

Magnetische Metall/Polymer Nanokomposite für Hochfrequenzanwendungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)
der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Henry Greve

Kiel
2007

1. Gutachter: Prof. Dr. F. Faupel
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. E. Quandt
Datum der mündlichen Prüfung: 05. Februar 2008

Meinen Eltern und Geschwistern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen des Ferromagnetismus	5
2.1	Ferromagnetismus	5
2.2	Magnetismus in kleinen Dimensionen	12
2.2.1	Eindomänenteilchen	12
2.2.2	Superparamagnetismus	13
2.2.3	Koerzivität von kleinen Teilchen	13
2.3	Magnetismus in hochfrequenten Feldern	14
2.3.1	Permeabilität	15
2.3.2	Wirbelstromverluste	15
2.3.3	Ferromagnetische Resonanz	16
2.3.4	Dünne Schichten für Hochfrequenzanwendungen	20
2.4	Anwendungen	23
2.4.1	Integrierte Mikroinduktoren	24
3	Probenpräparation	27
3.1	Die Metallisierung von Polymeren	28
3.1.1	Polymere	28
3.1.2	Bildung von Metall/Polymer Nanokompositen	29
3.2	Thermisches Verdampfen und Magnetronspütern	31
3.2.1	Thermisches Verdampfen	32
3.2.2	Magnetronspütern	33
3.3	Aufbau der Beschichtungsanlagen	36
3.3.1	Verdampferquellen	37
3.3.2	Magnetronspüternquellen	39
3.3.3	Depositionsanlagen	40

Inhaltsverzeichnis

3.4	Probenherstellung	43
3.4.1	Substrate	43
3.4.2	Materialien	43
3.4.3	Präparation	45
4	Analysemethoden	51
4.1	Strukturelle und chemische Charakterisierung	51
4.1.1	Profilometer	51
4.1.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	52
4.1.3	Transmissionselektronenmikroskopie	58
4.1.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	62
4.2	Magnetische Charakterisierung	64
4.2.1	Vibrating Sample Magnetometer	64
4.2.2	Hochfrequenzpermeameter	65
5	Ergebnisse und Diskussion	69
5.1	Thermisches Verdampfen	70
5.1.1	Nanosäulen	77
5.2	Magnetronspütern	85
5.2.1	FeNiCo/PTFE Multilagenfilme	86
5.2.2	FeCo/PTFE-Multilagenfilme	105
5.2.3	Integrierbarkeit in die Herstellung von Mikrotoroiden	108
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Literaturverzeichnis	117
	Publikationsliste	129
	Danksagung	131

1 Einleitung

In der heutigen Gesellschaft spielt der mobile Kommunikations- und Datenverkehr eine immer größere Rolle. So übernehmen die drahtlosen Varianten, wie z. B. Handys, Notebooks und PDAs (Personal Digital Assistant), immer mehr die Plätze ihrer drahtgebundenen Gegenstücke ein. Außerdem finden neue Technologien, die auf drahtloser Kommunikation basieren, wie z. B. GPS (Global Positioning System) Empfänger eine immer weitere Verbreitung. Mit diesem massiv wachsenden Markt geht ein dementsprechender Entwicklungsbedarf im Bereich der technologischen Komponenten einher. So ist es ein Entwicklungsziel die induktiven Komponenten, wie sie z. B. in MMICs (Monolithic Microwave Integrated Circuit) integriert sind, immer weiter zu verkleinern, während gleichzeitig ebenfalls ihre Hochfrequenzeigenschaften verbessert werden sollen. So würde bei drahtlosen Kommunikationsgeräten eine Verringerung der induktiven Verluste der integrierten Bauteile die effektive Lebensdauer der Batterien dieser Geräte erhöhen. Der Frequenzbereich solcher Anwendungen liegt zwischen 0,8- 2,5 GHz. Einige Beispiele sind das GSM-Mobilfunknetz (Global System for Mobile Communications) mit 0,8- 1,9 GHz, das GPS-Netz mit 1,2- 1,6 GHz, das UMTS-Netz (Universal Mobile Telecommunications System) mit 1,9- 2,2 GHz oder viele IEEE 802.11 Standards mit 2,4- 2,5 GHz, welche u.a. von WLAN (Wireless Local Area Network) Geräten genutzt werden.

Integrierte Mikroinduktoren bestehen beim heutigen Stand der Technik in den meisten Fällen aus planaren Spiralen ohne einen magnetischen Kern. Bei einer fortschreitenden Miniaturisierung erweist sich der hohe Oberflächenplatzbedarf solcher Induktorstrukturen auf einem integrierten Schaltkreis als unerwünscht groß. Außerdem induzieren die Streufelder eines solchen Induktors Wirbelströme im Substratmaterial, was gegebenenfalls zu einer unerwünschten Kopplung mit anderen Schaltkreisen führt. Die Verwendung von Mikroinduktoren mit einem weichmagnetischen Kernmaterial [1] führt durch die Erhöhung der Induktivität und des Gütefaktors zu der gewünschten Verkleinerung bei gleichzeitiger Verringerung von Streufeldern.

1 Einleitung

Neben den Geometrien der Mikroinduktoren selbst ist hierbei die Entwicklung geeigneter weichmagnetischer Dünnschichten von entscheidender Bedeutung. Diese dürfen in dem Frequenzbereich, in dem sie eingesetzt werden, nur möglichst kleine Verluste und somit einen hohen Gütefaktor, sowie eine hohe Permeabilität aufweisen.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz zur Herstellung solcher weichmagnetischer Schichten besteht in der Verwendung von Metall/Polymer Nanokompositen. Diese können aufgrund ihrer Nanostruktur neben faszinierenden elektronischen [2], optischen [3] und katalytischen [4] auch außergewöhnliche magnetische [5, 6] Eigenschaften aufweisen. In einem vor einiger Zeit veröffentlichten theoretischen Artikel [7] werden die Hochfrequenzeigenschaften von Metall/Polymer Nanokompositen beschrieben, welche aus magnetischen Nanopartikeln in einer isolierenden Polymermatrix bestehen. Hierbei gewährleistet die isolierende Polymermatrix einen hohen elektrischen Widerstand und vermeidet somit Wirbelstromverluste, während die magnetischen Eigenschaften des Komposits durch die ferromagnetischen Nanopartikel gegeben werden. Diese können gezielt eingestellt werden, ohne dass Rücksicht auf deren elektrischen Eigenschaften genommen werden muss, was einen deutlichen Vorteil gegenüber metallischen Hochfrequenzfilmen bestehend aus nanokristallinen oder amorphen Legierungen darstellt.

Ziel dieser Arbeit, in deren Verlauf auf Basis von einigen Vorversuchen ein DFG Projekt zu dem Thema erfolgreich ins Leben gerufen werden konnte, war die Herstellung und Charakterisierung solcher Metall/Polymer Nanokompositfilme. Hierfür wurden über Vakuum-Gasphasenabscheidungsverfahren weichmagnetische Legierungen zusammen mit Fluorpolymeren abgeschieden. Die Abscheidung der beiden Komponenten erfolgte sowohl gleichzeitig als auch abwechselnd, wodurch verschiedene Nanostrukturen des Komposits realisiert wurden. Als magnetische Legierungen wurden $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ und $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ausgewählt. Diese besitzen sehr gute weichmagnetische Eigenschaften, wobei bei der FeNiCo-Legierung zusätzlich eine passivierende Wirkung durch das Nickel erwartet wird. Die FeCo-Legierung besitzt eine der höchsten Sättigungsmagnetisierungen bei gleichzeitig sehr hoher Permeabilität, was sie zu einem exzellenten Kandidaten für Hochfrequenzanwendungen macht. Als Polymerkomponente wurden u.a. PTFE und Teflon AF abgeschieden. Diese Fluoropolymere weisen exzellente dielektrische Eigenschaften mit einer sehr niedrigen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon < 2$) und niedrigen Streufaktoren ($\approx 2 \cdot 10^{-4}$) im GHz Bereich auf.

Außerdem gewährleisten die Fluoropolymere durch ihre ausgeprägte Hydrophobizität einen guten Schutz der metallischen Nanopartikel vor Oxidation.

Neben der Herstellung wurde die Struktur und Zusammensetzung der Komposite an der Technischen Fakultät der Universität Kiel mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Filme wurden im Bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften am center of advanced european studies and research (caesar) in Bonn mittels Vibrating Sample Magnetometry und einem Hochfrequenzpermeameter charakterisiert.

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Integrierbarkeit der Metall/Polymer Nanokompositfilme in toroidförmige Mikroinduktoren [8] überprüft.

1 Einleitung

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

Der Magnetismus ist ein Teil eines der vier Grundkräfte der Physik, der elektromagnetischen Wechselwirkung. Das Phänomen des Magnetismus äußert sich durch die Kraftwirkung zwischen magnetischen Materialien und bewegten Ladungsträgern (Maxwell 1865 [9]). Beides sind einerseits Quellen für Magnetfelder und werden andererseits von diesen Magnetfeldern beeinflusst. Im Folgenden sollen die Grundlagen des Ferromagnetismus, der Magnetismus in kleinen Dimensionen und in hochfrequenten Feldern sowie Anwendungen in Wechselfeldern erläutert werden.

2.1 Ferromagnetismus

Die prominentesten Vertreter der ferromagnetischen Metalle sind die Übergangsmetalle Eisen, Nickel und Cobalt. Ferromagnete weisen eine makroskopische Magnetisierung auf, welche ihren Ursprung in der Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronenspins hat. Im Normalfall können zwei Elektronen im gleichen Spinzustand, auf dem das magnetische Moment beruht, aufgrund des Pauli-Prinzips nicht die gleiche Position einnehmen. Somit bevorzugen Elektronen, welche nahe zueinander sind, eine antiparallele Anordnung. Coulomb Wechselwirkungen führen analog zur Hund'schen Regel jedoch dazu, dass die Elektronen zunächst alle Zustände in einem Band mit einer parallelen Spinorientierung belegen. Dies minimiert den Überlapp ihrer Orbitale, allerdings kostet die Verteilung auf Zustände höherer Ordnung Energie. Dies kostet mehr Energie, falls sich die Zustände im Band über einen breiteren Energiebereich erstrecken, bzw. wenn die Zustandsdichte $Z(E)$ um die Fermienergie herum gering ist. Das Stoner Kriterium gibt eine Aussage darüber, welcher der konkurrierenden Effekte überwiegt [10]. Bei den Übergangsmetallen Fe, Ni und Co liegt

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

ein teilweise gefülltes 3d Band vor, welche eine hohe Zustandsdichte bei der Fermienergie besitzt. Abbildung 2.1 zeigt die Bandaufspaltung für spin-up und spin-down Zustände an einem grob schematischen Zustandsdichtendiagramm (s - und d -Band) von Eisen.

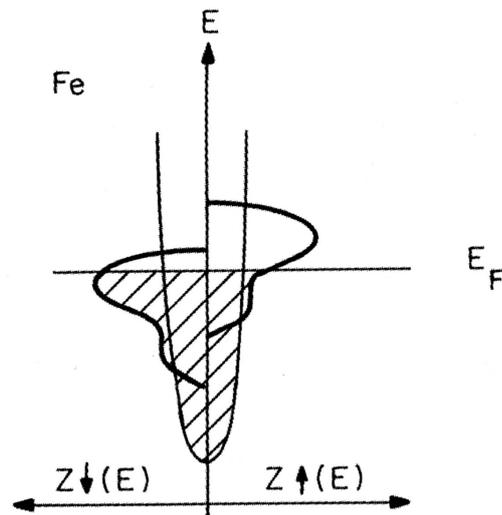


Abbildung 2.1: Die Bandaufspaltung für die spin-up und spin-down Zustände in einem stark schematischen Zustandsdichtendiagramm von Eisen (s - und d -Band) (aus [10]).

Wirkt ein Magnetfeld mit der Feldstärke H auf ein magnetisches Material, so wird dieses dadurch magnetisiert und es gilt:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.1)$$

wobei M die Magnetisierung und χ die magnetische Suszeptibilität des Materials darstellt. Bei einem Ferromagneten ist χ eine komplexe Funktion der Magnetfeldstärke. Weiterhin gilt für die magnetische Flussdichte B :

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0\mu_r H = \mu H \quad (2.2)$$

mit der Permeabilität $\mu = \mu_0\mu_r$, wobei $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{H}{m}$ die Permeabilität des Vakuums ist.

Ein Ferromagnet weist in Abwesenheit eines externen Magnetfelds üblicherweise keine äußere Magnetisierung auf. Dies liegt an der Bildung von Weiss'schen Bezirken

[11], Bereichen in denen die magnetischen Momente in einer Richtung ausgerichtet sind. Diese Domänen sind durch Domänenwände voneinander abgegrenzt und sind so zueinander angeordnet, dass die magnetostatische Energie minimiert wird (siehe Abbildung 2.2).

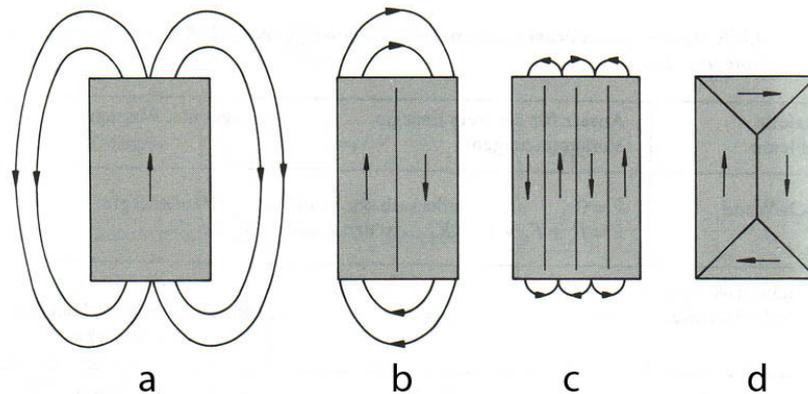


Abbildung 2.2: Die Ausbildung einer Domänenstruktur, durch die die magnetostatische Energie minimiert wird. (a) Eine Domäne in Richtung der kristallographischen Vorzugsrichtung, mit einem großen Streufeld. (b) & (c) Das Streufeld wird bei der Unterteilung in mehrere Domänen verringert, die Erzeugung von Domänenwänden kostet jedoch Energie. (d) Optimale Minimierung des Streufelds durch Einbringen sogenannter Abschlussdomänen (aus [12]).

Abbildung 2.3(a) zeigt die magnetische Flussdichte B in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H bei einem ferromagnetischen Festkörper. In Abbildung 2.3(b) werden schematisch die Änderungen in der Domänenstruktur und die Drehung der Magnetisierungsrichtung aus der kristallographisch einfachen Richtung bei einem Verlauf entlang der Neukurve in der Hystereseurve gezeigt. Bei Erhöhung der äußeren magnetischen Feldstärke H nimmt die magnetische Flussdichte zunächst aufgrund der Verschiebung von Domänenwänden zu, Domänen mit einer Orientierung in Richtung des externen Magnetfelds wachsen auf Kosten der Anderen. Hierbei ist ein Teil der Domänenwandverschiebungen reversibel (I) und teilweise sind sie irreversibel (II). Bei weiterer Erhöhung der Magnetfeldstärke werden die magnetischen Momente aus der kristallographisch vorgegebenen Vorzugsrichtung in die Richtung des externen Magnetfelds gedreht (III) bis die Sättigungsflussdichte B_S des Materials erreicht wird. Wird das Magnetfeld wieder entfernt, verbleibt eine Magnetisierung des Materials, welche auf den irreversiblen Domänenwandverschiebungs- und

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

Rotationsprozessen beruht. Diese wird Remanenzflussdichte B_r genannt. Um sie aufzuheben muss ein entgegengesetztes Feld mit der Feldstärke H_c , der sogenannten Koerzitivfeldstärke, aufgebracht werden. Über die Koerzitivfeldstärke werden magnetische Stoffe in hartmagnetische ($H_c \geq 1000$ A/m) und weichmagnetische ($H_c \leq 1000$ A/m) kategorisiert. Analog zu $B = \mu_0(H + M)$ kann in einer Hysteresekurve auch die Magnetisierung des Materials, mit den dementsprechenden Kenngrößen M_S (Sättigungsmagnetisierung) und M_r (Remanenzmagnetisierung) dargestellt werden. Dieses wurde in den in dieser Arbeit dargestellten Hysteresekurven getan.

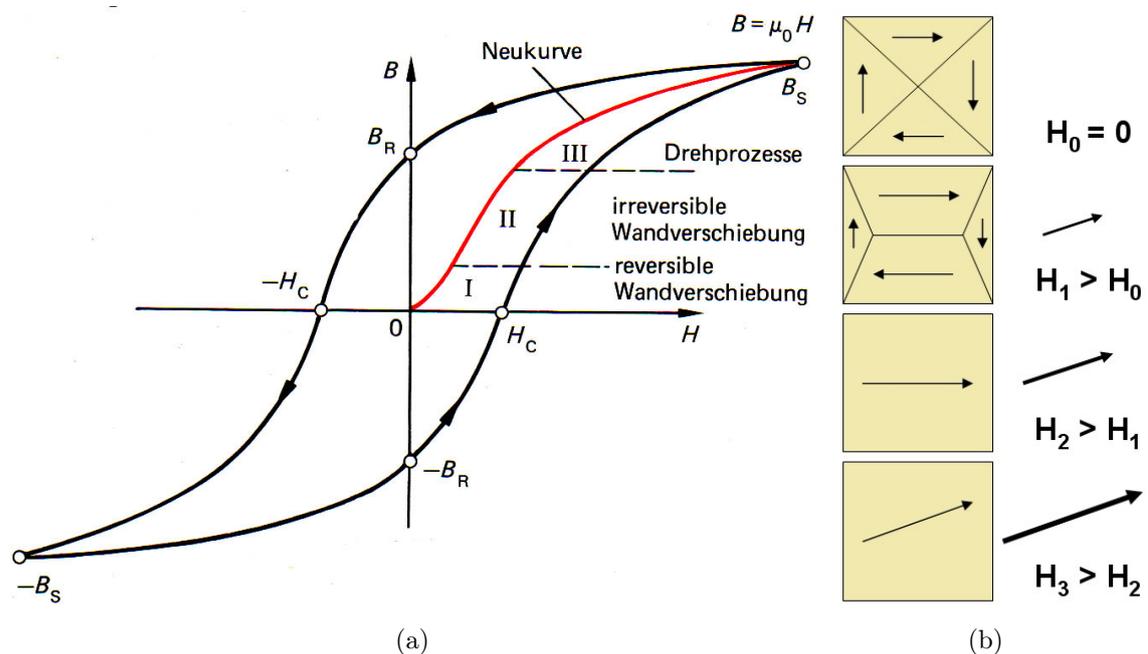


Abbildung 2.3: (a) Eine typische Hysteresekurve eines ferromagnetischen Materials (aus [13]). (b) Die Domänenverschiebung und die Rotation der Ausrichtung der magnetischen Momente beim Verlauf der Hysteresekurve entlang der Neukurve.

Um die magnetischen Zustände und die Magnetisierungsprozesse von magnetischen Materialien beschreiben zu können, ist es möglich die Theorien des Mikromagnetismus einzusetzen, welche auf den Wechselwirkungen der magnetischen Momente auf einer submikrometer Skala basieren. Dies ist eine Näherung, bei der nicht die einzelnen Spins sondern die über eine Volumenelement gemittelte Magnetisierung betrachtet wird [14]. Bei dieser Anschauung spielen verschiedene, mit einander konkurrierende energetische Terme eine Rolle, welche zusammen die freie magnetische

2.1 Ferromagnetismus

Energie E_m des Festkörpers bilden. Diese strebt allgemein immer ein Minimum an. Die freie magnetische Energie setzt sich wie folgt zusammen [10, 12]:

$$E_m = E_a + E_s + E_z + E_k + E_\sigma + E_l \quad (2.3)$$

Mit:

- E_a - Austauschenergie
- E_s - Streufeldenergie (magnetostatische Energie)
- E_z - Zeeman Energie
- E_k - magnetokristalline Anisotropie
- E_σ - magnetoelastische Energie
- E_l - induzierte Anisotropie

Die Austauschenergie

Die Austauschenergie führt dazu, dass sich benachbarte Spins parallel zueinander ausrichten. Sie beschreibt die Energie, die benötigt wird um die Richtung der Magnetisierung zu ändern. Die Energiedichte beträgt in dem Fall:

$$E_a = A \left(\frac{\nabla \vec{M}}{\vec{M}} \right)^2 \quad (2.4)$$

Hierbei ist A die Austausch-Steifigkeitskonstante.

Die Streufeldenergie

Die Streufeldenergie (oder auch magnetostatische Energie) beruht hauptsächlich auf der Diskontinuität der senkrechten Komponente der Magnetisierung an einer Grenzfläche in einem Festkörper. Diese Diskontinuität beruht auf der Form des Festkörpers und besitzt oft eine uniaxiale Symmetrie.

$$E_s = -\mu_0 \vec{M}_S \cdot \vec{H}_{st} \quad (2.5)$$

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

Das Streufeld H_{st} eines magnetischen Festkörpers ist abhängig von der Probengeometrie. Sie ist dem inneren Magnetfeld H_i entgegengesetzt und schwächt dieses ab. Dies kann mit dem Entmagnetisierungsfaktor N und der Magnetisierung M beschrieben werden:

$$H_{st} = -NM \quad (2.6)$$

$$H_i = H_{Ext} - H_{st} = H_{Ext} - NM$$

Die Minimierung der Streufeldenergie ist der Grund für die Bildung von Domänen (Landau Lifshitz [15] - wie in Abbildung 2.2 gezeigt), weiterhin führt sie zu dem anisotropen magnetischen Verhalten bei bestimmten Probengeometrien (Formanisotropie). Für die 3 Komponenten des Entmagnetisierungsfaktors N entlang der drei Raumachsen gilt stets:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (2.7)$$

Für die Beispiele einer Kugel, eines Zylinders (die z-Achse entspricht der Längsachse der Säule) und einer dünnen, runden Platte (die z-Achse entspricht der Dicke der Platte) gelten die Entmagnetisierungsfaktoren, wie sie in Tabelle 2.1 angegeben sind.

Geometrie	N_x	N_y	N_z
dünne Platte	0	0	1
Zylinder	1/2	1/2	0
Kugel	1/3	1/3	1/3

Tabelle 2.1: Die Entmagnetisierungsfaktoren N_x , N_y und N_z in den 3 Raumrichtungen für verschiedene Probengeometrien.

Die Zeeman Energie

Die Zeeman Energie beschreibt die potentielle Energie eines magnetischen Moments in einem Magnetfeld. Die Zeeman Energie pro Einheitsvolumen ist gegeben durch:

$$E_z = -\vec{M} \cdot \vec{B} \quad (2.8)$$

Die magnetokristalline Anisotropie

In einem kristallinen Ferromagneten existieren Vorzugsrichtungen für die Ausrichtung des magnetischen Moments. Diese basieren auf der Kristallstruktur des Festkörpers. Die bevorzugte Richtung wird leichte Achse genannt. Für das kubisch raumzentrierte Eisen liegt sie in der $[100]$ Richtung, für das kubisch flächenzentrierte Nickel in der $[111]$ Richtung und für Cobalt mit einer hexagonal dichtesten Packung liegt sie in der $[0001]$ Richtung.

Die magnetoelastische Energie

Die magnetoelastische Energie ist der Anteil der magnetokristallinen Anisotropie, welcher proportional zur Ausdehnung ist. Sie führt zu dem Effekt der Magnetostraktion, bei dem das Anlegen einer Spannung an einen magnetischen Festkörper dessen Magnetisierungsrichtung beeinflusst. Hierbei unterscheidet man zwischen positiven und negativen magnetostriktiven Materialien. Bei positiv magnetostriktiven Materialien richtet sich die Magnetisierung parallel zu einer angelegten Zugspannung bzw. senkrecht zu einer angelegten Druckspannung aus. Bei negativ magnetostriktiven Materialien ist dies genau umgekehrt.

Die induzierte Anisotropie

Bei der induzierten Anisotropie bzw. Diffusionsanisotropie kann durch Anlegen von magnetischen Feldern eine Nahordnung eingestellt werden, die zu einer uniaxialen magnetischen Anisotropie führt. Dies geschieht in der Regel durch eine Abscheidung des Films mit einem extern angelegten Magnetfeld oder durch eine Wärmebehandlung des Films mit einem externen Feld [16].

Bei der mikromagnetischen Betrachtung der Domänenbildung werden folgende energetische Überlegungen getätigt. Einerseits führt die Minimierung der Austauschenergie und der Streufeldenergie zu einer Bildung von Weiss'schen Bezirken, deren Magnetisierung antiparallel zueinander angeordnet sind. Andererseits kostet die Bildung von Domänenwänden Energie (Kristallanisotropie, Austauschenergie). Es stellt sich letztendlich ein Zustand wie in Abbildung 2.2(d) ein, bei dem die Weiss'schen Bezirke eine endliche Größe haben und die Zahl der Domänenwände ebenfalls endlich ist. Weiterhin können neben den antiparallelen Weiss'schen Bezirken auch sogenann-

te Abschlussdomänen an der Oberfläche des Festkörpers gebildet werden, durch die die Streufelder noch weiter minimiert werden [12]. Neben Domänenwänden, in denen die Magnetisierung um 180° gedreht wird, sind bei kubischen Materialien mit einer leichten Achse in [100] Richtung ebenfalls Domänenwände möglich, in denen die Magnetisierung um 90° gedreht wird. Diesen beiden Arten von Domänenwänden, bei denen sich die Magnetisierung senkrecht zur Filmebene dreht, werden Blochwände genannt. In dünnen Filmen treten üblicherweise Domänenwände auf, bei denen die Magnetisierung in der Filmebene gedreht wird, da dies energetisch günstiger ist. Diese Domänenwände heißen Néelwände.

2.2 Magnetismus in kleinen Dimensionen

2.2.1 Eindomänenteilchen

Die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers können sich signifikant ändern, wenn sich eine oder mehrere Dimensionen im nanoskaligen Bereich befinden. Bei kleiner werdendem Radius von kleinen Teilchen existiert ein kritischer Radius, unterhalb dessen ein Eindomänenzustand energetisch günstiger wird als die Präsenz einer Domänenwand zur Bildung eines Mehrdomänenzustands. Die Domänenwand kostet mehr Energie als die mögliche Einsparung in der magnetostatischen Energie durch ihre Einführung. Für eine starke Anisotropie ($K_u \geq \mu_0 M_s^2/6$) gilt für den kritischen Radius r_c [10]:

$$r_c \approx 9 \frac{(AK_u)^{1/2}}{\mu_0 M_s^2} \quad (2.9)$$

Mit dem uniaxialen Anisotropiekoeffizienten K_u , der Austausch Steifigkeitskonstante A und der Sättigungsmagnetisierung M_s . Für eine schwache Anisotropie beträgt dieser Term:

$$r_c = \sqrt{\frac{9A}{\mu_0 M_s^2} \left[\ln \frac{2r_c}{a} - 1 \right]} \quad (2.10)$$

Hierbei ist a der Radius des Teilchens entlang der Symmetrieachse des Teilchens.

2.2.2 Superparamagnetismus

Wird die Größe eines Teilchens noch weiter verringert so führt der Eintrag der thermischen Energie $k_B T$ dazu, dass die remanente Magnetisierung des Teilchens nicht mehr in eine durch Form- oder Kristallanisotropie vorgegebene Richtung zeigt. Die Magnetisierungsrichtung springt zufällig zwischen verschiedenen stabilen Zuständen hin und her und ist somit ein magnetisches Analogon zur Brown'schen Bewegung. Die kritische Teilchengröße r_0 , unterhalb derer ein Teilchen superparamagnetisch ist, muss relativ zur beobachteten Zeit bestimmt werden, die ein Teilchen in dem Magnetisierungszustand verharren soll [10]:

$$r_0^{1 \text{ Jahr}} \approx \left(\frac{10k_B T}{K_u} \right)^{1/3} \quad r_0^{1 \text{ Sek}} \approx \left(\frac{6k_B T}{K_u} \right)^{1/3} \quad (2.11)$$

Für ein sphärisches Teilchen mit einer Anisotropiekonstante $K_u = 10^5 \text{ J/m}^3$ (wie z. B. Cobalt) ergibt sich somit $r_0^{1 \text{ Jahr}} \approx 7,3 \text{ nm}$ und $r_0^{1 \text{ Sek}} \approx 6 \text{ nm}$. In dieser Berechnung ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen in dem angegebenen Zeitraum seine Magnetisierungsrichtung ändert, geringer als 10 %.

Superparamagnetische Teilchen verhalten sich wie ein Paramagnet mit einer deutlich höheren Permeabilität, sie besitzen eine Sättigungsmagnetisierung entsprechend zum Ferromagneten und weisen keine Koerzitivität auf.

2.2.3 Koerzitivität von kleinen Teilchen

Abbildung 2.4 zeigt die Koerzitivität H_c von magnetischen Teilchen in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Von rechts kommend liegt zunächst ein Mehrdomänenzustand vor, wobei generell die Anzahl der Domänenwände proportional zur Größe der Teilchen ist. Durch diese mobilen Domänenwände ist die Koerzitivität geringer, und es ergibt sich $H_c \propto 1/t^n$. In dem folgenden, oben diskutierten Eindomänenbereich muss dazwischen unterschieden werden, ob die Teilchen miteinander wechselwirken oder nicht. Für den Fall einer Austauschwechselwirkungsmatrix ist die $H_c \propto r^{-6}$ [17]. Für eine Anordnung von identischen, nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen gilt bei einer Annäherung an den superparamagnetischen Bereich $H_c \approx a/r^2 - b$ [10]. Nach dem Erreichen eines Maximums der Koerzitivität nimmt diese aufgrund

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

von thermischer Relaxation mit $H_c \approx a - b/r^{3/2}$ bis zum Erreichen des superparamagnetischen Bereichs ab r_0 ab (a und b sind Konstanten).

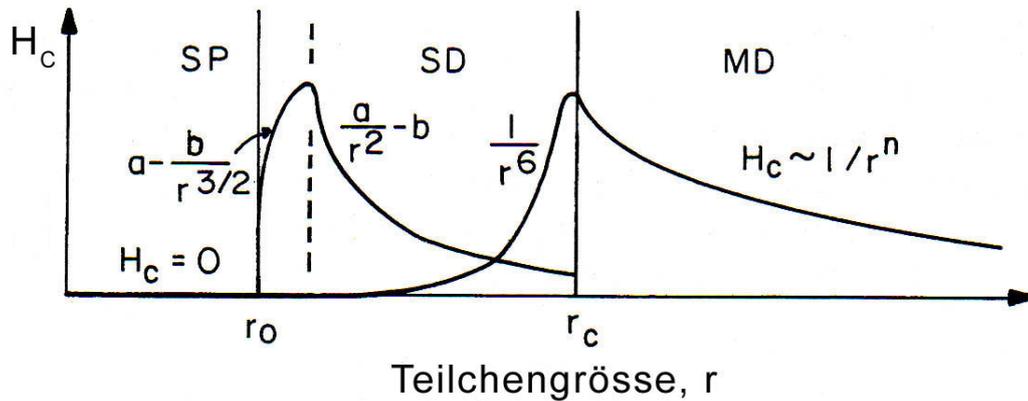


Abbildung 2.4: Die Koerzitivität H_c in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Unterteilung in einen Mehrdomänenbereich (MD), einen Eindomänenbereich (SD - single domain) und einen superparamagnetischen Bereich (SP) (aus [10]). Die Koerzitivität im Eindomänenbereich hängt davon ab, ob Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vorliegen oder nicht (siehe Text).

2.3 Magnetismus in hochfrequenten Feldern

Im Folgenden sollen zunächst die wichtigsten Grundlagen zur Beschreibung des Verhaltens von magnetischen Materialien in einem hochfrequenten Wechselfeld geliefert werden. Neben einer Beschreibung der komplexen Permeabilität werden die beiden Hauptmechanismen der Verluste in hochfrequenten Feldern beschrieben: Wirbelstromverluste und die ferromagnetische Resonanz. Anschließend werden die beiden in dieser Arbeit verfolgten Ansätze für hochfrequenztaugliche, dünne Schichten vorgestellt: Eindomänenteilchen in einer isolierenden Matrix und nanostrukturierte Multilagenschichten.

2.3.1 Permeabilität

Die zeitliche Änderung der magnetische Feldstärke $H(t)$ eines Wechselfelds wird durch folgende komplexe Funktion beschrieben:

$$H(t) = H_0 e^{i\omega t} \quad (2.12)$$

Hierbei ist H_0 die Maximalamplitude der Feldstärke H , ω die Kreisfrequenz und t die Zeit. Für die Funktion der Induktion $B(t)$ gilt somit:

$$B(t) = B_0 e^{i\omega t - \kappa} \quad (2.13)$$

B_0 ist die maximale Amplitude der Induktion und κ ist der Phasenwinkel zwischen der magnetischen Feldstärke und der Induktion. Daraus ergibt sich für die zeitliche Abhängigkeit der Permeabilität $\mu(t) = B(t)/H(t)$:

$$\mu(t) = \frac{B_0}{H_0} e^{i\kappa} = \frac{B_0}{H_0} \cos \kappa - i \frac{B_0}{H_0} \sin \kappa = \mu' - i\mu'' \quad (2.14)$$

Die magnetische Induktion $B(t)$ folgt der magnetischen Feldstärke $H(t)$ mit einer zeitlichen Verzögerung, welche auf Verlusten beruht. Der Verlustfaktor $\tan \kappa$ kann aus dem Quotienten des Realteils μ' und des Imaginärteils μ'' der Permeabilität berechnet werden. Ohne Verluste ist $\mu'' = 0$. Die Hauptverlustmechanismen in einem ferromagnetischen Material bestehen aus den Wirbelstromverlusten und der ferromagnetischen Resonanz, welche in den nächsten beiden Abschnitten erläutert werden sollen.

2.3.2 Wirbelstromverluste

Nach dem Faraday'schen Gesetz (bzw. der dritten Maxwell'schen Gleichung) erzeugt die zeitliche Änderung eines Magnetfelds eine elektrische Spannung. Diese Spannung führt in einem elektrisch leitfähigen Material zu einem kreisförmigen Strom, dem Wirbelstrom. Dieses erzeugt nach dem Ampère'schen Gesetz (bzw. der vierten Maxwell'schen Gleichung) wiederum ein eigenes Magnetfeld, welches dem ursprünglichen Erregermagnetfeld entgegengesetzt ist und dieses abschwächt.

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

Wirbelströme verringern bei hochfrequenten Feldern signifikant die Permeabilität eines magnetischen Festkörpers. Diese Abschwächung lässt sich Anhand der Maxwell'schen Gleichungen und der Anfangspermeabilität μ_a berechnen [18]. Es lässt sich eine Normierungsfrequenz, die sogenannte Wolman'sche Grenzfrequenz, angeben, bei der der Realteil der Permeabilität μ' auf $2/3$ des ursprünglichen Wertes von μ_a abgenommen hat. Diese Frequenz wird auch oft als „Cut-Off Frequenz“ bezeichnet. Sie lautet:

$$f_c = \frac{4\rho}{4\pi\mu_0\mu_a d^2} \quad (2.15)$$

Da bei dieser Berechnung von einem unendlich ausgedehnten, plattenförmigen Körper ausgegangen wurde, ist d die Dicke der Platte und ρ der spezifische Widerstand des Festkörpers.

Um diese Grenzfrequenz zu steigern, ist es also sinnvoll ein magnetisches Material mit einer geringen Leitfähigkeit bzw. hohem spezifischen Widerstand und einer geringen Dimension d zu wählen.

2.3.3 Ferromagnetische Resonanz

Ein an der Position eines Atoms anliegendes Magnetfeld \vec{H}_i verursacht bei sich kreisförmig um den Atomkern bewegenden Elektronen eine Präzessionsbewegung (siehe Abbildung 2.5(a)), wie sie analog bei einem Kreisel in einem Gravitationsfeld zu beobachten ist. Die Kreisfrequenz dieser Präzessionsbewegung $\omega_L = -\gamma\vec{H}_i$ wird Larmor Frequenz genannt. γ ist hierbei das sogenannte gyromagnetische Verhältnis. Es gilt für die Orbitalbewegung eines Elektrons $\gamma = \frac{e}{2m} = -8,78 \cdot 10^{10}$ C/kg. Somit wird auch ersichtlich, dass die Präzession bei Elektronen parallel zu \vec{H}_i ist, bei einem positiv geladenen Teilchen wäre sie antiparallel.

Diese Präzessionsbewegung ist im allgemeinen gedämpft, d.h. das magnetische Moment richtet sich nach einer gewissen Zeit in Richtung des externen Magnetfelds aus (siehe Abbildung 2.5(b)). Wenn allerdings ein hochfrequentes Magnetfeld \vec{H}_{hf} senkrecht zu \vec{H}_i und mit der Larmor Frequenz angelegt wird, wird in einem Resonanzphänomen dem hochfrequenten Feld konstant Energie entzogen, um die Präzessionsbewegung aufrecht zu erhalten. Dies wird ferromagnetische Resonanz genannt [10, 18].

