Kaufmann, für den technischen Support auf der ganzen Bandbreite von Wartungsarbeiten an den Vakuumanlagen bis hin zu ausgereiften Spezialkonstruktionen, ganz zu schweigen von der kurzfristigen Versorgung mit Flüssigem und Helium.

- V. Besserer, für den technischen Support auf Seiten der Elektronik, der bei (ur)alten Beschleuniger-Komponenten mindestens so unverzichtbar ist, wie bei klassischen Röhrenverstärkern. Darüber hinaus für die erstklassige Bewirtung der Abteilungsfeiern, und für Biker-Treffen und Floß-Aktionen.

- G. Dinger, für ihre Hilfe bei allen administrativen Problemen, und weit mehr noch für ihre freundliche Art, die bei manchen Doktoranden am frühen Morgen auch schon mal auf völliges Unverständnis stoßen kann.
- Prof. Dr. H. Jex, für das regelmäßige Auffrischen physikalischen Grundwissens und die musikalischen Arrangements der jährlichen Weihnachtsfeiern.
- Den Mitgliedern des Fördervereins „R 128 e.V.“, für ihre gemeinnützige Arbeit zur Unterstützung hoffnungsvoller Jungtalente.
- Den übrigen Mitgliedern des Instituts für Festkörperphysik, die wesentlich dazu beigetragen haben, ein angenehmes Arbeitsumfeld zu schaffen - insbesondere Dr. H. Yin, die ebenfalls nachts um zwei noch wagemutige Experimente fährt.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Landesstiftung Baden-Württemberg, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs GRK 328, des Sonderforschungsbereichs SFB 569 und des Kompetenznetzes „Funktionelle Nanostrukturen“.
- Meinen Eltern, nicht nur - aber an dieser Stelle eben besonders - für ihre Unterstützung während des Studiums und der Promotion.
- J. Würfl, A. Kühn und T. Linder, für ihr Verständnis und ihre Unterstützung, besonders in den schwierigeren Phasen dieser Arbeit.
- Den Dogs of Lust, die zehn Jahre lang mein psychologischer Gegenpol zu jeglicher Art von akademischer Anwandlung gewesen sind - „irgendwas mit Cowboys . . . atat!“.
- Dem Altherren-Lauftreff Traunstein, für seine nimmermüden Anstrengungen, mich auch in der Endphase dieser Arbeits stets fit und gesund zu halten, sowie dem Stammtisch Mülibachtal, für die verständnisvolle Aufnahme nach monatelanger bergsportlicher Abstinenz - immer im Takt, Männer!

„Der Asphalt bewegt sich kaum noch, die Hunde haben aufgehört zu heul'n.
Das Treibgut, das ich war… das Gift lässt langsam nach.
Und es knistert noch in meinen Venen - weit von hier erwacht die Welt."

(Selig, 2009)

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ulm, den 15. Oktober 2009

.....

Andreas Klimmer