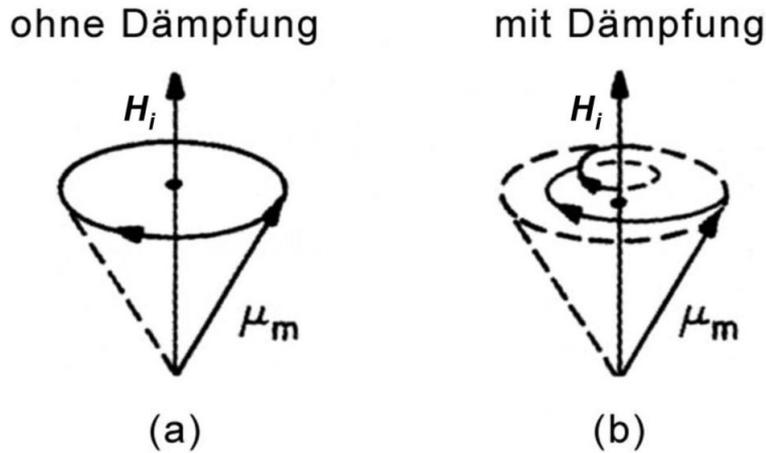


Abbildung 2.5: (a) Die Präzession eines sich kreisförmig um den Atomkern bewegendem Elektrons in einem lokalen Magnetfeld H_i . (b) Die Präzessionsbewegung ist üblicherweise gedämpft und richtet sich nach einer gewissen Zeit in Richtung von H_i aus.

In ferromagnetischen Materialien berechnet sich die Resonanzfrequenz laut Kittel [19] aus dem inneren, effektiven Feld \vec{H}_i und nicht nach dem außen angelegten Hochfrequenzfeld. Es wird hierbei davon ausgegangen, dass das magnetische Material gesättigt ist. Die Dämpfung der Präzession wird zunächst vernachlässigt. Das innere Feld unterscheidet sich von dem außen Angelegten hierbei im wesentlichen durch das von der geometrischen Form der Probe abhängige, entmagnetisierende Feld, sowie durch die Anisotropiefelder der Kristall- und Spannungsenergie. Die Resonanzfrequenz berechnet sich zu [18]:

$$f_{\text{FMR}} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{[H_i + (N_y - N_z)M_S][H_i + (N_x - N_z)M_S]} \quad (2.16)$$

Hierbei wird angenommen, dass sich das effektive Magnetfeld H_i in der Z-Achse und das angelegte Hochfrequenzfeld in der X-Achse befindet. Weiterhin sind N_x , N_y und N_z die formgegebenen Entmagnetisierungsfaktoren in den drei Raumrichtungen (vergleiche Tabelle 2.1). Somit ergeben sich verschiedene Spezialfälle der Resonanzfrequenz, abhängig von der Geometrie der Körper. Die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

Geometrie	Entmagnetisierungsfaktoren	f_{FMR}
dünne Platte	$N_x = N_z \approx 0, N_y \approx 1$	$\frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(H_i + M_S) H_i}$
Zylinder	$N_x = N_y = 1, N_z = 0$	$\frac{\gamma}{2\pi} (H_i + 2\pi M_S)$
Kugel	$N_x = N_y = N_z = 1/3$	$\frac{\gamma}{2\pi} H_i$

Tabelle 2.2: Die Resonanzfrequenzen für ferromagnetische Körper mit verschiedenen Geometrien unter Vernachlässigung der Dämpfung.

Aus der Bewegungsgleichung für die Magnetisierung ohne Dämpfung

$$\frac{d\vec{M}_S}{dt} = |\gamma| \vec{M}_S \times \vec{H}_i \quad (2.17)$$

wird nach den Überlegungen von Landau und Lifshitz [15] mit der Einführung eines Dämpfungsparameters δ daraus die Bewegungsgleichung:

$$\frac{d\vec{M}_S}{dt} = |\gamma| \vec{M}_S \times \vec{H}_i - \frac{|\gamma|\delta}{M_S} \left[\vec{M}_S \times (\vec{M}_S \times \vec{H}_i) \right]. \quad (2.18)$$

Snoek hat 1948 [20, 21] nach einem Vergleich der Ergebnisse von Landau und Lifshitz mit Versuchsergebnissen festgestellt, dass in Ferriten die beobachtete Dispersion und Absorption durch die natürliche Resonanz bedingt ist. Das lokale Feld H_i kann durch das äquivalente Kristallanisotropiefeld ersetzt werden. Dies kann jedoch auch allgemein auf jegliche Anisotropiefaktoren wie die Streufeld-, magnetoelastische oder induzierte Anisotropie übertragen werden. Dies bedeutet, dass das Feld H_i durch die Anisotropiefeldstärke H_k ersetzt wird. Die Anisotropiefeldstärke H_k ist hierbei die Sättigungsfeldstärke der schweren Achse. Für anisotrope dünne Schichten wird somit unter der Annahme, dass $M_S \gg H_k$ ist, aus der Formel für eine dünne Platte aus Tabelle 2.2:

$$f_{\text{FMR}} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(H_k \cdot M_S)} \quad (2.19)$$

Daraus ergibt sich, dass zur Steigerung der Resonanzfrequenz in dünnen Schichten ein möglichst hohes M_S und H_k erreicht werden muss. Allerdings ist die Permeabilität an den Quotienten aus M_S und H_k gekoppelt, sie wird zu niedrig für allzu hohe Anisotropiefeldstärken. Daher muss ein Kompromiss aus einer maximalen Sättigungsmagnetisierung und einer endlichen Anisotropiefeldstärke gewählt werden,

2.3 Magnetismus in hochfrequenten Feldern

um hohe Resonanzfrequenzen und eine möglichst hohe Permeabilität zu erhalten. Laut Korenivski [22] sollte diese im Bereich von $\mu_0 H_k \approx 1 - 5$ mT liegen.

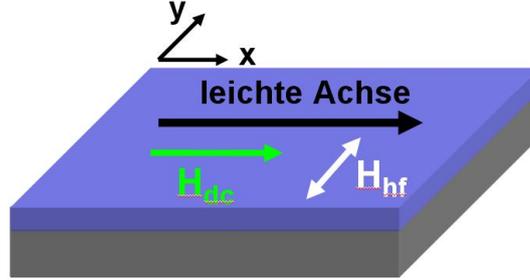


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Film- und Feldorientierungen bei der Charakterisierung der Filme mit dem Hochfrequenzpermeameter. Das hochfrequente Erregerfeld H_{hf} liegt senkrecht zur leichten Achse des magnetischen Films und dem dazu parallel ausgerichteten, statischen Feld H_{dc} .

In der schematischen Zeichnung in Abbildung 2.6 wird die Anordnung der verschiedenen Felder dargestellt, wie sie auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Hochfrequenzpermeametermessungen vorlag. Ein dünner Film liegt mit der Filmebene in der XY-Ebene, und die leichte magnetische Achse befindet sich in der X-Achse. Für den Fall der Anregung in der harten Achse, aus dem sich auch Formel (2.19) ergibt, liegt zusätzlich ein magnetisches Gleichfeld H_{dc} entlang der X-Achse und somit senkrecht zum anregenden Wechselfeld H_{hf} an. Dann ergibt sich für die komplexe Permeabilität $\mu_r = \mu'_r - i\mu''_r$ [18, S. 682 ff]:

$$\mu'_r = \gamma^2 \cdot \frac{M_S^2(\omega_{\text{FMR}}^2 - \omega^2)}{(\omega_{\text{FMR}}^2 - \omega^2)^2 + (4\pi\delta\omega)^2} + 1 \quad (2.20)$$

$$\mu''_r = \gamma^2 \cdot \frac{4\pi\delta\omega M_S^2}{(\omega_{\text{FMR}}^2 - \omega^2)^2 + (4\pi\delta\omega)^2} \quad (2.21)$$

Hierbei ist ω die Kreisfrequenz, bzw. $\omega_{\text{FMR}} = 2\pi f_{\text{FMR}}$ und es gilt:

$$f_{\text{FMR}} = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{M_S(H_k + H_{dc})} \quad (2.22)$$

Für den Fall, dass $\omega \rightarrow 0$ wird aus Formel (2.20):

$$\mu'_{rs} = \frac{M_S}{(H_k + H_{dc})} + 1 \quad \mu''_{rs} = 0 \quad (2.23)$$

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

Für die komplexe Permeabilität ergibt sich somit ein Resonanzverhalten, wie es in Abbildung 2.7 zu sehen ist.

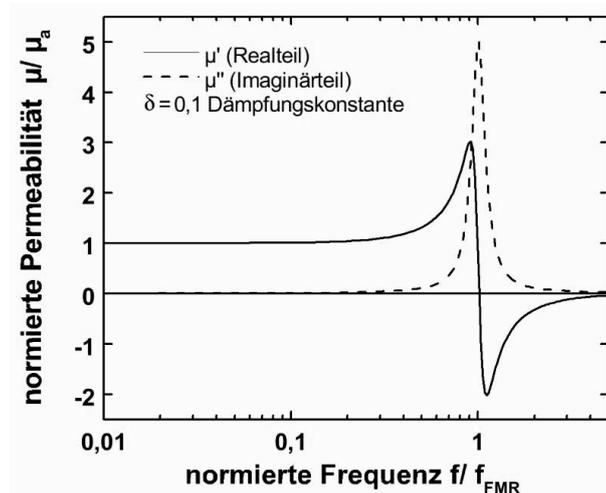


Abbildung 2.7: Die schematische Darstellung komplexen Permeabilität, aufgeteilt in den realen μ' und imaginären μ'' Teil. Es wird eine Dämpfungskonstante von $\delta = 0,1$ angenommen (aus [23]).

2.3.4 Dünne Schichten für Hochfrequenzanwendungen

Zunächst soll noch einmal knapp zusammengefasst werden, was die Ansprüche an die Materialeigenschaften von dünnen Filmen zur Verwendung als Kernmaterial für einen Induktor im Hochfrequenzbereich sind:

Für den Einsatz als Kernmaterial in einem Induktor wird ein möglichst hohes Volumen des magnetischen Materials benötigt. Da die Effizienz von magnetischen Induktoren generell mit der Schichtdicke des Kernmaterials skaliert, werden Schichtdicken von mehreren Mikrometern angestrebt. Frequenzbeschränkungen, welche auf Verlusteffekten beruhen, sollten in der Betriebsfrequenz keine signifikante Rolle spielen. D.h. die Cut-off Frequenz und die ferromagnetische Resonanzfrequenz sollten möglichst über dieser Betriebsfrequenz liegen. Da die Induktivität eines Induktors proportional zur Permeabilität des Kernmaterials ist, sollte diese im Hochfrequenzbereich möglichst hoch sein. Weiterhin sollte die magnetisch harte Achse des Kernmaterials parallel zum Hochfrequenzfeld sein, um eine maximale Permeabilität zu erreichen. Zur Realisierung dieser Ansprüche muss das Kernmaterial daher einen ho-

2.3 Magnetismus in hochfrequenten Feldern

hen spezifischen Widerstand ρ und eine hohe Sättigungsmagnetisierung M_S , sowie und eine moderate Anisotropiefeldstärke H_k (1-5 mT) besitzen.

In dieser Arbeit werden zwei sehr erfolgversprechende Ansätze zur Realisierung von hochfrequenztauglichen Schichten für den Einsatz als Kern in einem Induktor verfolgt. Es werden die vorteilhaften Eigenschaften eines ferromagnetischen Metalls bzw. einer ferromagnetischen Legierung mit denen eines matrixbildenden, isolierenden Polymers verknüpft. Dies kann entweder in Form von magnetischen Eindomänenteilchen, welche in einer isolierenden Polymermatrix fein verteilt sind, bzw. in Form von nanostrukturierten Metall/Polymer Multilagenfilme geschehen. In beiden Fällen wird der Vorteil ausgenutzt, dass die Polymermatrix einen hohen elektrischen Widerstand gewährleistet und somit Wirbelströme vermieden werden, während die magnetische Komponente frei in Hinsicht auf ihre magnetischen Eigenschaften abgestimmt werden kann.

Magnetische Cluster in einer Polymermatrix

Die Arbeit von Ramprasad et al. [7] liefert ein theoretisches Modell als eine gute Grundlage zur Beschreibung der magnetischen Hochfrequenzeigenschaften von Kompositen bestehend aus ferromagnetischen Clustern, welche in einer isolierenden Matrix dispergiert sind. Diese Komposite haben die Vorteile eines hohen elektrischen Widerstands, welcher durch den Abstand zwischen den Teilchen bestimmt wird, als auch der Möglichkeit die magnetischen Eigenschaften des Komposits durch die physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel zu kontrollieren (Größe, Form, Orientierung, Füllgrad, usw.). Weiterhin ist es möglich die Nanopartikel rein nach ihren magnetischen Eigenschaften und unabhängig von ihren sonstigen Eigenschaften, wie z. B. dem spezifischen Widerstand, auszuwählen.

Die Modellbeschreibungen von Ramprasad et al. nutzen als Eingangsparameter die Sättigungsmagnetisierung M_S , die Anisotropiefeldstärke H_k , den Dämpfungsparameter δ und die Leitfähigkeit σ . Die Bruggeman Theorie des effektiven Mediums wird zur Anpassung der Permeabilität eines Teilchens an die des gesamten Komposits bei einem bestimmten Füllgrad genutzt. Eine effektive Medium-Theorie ist dann anwendbar, wenn die angewandten Wellenlängen größer sind als die der vorhandenen charakteristischen Größen (Clustergröße). Dies ist in dem vorliegenden System der Fall. Für die Berechnungen wurden folgende Parameter angenommen:

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

$\mu_0 M_S = 2,4 \text{ T}$, $\mu_0 H_k = 49 \text{ mT}$, $\sigma = 1 \cdot 10^7 \text{ S/m}$. Es ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Teilchen mit einer Größe von weniger als 100 nm weisen vernachlässigbare Wirbelstromverluste unterhalb von 10 GHz auf. Dies gilt auch für höhere Füllgrade, bei denen die Teilchen perkolieren und somit effektiv deutlich größer sind.
- Die Form der Teilchen spielt eine signifikante Rolle im Bezug zur ferromagnetischen Resonanzfrequenz. Perfekt sphärische Teilchen weisen eine relativ hohe Permeabilität bei niedrigen Frequenzen ($\mu^{\text{eff}} = 50$) auf, besitzen aber eine niedrige Resonanzfrequenz, die der von Volumenproben entspricht ($f_{\text{FMR}} = 1,4 \text{ GHz}$). Zylindrische Teilchen mit der leichten Achse parallel zur Längsachse besitzen eine niedrige Permeabilität ($\mu^{\text{eff}} = 2,9$) aber dafür eine sehr hohe Resonanzfrequenz ($f_{\text{FMR}} = 33,6 \text{ GHz}$). Eine optimale Permeabilität ($\mu^{\text{eff}} = 4,2$) und Resonanzfrequenz ($f_{\text{FMR}} = 20,9 \text{ GHz}$) ergibt sich für nahezu sphärische Teilchen mit einem Aspektverhältnis von 2.
- Die Teilchen sollten mit ihrer leichten Achse parallel in einer Richtung in der Filmebene ausgerichtet sein, mit dem ebenfalls in der Filmebene liegenden Hochfrequenzfeld senkrecht dazu.
- Komposite dieser Art mit nahezu sphärischen Teilchen und mit einem Füllgrad zwischen 0,45 – 0,55 sollten mit den oben genannten Berechnungsparametern eine Permeabilität von $\mu^{\text{eff}} = 3 - 18$ und eine Resonanzfrequenz von $f_{\text{FMR}} = 18 - 10 \text{ GHz}$ erreichen.

Metall/Polymer Multilagenfilme

Es existieren verschiedene Ansätze zur Herstellung von dünnen Schichten für Hochfrequenzanwendungen. Der in den letzten Jahren sicherlich am meisten verfolgte Ansatz liegt in der Verwendung von nanokristallinen Legierungen wie u. a. Fe-Zr-N [24], Fe-Co-Al-N [25, 26], Fe-Co-Ta-N [26–28], Fe-Co-B-N [29] oder Fe-Al-O [30]. Diese nanokristallinen Legierungen bestehen aus metallischen Körnern in einer amorphen, isolierenden Phase. Aufgrund dieses nanokristallinen Aufbaus besitzen sie sehr gute weichmagnetische Eigenschaften und haben durch die hohe Dichte von Korngrenzen

einen erhöhten spezifischen Widerstand. Andere Materialien für dünne Schichten in Hochfrequenzanwendungen sind z. B. amorphe Legierungen wie z. B. Fe-Co-B-Si [31], Co-Ta-Zr [32] oder Co-Nb-Zr [33]. Die Resonanzfrequenzen liegen für die meisten dieser Publikationen in einem Bereich zwischen 1,5 und 5,0 GHz und die Permeabilitäten betragen zwischen 100-500. In der Regel wird in diesen dünnen Filmen eine uniaxiale Anisotropie in einer Richtung in der Filmebene induziert (siehe hierzu auch Kapitel 2.3.3). Hohe Resonanzfrequenzen werden durch eine Kombination aus einer möglichst hohen Sättigungsmagnetisierung und einer endlich hohen Anisotropiefeldstärke angestrebt. Ein allgemeiner Nachteil dieser metallischen Schichten ist jedoch, dass ab einer Schichtdicke von mehreren hundert Nanometern die Wirbelstromverluste steigen, und dadurch die Cut-Off Frequenz und der Gütefaktor der Schicht verringert wird.

So ist es ein Ansatz diese Filme mit isolierenden Schichten in einer Multilagenanordnung abzuscheiden, um die Wirbelstromverluste zu minimieren [32, 34–37]. Die isolierende Schicht grenzt die metallische Schicht scharf ab und erzeugt somit ein höherer spezifischen Widerstand des Films. Ausserdem wird durch diese Struktur eine gleichmäßigere magnetische Domänenstruktur ermöglicht [38–40]. Es wird bei diesen Multilagenschichten jedoch erwartet, dass die Einführung der isolierenden Schichten zu einem gesteigerten Einfluss von Verschiebungsströmen führt. Dieser muss in Abhängigkeit von der Dicke der isolierenden Schicht untersucht werden.

In dieser Arbeit wird gesputtertes PTFE für die Isolatorschichten verwendet. Die Dielektrizitätskonstante ist mit $\epsilon = 1,88$ [41] niedriger als z. B. SiO_2 (3,8) oder Al_2O_3 (9,1). Ausserdem bietet es eine hohe Hydrophibizität und aufgrund der Vernetzung durch die Sputterabscheidung eine relativ geringe Gaspermeabilität, womit es einen guten Schutz der metallischen Schichten vor Oxidation gewährleistet.

2.4 Anwendungen

Im Hochfrequenzbereich können weichmagnetische Schichten u.a. in folgenden Bereichen eingesetzt werden:

- Abschirmungen, Absorber [42–46]
- Kernmaterial für Induktoren bzw. Transformatoren (z. B. als Drosselspulen, Filter, Koppler oder in Anpassungsnetzwerken)

Die ferromagnetischen Schichten sollen hierbei möglichst in monolithischen (MMIC) oder hybridischen Hochfrequenzschaltkreisen in CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) Techniken integrierbar sein. In dieser Arbeit wurde diese Integrierbarkeit als Teil des DPG Projekts „Magnetic rf-Composites“ anhand einer über CMOS Techniken hergestellten Mikrotoroidspule in ersten Versuchen demonstriert. Im folgenden Abschnitt sollen einige Konzepte für die Gestaltung von Induktoren in MMIC's vorgestellt werden.

2.4.1 Integrierte Mikroinduktoren

Üblicherweise werden heutzutage in MMICs integrierte Mikroinduktoren, wie sie in kommerziellen Anwendungen wie der mobilen Datenübertragung eingesetzt werden, in Form von planaren spiral- oder mäanderförmigen Leiterbahnen ohne einen ferromagnetischen Kern realisiert. Der hauptsächliche Nachteil dieses Konzepts ist ein großer Oberflächenbedarf, welcher sich direkt in den Kosten des Bauteils niederschlägt. Ein weiterer Nachteil sind Streufelder, welche Wirbelströme im Substrat und somit ggf. ungewünschte Kopplungen in benachbarten Schaltungen erzeugen. Wird bei einem Mikroinduktor ein ferromagnetischer Kern eingesetzt, so steigert dies potenziell die Induktivität und verbessert den Gütefaktor. Dadurch lässt sich der Oberflächenbedarf des Induktors verringern. Weiterhin werden die magnetischen Feldlinien im magnetischen Kern gebündelt und somit Kopplungseffekte verringert.

Abbildung 2.8 zeigt verschiedene aktuelle Konzepte zur Realisierung von Mikroinduktoren: (a) ein üblicher planarer spiralförmiger Induktor in einem magnetischen Kernverbund [47–49]; (b) ein Streifenleiter, welcher von weichmagnetischen Schichten umgeben ist [50]; (c) eine Zylinderspule, bestehend aus einem weichmagnetischen Kern, welcher von einem Leiter umwickelt ist (I-Induktor) [51–53].

Die ersten beiden Ansätze haben den Nachteil, dass die Steigerung in der Induktivität bzw. dem Gütefaktor im Vergleich zu den Induktoren ohne eine magnetische Schicht nur sehr gering ausfällt. Dies liegt einerseits daran, dass die magnetischen Feldlinien nicht auf die magnetische Schicht begrenzt sind, sondern auch senkrecht durch die Schicht hindurchtreten können und in anderen Bereichen Wirbelströme erzeugen können [47]. Andererseits ist es notwendig die magnetisch harte Achse des Kerns entlang der Achse des anregenden Felds auszurichten. Dies ist nur ungenügend realisiert [23, 54]. Nur wenn dieser Fall gegeben ist, bietet die magnetische

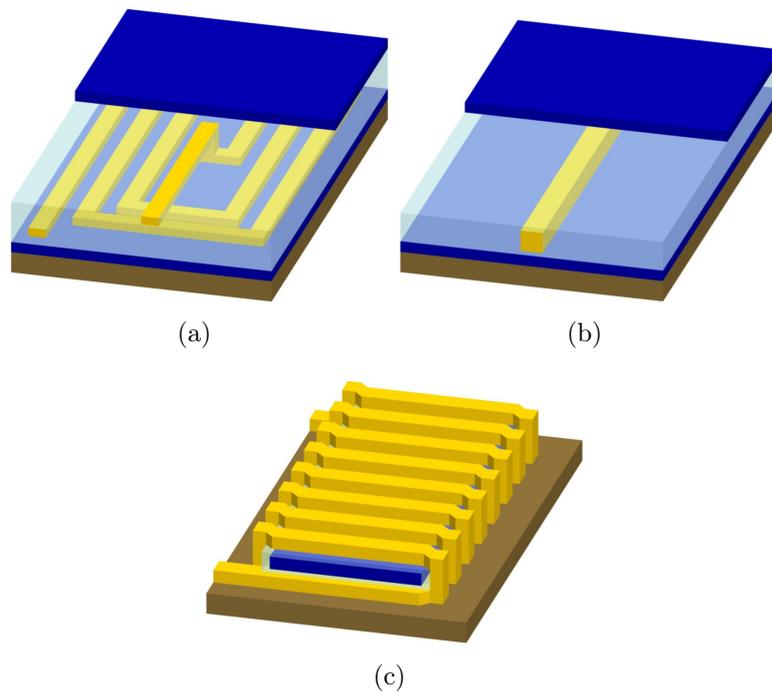


Abbildung 2.8: Verschiedene Konzepte zum Aufbau von Mikroinduktoren mit einer integrierten magnetischen Schicht: (a) ein Spiralförmiger Induktor und (b) ein Streifenleiter jeweils mit einer magnetischen Doppelschicht, sowie (c) eine Zylinderspule mit einem magnetischen Kern.

Schicht eine Permeabilität, welche signifikant höher als 1 ist. Die Schwierigkeit diese Orientierungsanforderung zu erfüllen liegt darin, dass eine solche Anisotropie mittels Filmabscheidung in einem Magnetfeld oder mittels Tempern des abgeschiedenen Films in einem Feld lediglich zu einer über den gesamten Wafer hinweg einheitlichen Richtung möglich ist. Dies kann zwar über das Ausnutzen von Form-Anisotropien umgangen werden [55], jedoch muss dann der Film in viele, kleine Segmente unterteilt werden und die Herstellung wird kompliziert.

Experimentelle Versuche mit solchen Induktoren haben bisher folgende Beschränkungen aufgewiesen:

- Spiralförmige Induktoren mit einer magnetischen Deckschicht (siehe Abbildung 2.8) erhöhen die Induktivität lediglich um einen Faktor 2 (thoeretisches Limit) [8].

2 Grundlagen des Ferromagnetismus

- Die Kombination von spiralförmigen Induktoren mit einer Doppelschicht wie in Abbildung 2.8(a) ermöglicht deutlich höhere Steigerungen, leidet allerdings an den Problemen der Ausrichtung der Anisotropie im magnetischen Film.

Es wird aus diesen Gründen angestrebt einen Induktor in einem Zylinderspulen-aufbau mit einem magnetischen Kern zu versehen. Zylinderspulen sind allerdings an den beiden offen, wodurch dort Streufelder ungewünschte Kopplungen verursachen. Ein verbesserter Ansatz ist es eine geschlossene Zylinderspule zu wählen, einen Toroiden. Dies wurde von der Gruppe von Prof. Quandt mit einem magnetischen Kern aus laminierten FeCoBSi mit einer gekreuzten Anisotropie umgesetzt [8]. Ein solcher Toroid-Induktor besitzt die Vorteile, dass ein geschlossener magnetischer Kern vorliegt und durch die Form des Toroiden so gut wie keine Streufelder außerhalb des Induktors vorliegen. In dieser Arbeit wurden erste Versuche getätigt, um die Prozesskompatibilität zwischen der Herstellung Toroid-Mikroinduktoren und den in Kapitel 2.3.4 vorgestellten Metall/Polymer Nanokompositen zu verifizieren.

3 Probenpräparation

In dieser Arbeit sollen dünne Kompositfilme, bestehend aus Metallclustern in einer Polymermatrix, hergestellt werden. Oft werden nasschemische Verfahren wie z. B. das Sol-Gel Verfahren eingesetzt, um solche Kompositfilme zu präparieren. Bei diesem Verfahren, bei dem Metallsalze reduziert werden und Nanopartikel bilden [56–62], sind oft Temperschritte bei hohen Temperaturen (500-900 °C) in einer reduzierenden Atmosphäre wie z. B. Wasserstoff nötig, um die metallischen Cluster zu formen. Ein anderer, nasschemischer Ansatz ist es, Nanopartikel in einer Polymerlösung zu dispergieren und als Dünnschicht z. B. mittels Rotationsbeschichtung (Spin-Coating) abzuscheiden. Allerdings tendieren Nanopartikel sehr stark zur Agglomeration, weswegen ihre Oberfläche funktionalisiert werden muss, um sie in der Lösung zu stabilisieren [63, 64]. Die hohen Temperaturen und auch verbleibende Lösungsmittelreste machen solch nasschemische Verfahren oft unattraktiv und ggf. sogar inkompatibel zu IC (Integrated Circuit)-Herstellungsprozessen. Weiterhin ist es bei nasschemischen Verfahren oft schwierig, den Füllfaktor genau zu kontrollieren bzw. eine enge Größenverteilung der Nanopartikel zu erhalten. Vor allem aber können keine Nanopartikel mit beliebigen Legierungszusammensetzungen hergestellt werden.

In dieser Arbeit wird eine andere weit verbreitete Klasse der Dünnschichtabscheidung zur Herstellung von Kompositfilmen angewendet, die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD - physical vapour phase deposition). Aus dieser Klasse werden thermisches Verdampfen und Sputtern (Kathodenzerstäubung) genutzt. Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung wird das abzuscheidende Material auf verschiedene Methoden in die Gasphase gebracht und kondensiert anschließend direkt auf dem zu beschichtenden Substrat. Im Folgenden werden einige Vorteile der physikalischen Gasphasenabscheidung aufgelistet:

3 Probenpräparation

- Keine verbleibenden Lösungsmittelreste im Film.
- Sehr hohe Präzision bei der Kontrolle der Schichtdicke möglich.
- Möglichkeit, Komposite mit verschiedenen Mikrostrukturen durch Co- oder Tandemabscheidung aus unterschiedlichen Quellen zu erzeugen - Multischichten, Cluster bzw. Nanosäulen in einer Matrix.
- Geringer Grad an Verunreinigungen, da dieser direkt vom Prozessdruck und von der Reinheit des Ausgangsmaterials abhängt, was wiederum gut kontrolliert werden kann.
- Möglichkeit alle möglichen Metalle und Legierungen abzuscheiden.
- Abscheidung auf komplexen Oberflächenstrukturen wie z. B. Gräben und Löchern möglich.
- Kompatibilität zu üblichen Chipherstellungsprozessen und somit einfache Integration der Schichten in ICs.

In den folgenden Abschnitten soll zunächst auf die Metallisierung von Polymeren bzw. die Bildung von Metall/Polymer Nanokompositen eingegangen werden. Anschließend werden die Grundlagen des thermischen Verdampfens und des Sputterns erklärt und es werden der Aufbau der Beschichtungskammern und die Details der Probenherstellung dargestellt.

3.1 Die Metallisierung von Polymeren

3.1.1 Polymere

Ein Polymer ist eine chemische Verbindung bestehend aus einer Aneinanderkettung von gleichen oder gleichartigen Molekülen (Monomeren). Die Bindungen innerhalb und zwischen den einzelnen Monomeren bestehen üblicherweise aus kovalenten Bindungen, welche hohe Bindungsenergien (z. B. C-C 350 kJ/mol, C-F 552 kJ/mol), kurze Bindungsabstände und feste Bindungswinkel aufweisen. Die Ketten sind normalerweise sehr flexibel und untereinander durch Van-der-Waals-Bindungen verknüpft. Ihre Struktur variiert zwischen perfekt linear und stark verzweigt [65]. Aus

3.1 Die Metallisierung von Polymeren

entropischen Gründen bilden sie in der Regel Knäuel mit einem gewissen Grad an freiem Volumen. Der Anteil des freien Volumens sowie andere Eigenschaften des Polymers (z. B. chemische, elektrische, etc.) werden durch die Eigenschaften der Seitengruppen bestimmt, welche an die Monomere angegliedert sein können. Man unterscheidet zwischen Homopolymeren, welche aus einer einzelnen Monomerart zusammengesetzt sind, und Copolymeren, welche aus verschiedenen Monomeren in einer wohlgeordneten oder zufälligen Reihenfolge zusammengesetzt sind.

Nach ihren physikalischen Eigenschaften unterteilt man Polymere in drei Gruppen: Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste. Thermoplaste sind lineare oder schwach verzweigte Polymere, welche sich in einem bestimmten Temperaturbereich einfach und reversibel verformen lassen. Man unterscheidet weiterhin zwischen amorphen und teilkristallinen Thermoplasten. Thermoplaste besitzen als charakteristisches Merkmal einen Glasübergang, bei dem sie bei steigender Temperatur von einem glasförmigen in einen viskoelastischen Zustand übergehen. Elastomere sind teilvernetzte Polymere, also Polymere in denen die einzelnen Polymerketten untereinander gelegentlich über kovalente Bindungen verknüpft sind. Diese lassen sich bis zu sehr großen Ausdehnungen elastisch verformen und kehren anschließend wieder in ihre ursprüngliche Form zurück. Duroplaste sind Polymere, welche einen starken dreidimensionalen Vernetzungsgrad aufweisen. Aus diesem Grund sind sie hart und spröde und schmelzen nicht, sondern zersetzen sich, da ihre theoretische Schmelztemperatur oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur liegt.

Polymere können aufgrund ihrer unterschiedlichen Strukturen ein breites Spektrum an unterschiedlichen Eigenschaften besitzen. Einige der üblichsten Eigenschaften sind eine geringe Dichte, hohe chemische Beständigkeit, sehr niedrige elektrische Leitfähigkeiten, optische Transparenz und die schon vorher erwähnten mechanischen Eigenschaften. Neben diesen Eigenschaften, aufgrund derer Polymere vielfach Anwendungen in den verschiedensten Bereichen finden, sind sie außerdem i. d. R. preisgünstig und einfach zu verarbeiten.

3.1.2 Bildung von Metall/Polymer Nanokompositen

Nanokomposite, bestehend aus metallischen Nanopartikeln in einer Polymermatrix, weisen aufgrund ihrer Nanostruktur faszinierende elektronische [2], optische [3], magnetische [5, 6] und katalytische [4] Eigenschaften auf. Der in dieser Arbeit verwen-

3 Probenpräparation

dete Ansatz zur Herstellung solcher Nanokomposite besteht aus sukzessivem oder gleichzeitigem Abscheiden der beiden Komponenten aus der Gasphase in einer Vakuumumgebung [41, 66]. Im Folgenden sollen der Wachstumsprozess und die Bildung der Mikrostruktur bei beiden Abscheidemethoden dargestellt werden.

Während Metalle dicht gepackte, kristalline Festkörper mit einer hohen Bindungsenergie sind, bestehen Polymere wie oben beschrieben aus kovalent gebundenen Monomerketten, welche nur durch schwache Van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten werden. Weiterhin ist die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Metall und dem Polymer im Vergleich zu den starken intrametallischen Bindungen oft nur sehr gering. Allgemein kann das Dünnschichtwachstum durch das Verhältnis der verschiedenen Oberflächenenergien γ beschrieben werden [67, 68]. Für den vorliegenden Fall gilt:

$$\gamma_M > \gamma_{MP} + \gamma_P \quad (3.1)$$

Da die Oberflächenenergie des Metalls γ_M deutlich grösser als die Oberflächenenergie des Polymers γ_P bzw. die Grenzflächenenergie γ_{MP} ist, tendieren die Metallatome auf der Polymeroberfläche zur Agglomeration und Clusterbildung, um ihre Oberfläche und somit ihre Energie zu minimieren. Diese Art des Wachstums wird Volmer-Weber Wachstum bzw. Inselwachstum genannt.

Der Haftkoeffizient bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, welches auf einer Substratoberfläche auftrifft, auf dieser adsorbiert wird. Bei einer Abscheidung von Metallen auf Metalloberflächen ist der Haftkoeffizient selbst bei hohen Temperaturen nahezu eins. Dies ist aufgrund der geringen Wechselwirkungskräfte zwischen Metall und Polymer bei einer Abscheidung von Metallen auf Polymeroberflächen nicht der Fall. So ist im Extremfall z. B. der Haftkoeffizient von Ag auf Teflon AF $< 1\%$ [69]. Nach der Adsorption der Atome auf der Oberfläche sind folgende Prozesse möglich: Desorption, Oberflächendiffusion, Diffusion ins Polymervolumen hinein, sowie Agglomeration von Teilchen sowohl an der Oberfläche als auch im Polymervolumen. Oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g des Polymers ist es auch möglich, dass Metallcluster in der Polymeroberfläche eingebettet werden. Mit steigender Metallbedeckung ist es auch möglich, dass Metallatome aus der Gasphase direkt auf schon existierenden Metallclustern adsorbieren und eingelagert werden, und der Haftkoeffizient steigt und nähert sich dem Wert eins.

3.2 Thermisches Verdampfen und Magnetronspütern

Die Größe und Dichte der Metallcluster hängt von verschiedenen Faktoren ab. Eine geringere Wechselwirkungsenergie, höhere Substrattemperatur und/oder niedrigere Abscheiderate führt zu einer Vergrößerung der Metallcluster und umgekehrt. Weiterhin können auf Polymeroberflächen Einfangzentren für Metallatome existieren, an denen diese präferentiell hängenbleiben und nukleieren. Diese Zentren können z. B. aus chemisch aktiven Polymerendgruppen oder Verunreinigungen bestehen. Durch kontrollierte Erzeugung solcher Zentren z. B. durch Ionenbestrahlung kann die Clusterdichte gezielt eingestellt werden [70, 71]. Eine genauere Beschreibung der Metallisierung von Polymeroberflächen ist in einem Übersichtsartikel von Faupel et al. [72] zu finden.

Bei der Co-Deposition der Metall- und Polymerkomponenten muss berücksichtigt werden, dass nun zusätzlich die Polymerbruchstücke zeitgleich mit den Metallatomen auf der Oberfläche auftreffen. Die Metallatome agglomerieren nach wie vor präferentiell untereinander und bilden Metallcluster. Diese werden jedoch nach einer gewissen Zeit vom auftreffenden Polymer überdeckt und eingebettet, und es bildet sich ein dreidimensionales Clusternetzwerk aus [41, 66, 73, 74]. Hierbei hängt die Mikrostruktur, wie z. B. der Füllgrad und die Clustergröße, von den absoluten Aufdampfzeiten, dem Aufdampfzeitenverhältnis der beiden Komponenten, der Substrattemperatur und dem Haftkoeffizienten (also den Materialien selbst) ab. Wie in dieser Arbeit berichtet wird (Kapitel 5.1.1), ist es bei bestimmten Parametern auch möglich, durch einen Selbstorganisationsprozess eine Mikrostruktur bestehend aus fein dispergierten Nanosäulen in einer Polymermatrix zu erhalten [75].

3.2 Thermisches Verdampfen und Magnetronspütern

Im Folgenden sollen kurz die allgemeine Grundlagen der beiden in dieser Arbeit verwendeten Physikalischen Vakuum-Gasphasenabscheidungsverfahren (PVD - physical vapor deposition) vorgestellt werden. Diese sind das thermische Verdampfen und das Magnetronspütern.

3.2.1 Thermisches Verdampfen

Beim thermischen Verdampfen werden Materialien erhitzt, bis ihr Dampfdruck oberhalb des Kammerdrucks ist. Der üblichste und einfachste Fall dieses PVD-Verfahrens ist das Verdampfen von Metallen, es können jedoch auch anorganische Verbindungen oder ausgewählte Polymere verdampft werden. Bei dem thermischen Verdampfen einer Legierung ergibt sich die Schwierigkeit, dass die Dampfdrücke der einzelnen Legierungselemente bei einer gegebenen Temperatur stark unterschiedlich sein können. In diesem Fall kommt es zu einer präferentiellen Abscheidung des Elements mit dem höchsten Dampfdruck und die Zusammensetzung des abgeschiedenen Films unterscheidet sich von der des Ausgangsmaterials [67, 68]. Dies kann jedoch durch das Verdampfen der einzelnen Legierungselemente aus separaten Quellen gelöst werden.

Das Verdampfen von Polymeren hat unterschiedliche Prozessabläufe. So ist es einerseits möglich, dass verschiedene Monomere separat verdampft werden, als Moleküle in die Gasphase übergehen und anschließend auf dem Substrat kondensieren und dort polymerisieren. Ein Beispiel hierfür ist das Verdampfen mit anschließender Imidisierungsreaktion von PMDA-ODA Polyimid (Polykondensation) [76, 77]. Zur Herstellung von Kompositmaterialien birgt diese Variante einerseits den Nachteil, dass Reaktionsprodukte wie z. B. H_2O entstehen, was zu einer unerwünschten Oxidierung der metallischen Partikel führen kann, vor allem wenn es sich hierbei nicht um Edelmetalle handelt. Andererseits gibt es den Nachteil, dass gerade bei dickeren Filmen die Stöchiometrie der beiden Komponenten genau eingehalten werden muss, da ansonsten durch Nebenreaktionen überschüssiger Komponenten die Eigenschaften des Polymers stark herabgesetzt werden können. In dieser Arbeit wurden Polymere verdampft, indem die Polymerketten an effektiven „Sollbruchstellen“ durch Erhitzen thermisch aufgebrochen werden, und die dadurch entstehenden Radikale auf dem Substrat repolymerisieren. Polymere, die auf diese Art und Weise verdampft werden können, sind z. B. Teflon[®] AF [78], Polyalpha-methylstyrol (P α MS) [79], Fluoriniertes Ethylenpropylen (FEP) oder Nylon 6 [74]. Gasphasenabgeschiedene Polymere besitzen meist eine niedrige Kettenlänge, dies ist allerdings bei funktionellen Anwendungen oft nicht störend.

3.2.2 Magnetronspütern

Das Spütern (auch bekannt als Kathodenzerstäubung) ist ein PVD-Verfahren bei dem Ionen (üblicherweise ein Edelgas) aus einem Plasma in Richtung eines Festkörpers, dem sogenannten Target, beschleunigt werden. Aus dem Target werden Atome, Cluster oder Moleküle durch die Ionen herausgeschlagen und scheiden sich auf einem gegenüberliegenden Substrat ab. Das Verhältnis von der Anzahl herausgeschlagener Teilchen zur Anzahl der auftreffenden Ionen wird Sputterausbeute genannt. Sie ist ein Maß für die Effizienz des Prozesses und hängt von dem Massenverhältnis zwischen Ion und Targetatom, sowie von der Energie der Ionen und somit der Beschleunigungsspannung ab.

In dieser Arbeit wurden DC (Gleichspannungs-) und HF (Hochfrequenz-) Magnetronspütern eingesetzt. Beim DC Spütern wird an die Kathode eine Gleichspannung zur Beschleunigung der Ionen angelegt. Es ist offensichtlich, dass in diesem Fall lediglich leitfähige (metallische) Materialien als Targets verwendet werden können, da bei Isolatoren sich die Oberfläche durch die Ionen positiv auflädt und somit eine Gegenspannung aufgebaut wird. Um nicht leitfähige Materialien spütern zu können, wird üblicherweise Hochfrequenz (HF) Spütern eingesetzt. Anstatt einer Gleichspannung wird ein hochfrequentes Wechselfeld zwischen 5-20 MHz angelegt¹. Bei diesen Frequenzen sind die Elektronen im Plasma in der Lage, dem Wechselfeld zu folgen und durch ihre Kollisionen mit den Edelgasatomen zu einer stark erhöhten Ionenausbeute im Plasma zu führen. Die Ionen sind jedoch durch ihre hohe Masse zu schwerfällig, um dem angelegten Wechselfeld zu folgen, und sind somit quasistationär. Elektronen, die auf die Targetoberfläche treffen, führen dort zu einer negativen Aufladung, der sogenannten Biasspannung. Diese beschleunigt die Ionen im Plasma in Richtung des Targets. Obwohl auch der Rest der Kammer durch die Elektronen negativ aufgeladen wird, werden die Ionen primär zur Kathode und nicht zusätzlich zur Anode beschleunigt. Diese Tatsache wird durch die Abhängigkeit der Biasspannung von der Oberfläche der beiden effektiven Kondensatoren (Kathode und Anode) ersichtlich:

$$\frac{V_{\text{Kathode}}}{V_{\text{Anode}}} = \left(\frac{A_{\text{Anode}}}{A_{\text{Kathode}}} \right)^4 \quad (3.2)$$

¹13,56 MHz ist die übliche, international speziell für diese Anwendung reservierte Frequenz.

Sputtern von Legierungen

Unterschiedliche Elemente besitzen unterschiedliche Sputterausbeuten bei einem bestimmten Ion mit einer bestimmten kinetischen Energie. Dies führt zunächst zu einem präferentiellen Abtrag des Elements mit der höheren Sputterausbeute. Die Oberfläche des Targets reichert sich jedoch mit der Zeit mit dem Element mit der niedrigeren Sputterausbeute an und es wird nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand erreicht. Ab diesem Punkt entspricht die Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials der ursprünglichen Targetzusammensetzung. Das bedeutet, dass im Gegensatz zum thermischen Verdampfen beim Sputtern die Zusammensetzung des abgeschiedenen Films der des Targetmaterials entspricht, auch wenn es sich hierbei um eine Legierung handelt.

Sputtern von magnetischen Materialien

Targets, welche aus ferromagnetischen Materialien bestehen, schwächen die Intensität des Magnetfelds des Magnetrons oberhalb des Targets ab (siehe Abbildung 3.2). Das Feld kann so weit abgeschwächt werden, bis das Plasma nicht mehr genügend gut auf einen Bereich nahe dem Target begrenzt werden kann. Dieser Effekt verstärkt sich mit steigender Dicke des Targets. Um diesen Effekt zu vermeiden, muss entweder das Target dünn genug sein oder es müssen stärkere Permanentmagnete für das Magnetron gewählt werden. Bei einem gegebenen Magnetronaufbau dürfen die ferromagnetischen Targets somit eine gewisse Dicke nicht überschreiten. Bei den verwendeten Magnetrons (siehe Kapitel 3.3.2) handelt es sich um relativ kleine Quellen mit einem Targetdurchmesser von 50 mm. Die Dicke der $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ Targets war auf 0,6 mm begrenzt. Bei größeren Quellen sind dementsprechend größere Magnete eingebaut, und es ist somit ein stärkeres Magnetfeld vorhanden, so dass auch dickere Targets verwendet werden können.

Sputtern von Polymeren

Neben der bekannteren Methode der Plasmapolymerisation [80], auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ist als weiteres PVD Verfahren zur Abscheidung von Polymeren das HF-Sputtern geeignet. Hierbei werden die Ketten des Polymers durch die auftreffenden Ionen aufgebrochen, und Polymerbruchstücke werden als Radikale

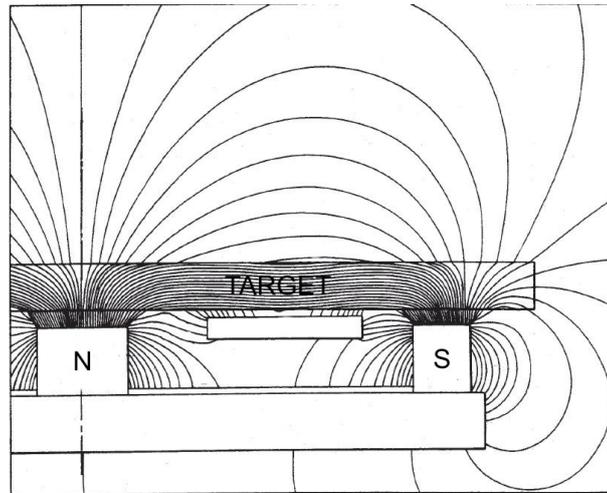


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung der Abschwächung des Felds eines Magnetrans durch ein ferromagnetisches Target.

aus der Targetoberfläche herausgelöst. Analog zur Plasmapolymerisation repolymerisieren die Radikale an der Substratoberfläche und bilden einen Film. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Fluoropolymer PTFE gesputtert [81–86]. Die Details der Sputterdeposition von PTFE wurden u.a. in der Dissertation von Schürmann [87] diskutiert. Die gesputterten PTFE Filme sind amorph und stark vernetzt. Dies ändert einerseits ihre mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu verdampften Filmen mit niedrigen Kettenlängen, andererseits wird erwartet, dass ihre Gaspermeabilität geringer ist. Zusammen mit einer starken Hydrophobizität gewährleistet gesputtertes PTFE somit einen guten Schutz der metallischen Nanopartikel gegen Umwelteinflüsse. Der spezifische Widerstand von gesputterten Fluorkohlenstofffilmen beträgt $10^7 \Omega\text{cm}$, der Brechungsindex ist $n = 1,374$ und die Dielektrische Konstante beträgt $\varepsilon_\infty = n^2 = 1,88$, was den Werten des reinen PTFE entspricht. Aufgrund der hohen Vernetzung ist zu erwarten, dass die Filme eine geringere Gaspermeabilität und somit bessere Barriere- und Schutzeigenschaften besitzen als reines PTFE.

3.3 Aufbau der Beschichtungsanlagen

Da am Lehrstuhl für Materialverbunde verschiedenste Materialien mittels PVD Verfahren abgeschieden werden, werden Vakuumkammern eingesetzt, die es ermöglichen verschiedene Quellen in einem Baukastenprinzip flexibel zu kombinieren. Alle Quel-

len werden über DN63CF-Flansche mit den Kammern verbunden. Im Folgenden werden daher zunächst die verwendeten Quellen und dann im Anschluss die Kammern vorgestellt.

3.3.1 Verdampferquellen

Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau der Verdampfer, welche zum Verdampfen von Metallen verwendet wurden. Das Verdampfungsgut befindet sich in einem zylinderförmigen Tiegel, welcher aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder pyrolitischem Bornitrid besteht. Dieser befindet sich in einer dünnwandigen Al_2O_3 Röhre, welche von einer Heizwendel aus Wolfram umgeben ist, gefolgt von einer weiteren Al_2O_3 -Röhre und einer mehrlagig aufgewickelten Tantalfolie, welche zur thermischen Isolierung dient. Den Abschluss bildet eine Lochblende aus Edelstahl.

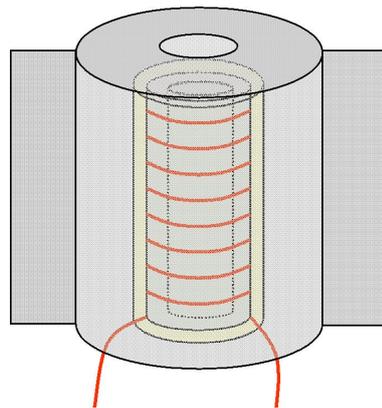


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung des Verdampfers zur Abscheidung von Metallen, bestehend aus einem Tiegel, welcher von einer Heizwendel umgeben ist. Um den Verdampfer herum befindet sich eine Lochblende.

Bei einem Abstand von ca. 10 cm zwischen Lochblende und Substrat wurden bei einer maximalen Leistung von ca. 85 W (4,1 A und 21,0 V) Aufdampfraten für FeNiCo von bis zu 1,0 nm/min erreicht.

Diese Verdampfer wurden ursprünglich zum Verdampfen von Edelmetallen wie Au, Ag oder Cu konstruiert. Als magnetische Komponente wurde in dieser Arbeit die unter dem Handelsnamen *Kovar* bekannte Legierung $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ verdampft (siehe auch Kapitel 3.4.2. Während die Schmelzpunkte von Au, Ag und Cu zwischen 962 und 1084 °C liegen, liegt der Schmelzpunkt der FeNiCo Legierung bei

3 Probenpräparation

1450 °C. Aufgrund der verwendeten Heizwendel betrug die maximale Leistung des Verdampfers ca. 85 W (4,1 A und 21,0 V). Bei einem Abstand von ca. 10 cm zwischen Lochblende und Substrat wurde bei dieser Leistung eine maximal Aufdampftrate von ca. 1,0 nm/min erreicht. Aufgrund der hohen Temperaturen war es zusätzlich notwendig, den Verdampfer über einen Zeitraum von ca. 1,5 Stunden aufzuheizen und abzukühlen, um eine zu große Belastung des Materials durch thermische Ausdehnung zu vermeiden.

Zwischen den Metall- und Polymerverdampfern befand sich zunächst keine weitere thermische Isolierung. Der Metallverdampfer erzeugte allerdings eine solch hohe thermische Strahlung, dass die seitlich gerichtete Hitzestrahlung die Temperaturstabilität Polymerverdampfer signifikant beeinflusst hat. Da die Aufdampftrate eines Polymers sich bei Temperaturchwankungen von wenigen Grad Celsius stark ändern kann, wurden zwischen den Verdampfern Edelstahlplatten zur Wärmestrahlungsisolierung eingebaut.

Es wurde u.a. versucht, eine kommerzielle Hochtemperatur-Effusionszelle (Crea-Tec HTC-40-10-SH) zum Verdampfen der Kovar Legierung einzusetzen. Diese besaß jedoch für die Versuche im Labormaßstab einen zu großen Tiegel, und die Verschachtelung von mehreren Tiegeln bewirkte eine zu große thermische Isolierung zwischen Metall und Heizwendel aufgrund der Steigerung der effektiven Tiegelwandstärke. Da sich die Probenpräparation im späteren Teil der Arbeit auf das Magnetronspütern beschränkt hat, wurde der Aufbau des Metallverdampfers nicht weiter optimiert. Es wird jedoch empfohlen, für zukünftige Experimente mit Kovar oder ähnlichen Legierungen einen Verdampfer im Labormaßstab für hochschmelzende Metalle anzuschaffen oder zu konstruieren.

Zum Verdampfen von Polymeren wurden zunächst kommerzielle Effusionszellen verwendet (SO - 10 „Baffled Box“ Verdampferquelle, R. D. Mathis Co., siehe Abbildung 3.4), doch erwiesen sich diese als ungeeignet, da zu hohe lokale Temperaturschwankungen zu einer Karbonisierung und somit Verschlechterung der Eigenschaften des Polymers geführt haben. Daher wurden Verdampfer mit einem Aufbau wie in Abbildung 3.5 speziell für die Abscheidung von Polymeren konstruiert. Diese bestehen aus einem massiven Kupferblock, in dem das Polymer in die Gasphase übergeht und aus der zentralen Öffnung austreten kann, nachdem es im Inneren eine Schleife durchlaufen hat. Die hohe Wärmekapazität und -leitfähigkeit des Kupferkörpers

3.3 Aufbau der Beschichtungsanlagen

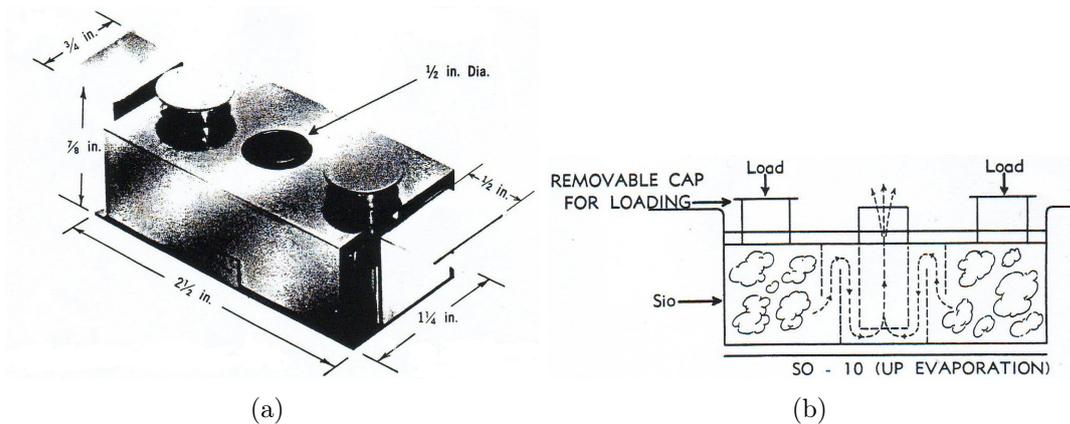


Abbildung 3.4: Ein kommerzieller Polymerverdampfer (SO - 10 „Baffled Box“, R. D. Mathis Co.), wie er zunächst in der Arbeit verwendet wurde. (a) Foto des Verdampfers, (b) schematischer Querschnitt.

gewährleistet eine gleichmäßige und konstante Wärmeverteilung. Dies ermöglicht konstante Aufdampraten und vermeidet die Karbonisierung des Polymers.

Die Verdampfer und die heizbaren Probenhalter wurden über Gleichspannungsnetzgeräte (Delta-Elektronika SM 7020-D) versorgt und über einen PID-Regler (Eurotherm 2408) gesteuert. Die Regelung erfolgte bei den Polymerverdampfern und heizbaren Probenhaltern über die eingebauten Thermoelemente temperaturgesteuert. Bei den Metallverdampfern sind keine Thermoelemente integriert, so dass diese entweder manuell oder über den PID-Regler über die Leistung geregelt wurden.

3.3.2 Magnetronsputterquellen

Zum Sputtern von PTFE wurde eine HF Magnetron Sputterquelle (ION'X-2^u UHV 9109 - Thin Film Consulting) und zum Sputtern der ferromagnetischen Materialien wurde sowohl eine DC als auch eine HF Magnetron Sputterquelle verwendet. Die HF Quellen sind jeweils über ein Impedanz-Anpassungsnetzwerk an ein HF-Netzgerät (CESAR 136 und Hüttinger PFG 600 RF) angeschlossen. Die DC Quelle ist mit einem Netzgerät des Typs Advanced Energy DX500 verbunden. Die Sputterquellen sind alle wassergekühlt. Als Prozessgas wurde ausschließlich Argon verwendet, wobei der Gasfluss über ein Gasdosiersystem (Pfeiffer Vacuum RVC 300) geregelt wurde.

3 Probenpräparation

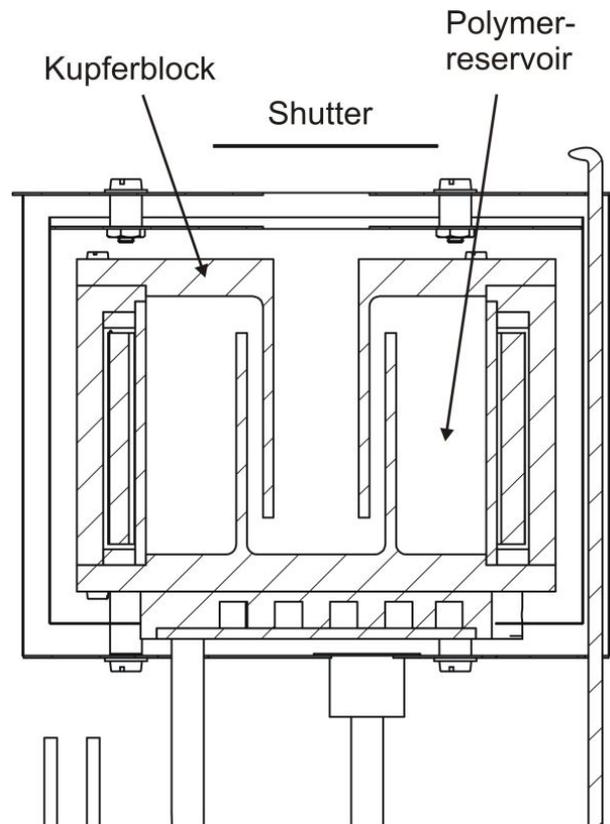


Abbildung 3.5: Schematische Zeichnung des am Lehrstuhl für Materialverbunde entworfenen Verdampfers zur Abscheidung von Polymeren. Das Verdampfungsgut befindet sich in einem massiven Kupferblock, durch den eine konstante Wärmeverteilung gewährleistet wird.

3.3.3 Depositionsanlagen

Abbildung 3.6 zeigt den generellen Aufbau der Kammern, die zur Beschichtung genutzt worden sind. Diese bestehen aus einem liegenden, zylindrischen Edelstahlrezipienten, der mit verschiedenen Flanschen in unterschiedlichen Größen versehen ist. Der Zugriff und Probentransfer erfolgt über eine Klapptür an der Stirnfläche des Zylinders. Der Probenhalter ist oben in der Mitte des Rezipienten angeflanscht. Es existieren zwei Bauarten des Probenhalters. Einer ist feststehend und besitzt ein eingebautes Heizelement sowie eine Edelstahlröhre, die mit in den Kupferkörper des Probenhalters eingelassen ist, und über die es möglich ist, den Probenhalter zu kühlen. Die andere Bauart ist über eine Drehdurchführung rotier- aber dafür nicht heizbar. An der Unterseite des Rezipienten befinden sich fünf DN63CF Flansche, an

3.3 Aufbau der Beschichtungsanlagen

die die Verdampfer- oder Magnetronsputterquellen angebaut werden können. Hierbei ist ein Flansch in einer zentralen, zum Probenhalter senkrecht ausgerichteten Position, und die anderen sind in einem Winkel auf die Mitte des Probenhalters ausgerichtet. An den Seiten des Probenhalters sind zwei Schwingquarze (Caburn MDC Single-Head Quarze und STM-100 Messeinheit) zur Aufdampfpraten- und Schichtdickenbestimmung angebracht. Die Kammern werden über eine Turbomolekular- (Pfeiffer TMU-260 bzw. TMU-261) und eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer Duo 5) evakuiert und erreichen einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Der Kammerdruck wird über eine Druckmessröhre (Pfeiffer Vakuum PKR 251 Compact Full Range Gauge) bestimmt.

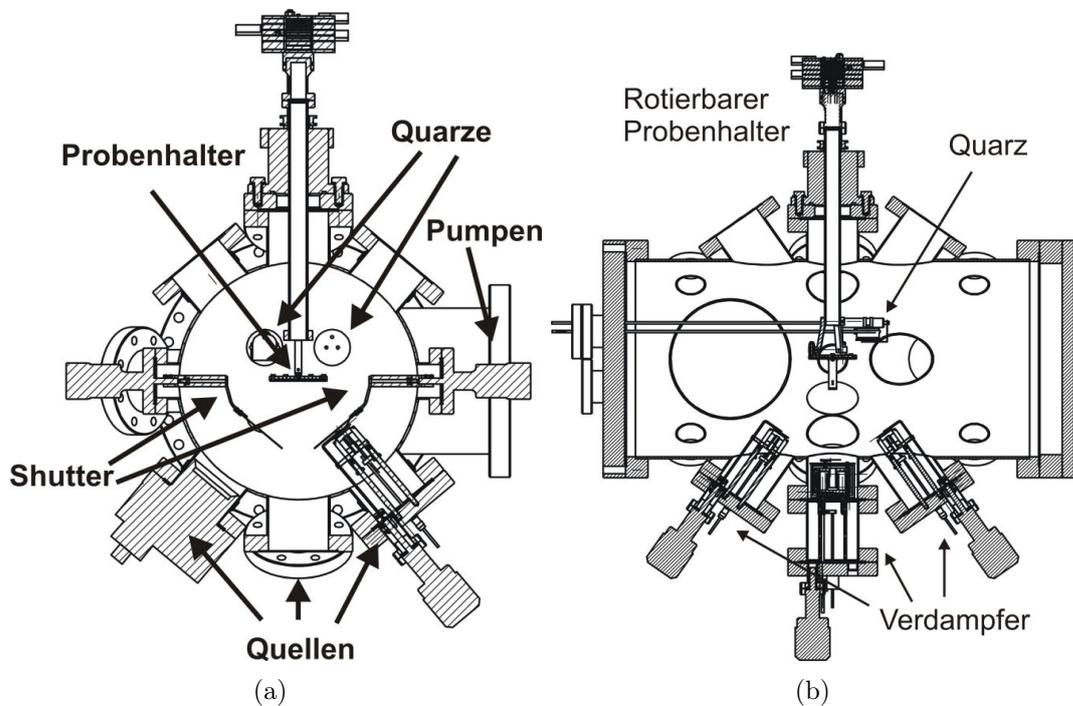


Abbildung 3.6: Schematische Zeichnungen der Beschichtungsanlagen, welche auf einem zylinderförmigen Edelstahlrezipienten basieren. (a) Vorderansicht mit einer Magnetron- (links) und einer Verdampfungsquelle, (b) Seitenansicht mit zwei Metallverdampfungsquellen (links und rechts) und einer Polymerverdampfungsquelle (mitte).

Zur Probenpräparation mittels thermischen Verdampfens wurde außerdem eine schon bestehende Präparationskammer weitestgehend neu aufgebaut (siehe Abbildung 3.7). Diese basiert auf einem Zylinder aus Borsilikatglas sowie einer Boden-

3 Probenpräparation

platte und einem Deckel aus Edelstahl. In die Bodenplatte sind neben den Flanschen für die Vakuumpumpen, die Druckmessröhre, den Schwingquarz und anderen Anschlussdurchführungen drei DN63CF Flansche zum Anschluss von Verdampferquellen eingelassen. Diese sind so angeordnet, dass sie zentrosymmetrisch auf den am Deckel der Kammer angebrachten Probenhalter ausgerichtet sind. Der Probenhalter ist über eine Drehdurchführung im Deckel mit einem Shutter versehen. Die Vakuumkammer erreicht ebenfalls über eine Kombination aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

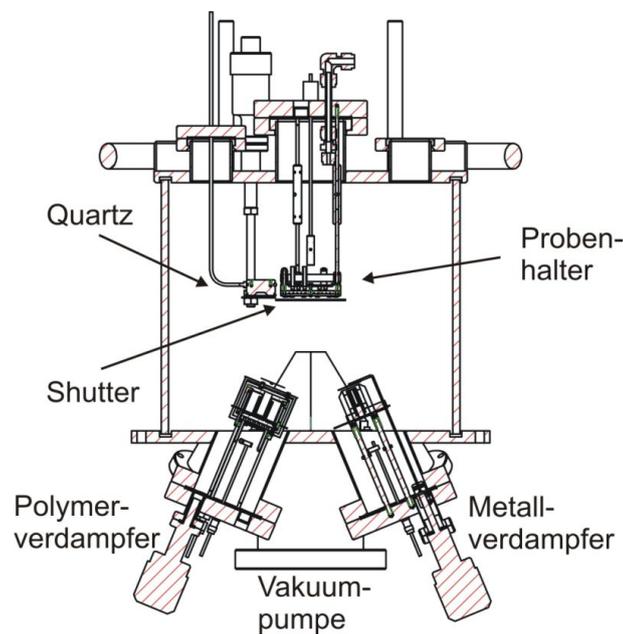


Abbildung 3.7: Schematische Zeichnung der in dieser Arbeit aufgebauten Hochvakuumkammer basierend auf einem Edelstahl/Borsilikatglas Rezipienten.

Dieser flexible Aufbau der Beschichtungsanlagen ermöglicht es verschiedene, frei wählbare Kombinationen der Beschichtungsquellen zu wählen. Die erste der beiden Kammern, basierend auf dem zylinderförmigen Edelstahlrezipienten, wurde zum Beschichten mit zwei Magnetronsputterquellen genutzt, welche an den seitlichen Positionen angebracht waren (ähnlich wie Abbildung 3.6(a)). Die zweite dieser Kammern sowie die Kammer basierend auf dem Zylinder aus Borsilikatglas wurden zur Beschichtung mittels thermischen Verdampfens genutzt (siehe Abbildung 3.6(b) und 3.7).

3.4 Probenherstellung

3.4.1 Substrate

Die Kompositfilme wurden für die jeweiligen Analysemethoden auf verschiedene Substrate abgeschieden. Bei jeder Filmpräparation wurde jedoch zunächst ein dünner Polymerfilm auf dem Substrat abgeschieden, so dass sich keine Unterschiede im Filmwachstum bei unterschiedlichen Substraten ergeben haben sollten. Tabelle 3.1 liefert hierfür einen Überblick.

Substrat	Anwendung	Details
Silizium	Profilometrie, EDX	Silizium Wafer, Prime Grade, (100) Orientierung, 500-550 μm Dicke, $\rho = 5.000 - 10.000 \Omega\text{cm}$, WaferNet Inc.
Silizium Streifen	VSM, Permeameter	Silizium Streifen, 2 x 20 mm, 300 μm Dicke
Upilex	VSM, Permeameter, TEM Querschnitte	Upilex-S Polyimid, 5 x 5 mm, 125 μm Dicke, $T_g > 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ^a
Wafer mit Mikroinduktoren	Mikroinduktoren mit Kompositkern	Vorstrukturierte Silizium Wafer mit verschiedenen CMOS Mikroinduktor Strukturen
TEM Netze	TEM	TEM Netze, 3,05 mm, 300 mesh, kohlenstoffbeschichtet, Plano

^aEin Datenblatt für Upilex-S findet sich bei <http://northamerica.ube.com/page.php?pageid=81>.

Tabelle 3.1: Übersichtstabelle der verwendeten Substrate.

3.4.2 Materialien

Für die Probenherstellung mittels Verdampfen wurde als Polymer vor allem Teflon[®] AF 1600 (amorphous fluoropolymer) aufgrund hervorragender chemischer und elektrischer Eigenschaften ($\epsilon = 1,93$, Dissipationsfaktor $DF = 0,0002$ bei 1 GHz - Herstellerangaben <http://www.dupont.com/>) gewählt, welche sich auch nach dem thermischen Verdampfen kaum ändern [78]. Die chemische Strukturformel von Teflon AF ist in Abbildung 3.8(a) zu sehen. Es ist ein Copolymer, bestehend aus den Monomeren Tetrafluorethylen (TFE) und 2,2-Bistrifluormethyl-4,5-Difluor-1,3-Dioxol

3 Probenpräparation

(BDD). Andere Polymere, die zum Verdampfen verwendet wurden, waren Teflon FEP (Fluorinated Ethylene Propylene - ein Copolymer bestehend aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen) und P α MS (Poly- α -Methyl-Styrol). Die Strukturformeln für Teflon FEP und P α MS sind in Abbildung 3.8(b) und (c) dargestellt. Beide Polymere wurden bei den Co-Verdampfungs Experimenten eingesetzt. Teflon FEP ist ein Fluorpolymer, welches keine Sauerstoffgruppe beinhaltet und deutlich preisgünstiger als Teflon AF ist. P α MS besitzt weder Sauerstoff- noch Fluorverbindungen, und Metalle haben einen deutlich höheren Haftkoeffizienten auf dem Polymer als auf den Fluorpolymeren. Für eine genauere Begründung wird auf Kapitel 5.1 verwiesen.

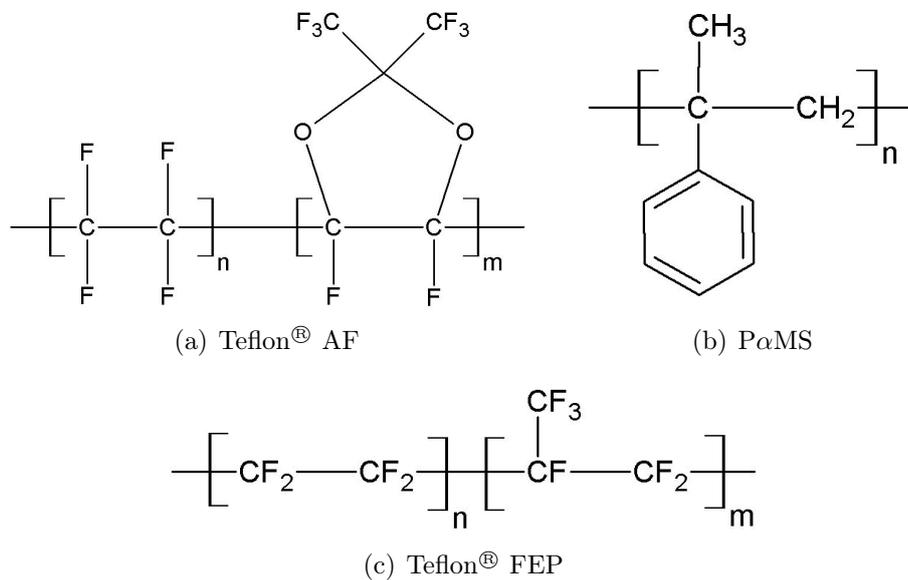


Abbildung 3.8: Chemische Strukturformeln der Polymere, die in dieser Arbeit thermisch verdampft wurden.

Als weichmagnetische, metallische Komponente wurde Fe₅₄Ni₂₉Co₁₇ verdampft. Diese weichmagnetische Legierung ist bekannt unter dem Handelsnamen *Kovar* und besitzt eine Sättigungsmagnetisierung $M_S = 1,8$ T [88, S. 165]. Diese Legierung wurde neben den magnetischen Eigenschaften aufgrund der erwarteten, passivierenden Eigenschaften des Nickels ausgewählt.

Für die Probenherstellung mittels Sputtern wurde als Polymer ausschließlich Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet. Als magnetische Komponente wurden die Legierungen *Kovar* Fe₅₄Ni₂₉Co₁₇ und *Permendur* Fe₅₀Co₅₀ verwendet. Permendur ist eine bekannte Legierung mit einer hohen Permeabilität und einer sehr hohen

3.4 Probenherstellung

Sättigungsmagnetisierung $M_S = 2,4 \text{ T}$ [88, S. 195], und somit eine ideale Wahl für Hochfrequenzanwendungen. Die Targets bestehend aus $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ konnten nicht mit einer Maximaldicke von 0,6 mm von Goodfellow bezogen werden. Daher musste ein 20 mm dickes Target mittels Drahterosion in Targets mit der gewünschten Dicke zerschnitten werden.

Alle verwendeten Materialien sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Material	Beschreibung	Hersteller	Verwendung
Metalle			
FeNiCo	$\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$, Draht, $\varnothing = 1,0 \text{ mm}$	Goodfellow	Verdampfen
Aluminium	Draht, $\varnothing = 1,0 \text{ mm}$, Reinheit 99,999 %	Goodfellow	Verdampfen
FeNiCo	$\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$, Target, $\varnothing = 50 \text{ mm}$, Dicke 0,25 mm	Goodfellow	Sputtern
FeCo	$\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, Target, $\varnothing = 50 \text{ mm}$, Dicke 0,6 mm	Goodfellow	Sputtern
Polymere			
Teflon [®] AF 1600	Granulat, $\varepsilon = 1,93$, $T_g = 160 \text{ °C}$	DuPont	Verdampfen
Teflon [®] FEP 100-N	Fluorinated Ethylene Propylene, Granulat	DuPont	Verdampfen
P α MS	Poly-alpha-methyl-styrol, Granulat, $M_w = 9.000$	Aldrich	Verdampfen
PTFE	Polytetrafluorethylen, Target, $\varnothing = 50 \text{ mm}$, Dicke 5,0 mm	Goodfellow	Sputtern

Tabelle 3.2: Übersichtstabelle der verwendeten Materialien.

3.4.3 Präparation

Um Kompositfilme mit einem kontrollierten metallischen Füllgrad in der Polymermatrix abzuscheiden, müssen zunächst die Abscheideraten der einzelnen Komponenten auf dem Substrat bekannt sein. Je nach Positionierung der Quelle relativ zum Substrat ändert sich die Verteilung der Abscheideraten auf dem Substrat. In dem simplen Fall einer Punktquelle, wie eine Knudsenzelle sie im Prinzip darstellt, kann der Strahl des abzuscheidenden Materials als kegelförmig, mit einer maximalen

3 Probenpräparation

Abscheiderate in der Mitte und zu den Seiten abnehmender Rate, angenommen werden. Es wurde die Abscheiderate mit dem Schwingquarz gemessen und anschließend wurde die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat mit einem Profilometer gemessen. Aus dem Verhältnis zwischen der Schichtdicke und der vom Quarz gemessenen Abscheiderate kann der sogenannte Toolingfaktor bestimmt werden, über den dann die effektiven Abscheideraten auf dem Substrat während des Prozesses bestimmt werden können. Abbildung 3.9 zeigt ein Beispiel für die Verteilung von FeNiCo und Teflon AF entlang einer Geraden in der Mitte des Probenhalters.

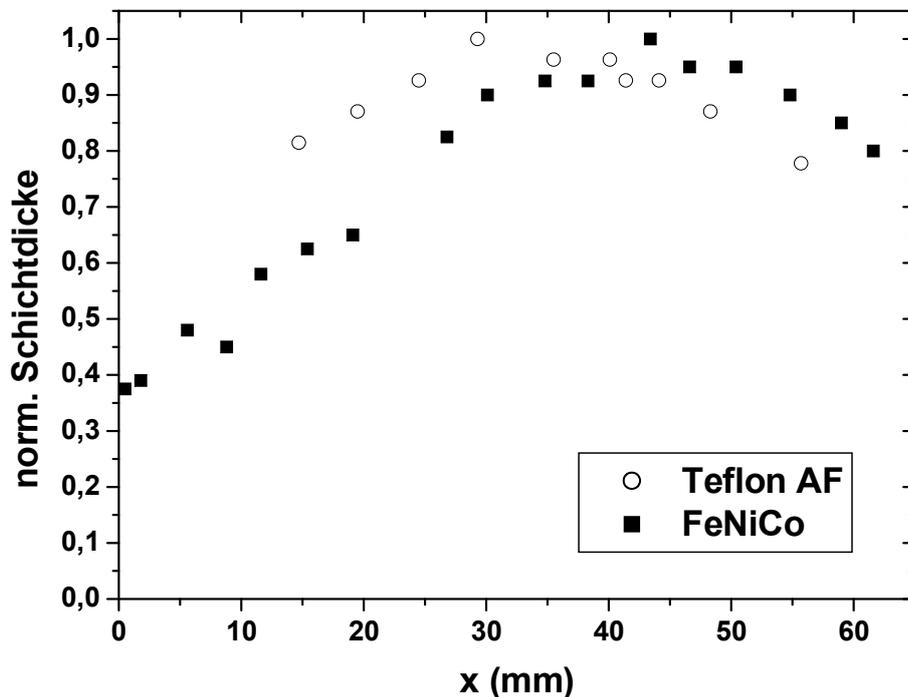


Abbildung 3.9: Verteilung der Abscheideraten von FeNiCo und Teflon AF entlang einer Geraden in der Mitte des Probenhalters.

Die Nanokompositschichten wurden sowohl mittels Co- als auch sequentieller Deposition hergestellt. Um Kompositfilme bestehend aus metallischen Clustern in einer Polymermatrix zu präparieren wurden Metall und Polymer gleichzeitig abgeschieden. Hierbei wurden die Substrattemperatur und das Abscheideratenverhältnis variiert. Um letzteres zu erreichen, wurden die unterschiedlichen Verteilungsfunktionen der jeweiligen Quellen auf dem Substrat ausgenutzt. Entlang einer Geraden auf dem Substrat ergibt sich ein Gradient im Verhältnis Metall/Polymer. Bei der Probenpräparation mittels thermischen Verdampfens wurde in der Regel eine Pro-

benanordnung verwendet, wie sie in Abbildung 3.10 (a) skizziert ist. Ein Silizium-Streifen mit einer Breite von ca. 1 cm wurde mit mehreren Aluminium-Streifen von 1-2 mm Breite in gleichmässigen Abständen abgedeckt. An der Längsseite des Siliziumstreifens wurden 5 x 5 mm große Upilex Substrate aufgeklebt, die zur magnetischen Charakterisierung und ggf. für TEM Querschnitte genutzt wurden. An dem Siliziumstreifen können mittels Profilometrie und EDX die Schichtdicken und der Füllgrad (siehe Abbildung 3.10 (b)) bestimmt werden.

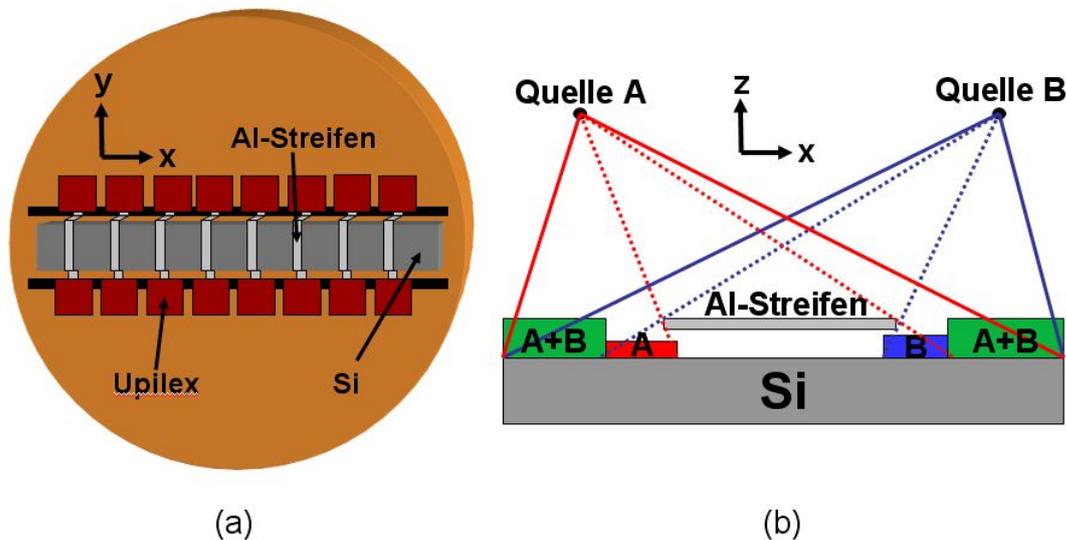


Abbildung 3.10: (a) Anordnung der Proben auf dem Probenhalter bei Co-Deposition. Es wird hierbei der Gradient im Metall/Polymer Abscheideratenverhältnis entlang der X-Achse ausgenutzt. (b) Eine schematische Darstellung der Abschattung der Quellen durch Al-Streifen, dadurch wird die lokale Messung der einzelnen Schichtdicken mittels Profilometrie ermöglicht (allerdings ohne Berücksichtigung des Haftkoeffizienten).

Neben den Filmen bestehend aus dreidimensional in der Matrix verteilten Clustern wurden auch Multischichtfilme bestehend aus abwechselnd nanogranularen Metall- und isolierenden Polymerschichten hergestellt. In diesem Fall sollte eine Varianz in der Schichtdicke zwischen den einzelnen Proben auf dem Probenhalter möglichst vermieden werden. Um dies zu erreichen, wurde der Probenhalter über einen Motor rotiert, wodurch für die einzelnen Komponenten die Differenz der Schichtdicke zwischen Mitte und Rand des Probenhalters auf unter 10 % reduziert wurde.

Um die magnetischen Momente im Film in einer Achse auszurichten, wurde ein Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche angelegt. Dies geschah, indem jeweils zwei

3 Probenpräparation

plattenförmige Permanentmagnete aus NdFeB im Probenhalter eingelassen wurden, zwischen denen die Proben platziert wurden (siehe Abbildung 3.11).

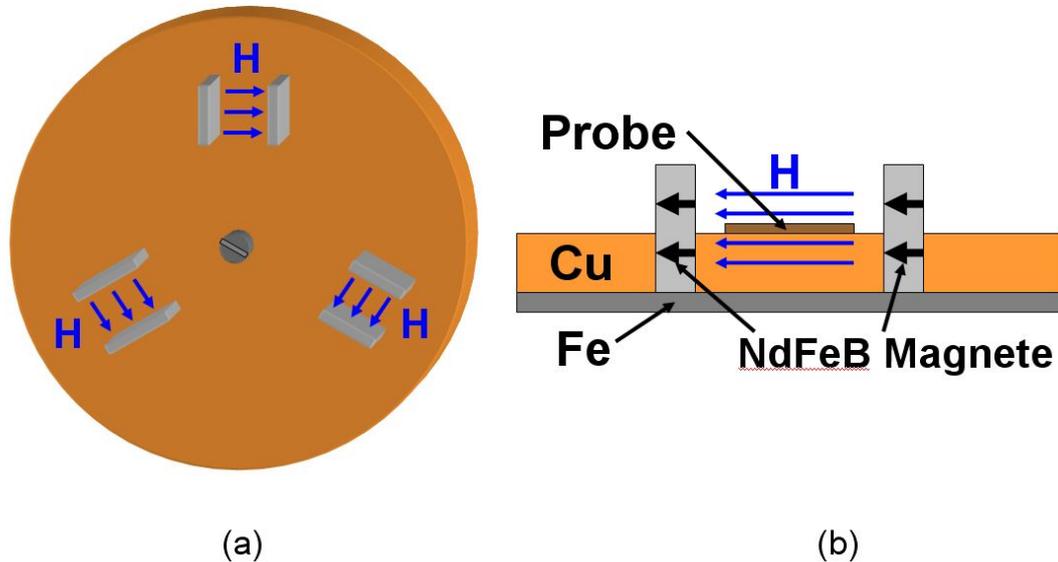


Abbildung 3.11: Die Beschichtung der Proben mit einem statischen Magnetfeld H zur Erzeugung einer uniaxialen Anisotropie. (a) Die Aufsicht des Probenhalters: es sind 3 Magnetpaare in den Probenhalter eingelassen, zwischen denen die Proben liegen. (b) Eine Seitenansicht: die Magnete sind genau zur Hälfte in den Probenhalter aus Cu eingelassen, so dass sich die Proben genau in der Mitte der Magnete befinden.

Die Magnete besitzen eine Seitenlänge von $A = B = 10$ mm und eine Dicke von $L = 3$ mm, sowie eine Magnetfeldstärke von $B_r = 1,1$ T. Zur Berechnung der Feldverteilung zwischen den Magneten wurde folgende Formel verwendet²:

$$B(x) = \frac{B_r}{\pi} \cdot \left[\arctan \frac{AB}{2x\sqrt{4x^2 + A^2 + B^2}} - \arctan \frac{AB}{2(L+x)\sqrt{4(L+x)^2 + A^2 + B^2}} \right] \quad (3.3)$$

Die hieraus berechnete Feldverteilung ist in Abbildung 3.12 zu sehen. Bei einem Abstand von 10 mm beträgt die Feldstärke zwischen den Permanentmagneten 175-280 mT.

²Entnommen von <http://www.ibs-magnet.de/knowledge/flussdichte.php>

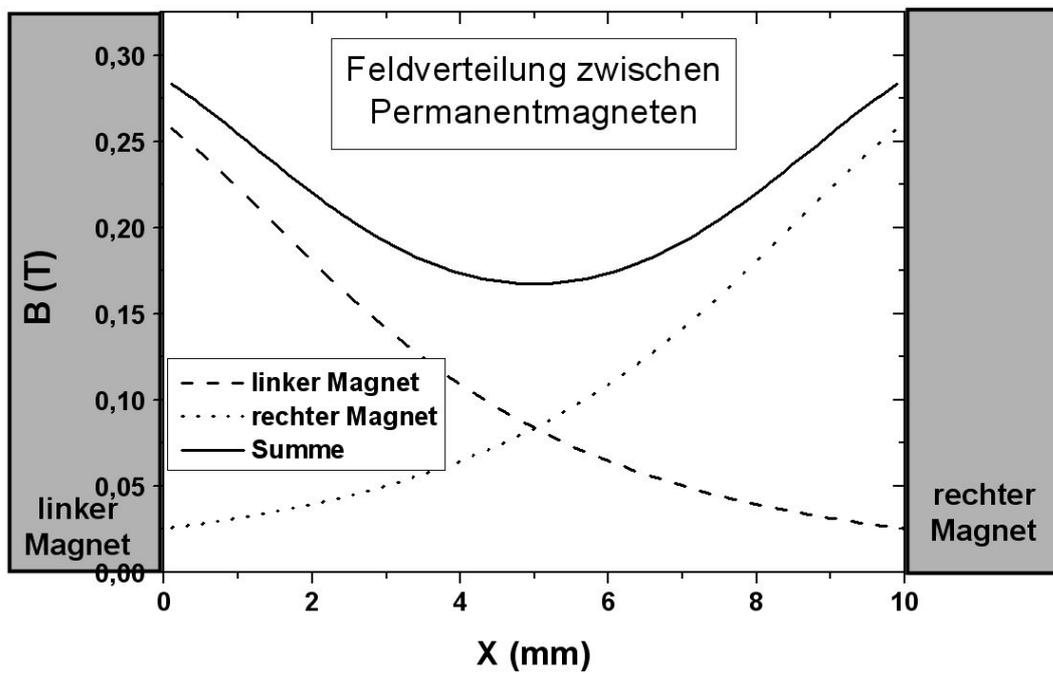


Abbildung 3.12: Die berechnete Feldverteilung zwischen zwei NdFeB Permanentmagneten mit einem Abstand von 10 mm zueinander.

3 Probenpräparation

4 Analysemethoden

4.1 Strukturelle und chemische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Charakterisierungsmethoden vorgestellt, welche zur Bestimmung der strukturellen und chemischen Eigenschaften der Proben genutzt wurden.

4.1.1 Profilometer

Die Schichtdicken der Filme wurden nach der Präparation mit einem Profilometer bestimmt. Bei dieser Methode [67] wird eine Diamantspitze mit einer geringen und definierten Kraft mit der Probenoberfläche in Kontakt gebracht. Anschließend wird die Probe in X/Y-Richtung bewegt, wobei das Höhenprofil in der Z-Achse durch die Auslenkung der Diamantspitze gemessen wird. Die Messgenauigkeit liegt in der Regel in X/Y-Richtung im Mikro- und in Z-Richtung im Nanometerbereich. Die Genauigkeit des Profils hängt unter anderem vom Radius der Messspitze ab, aber auch von der Geschwindigkeit, mit der die Probe unter der Spitze bewegt wird. Probleme können auftreten, wenn der zu vermessende Film zu weich ist und die Diamantspitze in den Film hineindrückt, wenn die Oberflächenrauigkeit des Substrats zu hoch ist oder wenn das Messsystem Stößen und Schwingungen ausgesetzt ist. Daher wurden nur „high grade“ Silizium Substrate verwendet und das Profilometer auf einem speziellen, schwingungsgedämpften Tisch aufgestellt.

Das verwendete Messsystem ist ein Dektak 8000 (Veeco). Es ist mit einer $12,5 \mu\text{m}$ Diamantspitze versehen, nutzt ein Auflagegewicht von 1 - 100 mg (wobei immer die Minimalkraft eingesetzt wurde) und besitzt eine Z-Achsenauflösung zwischen 1 und 40 \AA (abhängig von der maximalen Schichtdicke). Abbildung 4.1(a) zeigt ein typisches Messprofil. Der Peak bei $X \approx 400 \mu\text{m}$ ergibt sich höchstwahrscheinlich aus der Reflektion der auftreffenden Atome an der Seitenkante des Aluminiumstreifens (Ver-

4 Analysemethoden

gleich Abbildung 3.10(b)). Die gemittelte Rautiefe der Silizium Substrate beträgt $R_z = 7,44$ nm (siehe Abbildung 4.1(b)).

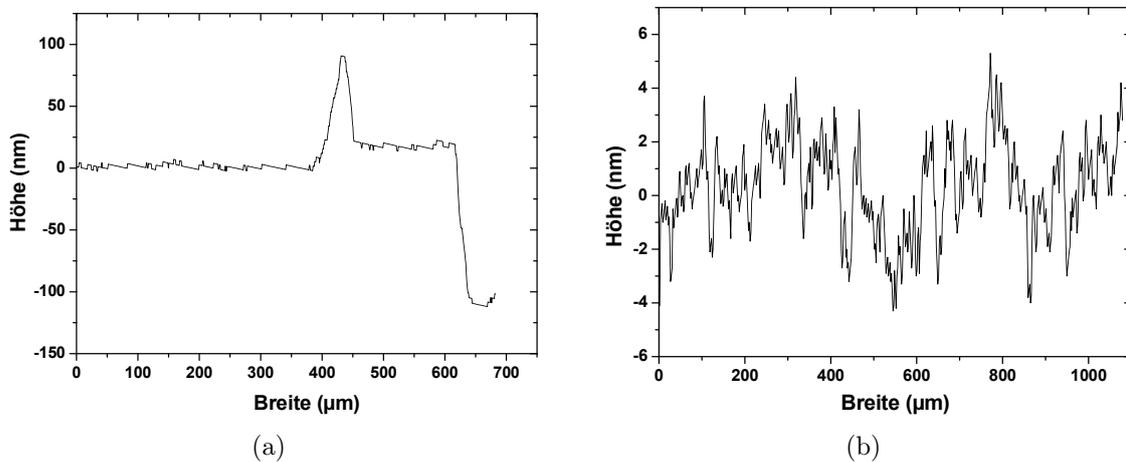


Abbildung 4.1: Profilmetrie mit einem Dektak 8000 (Veeco) - (a) ein typisches Messprofil von einem 120 nm dicken FeNiCo Film auf einem Si Substrat (b) Messung der Oberflächenrauhigkeit der verwendeten Si Substrate.

4.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS oder EDX) ist eine zerstörungsfreie Methode zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Elementzusammensetzung einer Probe. Bei dieser Methode wird die charakteristische Röntgenstrahlung ausgewertet, welche entsteht, wenn hochenergetische Elektronen auf eine Probe treffen und mit der Materie inelastisch wechselwirken. An fast jedes Rasterelektronenmikroskop (REM) ist heutzutage ein solches Spektrometer angegliedert, und es wird auch sehr oft zusammen mit Transmissionselektronenmikroskopen eingesetzt.

4.1.2.1 Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung

Bei der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird, wie oben erwähnt, die charakteristische Röntgenstrahlung aus der inelastischen Wechselwirkung zwischen auftreffenden Primärelektronen (PE) und dem Probenmaterial analysiert. Die Energie bzw. Wellenlänge dieser Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Die gemessenen

4.1 Strukturelle und chemische Charakterisierung

spektralen Linien werden nach den Schalen der beiden Elektronen benannt, welche im Atom beim Entstehungsprozess der Röntgenstrahlung involviert sind. Die Bezeichnung besteht aus einem Buchstaben, welcher der Name der Schale ist, aus der das Elektron vom PE herausgeschlagen wurde (K, L, M, etc.), und einem Index (α , β , γ , ...), welcher die Differenz zwischen den beiden Elektronenschalen klärt. Für z. B. den Fall, dass ein Elektron aus der L-Schale eine Lücke in der K-Schale auffüllt, wird die entstehende Linie der Röntgenstrahlung die K_{α} -Linie genannt. Ab der L- und M-Schale spielt die Feinstrukturauflösung der Bänder eine zusätzliche Rolle, weswegen ein weiterer, numerischer Index hinzugefügt werden muss.

Üblicherweise werden die K_{α} -Linien untersucht. Bei Elementen mit höherer Kernladungszahl ist es möglich, dass die notwendige Energie, um ein Elektron aus der K-Schale zu lösen, sehr hoch ist. Bei z. B. Zinn mit einer Kernladungszahl von $Z = 50$ werden Elektronen mit einer Energie von mindestens 25 keV benötigt. Besser wäre eine Energie von ca. 75 keV (s. u.), um eine signifikante Menge an K_{α} -Strahlen zu erzeugen. In diesen Fällen werden die L-Linien und bei noch schwereren Elementen auch die noch höheren Linien untersucht. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Röntgenstrahlen zu erzeugen, sollte die Energie der einfallenden Elektronen in der Regel das Dreifache der austretenden Röntgenstrahlung betragen. Da alle Elemente mindestens eine starke Röntgenlinie mit einer Energie von weniger als 10 keV besitzen, ist es daher völlig ausreichend, mit einem REM mit einer PE-Energie von 25-30 keV zu arbeiten.

Tabelle 4.1 zeigt die Werte der Kernladungszahl, der relativen Atommasse und der Energien der K- und L-Linien ausgewählter Elemente, welche in dieser Arbeit relevant sind.

Element	Z	M_r	$K_{\alpha 1}$		$L_{\alpha 1}$	
			E (keV)	λ (nm)	E (keV)	λ (nm)
Kohlenstoff	6	12,0	0,28	4,47		
Sauerstoff	8	16,0	0,52	2,36		
Fluor	9	19,0	0,68	1,83		
Eisen	26	55,8	6,40	0,19	0,70	1,76
Cobalt	27	58,9	6,93	0,18	0,77	1,60
Nickel	28	58,7	7,48	0,17	0,85	1,46

Tabelle 4.1: Übersicht über die Kernladungszahl Z , relative Atommasse M_r und die Energien der K- und L-Linien ausgewählter Elemente.

4 Analysemethoden

Für die zu untersuchenden Schichten wurde an FeNiCo Schichten mit Dicken zwischen 100 und 200 nm experimentell festgestellt, dass die höchste Intensität für die $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung bei einer Elektronenenergie von 18 keV erreicht wird. Dies entspricht erwartungsgemäß dem Dreifachen der $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung.

Die Messmethode

Um die entstehende charakteristische Röntgenstrahlung zu messen, existieren zwei übliche Methoden: die Wellenlängen- und die Energiedispersive Spektroskopie (WDS und EDS/EDX). Weitestgehend selbsterklärend wird bei EDX die Energie und bei WDS die Wellenlänge der Röntgenstrahlen gemessen. Im Vergleich zu EDX besitzt WDS die höhere spektrale Auflösung, allerdings ist die Messapparatur auch um ein vielfaches teurer, die Messungen dauern Stunden im Vergleich zu Minuten und sind auch aufwendiger, da die Detektoren auf jedes zu messende Element einzeln eingestellt werden müssen [89]. EDX ist im Vergleich zu WDS deutlich weiter verbreitet, da es an fast jedes TEM und REM angegliedert ist. Da auch das bei dieser Arbeit verwendete System ein EDX-System ist, soll nur auf dessen Prinzip im Folgenden eingegangen werden.

Bei dem EDX Spektrometer besteht der Detektor im Prinzip aus einer rückwärts vorgespannten Diode (pn-Übergang). Eintreffende Röntgenstrahlen generieren Elektron-Loch-Paare und somit einen Diodenstrom, welcher proportional zur Energie des einfallenden Röntgenquants ist. Die Diode besteht üblicherweise aus einem mit Lithium dotierten Si-Halbleiter, welcher bei einer Temperatur von ca. 77 K betrieben wird (Stickstoffkühlung). Um Verunreinigungen aus der Probenkammer fernzuhalten, ist die Diode von einer mehrere μm dicken Berylliumfolie abgedeckt. Diese Folie hat den großen Nachteil, dass Röntgenstrahlen mit einer Energie ≤ 1 keV von ihr absorbiert werden. Dies bedeutet, dass nur Elemente mit einer Kernladungszahl $Z \geq 11$ detektiert werden können. An den Detektor sind weiterhin ein Vorverstärker, ein Impulsprozessor, ein AD-Wandler und ein Vielkanalanalysator angeschlossen, wonach am Computer dann anschließend das Spektrum ausgegeben werden kann.

Abbildung 4.2 zeigt ein typisches EDX-Spektrum. Die einzelnen Peaks der charakteristischen Röntgenstrahlung werden von der sogenannten Bremsstrahlung überlagert, welche durch Wechselwirkung der hochenergetischen PE mit der Probe entstehen. Der Energieverlust der PE bei diesem Prozess kann jeden Wert bis zur kompletten kinetischen Energie der Elektronen einnehmen, weswegen sich die Brems-

trahlung über den gesamten Messbereich erstreckt. Zur quantitativen Analyse der charakteristischen Spektrallinien ist es daher notwendig, diese von dem Untergrund zu trennen.

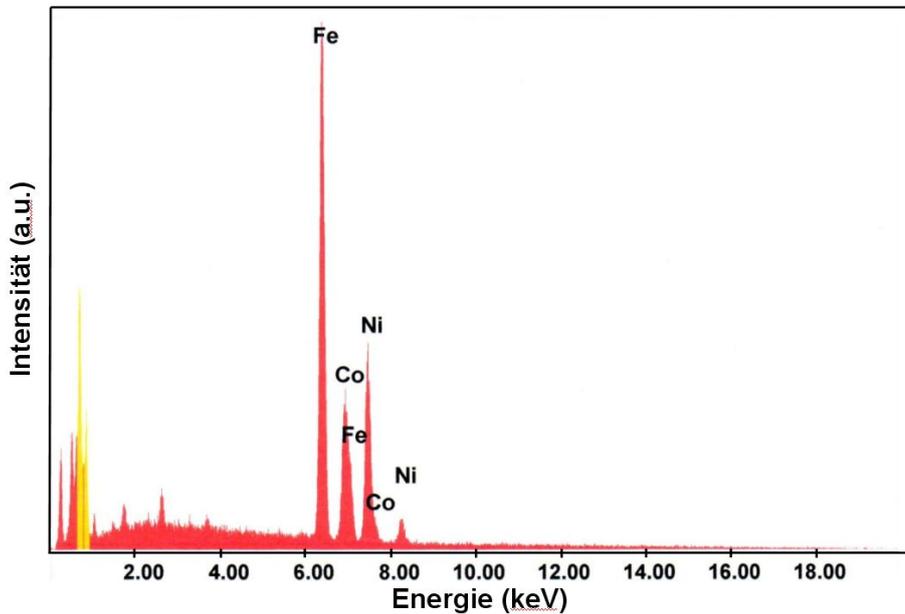


Abbildung 4.2: EDX Spektrum einer frischen Schnittfläche eines Drahts aus $Fe_{54}Ni_{27}Co_{19}$.

Quantitative Analyse

Bei den Ansätzen zur quantitativen Analyse kann man zwischen zwei generellen Fällen unterscheiden: der Untersuchung von Bulk-Proben und der von dünnen Filmen. Zunächst soll der generellere Fall der Bulk-Proben erläutert werden.

Im Allgemeinen wird die quantitative Analyse durch einen Vergleich zwischen der Intensität einer bestimmten Röntgenspektrallinie der Probe und derselben eines Vergleichsstandards vollzogen. Voraussetzung hierbei ist, dass die Zusammensetzung des Standards bekannt ist und die Mess- bzw. Geräteparameter möglichst gleich sind. Falls dies gilt, beträgt die Konzentration K_A des untersuchten Elements in der Probe:

$$K_A = \frac{I_A}{I_{std}} \cdot K_{std} \quad (4.1)$$

wobei K_{std} die genau bekannte Konzentration des Elements im Standard ist und für die Intensitäten I jeweils der Hintergrund von der Peakintensität abgezogen wird. Da

4 Analysemethoden

allerdings die vermessene Probe sehr unterschiedlich von der Standard-Probe sein kann (komplexe Legierungen, Komposite, etc.), ist Formel (4.1) in diesen Fällen völlig ungenügend. Um eine genauere Bestimmung zu ermöglichen, werden bis zu drei Korrekturfaktoren eingeführt, die sogenannten ZAF-Faktoren:

- Der **Z-Faktor** bezieht sich auf die Kernladungszahl des Materials. Er setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Der erste Bestandteil, der sogenannte R-Faktor, gleicht die Tatsache aus, dass bei unterschiedlich großen Kernladungszahlen auch unterschiedlich viele Rückstreuelektronen entstehen. Der zweite Bestandteil ist der sogenannte S-Faktor, welcher den unterschiedlichen Energieverlust der PE durch die Abbremswirkung bei unterschiedlich großen Kernladungszahlen ausgleicht. Der Z-Faktor ist das Produkt aus dem R- und dem S-Faktor. Abbildung 4.3 zeigt den Vergleich für den Bereich, in dem Sekundärelektronen erzeugt werden, die sogenannte Anregungsbirne, für zwei Materialien mit unterschiedlicher Kernladungszahl Z ($Z_1 < Z_2$).
- Der **A-Faktor** gleicht die unterschiedliche Röntgenabsorption aus. Ein Material mit höherer Kernladungszahl absorbiert mehr Strahlung, bevor diese aus der Probe austreten kann.
- Der **F-Faktor** berücksichtigt den Fluoreszenz-Effekt, bei dem die Röntgenquanten von Elementen mit höherer Kernladungszahl zusätzliche Röntgenquanten eines ebenfalls in der Probe vorliegenden Elements mit niedrigerer Kernladungszahl erzeugen können.

Die ZAF-Faktoren werden von der mitgelieferten Computersoftware berechnet, welche dann unter anderem einflussgebende Faktoren wie die Beschleunigungsspannung, den Aufnahmewinkel und die Existenz anderer Elemente mit einberechnet.

Die Bestimmung der Elementkonzentration erfolgt nach folgender Formel:

$$K_A = k \cdot Z \cdot A \cdot F \quad (4.2)$$

wobei k das Verhältnis der gemessenen Intensitäten von Probe und Standard ist.

Bei der Untersuchung von dünnen Schichten spielen Effekte wie Absorptions- und Fluoreszenzunterschiede aufgrund der geringen Dicke der Probe nur eine untergeordnete Rolle (siehe Abbildung 4.3). In der Regel wird hier die quantitative Analyse

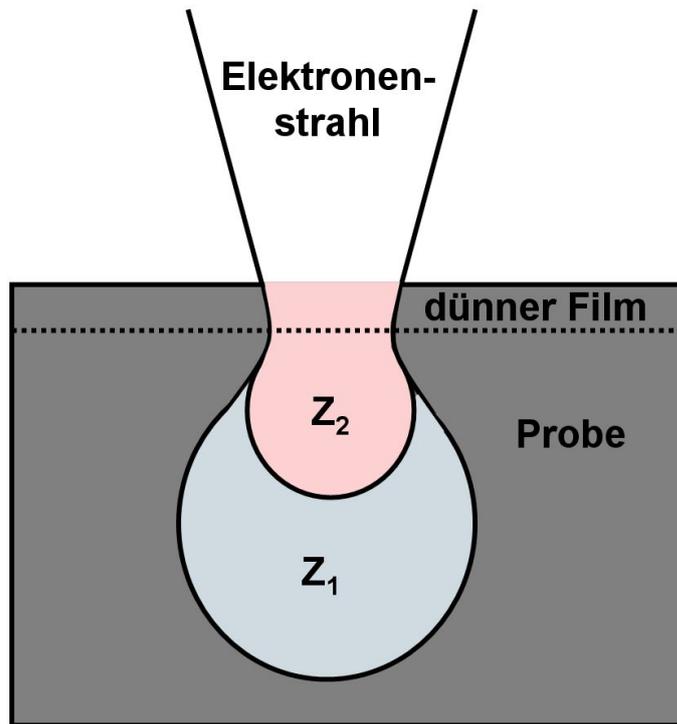


Abbildung 4.3: Die Anregungsbirne, d.h. der Bereich in dem Sekundärelektronen erzeugt werden, für zwei Materialien mit unterschiedlicher Kernladungszahl Z ($Z_1 < Z_2$).

nach dem sogenannten Cliff-Lorimer-Verfahren durchgeführt. Bei diesem Verfahren gilt:

$$\frac{K_A}{K_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (4.3)$$

Hierbei sind I_A , I_B die gemessenen Intensitäten und K_A , K_B die Gewichtsanteile der Elemente A und B in der Probe. Der Proportionalfaktor k_{AB} hängt von den beiden Elementen selbst, aber auch von den Messparametern ab. Er kann zwar berechnet werden, aber üblicherweise wird er experimentell bestimmt. Hierbei ist es bequemer, die Proportionalfaktoren für alle Elemente jeweils zu einem bestimmten Element wie z. B. Si zu bestimmen, und den gewünschten Proportionalfaktor nach dem Zusammenhang $k_{AB} = k_{ASi}/k_{BSi}$ zu berechnen.

In dieser Arbeit wurde die quantitative Analyse anhand von direkten Vergleichsmessungen mit Standardproben vollzogen. Hierzu wurden FeNiCo Filme mit unterschiedlichen Dicken auf ein Silizium-Substrat aufgedampft bzw. gesputtert. Die Intensität der $Fe_{K\alpha}$ -Linien dieser Standardproben und der zu untersuchenden Schich-

4 Analysemethoden

ten wurde bei jeder Analyse bei möglichst gleichen Elektronstrahlintensitäten bestimmt und verglichen.

Schürmann [87] hat in seiner Dissertation Vergleichsmessungen zur Füllgradbestimmung von Metall/Polymer-Kompositen zwischen EDX und Gravimetrie vollzogen. Es hat sich herausgestellt, dass bis zu einer maximalen Dicke von ca. 250 μm die zusätzliche Absorption der Sekundärelektronen durch die Polymermatrix vernachlässigt werden kann, da diese aus Atomen mit einer sehr geringen Kernladungszahl besteht. Um Dickeneinflüsse der Metallkomponente zu vermeiden, wurden jeweils nur Filme mit ähnlichen Metallschichtdicken miteinander verglichen. Dies bedeutet, dass für einen Metall/Polymer-Kompositfilm mit einem erwarteten Füllgrad von 50 % und einer Dicke von 200 nm die Vergleichsmessung an einem ca. 100 nm dicken Standard ausgeführt wurde.

Neben der Schichtdicken- bzw. Füllgradbestimmung wurde mittels EDX auch die Änderung der Legierungszusammensetzung durch das thermische Verdampfen überprüft, denn bei Legierungen mit stark unterschiedlichen Schmelzpunkten wird eine präferentielle Abscheidung des Elements mit dem höchsten Dampfdruck erwartet (siehe Kapitel 3.2.1). Hierfür wurde die relative Elementzusammensetzung an einer frischen Schnittfläche eines FeNiCo Drahts (Lieferzustand) mit der eines aufgedampften Films verglichen. Für die Drahtoberfläche ergab sich eine Zusammensetzung von 53,8 at.% Fe, 16,8 at.% Co und 29,4 at.% Ni, während sich für den aufgedampften Film eine Zusammensetzung von 52,5 at.% Fe, 14,5 at.% Co und 33,0 at.% Ni ergab. Dies bedeutet, dass eine leicht präferentielle Abscheidung von Nickel vorliegt, was zu erwarten war, da Nickel den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Allgemein hat sich die Zusammensetzung der Legierung allerdings nicht allzu sehr verändert. Wie in Kapitel 3.2.2 erläutert, ist beim Sputtern keine präferentielle Abscheidung eines Elements zu erwarten.

4.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) war die erste realisierte Art der Elektronenmikroskopie. Diese macht sich allgemein zu Nutze, dass bei der Verwendung von Elektronen anstatt Licht eine deutlich höhere Auflösung erreicht werden kann, denn die Auflösungsgrenze hängt direkt von der Wellenlänge ab. Bei der Elektronenmikroskopie wird heutzutage eine Auflösungsgrenze von unter 0,1 nm erreicht,

4.1 Strukturelle und chemische Charakterisierung

wohingegen diese bei der Lichtmikroskopie bei ca. 200 nm liegt. Eigentlich ist der Unterschied zwischen der Wellenlänge von Elektronen und sichtbarem Licht noch deutlich grösser ($\lambda_{e^-} = 5 \cdot 10^{-3}$ nm bei 50 keV Beschleunigungsspannung, $\lambda_{\text{Licht}} = 0,5 - 1 \mu\text{m}$), aber die Auflösungsgrenze eines TEM ist u.a. durch Linsenfehler begrenzt. Das verwendete TEM, ein Philips CM 30, wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben.

4.1.3.1 Bilderzeugung

Die Bilderzeugung geschieht durch Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe. Es gibt drei grundlegende Kontrastmechanismen, welche dazu führen, dass ein Punkt in der Projektionsebene hell oder dunkel erscheint. Diese drei Mechanismen sollen im Folgenden erklärt werden.

- **Amplitudenkontrast**

Der Amplitudenkontrast, bzw. auch Massen-, Z- oder Dickenkontrast genannt, hängt einerseits von der Kernladungszahl Z des Materials, andererseits von der Probendicke ab. Diese beiden Parameter bestimmen die Anzahl der Wechselwirkungsprozesse der Elektronen mit der Probe (Absorption, Beugung, elastische und inelastische Streuung) und somit den Kontrastunterschied zwischen zwei Bereichen in einer Probe.

- **Beugungskontrast**

In kristallinen Proben können Elektronen nach der Bragg'schen Gleichung $n \lambda = 2 d \sin \theta$ in bestimmte Richtungen gebeugt werden. Hierbei ist n eine ganze Zahl, λ die Wellenlänge, d der Kristallgitterebenenabstand und θ der Beugungswinkel. Die gebeugten Elektronenstrahlen können entweder durch die Aperturblende der Objektivlinse hindurchgelangen und somit einen hellen Punkt erzeugen, oder von der Aperturblende abgefangen werden, und somit für die Projektion dieses Teiles der Probe einen dunklen Kontrast erzeugen.

- **Phasenkontrast**

Der Phasenkontrast kann in sehr dünnen Proben genutzt werden. Die unelastische Streuung, also eine Streuung mit einem Energieverlust und somit einer Änderung der Wellenlänge und einem Phasenunterschied zu ungestreuten Elektronen, tritt hier nur einmal und nicht mehrfach hintereinander auf.

4 Analysemethoden

Wäre eine solch dünne Probe im TEM perfekt fokussiert, so würde sie transparent erscheinen. Eine sogenannte Optimale Unterfokussierung zeigt aufgrund des Phasenunterschieds zwischen gestreuten und nicht gestreuten Elektronen einen Kontrastunterschied. Die Optimale Unterfokussierung stellt den besten Kompromiss zwischen kontraststeigernder Defokussierung und dem daraus resultierenden Verlust der Bildschärfe dar.

Bei der Hellfeldabbildung werden die gestreuten Elektronen von einer Aperturblende abgefangen und nur die ungestreuten Elektronen in der optischen Achse tragen zur Bildgebung bei. Dies ist die üblichste Form der Darstellung, in der der Amplituden- und Beugungskontrast den Gesamtkontrast des Bildes bestimmt. Hierüber können Bildinformationen über die Morphologie wie z. B. in dieser Arbeit über die Clustergröße, -verteilung und -form gewonnen werden.

Bei der Dunkelfeldabbildung wird die Aperturblende aus der optischen Achse heraus verschoben und es werden stark gestreute Strahlen der Probe von der Aperturblende hindurchgelassen. Da jeweils nur ein Reflex betrachtet wird, werden nur Zonen gleicher kristalliner Orientierung abgebildet. Allgemein sind diese Bilder dunkler, aber sehr kontrastreich.

Für genauere Informationen über den zum Teil sehr komplizierten Aufbau und die physikalischen Hintergründe wird auf weiterführende Literatur wie z. B. [90, 91] verwiesen.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Hellfeldabbildung genutzt. Abbildung 4.4 zeigt zur Veranschaulichung eine typische Hellfeld-TEM-Aufnahme von (dunklen) Gold-Clustern in einer (hellen) Teflon-Matrix (aus [79]).

4.1.3.2 Probenvorbereitung

Die Dicke einer Probe beeinflusst bei TEM Aufnahmen direkt die Bildqualität. Bei steigender Probendicke werden die Elektronen öfter gestreut und es werden mehr Elektronen absorbiert, bzw. da die Probe sozusagen durchleuchtet wird überlagern sich auch bei dickeren Proben die Detailinformationen, was alles zu einem weniger aussagekräftigen Bild führt. Generell sollten daher die Proben unter 200 nm, eher aber noch unter 100 nm dick sein. Bei der überwiegenden Anzahl der TEM Bilder, die in dieser Arbeit angefertigt wurden, sind die Filme direkt auf einem TEM-Netz (ein Kupfer-Netz mit 3 mm Durchmesser und einer Beschichtung mit einem

4.1 Strukturelle und chemische Charakterisierung

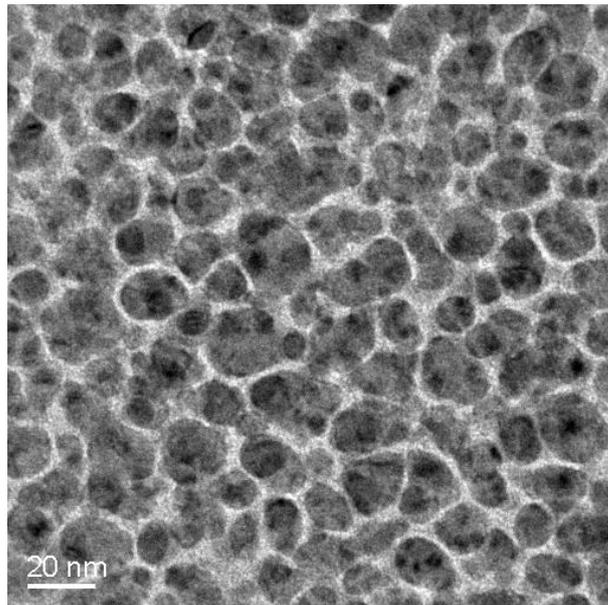


Abbildung 4.4: TEM - Hellfeld Aufnahme eines Au/Teflon AF Komposits mit einem Füllgrad von 35,9 % (aus [79]). Die Goldcluster erscheinen dunkel in der hellen Polymermatrix.

Kohlenstofffilm) abgeschieden worden. Da bei dieser Methode die Schichtdicke leicht einstellbar ist, ist die Probenvorbereitung hier auf das Abscheiden beschränkt. Bei anderen Proben ist die Präparation deutlich aufwendiger. So müssen diese zunächst entweder gedünnt werden bzw. es werden sehr dünne Schnitte angefertigt.

Um Querschnitte der Proben anzufertigen, wurde in dieser Arbeit die Ultramikrotomie genutzt. Mit dieser Methode können sehr dünne Schnitte (bis unter 100 nm) von organischen aber auch metallischen Proben angefertigt werden. Hierbei wird die Probe ggf. vorher in Epoxidharz eingebettet und fest in einen beweglichen Spannblock eingeklemmt, wobei die zu schneidende Seite trapezförmig angespitzt wird. Über eine hochpräzise Mechanik wird die Probe an einem feststehenden Messer, welches meist aus frisch gebrochenem Glas oder aus geschliffenem Diamant besteht, vorbeigeführt. Bei dieser Methode können signifikante Scherkräfte auf die Probe ausgeübt werden und somit mechanische Verformungen auftreten. Das in dieser Arbeit verwendete Ultramikrotom ist ein Reichert Ultracut S und das Messer ein Diatome Cryo 45° Diamantmesser.

4.1.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy) beruht auf der Anregung und Emission von Elektronen aus dem zu untersuchenden Festkörper durch monochromatische Röntgenstrahlung [92]. Ein Elektronenenergieanalysator misst die Intensität dieser Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie [93]. Mit dieser Methode können annähernd zerstörungsfrei qualitative und quantitative Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Probe gesammelt werden. Da die mittlere freie Weglänge der angeregten Elektronen in der Probe durch elastische und inelastische Wechselwirkungen im Festkörper beschränkt ist, können nur Informationen über einen oberflächennahen Bereich von ca. 1 - 4 nm Tiefe gesammelt werden.

Im Folgenden soll näher auf die Theorie des Photoeffekts und der qualitativen Analyse der Messwerte eingegangen werden.

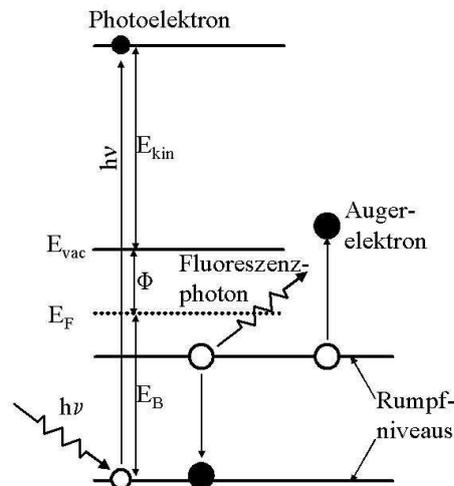


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Anregung eines Elektrons durch ein Photon (aus [94]). Der unbesetzte Elektronenzustand wird mit einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt. In Folge dessen kann entweder ein Fluoreszenzphoton abgegeben oder ein Augerelektron emittiert werden. Die jeweiligen Energien werden im Text erläutert.

Wie in Abbildung 4.5 zu sehen, wird beim Photoeffekt die Energie $E = h\nu$ eines einfallenden Photons durch ein Elektron absorbiert, welches dadurch angeregt und

4.1 Strukturelle und chemische Charakterisierung

emittiert wird. Nach diesem idealisierten Prinzip beträgt die kinetische Energie des Elektrons:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (4.4)$$

Wobei E_B die Bindungsenergie des Elektrons relativ zur Fermienergie und ϕ die Austrittsarbeit des Spektrometers ist (siehe Abbildung 4.5). Die Austrittsarbeit des Spektrometers ϕ wird durch Kalibrierungsmessungen an Gold-, Silber- oder Kupferproben bestimmt. Die Anregungsenergie der Röntgenstrahlung ist experimentell vorgegeben (meist $\text{Al}_{K\alpha}$: 1486,6 eV bzw. $\text{Mg}_{K\alpha}$: 1253,6 eV). E_{kin} ist das Messsignal und durch die bestimmten bzw. bekannten Werte für $h\nu$ und ϕ werden die Bindungsenergien E_B der Elektronen in der Probe errechnet. Diese Bindungsenergien sind charakteristisch für jedes Element, weswegen es möglich ist, eine Aussage über die Zusammensetzung der Probe zu machen.

Die emittierten Elektronen erfahren beim Austreten aus der Probe eine energetische Wechselwirkung mit anderen Elektronen und mit Atomrümpfen und werden inelastisch gestreut. Die inelastische Streuung wird durch die mittlere freie Weglänge λ beschrieben. Dies ist die Wegstrecke, die ein Elektron im Mittel zurücklegt bevor es einen inelastischen Stoß erfährt. Dadurch hängt die Intensität der Elektronen exponentiell von der Schichtdicke d ab:

$$I(d) = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right) \quad (4.5)$$

Die mittlere freie Weglänge λ liegt für die hier betrachteten kinetischen Energien von einigen hundert eV in einem Bereich von ungefähr 1-3 nm. Hieraus ist ersichtlich, dass es sich bei der XPS um eine oberflächensensitive Analysemethode handelt. Während die Röntgenstrahlung bei Polymeren typischerweise einige Mikrometer in den Festkörper eindringt, stammen ca. 95 % der Photoelektronen aus einem Dickenbereich von etwa 3λ , d.h. 3-9 nm.

Die Bindungsenergie E_B eines Elektrons wird außerdem von dem chemischen Bindungszustand des jeweiligen Atoms beeinflusst [95]. Raumladungsveränderungen in den Atomen, wie sie durch chemische Bindungen verursacht werden, hängen vom Typ und von der Stärke der Bindung (z. B. ionisch oder kovalent) ab. Aus der Abweichung, dem sogenannten Shift, der Bindungsenergien können Rückschlüsse auf die chemische Umgebung gezogen werden, indem dieser Shift mit Werten aus Referenz-

4 Analysemethoden

messungen mit demselben Atom in verschiedenen chemischen Bindungen verglichen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Omicron FullLab Spektrometer eingesetzt. Als Röntgenstrahlung wurde die Aluminium K_α Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV verwendet.

4.2 Magnetische Charakterisierung

4.2.1 Vibrating Sample Magnetometer

Eine weit verbreitete Methode, um die Magnetisierungskurven von magnetischen Materialien aufzuzeichnen, ist das in dieser Arbeit verwendete Vibrating Sample Magnetometer (VSM).

Abbildung 4.6 zeigt den den generellen, schematischen Aufbau eines VSM [97–99]. Zwischen zwei Elektromagneten wird ein homogenes Magnetfeld entlang der X-Achse erzeugt. Die zu untersuchende Probe, mit üblicherweise einer Fläche von weniger als einem Quadratzentimeter, wird an einem langen Stab genau innerhalb dieses Magnetfelds plziert. Ein präziser Synchronmotor versetzt die Probe über einen Probenhalterstab in der Z-Achse in Schwingungen. Durch die Schwingungen ändert sich der magnetische Fluss durch neben der Probe angebrachte Messspulen, in denen dadurch eine Spannung induziert wird. Die Amplitude der Spannung U_{VSM} ist proportional zur Magnetisierung M der Probe (siehe Formel 4.6).

$$U_{\text{VSM}}(t) = M \cdot G \cdot A \cdot 2\pi \cdot f \cos(2\pi ft) \quad (4.6)$$

Hierbei ist G von der Geometrie der Messspulen abhängig und A ist die Schwingungsamplitude der Probe und f die Frequenz der Schwingung. Aufgrund dieser direkten Abhängigkeit ist es möglich, durch Anlegen von unterschiedlichen Feldstärken mittels der Elektromagnete zeitgleich die Magnetisierung der Probe zu bestimmen und dadurch die Hystereseurve der Probe aufzuzeichnen. Die Messspulen sind in der Regel paarweise angeordnet, um Signaländerungen durch kleine Bewegungen der Spulen im Magnetfeld herauszufiltern. Um das verhältnismäßig kleine Signal von dem deutlich stärkeren Hintergrund trennen zu können, werden Lock-In-Verstärker verwendet, wobei ausgenutzt werden kann, dass die Schwingungsfrequenz und -phase

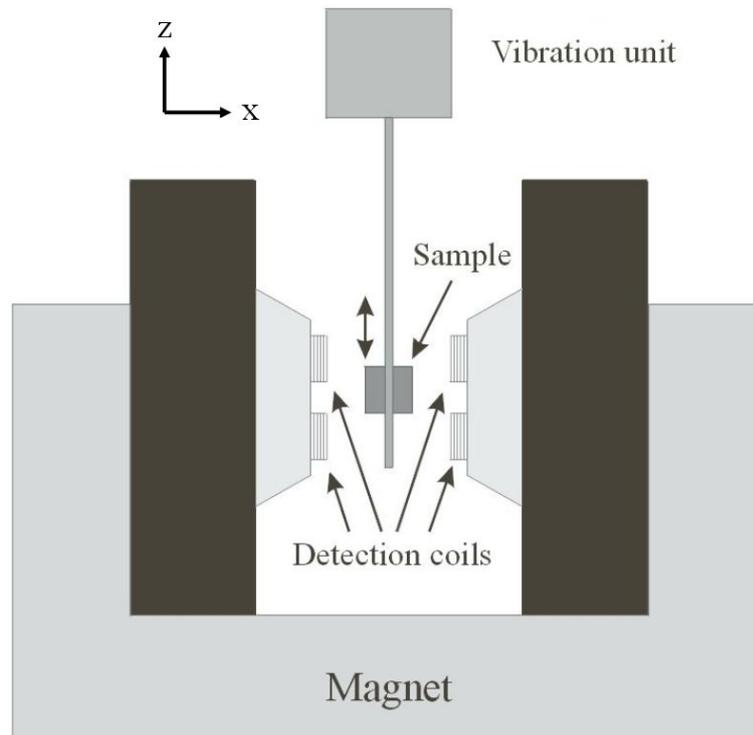


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau eines Vibrating Sample Magnetometers (aus [96]). Eine Probe (Sample) an einem Probenhalterstab wird in der Z-Achse in Schwingungen versetzt, während ein statisches Magnetfeld in der X-Achse angelegt ist. Durch die Bewegung der Probe wird in den Messspulen (Detection coils) eine Spannung induziert, welche proportional zur Magnetisierung der Probe ist.

der Probe bekannt ist, sei es aus der Messung einer am Probenstab ebenfalls angebrachten Referenzprobe oder über das Steuersignal des Motors.

Das verwendete VSM ist ein Lake Shore VSM aus der 7300 Serie mit einer maximalen Magnetfeldstärke 2,1 T und einer Empfindlichkeit des magnetischen Moments von $5 \cdot 10^{-9} \text{ Am}^2$.

4.2.2 Hochfrequenzpermeameter

Für dünne Filme, die zur Datenspeicherung oder als Induktoren in Mikroelektronik eingesetzt werden sollen, ist es notwendig, deren Eigenschaften im Hochfrequenzbereich zu charakterisieren. Für Anwendungen im Bereich der mobilen Funktechnik ist speziell der Frequenzbereich von einigen hundert MHz bis zu einigen GHz von

4 Analysemethoden

Interesse. Mit dem in diesem Kapitel vorgestellten Hochfrequenzpermeameter lässt sich der Real- und Imaginärteil der Permeabilität von dünnen Schichten bis zu einer Frequenz von 8 GHz bestimmen [100].

Im allgemeinen kann die magnetische Permeabilität von dünnen Filmen bestimmt werden, indem sie als Kern eines geeigneten Hochfrequenztransformators [1, 54, 101–106] oder einer Spule [107–109] eingesetzt werden. Hierbei kann die magnetische Permeabilität indirekt über die frequenzabhängigen Transformatorparameter oder die Änderung der Impedanz des Induktors mit und ohne Probe bestimmt werden.

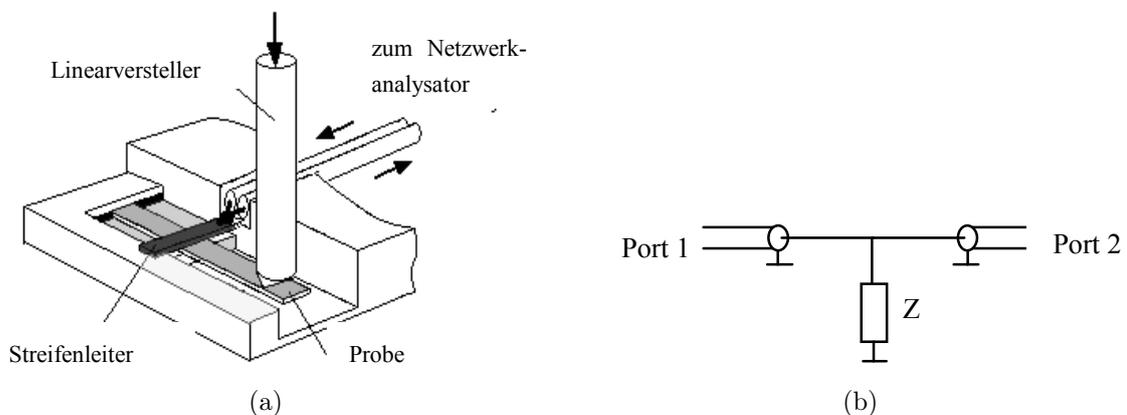


Abbildung 4.7: (a) Schematischer Aufbau des Messkopfes des Hochfrequenzpermeameters. Die Probe stellt den Kern einer Spule, bestehend aus einem Ein-Streifen-Leiter, dar. (b) Die Impedanz Z der Spule wird in einer T-Konfiguration mit 2 Anschlüssen (Port 1 und Port 2), die mit einem Netzwerk-Analysator verbunden werden, bestimmt (aus [100]).

In dem vorhandenen Messaufbau (Abb. 4.7(a)) wird eine Spule mit einer halben Wicklung, ein sogenannter Ein-Streifen-Aufbau, in einer „T“-Konfiguration verwendet (siehe Abb. 4.7(b)). Es handelt sich hierbei um einen Vierpol bzw. ein Zweitor. Die Spule stellt prinzipiell einen Transformator dar, dessen Primär- und Sekundärspule direkt nebeneinander sind und dieselbe Wicklungszahl (eine halbe Wicklung) besitzen. Der Kopplungsfaktor beträgt somit 1. Ein solches Zweitor kann über eine Matrix von 4 Streuparametern dargestellt werden. Diese verknüpfen die auf die beiden Tore des Zweitors hinlaufenden Wellengrößen a_1 , a_2 mit denen die von den Toren weglafen b_1 , b_2 . Diese Wellengrößen stehen in direktem linearem Zusammenhang

zu den an den Toren anliegenden Spannungen und Strömen. Für den Transmissionsparameter gilt:

$$S_{21} = \frac{I_{2_{rueck}}}{I_{1_{hin}}} \quad (4.7)$$

Die Probe stellt den Kern eines Transformators dar und mittels eines Netzwerkanalysators kann der Transmissionsparameter S_{21} des Vierpols über einen weiten Frequenzbereich über 3 Größenordnungen bestimmt werden.

Wie Abbildung 4.7 zeigt, wird die Probe zwischen einem Streifen (der Spule) und einer elektrisch leitfähigen Bodenplatte eingebaut. Die Bodenplatte besteht aus Messing und der Streifen aus Kupferberyllium. Das eine Ende des Streifens ist über die Bodenplatte an Masse angeschlossen, während das andere Ende an die Innenleiter von zwei Koaxialkabeln angelötet ist, welche mit den zwei Anschlüssen des Netzwerkanalysators (Rohde & Schwarz ZVM) verbunden sind. Die Permeabilität μ_r wird berechnet, indem zunächst der Transmissionsparameter $S_{21,L}$ des leeren Permeameters und anschließend mit eingebauter Probe $S_{21,P}$ gemessen wird. $S_{21,L}$ wird nach folgender Formel [100] berechnet:

$$\mu_r = \frac{Z_0(W - 1 + F) - 2iL_0\omega(F - 1)(W - 1)}{F(Z_0 - 2iL_0\omega(W - 1))} \quad (4.8)$$

Hierbei ist $W = S_{21,P}/S_{21,L}$, L ist die Induktivität und L_0 die Induktivität des leeren Permeameters, Z ist die Impedanz mit $Z = i\omega L$ und $Z_0 = 50 \Omega$ [100]. F ist für diesen Messaufbau der Füllfaktor mit $F = A_M/A_L$, wobei A_M der Querschnitt der magnetischen Schicht und A_L der Querschnitt der Spule ist. A_L kann direkt aus der Geometrie des Permeameters berechnet werden, es ist aber in der Praxis genauer, dies über eine Kalibrierungsmessung mit einer Probe mit bekanntem μ_r und A_M zu bestimmen. Für dünne Filme ist $F \ll 1$ und $W \sim 1$ daher wird aus (4.8):

$$\mu_r - 1 = \frac{K}{F} \left(\frac{S_{21,P}}{S_{21,L}} - 1 \right) \quad (4.9)$$

mit $K = 1 + 2 \frac{i\omega L_0}{Z_0}$

4 Analysemethoden

Für niedrige Frequenzen $\omega \ll Z_0/2L_0$ ist K gleich 1, und für hohe Frequenzen wird zur Korrektur L_0 über eine Näherungsrechnung bestimmt:

$$S_{21,L} = \left(1 + \frac{Z_0}{2i\omega L_0} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

Abbildung 4.8 zeigt ein typisches Ergebnis einer Messung an einem Multilagenfilm ($\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17} + \text{PTFE}$). Um das Rauschen für die anschließende Berechnung des Gütefaktors Q zu minimieren, welcher über das Verhältnis $Q = \mu'/\mu''$ definiert ist, wurden die Messkurven über jeweils 25 Datenpunkte gemittelt und somit geglättet. Da der Imaginärteil der Permeabilität μ'' bei niedrigeren Frequenzen um Null liegt, ergibt die Darstellung von Q erst ab einer Frequenz Sinn, ab der für μ'' ein Wert um Eins erreicht wird.

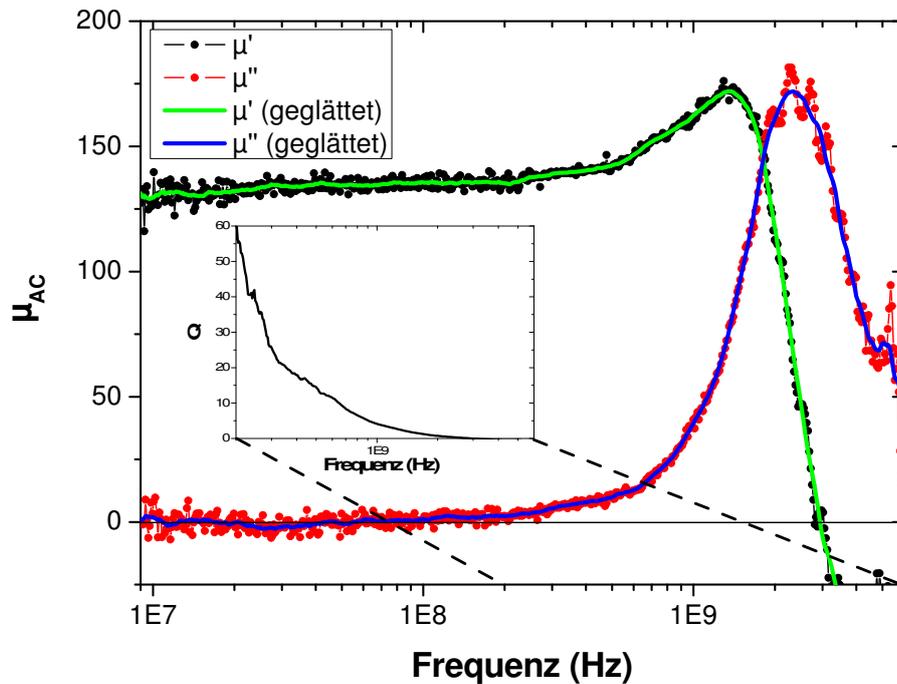


Abbildung 4.8: Hochfrequenzpermeabilität eines Multilagenfilms mit $25 \times (10 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$. Die Glättung der Messkurve wurde durch eine Mittelung über 25 Datenpunkte durchgeführt und der Gütefaktor wurde aus $Q = \mu'/\mu''$ berechnet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, magnetische Metall-Polymer-Nanokomposite herzustellen und hinsichtlich der Nanostruktur und der magnetischen Eigenschaften zu charakterisieren. Diese Komposite wurden mittels verschiedener Gasphasenabscheidungsprozesse hergestellt und besitzen unterschiedliche Nanostrukturen. Wie in Kapitel 2.3.4 diskutiert, soll eine dieser Nanostrukturen aus fein dispergierten, sphärischen, magnetischen Eindomänenteilchen in einer isolierenden Polymermatrix bestehen. Hierdurch können exzellente magnetische Hochfrequenzeigenschaften erzielt werden. Im ersten Teil der Arbeit wurden daher Filme mittels Co-Verdampfen hergestellt [66, 76, 77, 110], um eine solche Nanostruktur zu erzielen. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im nächsten Kapitel dargestellt und diskutiert. Mittels dieser Präparationsmethode wurden jedoch nicht nur partikuläre Nanokomposite, sondern auch eine Nanostruktur bestehend aus fein dispergierten Nanosäulen mit hohem Aspektverhältnis in einer Polymermatrix erreicht. Diese auf einem selbstorganisierten Wachstumsprozess basierenden Schichten werden in Kapitel 5.1.1 vorgestellt. Weiterhin wurde Magnetronspütern eingesetzt, um sowohl partikuläre Nanokomposite als auch nanostrukturierte Multischichtfilme herzustellen. Für letztere wurden äußerst vielversprechende Hochfrequenzeigenschaften erzielt, welche in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 vorgestellt werden. Diese nanostrukturierten Multilagenschichten wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Smart Materials von Prof. Dr.-Ing. Quandt des center of advanced european studies and research (caesar) in Bonn und dem Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik von Prof. Dr. Knöchel der Universität Kiel in ersten Vorversuchen in einen toroidförmigen Mikroinduktor als Kernmaterial erfolgreich integriert, was in Kapitel 5.2.3 beschrieben wird.

5.1 Thermisches Verdampfen

Präparation

Um die partikulären Nanokompositfilme zu präparieren, wurden die Kammern aus den Abbildungen 3.6(b) und 3.7 eingesetzt. Es wurden zunächst als magnetische Komponente $\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$ und als Polymer Teflon[®] AF verwendet. Wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, wurden zuerst die Tooling-Faktoren und Verteilungsfunktionen der einzelnen Komponenten bestimmt. Wie ebenfalls beschrieben, wurden die Filme auf einem Siliziumstreifen und daneben angeordneten Upilex Substraten abgeschieden. Aufgrund der unterschiedlichen Abscheideratenverteilungsfunktionen der Metall- und der Polymerkomponente wird auf dem Substrat entlang der Zylinderachse des Rezipienten ein Gradient des Abscheideratenverhältnisses erreicht. Dies wurde dazu ausgenutzt, um in einem Präparationsschritt bei ansonsten gleichen Parametern Proben mit unterschiedlichen Füllgraden herzustellen.

Der Haftkoeffizient und der Füllgrad

Der Haftkoeffizient von Metallen auf Polymeren liegt oft unterhalb eins [69]. Der effektive Haftkoeffizient beim Filmwachstum ist nicht nur von verschiedenen Abscheidungs-faktoren wie z. B. der Substrattemperatur abhängig, sondern u.a. auch davon, ob das eine Material auf dem anderen sequentiell abgeschieden wird (Tandem-Abscheidung) oder ob beide zeitgleich co-deponiert werden. Bei einer sequentiellen Abscheidung von Metall und Polymer vergrößert sich der Haftkoeffizient von Metall auf Polymer mit steigender Metallschichtdicke, da erste Metallkeime als Andockzentren für auf der Oberfläche diffundierende Metallatome wirken und nach einiger Zeit das Metall immer mehr auf sich selbst adsorbiert als auf dem Polymer. Dies geschieht bis zum Grenzfall, an dem eine geschlossene Metallschicht gebildet wurde und ausschließlich Metall auf Metall adsorbiert. In diesem Fall kann von einem Haftkoeffizienten von 1 ausgegangen werden. Wie später gezeigt wird, kann der Haftkoeffizient bei der Co-Deposition auch von dem Abscheideratenverhältnis der einzelnen Komponenten abhängen. Daher ist es zur Bestimmung des Füllgrads nicht mehr ausreichend, wie sonst oft üblich, den Haftkoeffizienten eines Metalls auf einem bestimmten Polymer einmalig zu bestimmen und anschließend den Füllgrad direkt aus dem Abscheideratenverhältnis und dem Haftkoeffizienten zu berechnen.

Um den Füllgrad analytisch zu bestimmen, wurden verschiedene Methoden angewendet. Eine Methode ist die Gravimetrie. Durch Kenntnis der Schichtdicke und den Dichten der einzelnen Komponenten lässt sich der Füllgrad durch Wiegen der abgeschiedenen Filme berechnen. Es ist hierfür notwendig, zunächst das Gewicht des Substrats in einer Referenzmessung vor dem Abscheideprozess zu bestimmen. Wasseradsorption auf der Oberfläche, Oxidation von Metallclustern, aber auch kleinste Absplitterungen des Siliziumsubstrats können zu nicht unerheblichen Messungenauigkeiten führen. Bei Filmdicken im Bereich von einigen hundert Nanometern muss das Substrat eine relativ große Oberfläche besitzen, um abhängig von der Empfindlichkeit der Waage, welche in diesem Fall bei $0,1 \mu\text{g}$ liegt, noch eine relevante Aussagekraft zu besitzen. Da der Füllgrad in Gradientenschichten bestimmt werden soll, muss dieser entlang der Achse des Gradienten sehr lokal ermittelbar sein können. Die Messung mittels Gravimetrie ermöglicht jedoch nur eine Füllgradbestimmung gemittelt über die Gesamtfläche des Substrats. Daher wurde für die Analyse dieser Schichten eine andere Methode gewählt. Mit EDX lässt sich der Füllgrad sehr lokal auf einer Fläche von wenigen μm bestimmen (siehe Kapitel 4.1.2), jedoch ist die Methode im Vergleich zur Gravimetrie auch mit einem höheren Meßfehler behaftet. Dies liegt an der kumulativen Ungenauigkeit, welche sich durch Messungenauigkeiten bei der Schichtdickenbestimmung an der Probe und der Referenzprobe, sowie der jeweiligen Intensitätsbestimmung ergibt. Es muss weiterhin beachtet werden, dass keine Volumenfilme, sondern ein Komposit analysiert wird. In dem vorliegenden Nanokomposit ist die metallische Komponente nur einige Nanometer groß und in dem matrixbildenden Polymer eingebettet, welches elektrisch isolierend ist. Einerseits ergeben sich durch die isolierende Matrix Oberflächenaufladungseffekte, die den auftreffenden Elektronenstrom leicht abschwächen. Zweitens ist die Streuung der Elektronen deutlich unterschiedlich in einem Metall und in einem Polymer. Laut den Ergebnissen in der Dissertation von Schürmann [87] (Kapitel 7.1) kann in einer Annäherung die Matrix bis zu einer Dicke von ca. $250 \mu\text{m}$ ignoriert werden, und es können die Metall- K_α Intensitäten zwischen einem Standard (Volumenfilm) und einer Probe verglichen werden, solange die effektive Metallschichtdicke der Probe ähnlich zu der Dicke des Standards ist. Je nach Dicke der Schicht liegt der Messfehler bei der Schichtdickenbestimmung durch Profilometrie bei 5 - 10 %. Ein ähnlicher Fehler ergibt sich durch die EDX-Intensitätsbestimmungen bei Standard und Probe. Daraus lässt sich ein Gesamtfehler bei der Füllgradbestimmung des Komposits

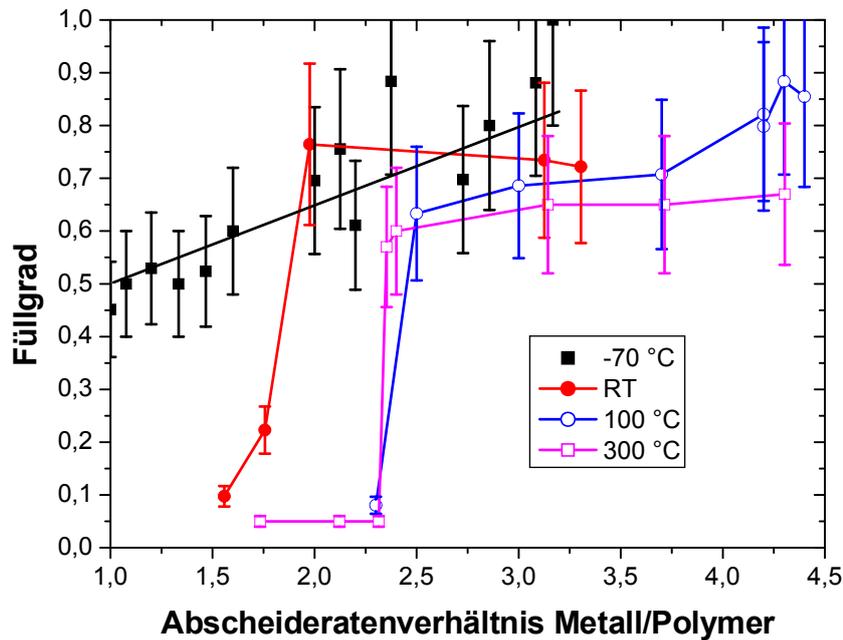
5 Ergebnisse und Diskussion

mittels EDX von ca. 20 % abschätzen. Trotz alledem ist diese Methode ausreichend genau und aufgrund der hohen Ortsauflösung die beste Alternative.

Ergebnisse

Bei nominellen Aufdampfraten von 0,15-0,3 nm/min für Teflon AF und 0,6 – 1,0 nm/min für FeNiCo wurden Kompositfilme bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden. Anschließend wurden die Füllgrade seitlich an den Positionen bestimmt, an denen sich die Aluminiumstreifen befanden (vergleiche Kapitel 3.4.3). Die Substrattemperaturen lagen bei Raumtemperatur (RT), 100 °C und 300 °C. Da der Probenhalter bei den Experimenten bei Raumtemperatur nicht zusätzlich gekühlt wurde, stieg die Substrattemperatur aufgrund der Hitzestrahlung von den Verdampfern auf ca. 40-50 °C an. Weiterhin wurden Filme bei tiefen Temperaturen abgeschieden. Hierfür wurde der Probenhalter mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Maximaltemperatur während der Abscheidung lag bei -70 °C. Über die Experimente sollte die Abhängigkeit zwischen Aufdampfratenverhältnis und Füllgrad bei niedrigen Temperaturen und somit der Einfluss des Haftkoeffizienten überprüft werden. Für die Stickstoffkühlung wurde ein eher provisorischer Aufbau verwendet, aufgrund dessen es Temperaturschwankungen gab, die Maximaltemperatur von -70 °C wurde jedoch nicht überschritten.

Abbildung 5.1 zeigt beim System FeNiCo/Teflon AF die Abhängigkeit des Füllgrads vom Verhältnis der Abscheideraten bei den verschiedenen Substrattemperaturen. Bei Temperaturen gleich und oberhalb RT und bei einem niedrigen Metall/Polymer Abscheideratenverhältnis fällt zunächst auf, dass der Füllgrad sehr gering ist. Dies liegt an dem äußerst geringen Haftkoeffizienten von Metall auf Teflon AF (< 1 % für Edelmetalle [69, 111]). Bei steigendem Verhältnis zwischen Metall und Polymerabscheiderate wird bei allen Messungreihen oberhalb RT ein sprunghafter Anstieg des Füllgrads beobachtet. Dieser Übergang kann auch optisch bei den Gradientschichten auf dem Siliziumsubstrat beobachtet werden. Auf einer Länge von ca. 1 mm wechselt der Film von einem blass-farbigen (grün bis violett) Erscheinungsbild zu einem metallischen Glanz. Dieser Übergang konnte durch EDX Messungen mit dem plötzlichen Anstieg im Füllgrad in Beziehung gesetzt werden. Der sprunghafte Anstieg im Füllgrad ist zunächst überraschend, aber es wurde festgestellt, dass, wie im nächsten Kapitel vorgestellt werden wird, sich ab einem Schwellwert im Raten-



(a)

Abbildung 5.1: Füllgrad der metallischen Komponente in co-verdampften FeNiCo/Teflon AF-Kompositfilmen. Betrachtung der Abhängigkeit des Füllgrads vom Abscheideratenverhältnis bei unterschiedlichen Substrattemperaturen.

verhältnis eine absolute neue Nanostruktur bestehend aus fein verteilten Nanosäulen in einer Polymermatrix bildet.

Bei sehr tiefen Temperaturen wird erwartet, dass der Haftkoeffizient von FeNiCo auf Teflon AF nahe eins ist. Dadurch würde sich ein linearer Zusammenhang zwischen Abscheideratenverhältnis und Füllgrad ergeben. Die Streuung der Füllgrade in der Kurve für -70 °C in Abbildung 5.1 kann durch die Messfehler in den Profilometer- und EDX-Messungen erklärt werden. Die Datenpunkte sind mit einem Messfehler von ca. 20 % behaftet. Durch sie kann passend eine Gerade gelegt werden. Dies bestätigt die Vermutung, dass der Haftkoeffizient nahezu eins beträgt und dass bei dieser Temperatur Clusterwachstum vorliegt. Abbildung 5.2 zeigt die Struktur der Kompositfilme bei dieser Substrattemperatur. Sie besteht aus gleichmäßig verteilten FeNiCo Clustern in einer Teflon AF Matrix. Die Cluster haben eine mittlere Größe von 4,0-5,5 nm und sind klar voneinander isoliert. Die Tatsache, dass die hier betrachtete Schicht ca. 30 nm dick ist, führt dazu, dass in der TEM-Aufnahme mehrere

5 Ergebnisse und Diskussion

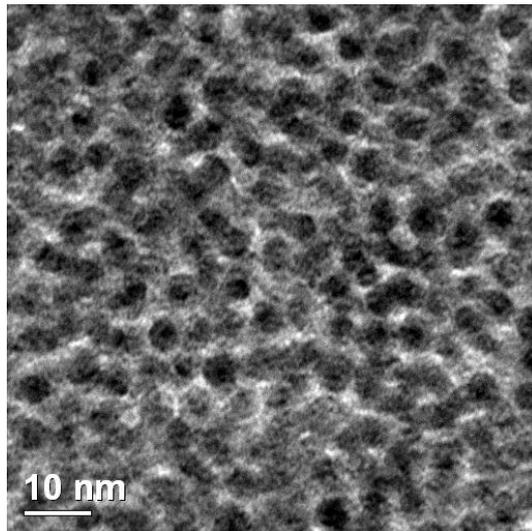


Abbildung 5.2: Aufsichts-TEM-Bild eines co-verdampften FeNi-Co/Teflon AF-Kompositfilms, welcher bei einer Temperatur von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgeschieden wurde.

Lagen von Clustern betrachtet werden und somit der Eindruck erweckt wird, dass sich die Cluster überlappen. Bei der Größe der Nanopartikel wird erwartet, dass sie superparamagnetisch und nicht mehr ferromagnetisch sind ($r_0 \approx 7\text{-}10\text{ nm}$, vergleiche Kapitel 2.2.2). Das mittels VSM gemessene magnetische Signal der Filme bei Raumtemperatur unterscheidet sich wenig bis gar nicht von dem des leeren Probenhalters (siehe Abbildungen 5.3(a) und (c)). Wären die Teilchen superparamagnetisch oder gar ferromagnetisch würde ein deutlich höheres magnetisches Moment erwartet werden.

Eine naheliegende Erklärung dafür ist eine chemische Reaktion zwischen dem Polymer und dem Metall während des Abscheidungsprozesses. Bei der Co-Abscheidung treffen die Metallatome gleichzeitig mit den reaktiven Polymerradikalen auf der Oberfläche auf. Die Tatsache, dass Fluor das Element mit der höchsten Elektronegativität (4,17 nach Allred-Rochow) und neben Kohlenstoff das Hauptelement in dem vorliegenden Polymer ist, macht es wahrscheinlich, dass Metallfluoride gebildet werden. Sauerstoffverbindungen sind ebenfalls denkbar, denn Sauerstoff ist sowohl in Teflon AF als auch über das Restgas in der Kammer vorhanden. Da der Probenhalter auf sehr tiefe Temperaturen abgekühlt wird, liegt auch eine erhöhte Kondensation der Verunreinigungen an der Substratoberfläche vor. Es ist bekannt,

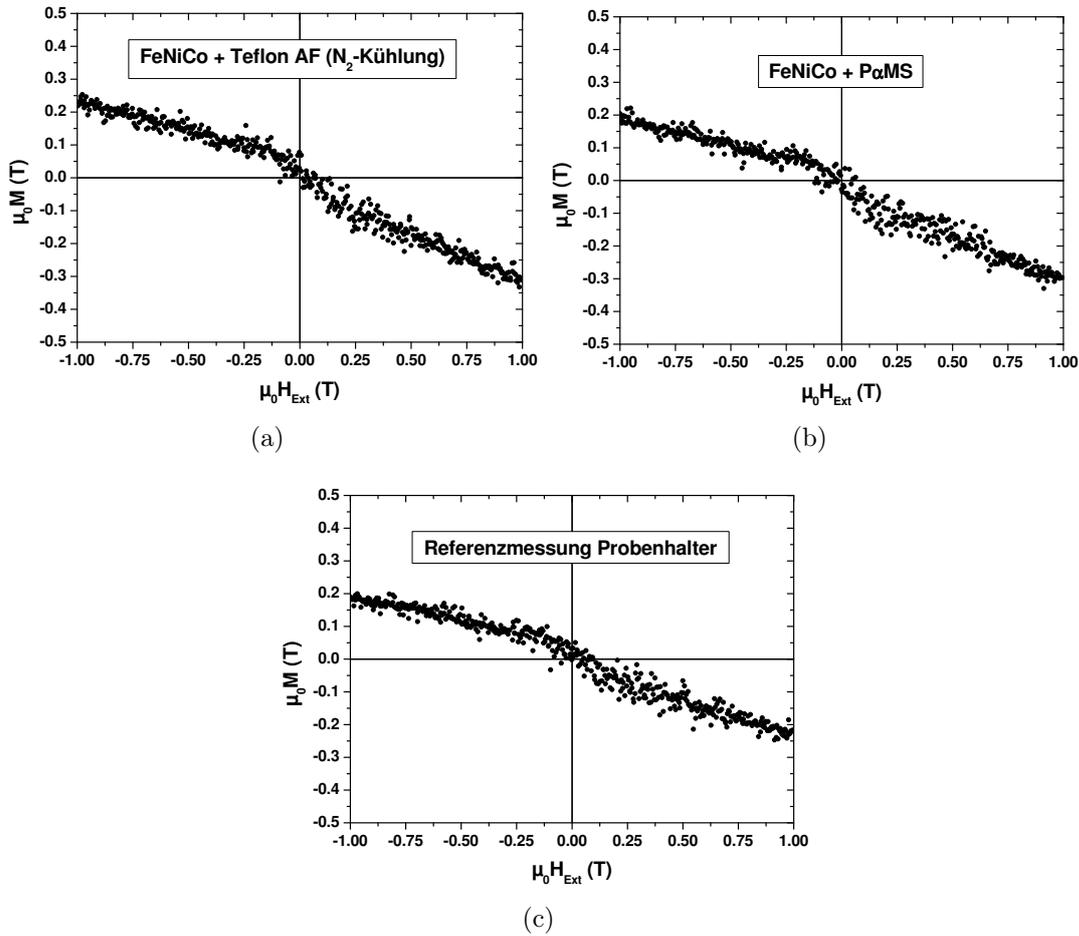


Abbildung 5.3: Hysteresekurven von Kompositfilmen, die mittels Co-Verdampfung hergestellt wurden. (a) FeNiCo und Teflon AF (ca. -70°C Substrattemperatur), (b) FeNiCo und P α MS, (c) Referenzmessung mit einem leeren Probenhalter.

dass Nanopartikel durch ihr extrem hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr reaktiv sind. Daher ist vor allem bei einer Co-Deposition, bei der einzelne Metallatome zeitgleich mit chemisch Reaktiven Polymerradikalen sowie Verunreinigungen auf der gekühlten Substratoberfläche auftreten, sind chemische Reaktionen des Metalls direkt während des Abscheidvorgangs recht wahrscheinlich.

Um einen Aufschluss über den chemischen Zustand der in der Polymermatrix eingebetteten Cluster zu gewinnen, wurden XPS-Spektren der Oberfläche eines co-abgeschiedenen FeNiCo/Teflon AF Kompositfilms gemessen (siehe Abbildung 5.4). Mittels der Auswertungssoftware CasaXPS wurden die jeweiligen Einzelkurven an

5 Ergebnisse und Diskussion

die Messkurve angepasst. Es werden für den Fe $2p_{3/2}$ Peak hauptsächlich 3 Peaks mit den Bindungsenergien bei 709,5, 711,1 und 715,7 eV identifiziert. Der Fe $2p_{3/2}$ Peak liegt ursprünglich bei 706,7 eV [112], während er für FeO bei 709,6 [113] und für Fe₂O₃ bei 710,9 eV [114] liegt. Die Bindungsenergie für FeF₂ liegt bei 711,4 eV [115]. Aufgrund möglicher Anpassungsfehler durch CasaXPS ist eine Zuordnung des Peaks bei 711,1 eV zu Fe₂O₃ oder FeF₂ nicht eindeutig möglich. Die Abweichung zu beiden liegt jeweils im möglichen Fehlerbereich. Das Vorhandensein eines Doppelpeaks bei 709,5 und 711,1 eV macht es jedoch wahrscheinlich, dass Eisen in einer oxidierten Form vorliegt, denn beide Peaks zusammen sind FeO und Fe₂O₃ zuzuordnen. Weiterhin ist ein Peak bei 715 eV laut Liu et al. [116] Fe³⁺-Kationen an der Oberfläche von α -Fe₂O₃ zuzuordnen. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass nicht zusätzlich FeF₂ vorliegt. Eine Reaktion ist anhand der Bindungsenergien von Eisen jedoch definitiv erwiesen. Ein ähnliches Ergebnis wurde in der Diplomarbeit von Pochstein [117] bei der Abscheidung von Cobalt auf Teflon FEP und direkt anschließenden XPS-Messungen festgestellt.

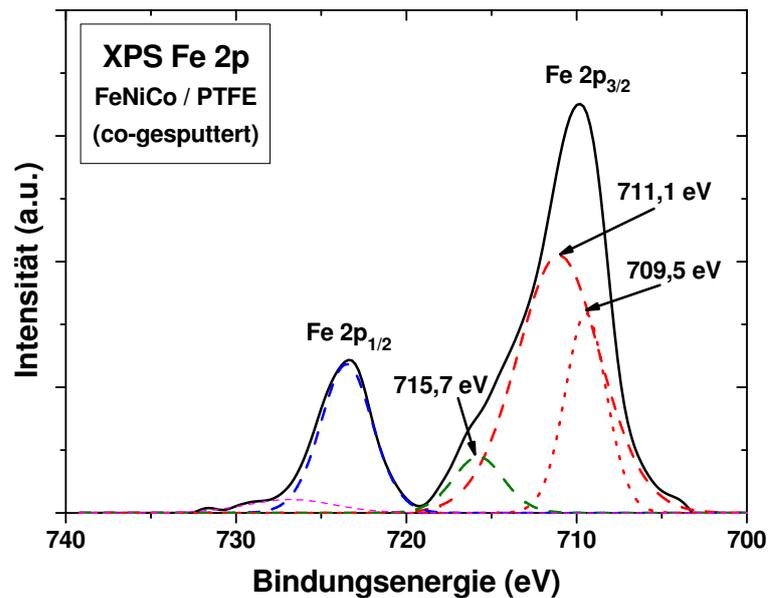


Abbildung 5.4: XPS-Spektrum der Fe $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ Linien eines co-abgeschiedenen FeNiCo/Teflon AF Kompositfilms. Mittels CasaXPS wurden die farbigen Einzelkurven angepasst (siehe Text).

Neben Teflon AF als matrixbildendem Polymer wurden Kompositfilme mit P α MS und Teflon FEP präpariert. Teflon FEP besitzt keine Sauerstoffgruppen, wodurch ei-

ne potentielle Präsenz von aktiven Sauerstoffgruppen ausgeschlossen werden konnte. PαMS beinhaltet weder Fluor- noch Sauerstoffgruppen und hat somit einen signifikant höheren Haftkoeffizienten von Metall auf dem Polymer, weswegen die Proben bei Raumtemperatur abgeschieden werden konnten. Eine chemische Reaktion sollte somit deutlich unwahrscheinlicher sein. Dennoch zeigen die Hysteresekurven dieses Komposits ebenfalls ein magnetisches Signal, welches dem des Probenhalters im VSM entspricht und folglich eine Degradierung der Nanopartikel aufweist (siehe Abbildung 5.3 (b) und (c)).

Neben dem Co-Verdampfen wurden solche Kompositfilme auch über das Co-Sputtern von FeNiCo und PTFE hergestellt [117]. Diese Abscheidemethode gestaltet sich einfacher, da der Haftkoeffizient von FeNiCo auf gesputtertem PTFE deutlich höher als auf verdampften Teflon AF ist, und somit auch keine Kühlung des Probenhalters notwendig war. Da es sich hierbei jedoch um ein hochenergetisches Plasmaverfahren handelt, ist eine große Anzahl reaktiver radikalischer Polymerbruchstücke mit den Metallatomen während des Abscheideprozesses auf der Substratoberfläche in Kontakt. Eine geringere Wahrscheinlichkeit der chemischen Reaktion des Metalls mit der Polymermatrix ist aufgrund des Abscheideprozesses nicht zu erwarten. Der Vollständigkeit halber wurden diese Versuche dennoch durchgeführt. Die co-gesputterten Proben zeigten im VSM jedoch das gleiche magnetische Signal wie die co-verdampften Proben.

5.1.1 Nanosäulen

Nanostruktur

Die Bildung eines Komposits bestehend aus metallischen Nanosäulen in einer Polymermatrix wurden von Biswas während einer Reihe von Vorarbeiten zu dieser Dissertation am Lehrstuhl für Materialverbunde beobachtet. Abbildung 5.5(a) zeigt Querschnitts-TEM Aufnahmen der Probe, an der dies beobachtet wurde. Das Nanosäulen-Komposit ist in dieser speziellen Probe oberhalb einer Schicht bestehend aus Silberclustern in einer Teflon AF-Matrix abgeschieden worden. Beide Schichten sind von einer Teflon AF-Zwischenschicht von ca. 30 nm voneinander getrennt, daher kann ausgeschlossen werden, dass das Clusterkomposit für das Säulenwachstum eine Rolle spielt. Die Nanosäulen bestehen aus FeNiCo und befinden sich ebenfalls in einer Teflon AF-Matrix. Die Schicht wurde bei 160 °C Substrattemperatur und

5 Ergebnisse und Diskussion

von Biswas nicht genau bestimmten Abscheideraten co-aufgedampft. Es gestaltet sich als kompliziert aus den TEM-Bildern einen genauen Durchmesser bzw. Abstand der Säulen zu bestimmen. Die Dicke der hier betrachteten Ultramikrotom-Schnitte ist nicht genau bestimmt, da sich bei den Schnitten technisch bedingt immer Schwankungen in der Schnittdicke ergeben, sie liegt aber im Bereich von ~ 100 nm. Aufgrund dessen kann davon ausgegangen werden, dass in den TEM-Aufnahmen mehrere Ebenen von Nanosäulen hintereinander durchstrahlt werden, weswegen nicht offensichtlich ist durch wieviele Säulenebenen, welche auch leicht versetzt sein können, die Kontrastunterschiede entstehen. Die zweidimensionale Anordnung der Säulen auf der Substratoberfläche ist nicht genau geklärt, es wären z. B. eine kubische, kubisch-flächenzentrierte, hexagonale oder gar völlig ungeordnete Anordnung möglich. Trotzdem ist in den TEM-Bildern eine klare Säulenstruktur mit einem periodischen Abstand zwischen den Säulenmitten von ~ 11 nm zu erkennen. Wird für die Säulen ein Durchmesser von ca. 7-8 nm abgeschätzt, ergibt sich für sie in dieser Schicht mit einer Dicke von ca. 110 nm ein Aspektverhältnis von über 14-16.

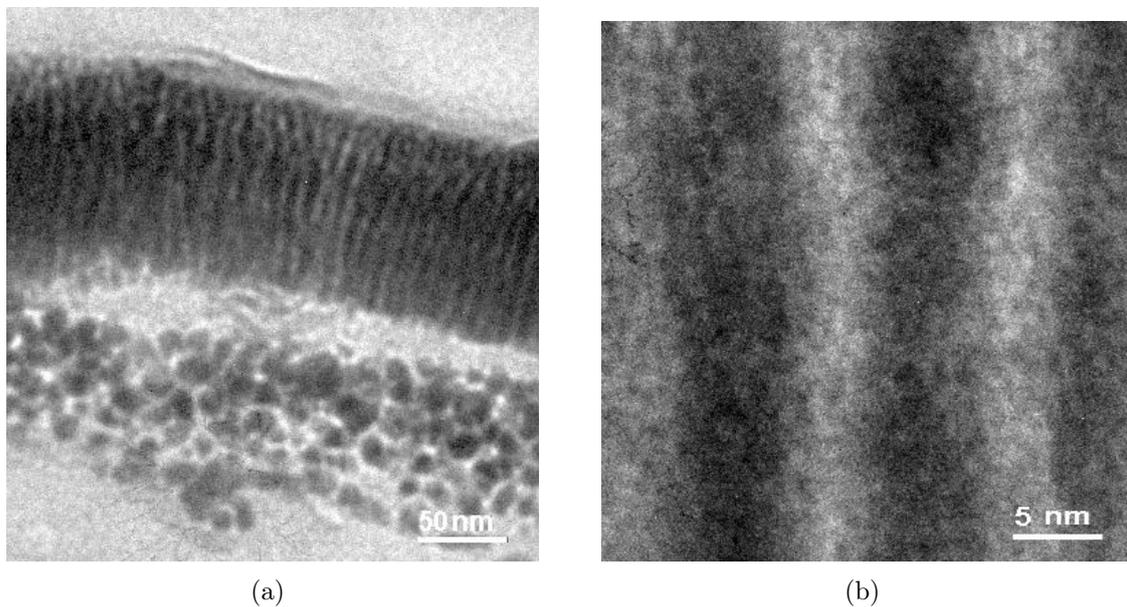


Abbildung 5.5: Querschnitts-TEM-Aufnahmen von (a) ~ 200 nm Fe-NiCo Nanosäulen in einer Teflon AF-Matrix auf einem clusterförmigen Ag/Teflon AF-Komposit. Abbildung (b) zeigt die Säulen bei einer höheren Auflösung.

Dieser faszinierende und offensichtlich selbstorganisierende Wachstumsprozess, sowie die magnetischen Eigenschaften der entstehenden Nanosäulenkomposite, wurden in dieser Arbeit genauer untersucht [75, 118].

Struktur und Präparation

Der für den Wachstumsprozess der Nanosäulen typische, abrupte Anstieg im Füllgrad bei einem kritischen Aufdampfratenverhältnis (siehe Abb. 5.1) ist bei Substrattemperaturen gleich und oberhalb der Raumtemperatur und ein Clusterwachstum bei einer Temperatur von ≤ -70 °C beobachtet worden. Der Übergang zwischen beiden Wachstumsarten ist nicht genau bestimmt und liegt bei diesem Materialsystem zwischen -70 °C und RT. Das kritische Ratenverhältnis bei dem Wachstum der Nanosäulen liegt bei RT bei 1,8 und bei 100 bzw. 300 °C bei 2,3. Jedoch ist die genaue Bestimmung des Aufdampfratenverhältnisses stark fehlerbehaftet - unklare Stufenkennung im Profilometer und ca. 10 nm allgemeine Messungenauigkeit aufgrund der Rauigkeit der Oberfläche ($R_z = 7,44$ nm, siehe Abbildung 4.1) - weswegen davon abgesehen wird, neben einer qualitativen Aussage die kritischen Ratenverhältnisse zwischen den Temperaturen quantitativ zu interpretieren. Allgemein ist bei diesem Übergang ein Anstieg des Füllgrads von einigen wenigen Prozent, bestimmt durch die Auflösungsgrenze des EDX, zu ca. 65-75 % zu erkennen.

Es wurden bei den unterschiedlichen Substrattemperaturen und oberhalb des kritischen Ratenverhältnisses Querschnitte der Proben mittels Ultramikrotomie angefertigt und mit dem TEM betrachtet. Bei allen Proben wurde die Säulenstruktur beobachtet. Die Abbildungen 5.6(a-c) zeigen Querschnitts-TEM-Aufnahmen eines Films, der bei 100 °C Substrattemperatur abgeschieden wurde, und Abbildung 5.6(d) zeigt die eines Films bei 300 °C. Die Filme weisen Risse und Spalten auf und sind zum Teil vom Substrat gelöst. Dies sind Einflüsse durch die bei dem Schneiden mit dem Ultramikrotom auftretenden Scherkräfte und entstehen somit lediglich bei der Präparation für das TEM. Weiterhin besitzen die Filme (vor allem Abbildung 5.6(d)) teilweise einen sehr geringen Kontrast, und die Struktur der Säulen ist nur stellenweise sichtbar. Dies liegt an der schon oben erwähnten Tatsache, dass mehrere Säulen hintereinander durchstrahlt werden und der Kontrast mit steigender Probendicke und abnehmendem Abstand zwischen den Säulen geringer wird. Trotzdem ist in den Aufnahmen die Säulenstruktur noch gut erkennbar. In

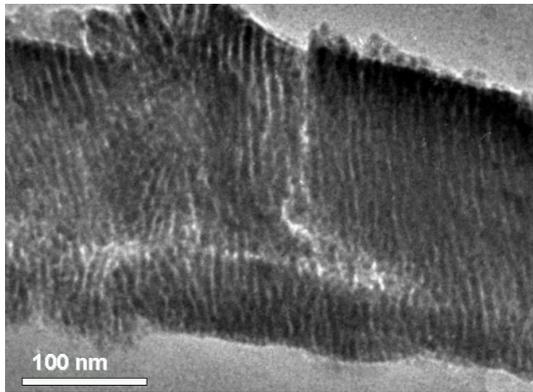
5 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 5.6(c) (100 °C Substrattemperatur) besitzen die Säulen einen periodischen Abstand von ca. 9 nm und eine Länge von 235 nm. Bei einer Abschätzung des Durchmessers von ca. 6 nm ergibt sich ein Aspektverhältnis von ~ 39 . Die Säulen sind in dieser Probe in einem Winkel von 70° zur Substratoberfläche ausgerichtet. Die graphische Auswertung von Abbildung 5.6(d) (300 °C Substrattemperatur) ergibt einen periodischen Abstand von ca. 7 nm, eine Länge von 270 nm und somit ein Aspektverhältnis von ~ 54 , wenn der Durchmesser auf ca. 5 nm geschätzt wird. Weiterhin beträgt der Winkel der Säulen zur Probenoberfläche 75°.

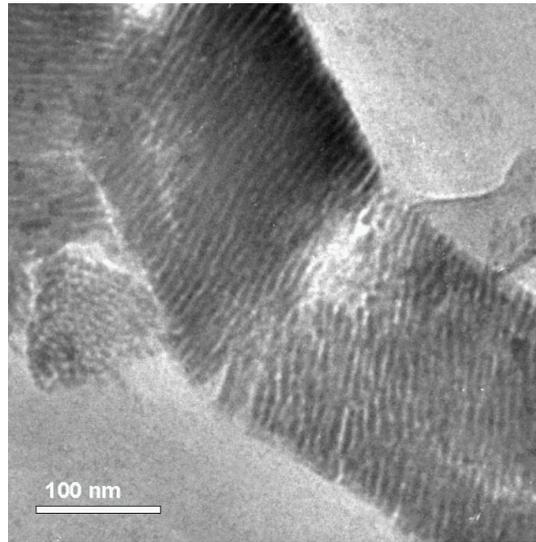
Wachstum

Im Folgenden soll ein mögliches Modell für den selbstorganisierenden Wachstumsprozess geliefert werden. Über die Co-Deposition von Metallen und Polymeren wurde eine Reihe von Veröffentlichungen an dem Lehrstuhl für Materialverbunde angefertigt [66, 76, 77, 110]. Treffen Metallatome und Polymerradikale zeitgleich auf die Substratoberfläche, existieren verschiedene konkurrierende Prozesse, welche zur Bildung des Films führen (Adsorption, Diffusion auf der Oberfläche, Agglomeration, etc. - siehe Kapitel 3.1). All diese Prozesse müssen in Betracht gezogen werden, um die Filmbildung zu verstehen. In dem vorliegenden Materialsystem mit Teflon AF als Polymerkomponente ist, wie schon vorher erwähnt, eins der hervorstechenden Merkmale, dass der Haftkoeffizient des Metalls auf dem Polymer bzw. die Wechselwirkungsenergie zwischen den beiden äußerst gering ist. Im Fall von Edelmetallen beträgt der Haftkoeffizient weniger als ein Prozent [69, 111]. Dies basiert auf der ausgeprägten chemischen Inertheit der F-C Bindungen, denn Fluor ist das Element mit der höchsten Elektronegativität. Die auf der Oberfläche adsorbierten und dort diffundierenden Metallatome agglomerieren und bilden lokalisierte, in der Polymermatrix stabilisierte Nukleii, die das Wachstum der Nanopartikel initiieren. Bei niedrigen Abscheideratenverhältnissen treffen nur relativ wenige Metallatome auf die Oberfläche und die Wahrscheinlichkeiten sind dementsprechend höher, dass diese desorbieren anstatt auf der Oberfläche eingelagert zu werden. Die wachsenden Metallcluster werden nach einiger Zeit von dem zeitgleich auftreffenden Polymer umschlossen und in der Matrix eingebettet. Der Füllgrad ist aufgrund der hohen Desorptionswahrscheinlichkeiten gering und die vorhandene Nanostruktur besteht aus Clustern in einer Polymermatrix.

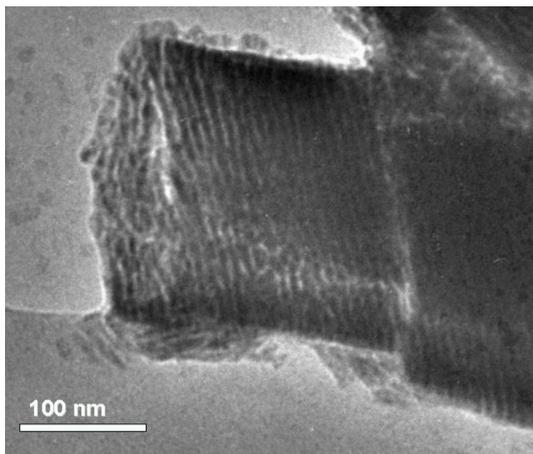
5.1 Thermisches Verdampfen



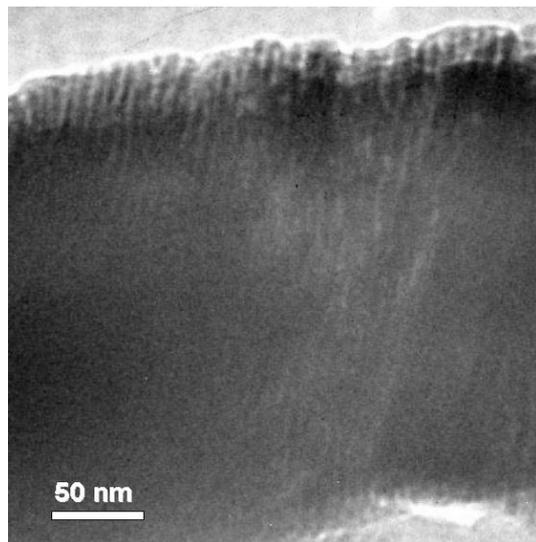
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 5.6: Querschnitts-TEM-Aufnahmen von FeNiCo-Nanosäulen in einer Teflon AF-Matrix. Die Filme wurden über Co-Verdampfung bei einer Substrattemperatur von (a-c) 100 °C und (d) 300 °C hergestellt.

Ab dem kritischen Aufdampfbratenverhältnis (siehe Abbildung 5.1) ist die Rate der auftreffenden Metallatome, welche entweder direkt auf den wachsenden Clustern adsorbieren oder mit den Säulen nach einem kurzen Diffusionsweg agglomerieren, so hoch, dass die Metallcluster so schnell wachsen, dass diese nicht mehr von Polymer-

5 Ergebnisse und Diskussion

molekülen überdeckt werden. Die Wachstumsrichtung der Nanopartikel ist hierbei in Richtung der aus der Gasphase auftreffenden Metallatome ausgerichtet, da vor allem die direkt auf den Teilchen adsorbierten Atome zum Wachstum beitragen. Aus den ursprünglichen Clustern werden Säulen, welche mit einem definierten Abstand zueinander in einer Teflon AF-Matrix eingebettet sind. Dass die Nanosäulen primär von der direkten Adsorption der auftreffenden Metallatome an den wachsenden Säulen abhängt, wird durch die TEM-Querschnittsaufnahmen unterstützt. In Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass die Säulen nicht absolut senkrecht, sondern in einem Winkel von $70-75^\circ$ zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. In der Tat sind in der verwendeten Präparationskammer (Abbildung 3.6(b)) der Polymerverdampfer senkrecht (also 90°) und der Metallverdampfer in einem Winkel von 55° zum Probenhalter ausgerichtet. In Abbildung 5.5 stehen die Säulen senkrecht zur Substratoberfläche. Diese Probe wurde in einer nicht vorgestellten Präparationskammer hergestellt, in welcher sowohl der Polymer- als auch der Metallverdampfer senkrecht zum Probenhalter ausgerichtet sind. Diese Korrelation zwischen Ausrichtung der Verdampfer zum Probenhalter mit der Orientierung der Nanosäulen im Film zeigt, dass der Wachstumsprozess kinetisch beeinflusst und direkt von der Anordnung der Verdampfer abhängig ist. Die Säulen wachsen in einem Winkel zur Oberfläche, welcher zwischen dem des Polymer- und dem des Metallverdampfers liegt. Versuche, die Filme in der Kammer aus Abbildung 3.7 zu reproduzieren, waren nicht erfolgreich. In dieser Kammer ist auch der Polymerverdampfer in einem Winkel zum Probenhalter und zum Metallverdampfer ausgerichtet, was anscheinend den selbstorganisierten Wachstumsprozess der Nanosäulen behindert.

Bei dem Co-Verdampfen von Au bzw. Ag mit Teflon AF wurde bei verschiedenen Substrattemperaturen kein stufenhafter Anstieg des Füllgrads festgestellt, und ein Nanosäulenwachstum wurde bei Edelmetallen allgemein bisher nicht beobachtet. Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, dass die Diffusionslänge von Edelmetallatomen auf der Polymeroberfläche im Vergleich zu Übergangsmetallen wie Fe, Ni und Co aufgrund der geringeren Wechselwirkungskräfte länger ist. Weiterhin ist die Wahrscheinlichkeit der Diffusion der Atome ins Volumen höher. Die eingeschränkte Beweglichkeit der Atome oder aber auch magnetische Wechselwirkungskräfte könnten ein Kriterium zur Bildung von Nanosäulen darstellen. Um dies zu verifizieren wären weitere Untersuchungen ausserhalb des Rahmens dieser Dissertation notwendig.

Magnetische Charakterisierung

Die Nanosäulen-Kompositsschichten wurden mittels VSM charakterisiert (siehe Abbildung 5.7). Es existiert eine ausgeprägte magnetische Anisotropie im Film, mit der magnetisch harten Achse senkrecht zur Filmoberfläche und der weichen in Filmebene. Wie in Abbildung 5.7(b) zu sehen, liegt auch in der Filmebene eine Anisotropie vor. Diese ist allerdings signifikant kleiner.

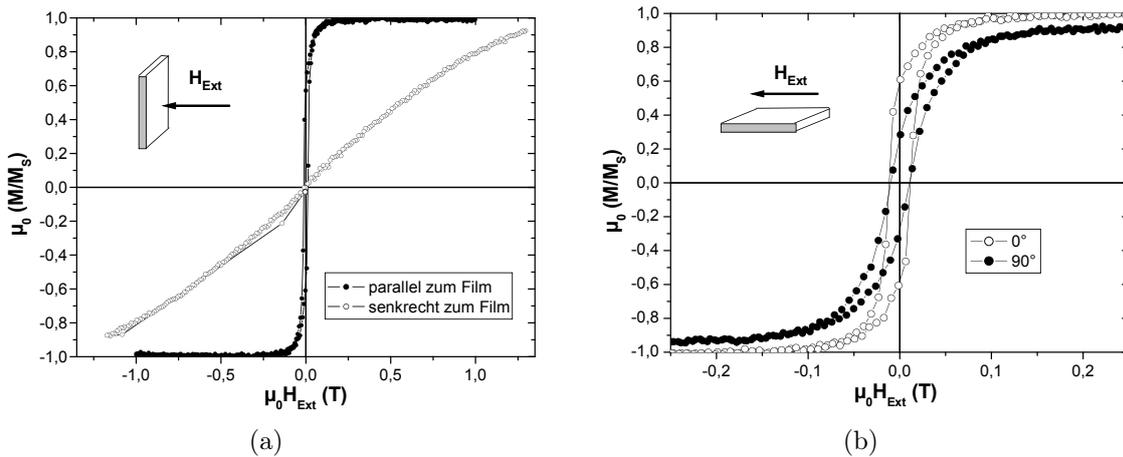


Abbildung 5.7: Hysteresekurven von Nanosäulen-Kompositfilmen, die über die Co-Abscheidung von FeNiCo und Teflon AF bei einer Substrattemperatur von 300 °C hergestellt wurden. Die Messungen wurden in zwei zueinander senkrecht stehenden Achsen bei einer (a) senkrechten und einer (b) waagrecht Orientierung des Films durchgeführt.

Aufgrund der magnetostatischen Energie, bzw. der Formanisotropie sind einzelne, isolierte Säulen mit einem hohen Aspektverhältnis entlang der Säulenachse magnetisiert [10, 119] (siehe Abbildung 5.8 (a)). Wenn diese Säulen jedoch miteinander wechselwirken können, so führen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Säulen zu einer Änderung der Magnetisierungsrichtung von einer parallelen zu einer senkrechten Ausrichtung relativ zu der Säulenachse (siehe Abbildung 5.8 (b)).

Strijkers et al. [120] berichten, dass für ein Array von Cobalt-Nanosäulen dieser Wechsel von einer parallelen zu einer senkrechten Ausrichtung bei einem bestimmten Aspektverhältnis der Nanosäulen beobachtet wurde. In dieser Publikation wurden Cobalt Nanosäulen mit einem Durchmesser von 100 nm in einem nanoporösen Aluminiumoxid-Templat mittels Elektrodeposition mit unterschiedlichen Säulenlängen und somit unterschiedlichen Aspektverhältnissen präpariert. Der Übergang zwi-

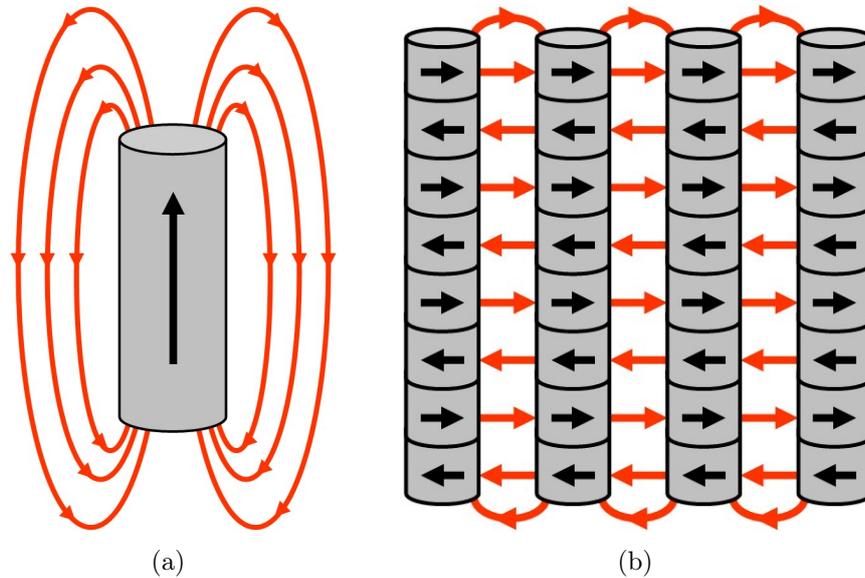


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Magnetisierung in Nano-säulen. (a) Innerhalb einer einzelnen, alleinstehenden Säule liegt das magnetische Moment aufgrund der Formanisotropie entlang der Säulenachse. (b) Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in einem Netzwerk von Nano-säulen können zu einer Ausrichtung der magnetischen Momente senkrecht zur Säulenachse führen.

schen den Magnetisierungsrichtungen lag bei einem Aspektverhältnis der Säulen von 10. Die in dieser Arbeit präparierten Nano-säulen überschreiten diesen Wert deutlich. Aufgrund der mittels VSM gemessenen Anisotropie kann davon ausgegangen werden, dass ebenfalls eine durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufene Anisotropie vorliegt. Der Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist im Vergleich zu anderen Arbeiten stärker, welche nanoporöse Template zur Herstellung von Nano-säulen nutzen und bei denen der Abstand meist bei einigen zehn Nanometern liegt. Die Dominanz der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in dieser Arbeit liegt in dem deutlich geringeren Abstand zwischen den einzelnen Säulen begründet.

In einem ersten Erklärungsansatz wird von Strijkers et al. ein sehr simples Modell vorgestellt, in dem das gesamte Komposit über ein zweidimensionales Netz von magnetischen Dipolen, welche auf einem quadratischen Gitter angeordnet sind, vereinfacht wird [121, 122]. Anschließend wird das Gesamtmoment, welches auf eine einzelne Säule wirkt, zwischen dem parallelen und senkrechten Fall der Magnetisierungsausrichtung verglichen. Hieraus ergibt sich eine effektive Anisotropiekonstante

K_{eff} , welche vom Aspektverhältnis der Säulen abhängt und den Übergang der Magnetisierungsrichtung bestimmt, je nachdem ob K_{eff} größer oder kleiner Null ist. Jedoch ist dieses Modell stark simplifiziert und berücksichtigt u.a. keine Ummagnetisierungsprozesse oder Domänenstrukturen innerhalb der Nanosäulen. Es ist daher äußerst interessant dieses Phänomen über genauere theoretische Modelle und gegebenenfalls weitere Experimente genauer zu untersuchen, um ein besseres Verständnis dieses Phänomens zu erhalten. Ein erster Ansatz von Wuttig [123] zum theoretischen Verständnis ist hierbei der Vergleich der Streufeldenergien, der Oberflächenenergien bei Domänenbildung und der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergien zwischen einem Zustand der Magnetisierung entlang der Säulenachse (ein Eindomänen-Zustand) und dem Zustand, bei dem die Säulen in mehrere Domänen unterteilt sind. In dem letzteren Fall ist das magnetische Moment senkrecht zur Säulenachse ausgerichtet ist. Die Parameter dieser Berechnungen numerischer Natur sind der Durchmesser, Abstand und die Längen (und somit das Aspektverhältnis) der Säulen, sowie die Anzahl der Domänen, in die die Säulen unterteilt werden.

5.2 Magnetronspütern

Nanostrukturierte Multilagenfilme wurden mittels Magnetronspütern abgeschieden, um eine Nanostruktur bestehend aus Clustern in einer isolierenden Polymermatrix zu erhalten. Die sequentielle Abscheidung der beiden Komponenten vermindert im Gegensatz zur Co-Deposition die chemische Reaktionen zwischen ihnen, da sie in diesem Fall auf Grenzschichtreaktionen beschränkt sind und nicht gleichzeitig reaktive, plasmaaktivierte Metall- und Polymerkomponenten vorhanden sind. Durch Steuerung der Substrattemperatur, der Abscheiderate und der nominellen Dicke der Metallschicht ist es möglich die Clustergröße und -dichte zu kontrollieren. Die Variation der Mikrostruktur ist einfacher als bei der Co-Deposition. Dies ist vor allem in den sehr niedrigen Haftkoeffizienten von Metallen auf Fluorpolymeren begründet (vergleiche mit Kapitel 5.1). Für den Fall, dass ein Komposit bestehend aus Clustern in einer Polymermatrix gewünscht ist, ist es notwendig, das Substrat auf tiefe Temperaturen herunterzukühlen, um den Haftkoeffizienten zu erhöhen und um höhere Füllgrade zu erreichen. Bei diesen tiefen Temperaturen ist während des Abscheidungsprozesses lediglich der Füllgrad aber nicht die Größe der Cluster kontrollierbar.

5 Ergebnisse und Diskussion

Nach Abscheidung des Films sind die Cluster in der Matrix weitestgehend stabil, eine Vergrößerung der Cluster mittels Temperung für mehrere Stunden bei hohen Temperaturen wurde nicht beobachtet. Dies ist hier auch nicht zu erwarten, da im Gegensatz zur Co-Deposition keine einzelnen Atome oder kleine, bewegliche Cluster in der Matrix vorhanden sind.

5.2.1 FeNiCo/PTFE Multilagenfilme

Bei den Multilagensystemen wurden primär drei Parameter variiert: jeweils die nominellen Dicken der Metall- und Polymerschicht sowie die Substrattemperatur. Über die Dicke der Metallschichten sowie die Substrattemperatur lässt sich die Cluster- bzw. ab einer geschlossenen Schicht die Korngröße variieren. Die Dicke der Polymerschicht bestimmt einerseits den Widerstand der Schicht (Verhinderung von Wirbelströmen) andererseits aber auch kapazitive Effekte sowie die magnetische Kopplung zwischen den einzelnen Schichten. Weiterhin wurden Filme mit einem extern angelegten Magnetfeld präpariert, um eine Anisotropie in der Filmebene zu induzieren.

Variation der nominellen Metallschichtdicke

Um zunächst nur den Effekt der Metallschichtdicke zu untersuchen, wurden Multilagenfilme mit 5, 8, 10, 20 und 30 nm dicken FeNiCo Schichten auf Silizium- und Upilex-Substraten (siehe Kapitel 3.4) abgeschieden. Die Dicke der PTFE-Schichten wurde konstant bei 10 nm gehalten, lediglich die Probe mit 10 nm FeNiCo-Schichten besaß aufgrund eines später korrigierten Kalibrationsfehlers eine PTFE-Schichtdicke von 7,5 nm. Die Depositionsparameter waren wie folgt:

- **PTFE:** HF-Sputtern; leistungsgesteuert mit 50 W Leistung, 18 W Rückwärtsleistung; $C_L = 480$, $C_T = 755$; Argon Gasfluss: $1,1 \cdot 10^{-1}$ mbar l/s; Kammerdruck: $1,6 \cdot 10^{-3}$ mbar; nominelle Abscheiderate: ca. 8,0 nm/min.
- **FeNiCo:** DC-Sputtern mit 25 W Leistung; Argon Gasfluss: $5,0 \cdot 10^{-1}$ mbar l/s; Kammerdruck: $4,0 \cdot 10^{-3}$ mbar; nominelle Abscheiderate: ca. 2,5 nm/min.

Der Probenhalter wurde rotiert, um eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung zu ermöglichen. Als Pufferschicht, um intrinsische Spannungen der Filme aufzunehmen, wurden 100 nm PTFE als eine erste Schicht unter dem Multilagenfilm abgeschieden.

Zum Schutz der Schichten vor Oxidation und anderen Umwelteinflüssen wurden auf die Multilagenfilme eine Deckschicht aus 50 nm PTFE aufgesputtert. Gesputtertes PTFE unterscheidet sich vom ursprünglichen PTFE dadurch, dass durch das Plasmaprozedur ein stark vernetztes Polymer erzeugt wird [86, 87]. Dies verringert die Sauerstoffpermeabilität. Weiterhin ist das Fluorpolymer stark hydrophob, was einen Schutz vor Feuchtigkeit darstellt und mögliche Korrosion verhindert.

Abbildung 5.9 zeigt die mittels VSM gemessenen Hysteresekurven für 3 Multilagenfilme mit 10, 20 und 30 nm FeNiCo und 10 nm PTFE. Als Referenz wurde zusätzlich die Hysteresekurve einer 170 nm dicken FeNiCo-Schicht gemessen. Für den Multilagenfilm mit 5 nm FeNiCo-Lagen konnte ähnlich wie bei den co-verdampften Filmen kein signifikantes magnetisches Moment gemessen werden. Die Hysteresekurven dieses und des Films mit 8 nm Lagen werden nicht dargestellt.

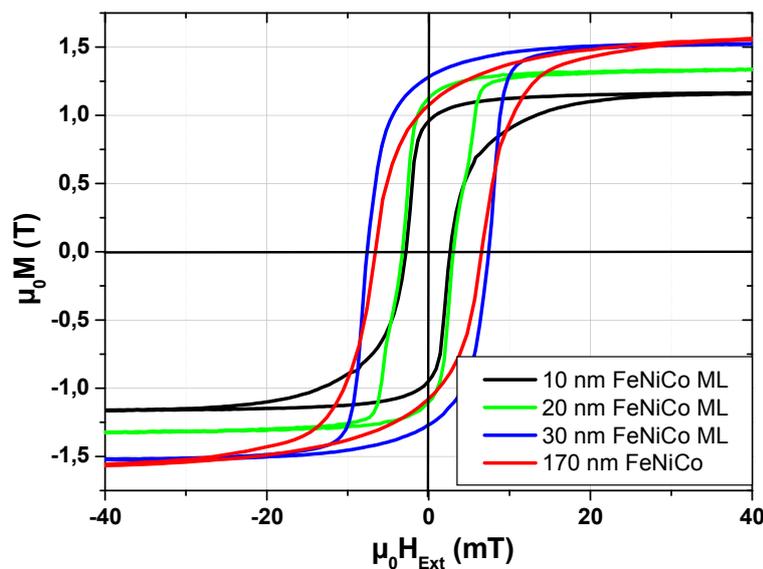


Abbildung 5.9: Hysteresekurven von tandem-gesputterten FeNiCo/PTFE-Multilagenfilmen mit unterschiedlichen nominellen FeNiCo-Schichtdicken: $25 \times (10 \text{ nm FeNiCo} + 7,5 \text{ nm PTFE})$, $5 \times (20 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, $8 \times (30 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$. Sowie ein FeNiCo-Film mit einer Schichtdicke von 170 nm.

Es ist eine klare Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung M_S von der Dicke der FeNiCo Schichten erkennbar (siehe Tabelle 5.1). Mit sinkender nomineller Schichtdicke nimmt auch M_S ab. Weiterhin kann eine Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke H_c von der Schichtdicke festgestellt werden. Die Filme wurden ohne ein angelegtes

5 Ergebnisse und Diskussion

Magnetfeld oder sonstige Maßnahmen zur Erzeugung einer Anisotropie in Filmebene abgeschieden. Sie sind in der X-Y-Ebene (der Filmebene) somit isotrop, was durch hier nicht gezeigte VSM-Messungen bestätigt wurde. Da die Filme bei den Hochfrequenzmessungen mit einem externen Magnetfeld zunächst in Sättigung gebracht wurden, wird als charakteristischer Parameter die Sättigungsfeldstärke H_S angegeben. Die charakteristischen Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

FeNiCo Schichtdicke	10 nm	20 nm	30 nm	170 nm
$\mu_0 M_S$	1,16 T	1,33 T	1,51 T	1,56 T
$\mu_0 H_c$	2,6 mT	3,0 mT	7,4 mT	6,5 mT
$\mu_0 M_r$	0,97 T	1,14 T	1,29 T	1,07 T
$\mu_0 H_S$	28,6 mT	11,7 mT	19,5 mT	29,0 mT

Tabelle 5.1: Übersichtstabelle der Kenndaten aus den Hysteresekurven von drei Multilagfilmen: $25 \times (10 \text{ nm FeNiCo} + 7,5 \text{ nm PTFE})$, $5 \times (20 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, $8 \times (30 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$. Sowie die eines 170 nm dicken FeNiCo-Films.

Wie in Kapitel 2.2.3 vorgestellt wurde, gilt im nanokristallinen bzw. Eindomänenbereich $H_c \sim D^6$ [10, 17], wobei D die Teilchen- bzw. Korngröße ist. Die setzt voraus, dass der Abstand der Teilchen bzw. die Korngröße im Bereich der ferromagnetischen Korrelationslänge ist, und somit Austauschwechselwirkungen zwischen den Teilchen bzw. Körnern vorhanden sind. Ausgehend von der Koerzitivfeldstärke kann somit angenommen werden, dass während die effektive Teilchengröße bei den Filmen mit 10 und 20 nm FeNiCo weitestgehend gleich ist, diese für den Film mit 30 nm und auch für den Referenzfilm mit 170 nm größer ist.

H_S steigt mit der Schichtdicke, wobei die Sättigungsfeldstärke für die 10 nm Schichten höher als für die mit 20 und 30 nm FeNiCo-Schichten sind. Abbildung 5.10 zeigt eine Aufsichts-TEM-Aufnahme einer 10 nm und einer 20 nm FeNiCo-Schicht, welche auf 20 nm PTFE abgeschieden wurde. Es ist zu erkennen, dass die Cluster bei der 10 nm Schicht ein teilweise perkoliertes Netzwerk, jedoch noch keine geschlossenen Leitungspfade bilden, während bei 20 nm FeNiCo der Abstand zwischen den Clustern deutlich geringer geworden ist und der Film vollkommen perkoliert ist. Ein 30 nm FeNiCo-Film ist weitestgehend geschlossen. Dies kann eine mögliche Erklärung für den Unterschied in H_S liefern. Wenn sich die einzelnen Filme geschlossen haben, können sich in den Filmen Domänen bilden. Die Ummagnetisie-

zung über die Wanderung von Blochwänden ist energetisch einfacher als die Rotation des magnetischen Moments von Eindomänenteilchen, deren leichte Achse z. B. aus Formanisotropiegründen statistisch senkrecht zum äußeren Feld ausgerichtet sind.

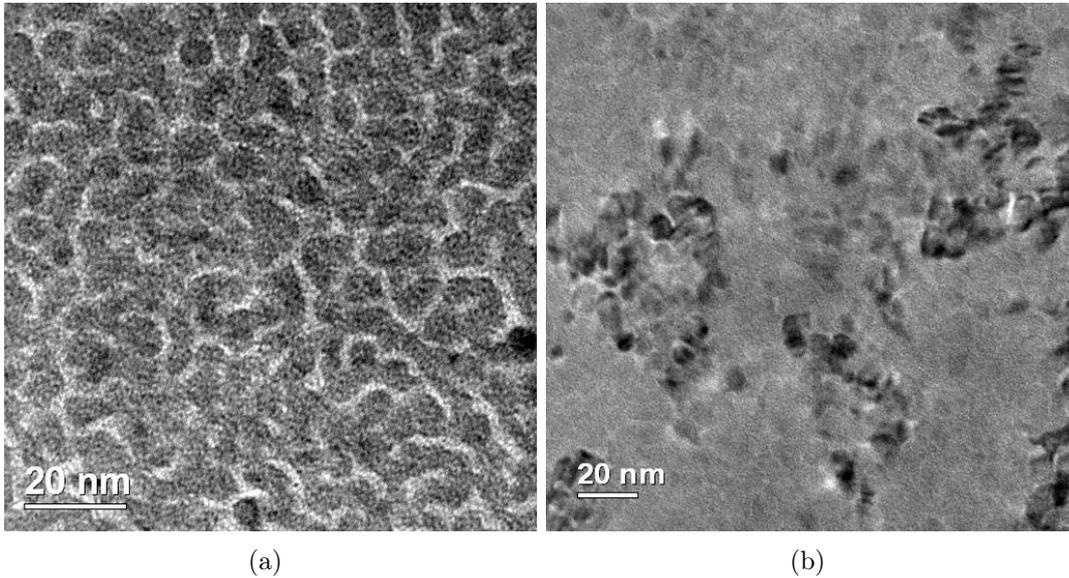


Abbildung 5.10: Aufsichts-TEM-Aufnahme von (a) 10 nm und (b) 20 nm FeNiCo auf PTFE (gesputtert).

Auch bei den Multilagenfilmen existiert eine Grenzschicht zwischen den Metallschichten und der Polymermatrix, in der entweder während des Abscheidungsprozesses ungesättigte Polymerradikale mit dem Metall Verbindungen eingehen oder sich nach dem Prozess eine Oxidschicht bildet, nachdem die Proben aus dem Vakuum an Luft gebracht werden. Eine schematische Darstellung dieser Reaktionsschicht befindet sich in Abbildung 5.11. Bei den Hysteresemessungen wird das magnetische Moment relativ zum effektiven magnetischen Volumen des Films berechnet. Dies bedeutet, dass bei den 10 nm Multilagenfilmen eine metallische Gesamtschichtdicke von 250 nm (25×10 nm) angenommen wurde, während es bei dem 20 nm Multilagenfilm 100 nm und bei dem 30 nm Multilagenfilm 240 nm sind. Nun muss jedoch beachtet werden, dass das Volumen der Reaktionsschichten das effektive magnetische Volumen und somit das gemessene magnetische Moment verringert. Unter der Annahme, dass die Dicke der Reaktionsschicht konstant und unabhängig von den nominellen Metallschichtdicken ist, ist das Reaktionsvolumen relativ zum magnetischen Gesamtvolumen bei dünneren magnetischen Schichten größer. Dementsprechend ist die

5 Ergebnisse und Diskussion

Sättigungsmagnetisierung geringer. Um eine Abschätzung der Reaktionsschichtdicke über die Verringerung von M_S zu liefern, muss zunächst beachtet werden, dass sich das M_S der 170 nm Schicht (1,56 T) vom Literaturwert für Volumenproben (1,8 T - siehe Kapitel 3.4.2) unterscheidet. Die Erklärung hierfür liegt in mehreren Faktoren. In der genutzten Depositionskammer werden regelmässig Polymere gesputtert, dies bedeutet dass neben normalen Verunreinigungen auch Polymermoleküle, ggf. durch das vorhandene Plasma radikalisiert, vorhanden sind. Dies bedeutet, dass während des Abscheideprozesses Verunreinigungen mit in den Film eingelagert werden und die Eigenschaften des Films beeinflussen. Weiterhin kann von einem Fehler von ca. 10 % bei der Bestimmung der Schichtdicke durch das Profilometer ausgegangen werden, welche eine Rolle bei der Bestimmung von M_S spielt. Zusätzlich können ebenfalls kleine Veränderungen in der Legierungszusammensetzung durch präferentielles Sputtern zu einer geringfügigen Verringerung von M_S führen. Zur Abschätzung der Reaktionsschichtdicke wird daher als Referenzwert nicht der Literaturwert, sondern der gemessene Wert der dünnen Schicht verwendet, da sich die eben genannten Faktoren auch auf jede einzelne Schicht der Multilagenfilme auswirken. Zur Berechnung wird als Vereinfachung angenommen, dass die Einzelschichten absolut plan sind. Unter diesen Bedingungen beträgt die berechnete Dicke der Grenzschicht zwischen 0,5 (für 30 nm) und 1,4 nm (für 20 nm). Dies bedeutet bei einem Mittelwert von 0,95 nm, dass das effektive magnetische Volumen durch diese Reaktionsschichten bei einem Multilagenfilm mit 10 nm FeNiCo-Schichten um ca. 20 % verringert wird, während dies bei einem Film mit 30 nm Schichten nur noch ca. 7 % sind. Ein Grund dafür, dass die berechneten Reaktionsschichtdicken eine gewisse Varianz aufweisen, liegt in der anfänglichen Annahme, dass die Schichten eine plane Oberfläche aufweisen. In Wirklichkeit wird sich eine Oberflächenstruktur der Filme ergeben, wie sie in Abbildung 5.11 schematisch dargestellt ist. Die relative Oberfläche für Schichten mit einer ausgeprägter partikulären Struktur besitzen eine höhere relative Oberfläche. Dadurch wird bei einer konstanten, reellen Reaktionsschichtdicke bei dünneren Schichten ein größerer Volumenanteil des Films chemisch verändert. Dies ist vermutlich auch der Grund weswegen für Filme mit FeNiCo-Schichten dünner als 10 nm nur noch ein sehr geringes bzw. gar kein magnetisches Signal gemessen wurde.

Es wurde vorher erwähnt, dass eine Pufferschicht aus 50 - 100 nm PTFE unterhalb der Multilagen abgeschieden wurde, um intrinsische, mechanische Spannungen des Films aufzunehmen. Ohne diese Pufferschicht haben sich die Filme nach sehr kurzer

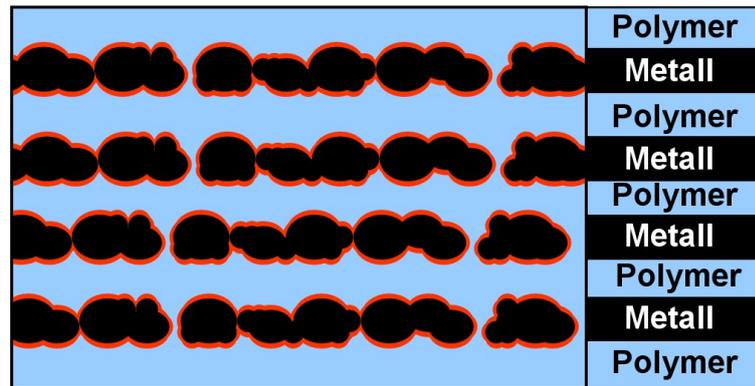


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung eines Multilagensystems mit Reaktionsschicht (in rot) zwischen Metallfilm und Polymermatrix.

Zeit an Luft vom Substrat gelöst (siehe Abbildung 5.12). Die Auffaltungsmuster entsprechen hierbei den aus der Literatur bekannten Mustern der Spannungsentlastung, wie sie durch zu hohe Druckspannungen zum Beispiel auch in dünnen Kohlenstoff- oder Platinfilmern vorkommen [124, 125]. Dieser Effekt ist zunächst primär bei Filmen beobachtet worden, welche mittels Co-Deposition präpariert wurden. Multilagendfilme wiesen zunächst keine Ablöseerscheinungen auf. Während der Experimente zur Demonstration der Integrierbarkeit dieser Filme in Mikroinduktoren (siehe Kapitel 5.2.3) sind jedoch auch hier diese Ablöseerscheinungen aufgetreten. Vermutlich ist die elastische Verzerrungsenergie pro Filmfläche bei Multilagendfilmen geringer, jedoch führt auch hier bei steigender Schichtdicke ab einem kritischen Wert der Verzerrungsenergie zu der Ablösung des Films. Um die Delamination zu verhindern wurde zwischen der ersten PTFE-Schicht und Substrat ein dünner Film aus Aluminium aufgedampft. Untersuchungen bzgl. der chemischen Reaktion von verdampftem Aluminium und Teflon AF am Lehrstuhl für Materialverbunde [126] haben eine Bildung von Al-C, Al-F und Al-O-C Bindungen gezeigt. Dies hat auch bei gesputtertem PTFE erwartungsgemäß zu einer Haftungssteigerung des Kompositfilms auf dem Substrat geführt, und es wurden keine Ablöseerscheinungen beobachtet.

Allgemein wurde die Delamination der Filme erst bei Kontakt mit Luft und nach wenigen Minuten beobachtet, was die Vermutung zulässt, dass hier weniger Reaktionen mit dem Polymer als vielmehr Reaktionen mit dem Sauerstoff aus der Luft stattfinden könnten. Erste Untersuchungen am Lehrstuhl von Prof. Tamulevičius der Kaunas University of Technology in Litauen haben gezeigt, dass in co-gesputterten

5 Ergebnisse und Diskussion

FeNiCo/PTFE-Filmen intrinsische Spannungen vorliegen. Es wurden Kompositfilme mit unterschiedlichen Füllgraden untersucht. Die intrinsischen Spannungen waren eher gering und lagen im Bereich von $-3,24$ bis -20 MPa. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Spannungen im Film Kompressionsspannungen sind. Kompositfilme mit Silberclustern, welche ebenfalls untersucht wurden, wiesen Zugspannungen der gleichen Größenordnung auf. Der temperaturabhängige Ausdehnungskoeffizient und die Korrelation der Spannungen mit der Kompositzusammensetzung sollen in Zukunft genauer untersucht werden.

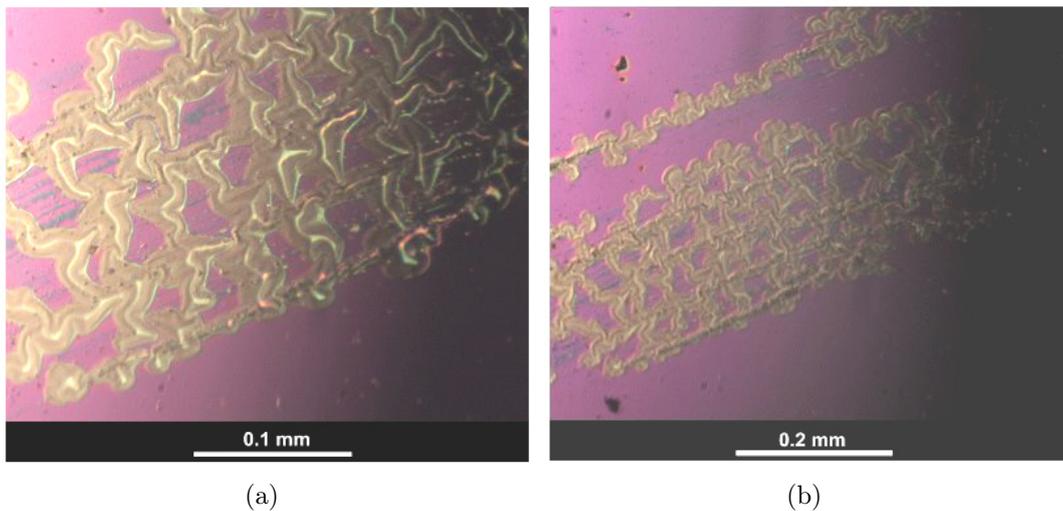


Abbildung 5.12: Lichtmikroskopie-Aufnahmen der spannungsinduzierten Delamination von FeNiCo/PTFE-Kompositfilmen wenige Minuten nach dem Transfer an Luft aus der Vakuumkammer.

Generell muss somit festgestellt werden, dass chemische Wechselwirkungen zwischen Metall und der Umgebung (Polymer und/oder Sauerstoff) nicht nur ein Problem bei der Co-Abscheidung sondern auch bei sequentieller Abscheidung darstellen. Bei den Multilagen ist es jedoch im Gegensatz zu den co-deponierten Schichten lediglich ein einschränkender und kein ausschließender Faktor. Weiterhin haben Langzeituntersuchungen ergeben, dass die magnetischen Eigenschaften von Multilagenfilme, welche über einen Zeitraum von 2 Jahren bei Raumtemperatur an Luft ausgelagert und anschließend erneut charakterisiert wurden, sich nicht verändert haben. Dies bedeutet, dass die Filme nach der Abscheidung und nach einer gewissen Zeit an Luft stabil sind.

Abbildung 5.13 zeigt die Hochfrequenzpermeabilität der Multilagenfilme mit 10, 20 und 30 nm FeNiCo- und 10 nm PTFE-Schichten, wie sie mit dem Hochfrequenzpermeameter (Kapitel 4.2.2) gemessen wurden. Die Frequenzabhängigkeit der Permeabilität wurde hierbei in Abhängigkeit von einem externen Magnetfeld untersucht, welches senkrecht zum Hochfrequenzfeld angelegt wurde. Jeder Film wurde in einem vollständig isotropen Zustand, mit dem über eine Helmholtz-Spule angelegten externen, statischen Feld ($\mu_0 H_{dc} = 12,5$ mT - siehe auch Abbildung 2.6) und direkt nach dem Abschalten dieses Feldes charakterisiert. Das externe, statische Feld ist hierbei senkrecht zum anregenden Wechselfeld angelegt.

Allgemein lässt sich für die isotropen Filme, bevor sie einem externen Magnetfeld ausgesetzt sind, beobachten, dass der höchste Wert für den Realteil der Hochfrequenzpermeabilität μ' bei 100 MHz für den Multilagenfilm mit 20 nm vorliegt. Diese beträgt $\mu'(20\text{ nm}) \approx 100$, gefolgt von $\mu'(30\text{ nm}) \approx 85$ und $\mu'(10\text{ nm}) \approx 80$ für die 30 und 10 nm Multilagenfilme (siehe Abbildung 5.14(a)).

Nach dem Zusammenhang $f_{\text{FMR}} \propto \sqrt{M_S(H_k + H_{dc})}$ und $\mu'_{rs} = \frac{M_S}{(H_k + H_{dc})} + 1$ führt ein externes Magnetfeld zur Erhöhung der ferromagnetischen Resonanzfrequenz bei gleichzeitiger Verringerung der Permeabilität. Jedoch sind die vorliegenden Filme in der Filmebene isotrop. Vor dem Anlegen des externen Magnetfelds ist lediglich ein Teil der magnetischen Momente statistisch senkrecht zum angelegten Wechselfeld orientiert. Der Rest der magnetischen Momente wird nicht vom Wechselfeld beeinflusst und reduziert somit die effektive Hochfrequenzpermeabilität. Weiterhin ist der Zustand der Filme bzgl. der Orientierung der magnetischen Momente in der Filmebene vor den Permeametermessungen unbestimmt. Durch vorangegangene Untersuchungen wie z. B. mit dem VSM könnten noch remanente Magnetisierungszustände im Film existieren, deren Ausrichtung unbekannt ist. Aus diesem Grund können die ersten Permeabilitäten vor dem Anlegen des statischen Magnetfelds nicht quantitativ ausgewertet werden. Wird nun allerdings das externe Feld angelegt, so wird eine Anisotropie in Richtung des Magnetfelds erzeugt, und es existiert ein definierter Zustand. Durch diese Anisotropie sind zudem mehr (bzw. optimal alle) Momente senkrecht zur Richtung des Wechselfelds ausgerichtet. Wird das Magnetfeld nun wieder entfernt, bleibt eine remanente Anisotropie senkrecht zum Erregerfeld erhalten, was die effektive Hochfrequenzpermeabilität steigert. Dieser Effekt ist bei allen Schichten zu beobachten, jedoch scheint ein solcher remanenter Zustand unterschiedlich effektiv erreicht zu werden. Bei dem 20 nm Multilagenfilm steigt die

5 Ergebnisse und Diskussion

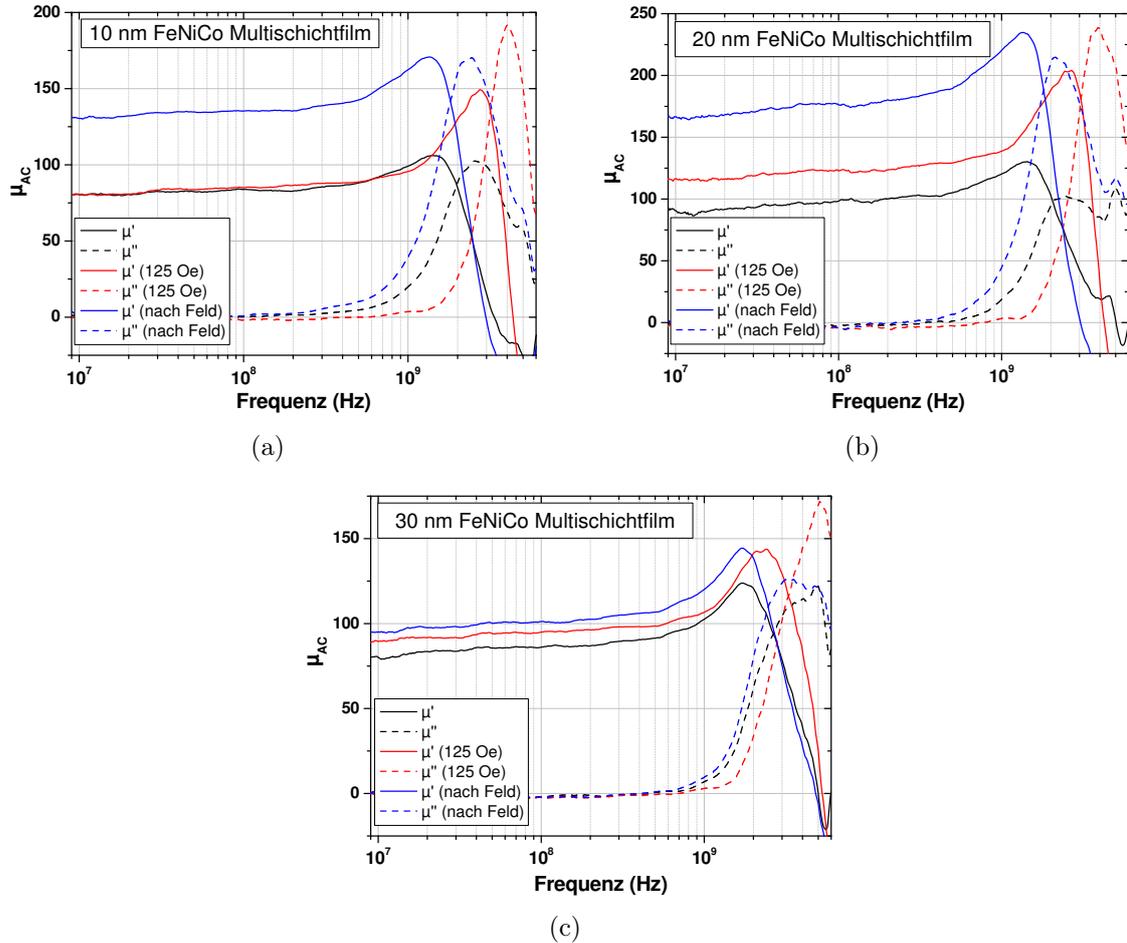


Abbildung 5.13: Hochfrequenzpermeabilität tandem-gesputterter FeNi-Co/PTFE Multilagenfilme. (a) 10, (b) 20 und (c) 30 nm Dicke der individuellen FeNiCo Schichten und jeweils 10 nm Dicke der PTFE Schichten. Der Graph zeigt die Änderung des Verlaufs der Permeabilität vor, während und nach dem Anlegen eines externen Magnetfelds mit $\mu_0 H_{dc} = 12,5 \text{ mT}$.

Permeabilität um ca. 75 %, während die Steigerung bei 10 nm ca. 70 % und bei dem 30 nm Multilagenfilm lediglich ca. 20 % sind. Im Vergleich zwischen Abbildung 5.14(a) und (b) wird ersichtlich, dass diese ungleichmäßige Steigerung dazu führt, dass nun $\mu'(10 \text{ nm}) \approx 135$ deutlich größer als $\mu'(30 \text{ nm}) \approx 100$ geworden ist während $\mu'(20 \text{ nm}) \approx 175$ nach wie vor den höchsten Wert besitzt. Dies wird offensichtlich bei Betrachtung der Sättigungsfeldstärken H_S der jeweiligen Multilagenfilme. Lediglich der 20 nm FeNiCo Multilagenfilm wird durch das externe, statische Feld in Sätti-

gung gebracht. Die anderen beiden Multilagenfilme werden nur teilweise gesättigt. Allerdings ist H_S des 10 nm Multilagenfilms eigentlich geringer als die des 30 nm Multilagenfilms. Wird das Verhältnis M_r/M_S betrachtet, so ergeben sich zwischen den jeweiligen Multilagenfilmen keine großen Unterschiede. Das Verhältnis beträgt für den 10 nm Multilagenfilm 0,828, für 20 nm 0,850 und für den 30 nm Multilagenfilm 0,848. Es ergeben sich keine schlüssigen Zusammenhänge zwischen der Feldstärke des angelegten Magnetfelds zu H_S und dem Verhältnis M_r/M_S . Somit konnte keine Erklärung für die deutlich geringere Steigerung der Permeabilität des 30 nm Multilagenfilms gefunden werden.

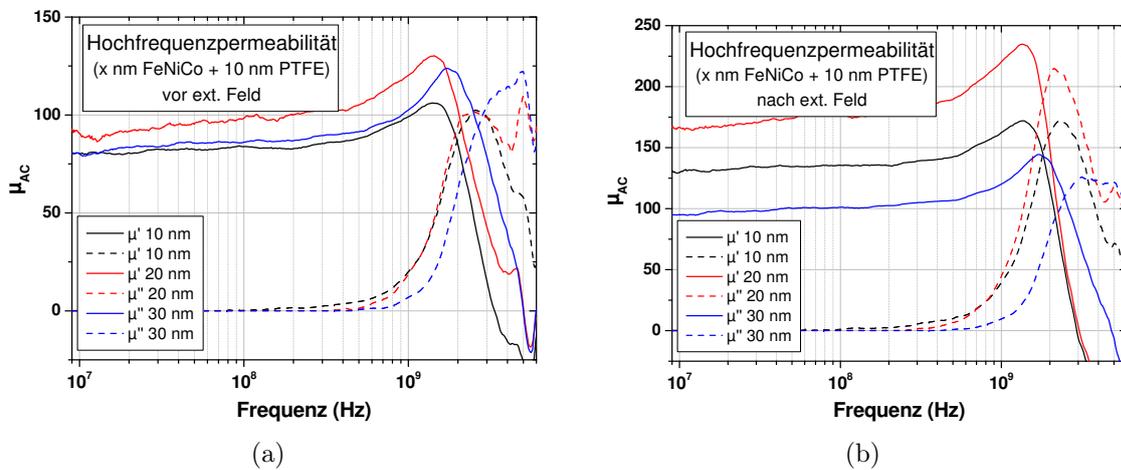


Abbildung 5.14: Hochfrequenzpermeabilität tandem-gesputterter FeNiCo/PTFE-Multilagenfilme. Die nominelle Dicke der einzelnen FeNiCo-Schichten beträgt 10, 20 und 30 nm und die PTFE-Schichten sind 10 nm. Vergleich der Permeabilität der Proben mit unterschiedlichen nominellen FeNiCo-Schichtdicken (a) vor und (b) nach dem Anlegen eines externen Magnetfelds mit 12,5 mT.

Für einen Einsatz als Kernmaterial eines Induktors sind jedoch vor allem der Gütefaktor bzw. die Verluste, welche sich im Imaginärteil der Permeabilität μ'' widerspiegeln, sowie die Resonanzfrequenzen relevant. Die genaue Bestimmung der Resonanzfrequenzen gestaltet sich oberhalb 4 GHz schwierig. Alle Messkurven der Hochfrequenzpermeabilität weisen sowohl beim Real- als auch beim Imaginärteil einen Peak zwischen 4,5 und 4,9 GHz auf (siehe Abbildung 5.14). Dieser ist höchstwahrscheinlich eine Eigenresonanz der Messapparatur. Es können daher nur Werte für die Resonanzfrequenzen abgeschätzt werden. Die Resonanzfrequenzen wer-

5 Ergebnisse und Diskussion

den bestimmt durch den Nulldurchgang von μ' . Für die isotropen Filme betragen die Resonanzfrequenzen $f_r(10nm) = 3,3$ GHz, $f_r(20nm) \approx 4,0 - 4,4$ GHz und $f_r(30nm) \approx 4,7 - 5,0$ GHz. Nach der Ausrichtung der magnetischen Momente durch das externe Magnetfeld sinken die Resonanzfrequenzen auf $f_r(10nm) = 2,9$ GHz, $f_r(20nm) = 3,1$ GHz und $f_r(30nm) \approx 4,7 - 4,9$ GHz ab. Der Abfall der Resonanzfrequenzen geht einher mit dem Anstieg der Permeabilität durch die Induzierung der Anisotropie. Während sich kaum eine Änderung für den 30 nm Multilagenfilm ergibt, ergibt sich eine Verringerung um 0,4 GHz für den 10 nm und um deutliche 1,2 GHz für den 20 nm Multilagenfilm, welcher auch die größte Steigerung in der Permeabilität aufwies.

Aus Abbildung 5.15 wird ersichtlich, dass durch das Ausrichten der magnetischen Momente durch ein externes Magnetfeld nicht nur die Resonanzfrequenzen kleiner werden, sondern dadurch auch die Gütefaktoren verringert werden. Der beste Gütefaktor ergibt sich für den Multilagenfilm mit 30 nm FeNiCo-Schichten. Dieser beträgt bei 1 GHz $Q(30nm) = 14,8$ während $Q(20nm) = 6,4$ und $Q(10nm) = 5,0$.

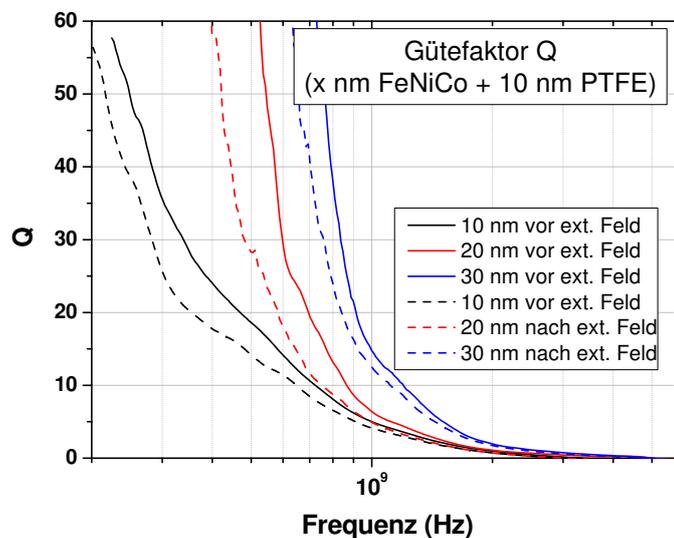


Abbildung 5.15: Gütefaktor Q tandem-gesputterter FeNiCo/PTFE Multilagenfilme. Die nominelle Dicke der einzelnen FeNiCo-Schichten beträgt 10, 20 und 30 nm und die PTFE-Schichten sind 10 nm. Vergleich der Gütefaktoren für die jeweiligen Schichten vor und nach Anlegen eines externen Magnetfelds mit 12,5 mT.

Variation der nominellen Polymerschichtdicke

Als nächster Schritt wurde die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der Filme von der Dicke der PTFE-Schichten untersucht. Die Schichtdicke wurde hierfür zwischen 5 und 20 nm variiert. Abbildung 5.16 zeigt die Hysteresekurven für drei Multilagenfilme mit jeweils 10 Stapeln bestehend aus 10 nm FeNiCo und 5, 10 bzw. 20 nm PTFE. Wie bei den vorhergehenden Filmen zur Untersuchung des Einflusses der Metallschichtdicke, wurde in den Filme keine Anisotropie induziert.

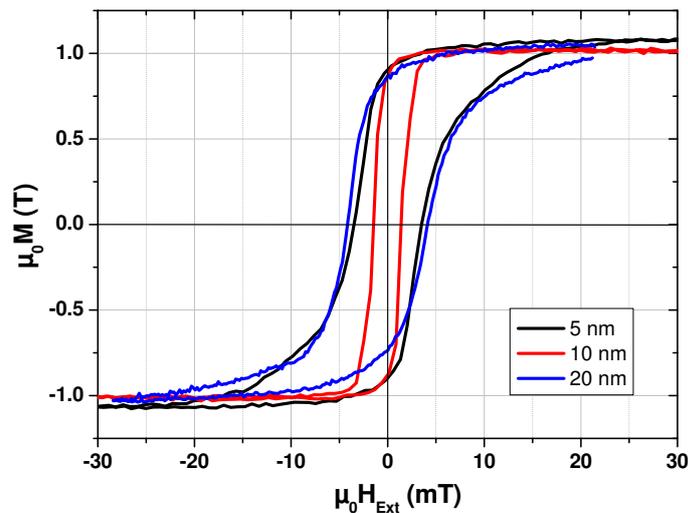


Abbildung 5.16: Hysteresekurven tandem-gesputterter FeNiCo/PTFE-Multilagenfilme. Drei Multilagenfilme mit unterschiedlichen nominellen PTFE Schichtdicken: jeweils $10 \times (10 \text{ nm FeNiCo} + X \text{ nm PTFE})$ mit $X = 5, 10, 20 \text{ nm}$.

Die Werte für M_S der Filme waren wie zu erwarten nahezu gleich und betragen $\mu_0 M_S(10 \text{ nm}) = 1,0 \text{ T}$, $\mu_0 M_S(20 \text{ nm}) = 1,02 \text{ T}$ bzw. $\mu_0 M_S(5 \text{ nm}) = 1,06 \text{ T}$. Die geringen Unterschiede sind Ungenauigkeiten in der Abscheideratenbestimmung über die Schwingquarze zuzuordnen. Die einzelnen Proben wurden über einen langen Zeitraum verteilt unabhängig voneinander präpariert und charakterisiert. Die Übereinstimmung in M_S ist eine Bestätigung der vorher aufgestellten Vermutung, dass M_S von der Metallschichtdicke aufgrund der konstanten Dicke der Reaktionsgrenzschicht abhängig ist. Andere Faktoren wie z. B. grobe Messfehler in der Schichtdickenbestimmung können dadurch ausgeschlossen werden. Die Koerzitivfeldstärke $\mu_0 H_c$ variiert zwischen $\mu_0 H_c(10 \text{ nm}) = 1,4 \text{ mT}$, $\mu_0 H_c(5 \text{ nm}) = 3,6 \text{ mT}$ und $\mu_0 H_c(20 \text{ nm}) = 4,1 \text{ mT}$. Eigentlich sollte die Koerzitivfeldstärke nicht von der PTFE-Schichtdicke abhängen,

5 Ergebnisse und Diskussion

sondern für alle Filme konstant sein. Eine Erklärung für die Unterschiede in den Multilagenfilmen, vor allem bei dem Film mit 10 nm PTFE Schichten, ist nicht offensichtlich. Möglicherweise wurde bei der Filmabscheidung durch unbekannte Einflüsse eine leicht unterschiedliche Mikrostruktur erzeugt, welche diesen Effekt hervorruft.

PTFE Schichtdicke	5 nm	10 nm	20 nm
$\mu_0 M_S$	1,06 T	1,0 T	1,02 T
$\mu_0 H_c$	3,6 mT	1,4 mT	4,1 mT

Tabelle 5.2: Übersichtstabelle der Kenndaten aus den Hysteresekurven von drei FeNiCo/PTFE-Multilagenfilmen mit unterschiedlichen nominellen PTFE Schichtdicken: jeweils $10 \times (10 \text{ nm FeNiCo} + X \text{ nm PTFE})$ mit $X = 5, 10, 20 \text{ nm}$.

In Abbildung 5.17(a) sind die Hochfrequenzpermeabilitäten der Filme mit unterschiedlichen PTFE-Schichten dargestellt. Der Gütefaktor wird in Abbildung 5.17(b) gezeigt.

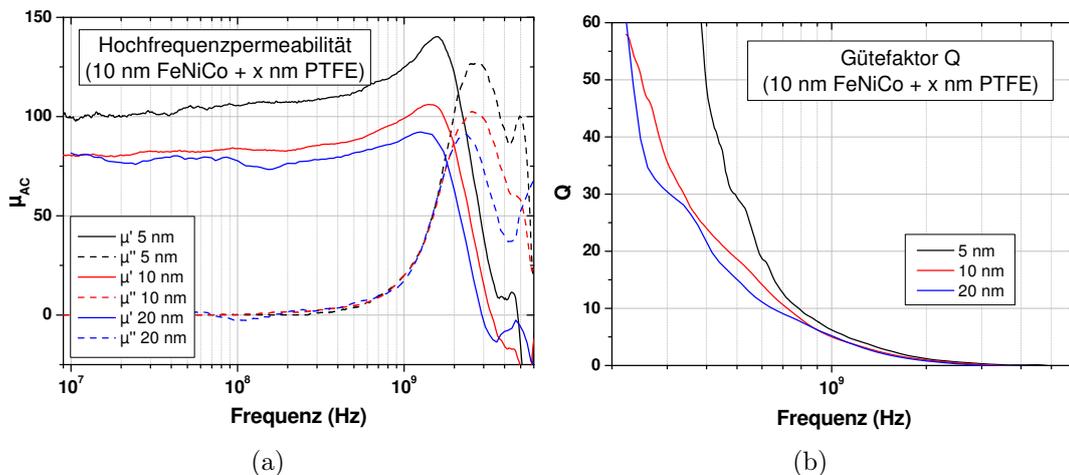


Abbildung 5.17: Hochfrequenzpermeabilität von drei FeNiCo/PTFE-Multilagenfilmen mit unterschiedlichen nominellen PTFE Schichtdicken: jeweils $10 \times (10 \text{ nm FeNiCo} + X \text{ nm PTFE})$ mit $X = 5, 10, 20 \text{ nm}$. (a) Permeabilität (b) Gütefaktor.

Die Dicke der Polymerschichten hat einen klaren Einfluss auf die Permeabilität. So wird sowohl eine höhere Permeabilität als auch eine höhere Resonanzfrequenz bei dünneren PTFE-Schichtdicken erreicht. Die Permeabilität bei 5 nm PTFE-Schichten

beträgt $\mu'(5\text{ nm}) \approx 105$, gefolgt von $\mu'(10\text{ nm}) \approx 80$ und $\mu'(20\text{ nm}) \approx 75$ für 10 und 20 nm PTFE-Schichten. Die Resonanzfrequenzen betragen $f_r(5\text{ nm}) = 3,7\text{ GHz}$, $f_r(10\text{ nm}) = 3,3\text{ GHz}$ und $f_r(20\text{ nm}) = 2,9\text{ GHz}$. Es wird wieder eine Eigenresonanz des Permeameters im Bereich zwischen 4,5-4,9 GHz beobachtet, aufgrund derer die Resonanzfrequenz für 5 nm PTFE-Schichten lediglich abgeschätzt werden kann. Der Schichtdickeneinfluss auf die Permeabilität und ebenfalls die Resonanzfrequenz lässt sich durch die magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten erklären, wie sie ebenfalls von Ikeda et al. beobachtet wurden [40]. Die Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Schichten nimmt mit steigender Dicke der isolierenden Schicht ab und die magnetischen Eigenschaften werden schlechter. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass gegebenenfalls dünnere PTFE-Schichten als 5 nm noch bessere Hochfrequenzeigenschaften des Films ergeben könnten. Dünnere PTFE-Schichten als 5 nm wurden nicht untersucht, wären in der Zukunft jedoch sinnvoll. Es muss bei diesen Untersuchungen beachtet werden, dass dünnere PTFE-Schichten jedoch auch die einzelnen Metallschichten schlechter voneinander abschirmen und somit Verschiebungs- bzw. Wirbelströme gerade bei größeren Schichtdicken im Mikrometerbereich, wie sie für Induktoren gewünscht sind, verstärkt auftreten. Es muss daher bei der Bestimmung der optimalen PTFE-Schichtdicke ein Kompromiss gefunden werden.

Abscheidung mit einem externen Magnetfeld

Im vorigen Abschnitt wurden lediglich Filme ohne eine induzierte Anisotropie in der Filmebene präpariert und betrachtet. Zur Verwendung als Kernmaterial von Induktoren wird üblicherweise eine Anisotropie mit der leichten Achse des Films senkrecht zum hochfrequenten Feld angestrebt, um die magnetischen Eigenschaften des Induktors zu verbessern (siehe Kapitel 2.3.3 und 2.3.4). Es existieren verschiedene Verfahren, um eine solche Anisotropie zu erreichen, wie z. B. das Sputtern unter einem Vorhaltewinkel oder das Tempern in einem Magnetfeld. In dieser Arbeit wurden die Schichten in einem externen Magnetfeld abgeschieden, um die Anisotropie zu erzeugen. Der hierfür benutzte Versuchsaufbau ist in Kapitel 3.4.3 dargestellt. Um die Auswirkungen der Feldabscheidung zu untersuchen, wurde ein Multilagenfilm mit 30 nm FeNiCo und 10 nm PTFE Schichten mit einem externen Feld auf Upilex- und Silizium-Substraten abgeschieden und mittels VSM und dem Hochfrequenzperme-

5 Ergebnisse und Diskussion

ameter charakterisiert. Die gemessene Hysteresekurve ist in Abbildung 5.18 und die Hochfrequenzpermeabilität wird in Abbildung 5.20 dargestellt.

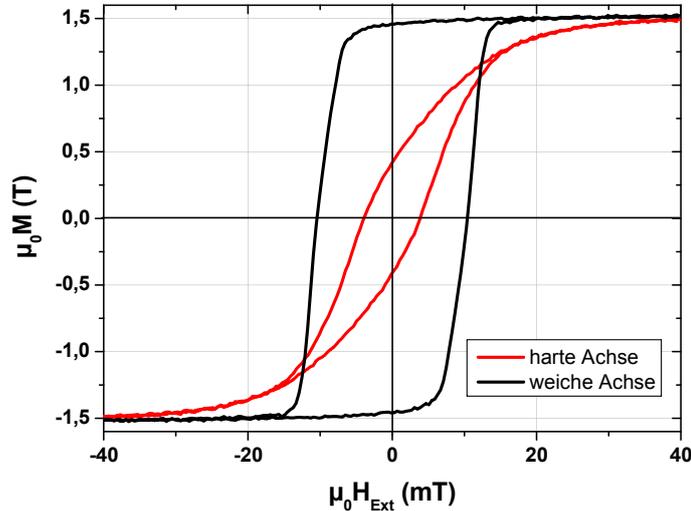


Abbildung 5.18: Hysteresekurven tandem-gesputterter FeNiCo/PTFE Multilagenfilme mit einem angelegten Magnetfeld. Die Filme bestehen aus $4 \times (30 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$. Es ist durch die Feldabscheidung eine Anisotropie in der Filmebene erzeugt worden.

Die magnetischen Kenndaten aus der Hysteresekurve werden in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die abgeschätzte Stärke des externen Magnetfelds liegt bei ca. 175-280 mT (siehe Kapitel 3.4.3) und ist somit relativ groß. Das Magnetfeld übt einen signifikanten Einfluss auf das Plasma beider Magnetronquellen aus, was sich auf die lokale Verteilung der Abscheideraten auswirkt. Dieser Effekt ist sehr deutlich in einer Fotografie des Probenhalters nach der Abscheidung eines Films anhand der Interferenzstreifen des Films zu erkennen (siehe Abbildung 5.19). Die Abscheideraten innerhalb der Permanentmagnete wird im Mittel um $\sim 30 \%$ verringert. Durch EDX-Messungen wurde festgestellt, dass entlang der Achse zwischen den beiden Magneten die Abscheideraten um 30-35 % variiert, wobei die maximale Abscheiderate genau in der Mitte und die niedrigste direkt neben den Magneten vorliegt. Neben einer Beeinflussung des Plasmas durch das Magnetfeld der Permanentmagnete spielt hier sicherlich auch ein simpler, geometrisch bedingter Abschattungseffekt eine Rolle. Nach einer Neubestimmung des Tooling-Faktors und Verifizierung der effektiven Schichtdicken durch EDX-Messungen ergibt sich für M_S der exakt gleiche Wert wie für die Proben, die ohne ein externes Magnetfeld abgeschieden wurden. Der leichte

5.2 Magnetronspuffern

Unterschied in M_S von 0,02 T zwischen der leichten und der harten Achse liegt in dem Fehlerbereich, welcher sich aus der nach wie vor primär aus der fehlerbehafteten Schichtdickenbestimmung (vergleiche mit Kapitel 5.1) ergibt. Eigentlich sollte die Koerzitivfeldstärke für die harte Achse noch kleiner sein. Es ist möglich, dass bei dieser Messung nicht genau parallel zur harten Achse gemessen wurde oder dass keine absolut perfekte Anisotropie vorliegt.

	harte Achse	weiche Achse
$\mu_0 M_S$	1,49 T	1,51 T
$\mu_0 H_c$	4,0 mT	10,5 mT
$\mu_0 H_k$	36,8 mT	
μ'_{rs}	32,8	

Tabelle 5.3: Übersichtstabelle der Kenndaten aus den Hysteresekurven eines Multilagenfilms mit $4 \times (30 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, welcher mit einem externen Magnetfeld abgeschieden wurde, um eine Anisotropie in der Filmebene zu erzeugen.



Abbildung 5.19: Fotografie des Probenhalters, bei dem mittels Permanentmagnete ein externes Magnetfeld in Filmebene angelegt wird. Durch die Stärke des Magnetfelds verändert sich die Verteilung der Abscheideraten auf dem Probenhalter, was deutlich an den Interferenzstreifen zu erkennen ist.

Es ist aus den Hysteresekurven klar zu erkennen, dass die gewünschte Anisotropie im Film erreicht wurde. Der Film besitzt eine Anisotropiefeldstärke von

5 Ergebnisse und Diskussion

$H_k = 36,8$ mT, was nach Gleichung 2.23 eine statische Anfangspermeabilität von $\mu'_{rs} = 32,8$ ergibt.

Die Filmanisotropie führt zu einer signifikanten Steigerung der Resonanzfrequenz, wie in Abbildung 5.20(a) zu erkennen ist. Es ergibt sich ein Wert von $f_r = 4,8$ GHz entlang der harten Achse des Films. Die Permeabilität beträgt bei 100 MHz $\mu' \approx 60$ und ist somit geringer als bei einem Film ohne induzierte Anisotropie nach dem Anlegen eines externen Feldes mit 12,5 mT ($\mu' \approx 100$). Dies liegt vermutlich an dem sehr hohen H_k . Theoretisch wird für den Fall einer perfekten Anisotropie in der leichten Achse eine Permeabilität von Null erwartet. Dies ist jedoch nicht der Fall, was ein Anzeichen dafür ist, dass die magnetischen Momente nicht vollständig uniaxial ausgerichtet sind.

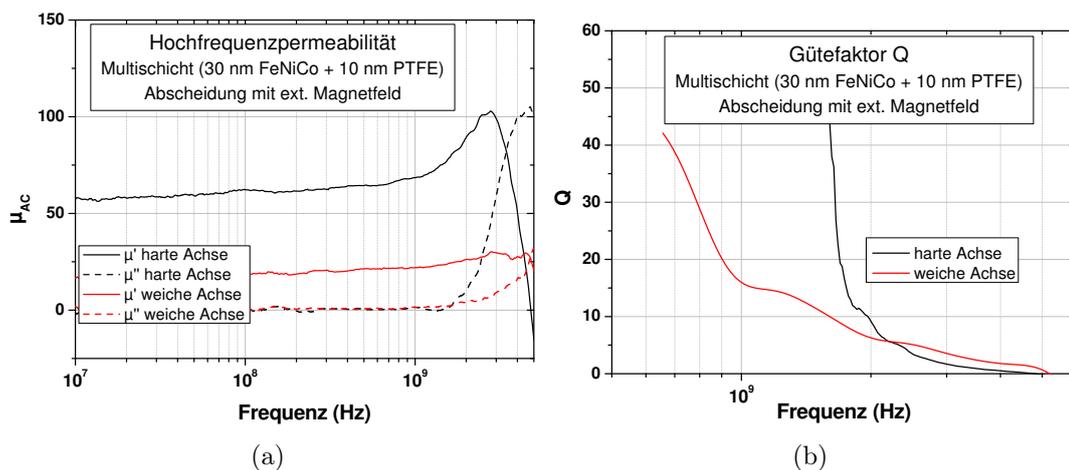


Abbildung 5.20: Hochfrequenzpermeabilität tandem-gesputterter FeNiCo/PTFE-Multilagenfilme. Die Filme bestehen aus $4 \times (30$ nm FeNiCo + 10 nm PTFE). (a) Permeabilität, (b) Gütefaktor.

Aufgrund der höheren Resonanzfrequenzen wird im Vergleich zu den isotropen Schichten auch ein signifikant besserer Gütefaktor erreicht (siehe Abbildung 5.20(b)). Dieser liegt in der harten Achse bei 2 GHz bei 10. Ein direkter Vergleichswert bei 1 GHz lässt sich nicht sinnvoll angeben, da der Imaginärteil erst ab einer Frequenz von ca. 1,5 GHz ansteigt. Diese Güte stellt eine exzellente Voraussetzung für einen Einsatz als Induktormaterial dar.

Abscheidung mit erhöhter Substrattemperatur

Wie am Anfang des Kapitels erwähnt wurde, ist die Substrattemperatur neben den Abscheideraten und Filmdicken die einfachste Methode um die Nanostruktur der Filme zu beeinflussen. Durch eine höhere Substrattemperatur wird eine höhere Cluster- bzw. Korngröße erwartet. Gerade bei einer noch nicht perkolierten Clusterstruktur des Films wäre dies wünschenswert, da das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche vergrößert würde, und der Einfluss der Reaktionsschicht geringer würde. Zunächst wurde hierfür ein Multilagenfilm bestehend aus 30 nm FeNiCo und 20 nm PTFE Schichten bei einer Substrattemperatur von 200 °C abgeschieden und mit VSM charakterisiert (siehe Abbildung 5.21).

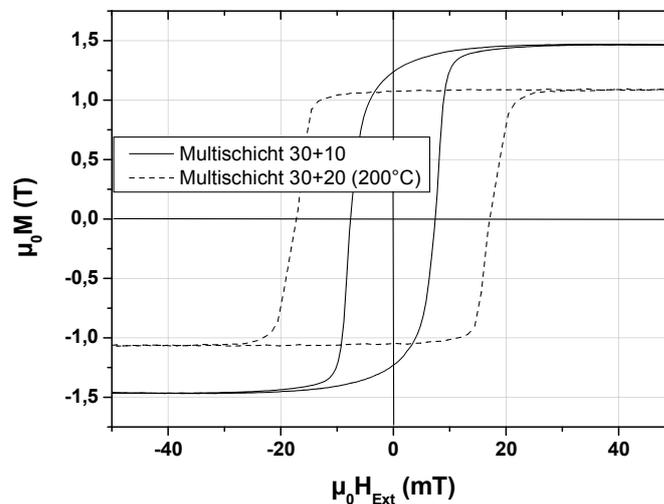


Abbildung 5.21: Hysteresekurven tandem-gesputterter FeNiCo/PTFE-Multilagenfilme. Die Filme bestehen jeweils aus 30 nm FeNiCo und 10 bzw. 20 nm PTFE Schichten. Die Substrattemperatur lag bei Raumtemperatur und 200 °C.

Im Vergleich zu einem Multilagenfilm mit gleicher FeNiCo-Schichtdicke, welcher bei RT abgeschieden wurde (siehe Tabelle 5.4), ist die Satigungsmagnetisierung signifikant geringer (RT: $M_S = 1,47$ T, 200 °C: $M_S = 1,08$ T), wobei die Koerzitivfeldstärke höher ist (RT: $H_c = 7,7$ mT, 200 °C: $H_c = 17,1$ mT). Neben der erwarteten Erhöhung der Cluster- bzw. Korngröße und der damit nach Herzer [17] verbundenen Steigerung von H_c führt die höhere Substrattemperatur auch zu einer erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen dem Polymer und den Metallclustern. Dadurch wird die effektive Dicke der Reaktionsschicht vergrößert, was sich in

5 Ergebnisse und Diskussion

einer Verringerung der Sättigungsmagnetisierung bemerkbar macht, da ein größerer Anteil des Volumens der magnetischen Schicht nicht mehr ferromagnetisch ist. Da eine gesteigerte chemische Degradierung der magnetischen Schichten unerwünscht ist, wurde die Methode der Abscheidung bei erhöhten Substrattemperaturen zur Kontrolle der Nanostruktur in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

	30 nm - RT	30 nm - 200 °C
$\mu_0 M_S$	1,47 T	1,08 T
$\mu_0 H_c$	7,7 mT	17,1 mT
$\mu_0 H_k$	27 mT	31 mT
μ_{rs}	54,4	34,8

Tabelle 5.4: Übersichtstabelle der Kenndaten aus den Hysteresekurven eines FeNiCo/PTFE-Multilagenfilms mit $8 \times (30 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, welcher bei RT abgeschieden wurde, und einem Multilagenfilm mit $5 \times (30 \text{ nm FeNiCo} + 20 \text{ nm PTFE})$, welcher bei 200 °C Substrattemperatur abgeschieden wurde.

Multilagenfilme mit einer hohen Gesamtschichtdicke

Wie in Kapitel 2.3.4 diskutiert wurde, stellen Wirbelstromverluste bei Schichtdicken ab einigen hundert Nanometern ein Problem für die meisten heutigen Konzepte für weichmagnetische Dünnschichten für Hochfrequenzanwendungen dar. Ein Lösungsansatz für dieses Problem ist diese Filme mit isolierenden Schichten in einer Sandwichstruktur zu verbinden, um Wirbelströme zu vermeiden. Genau dieser Ansatz wird in dieser Arbeit realisiert, wobei Teflon aufgrund der exzellenten dielektrischen Eigenschaften im GHz-Bereich eine sehr gute Wahl für die isolierende Komponente darstellt. Abbildung 5.22 zeigt den Vergleich zwischen einem dünnen und einem dicken Multilagenfilm und einer 170 nm dicken metallischen Schicht. Der Multilagenfilm mit 27 Doppelschichten weist höhere Verluste als der mit 4 Doppelschichten auf. Dies kann Wirbelströmen bzw. einer kapazitiven Kopplung der einzelnen Schichten zugeordnet werden. Jedoch besitzt der vielfach dickere Multilagenfilm dennoch deutlich geringere Verluste als der 170 nm FeNiCo Film auf. Die Methode besitzt großes Potenzial, jedoch ist es notwendig in Zukunft eine Optimierung der Dicke der isolierenden Schichten vorzunehmen.

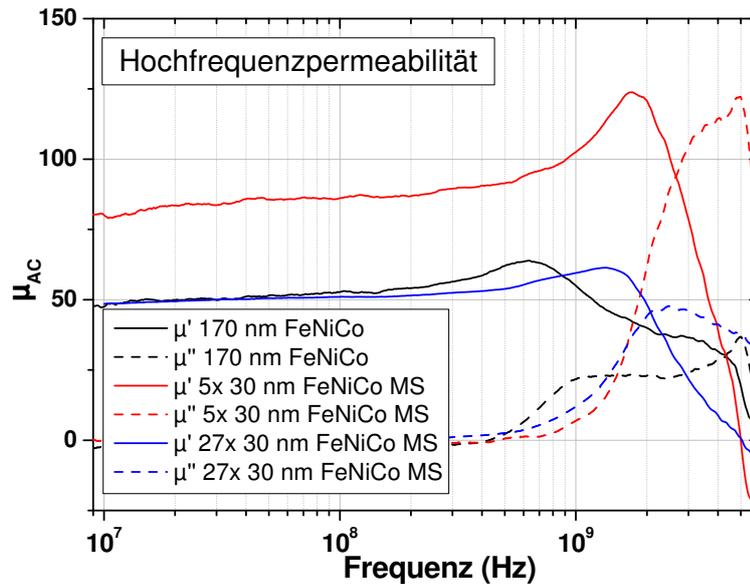


Abbildung 5.22: Die Hochfrequenzpermeabilität tandem-gesputterter FeNiCo / PTFE Multilagenfilme. Die drei Filme bestehen aus einem 170 nm FeNiCo (bulk) Film, zwei Multilagenfilmen 5x und 27x (30 nm FeNiCo + 10 nm PTFE).

5.2.2 FeCo/PTFE-Multilagenfilme

In einer ersten Versuchsreihe wurde als Fortführung der Untersuchungen mit FeNiCo äquivalente Multilagenfilme mit einer anderen magnetischen Legierung präpariert. Fe₅₀Co₅₀ (Permendur) ist ein weichmagnetisches Material mit einer sehr hohen Sättigungsmagnetisierung ($M_S = 2,4$ T), einer Koerzitivfeldstärke von $H_c = 160$ A/m und einer maximalen Permeabilität von $\mu_{max} = 6000$ [127]. Diese Eigenschaften, vor allem die hohe Sättigungsmagnetisierung und die dadurch ermöglichte sehr hohe Eigenresonanzfrequenz, macht die Legierung zu einer vielversprechenden magnetischen Komponente für Hochfrequenzanwendungen. Es wurden wie bei dem System FeNiCo/PTFE die Dicken von FeCo variiert und die PTFE-Dicke konstant bei 10 nm gehalten. Abbildung 5.23 zeigt die mit dem VSM gemessenen Hysteresekurven dieser Multilagenschicht sowie einer 100 nm dicken FeCo-Schicht. Die Filme wurden ohne ein externes Magnetfeld abgeschieden und sind somit in der Filmebene isotrop.

In Tabelle 5.5 sind die Kenndaten aus den Hysteresekurven ($\mu_0 M_S$, $\mu_0 H_c$, H_S) aufgelistet.

5 Ergebnisse und Diskussion

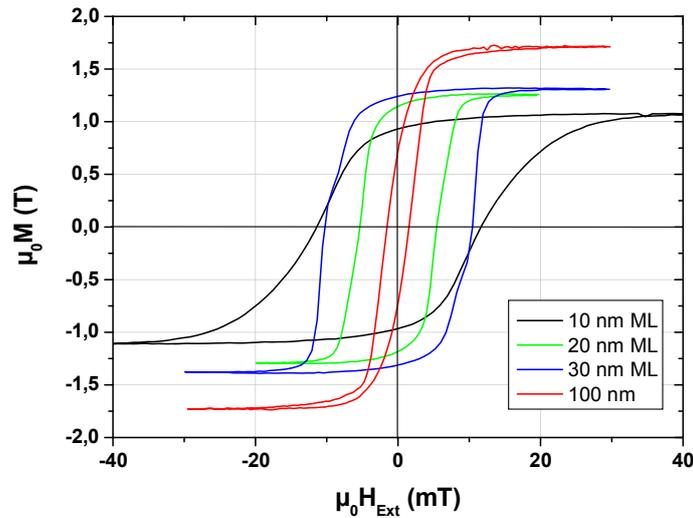


Abbildung 5.23: Hysteresekurven von tandem-gesputterten FeCo/PTFE-Multilagenfilmen mit unterschiedlichen nominellen FeCo-Schichtdicken: $15 \times (10 \text{ nm FeCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, $8 \times (20 \text{ nm FeCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, $5 \times (30 \text{ nm FeCo} + 10 \text{ nm PTFE})$. Sowie ein Film mit 100 nm FeCo.

FeCo Schicht- dicke	10 nm	20 nm	30 nm	100 nm
$\mu_0 M_S$	1,07 T	1,25 T	1,32 T	1,70 T
$\mu_0 H_c$	11,7 mT	5,4 mT	10,5 mT	1,7 mT
$\mu_0 H_S$	28,5 mT	16,6 mT	21,3 mT	20,8 mT

Tabelle 5.5: Übersichtstabelle der Kenndaten aus den Hysteresekurven von drei FeCo/PTFE-Multilagenfilmen ($15 \times (10 \text{ nm FeCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, $8 \times (20 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, $5 \times (30 \text{ nm FeNiCo} + 10 \text{ nm PTFE})$) sowie einem 100 nm dicken FeCo Film.

Im Vergleich zum Literaturwert für die Sättigungsmagnetisierung des $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ -Volumenmaterials von $M_S = 2,4 \text{ T}$ sind die gemessenen Werte für die Sättigungsmagnetisierung der FeCo-Multilagenfilme prozentual noch niedriger als bei den FeNiCo-Multilagenfilmen. Bei 10 nm FeCo Schichten wird ein M_S gemessen, welches um 55 % geringer als die des Volumenmaterials ist, und bei den 20 nm Schichten ist M_S 48 % bzw. bei 30 nm Schichten 45 % niedriger. Allerdings ist auch die Sättigungsmagnetisierung eines 100 nm FeCo-Films mit 1,70 T deutlich geringer als die des Volumenmaterials. Die Gründe für diese Unterschiede zu dem Literaturwert könnte eine starke Verunreinigung der Schichten während des Abscheidungsprozesses

oder eine Veränderung der Oberflächenzusammensetzung des Sputtertargets durch das Schneiden mittels Drahterosion sein (siehe Kapitel 3.4.2). Eine mögliche Interpretation der Unterschiede in den Koerzitivfeldstärken H_c ist nicht offensichtlich.

In Abbildung 5.24(a) ist die Hochfrequenzpermeabilität und in Abbildung 5.24(b) der Gütefaktor der Multilagenfilme mit 10, 20 und 30 nm FeCo und 10 nm PTFE dargestellt.

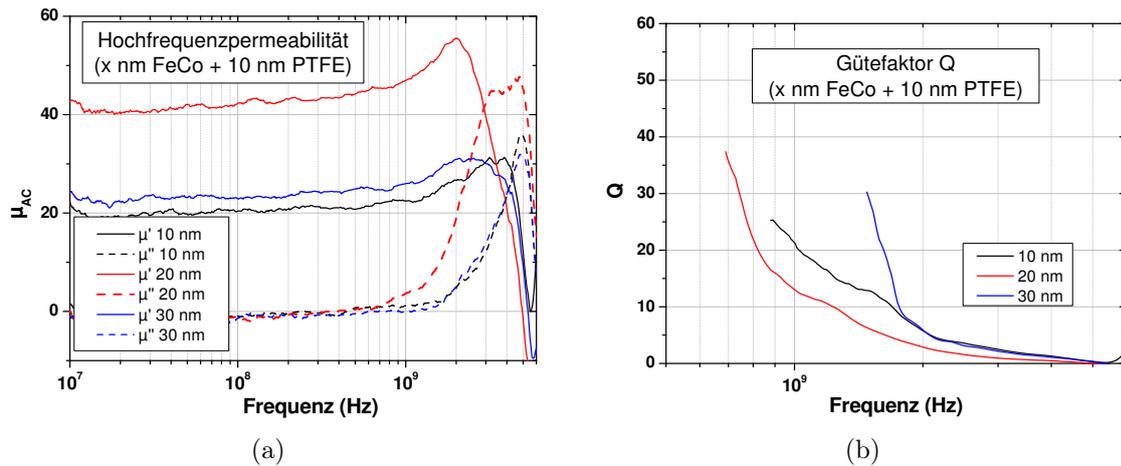


Abbildung 5.24: Hochfrequenzpermeabilität tandem-gesputterter FeCo/PTFE-Multilagenfilme mit unterschiedlichen nominellen FeCo-Schichtdicken: $15 \times (10 \text{ nm FeCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, $8 \times (20 \text{ nm FeCo} + 10 \text{ nm PTFE})$, $5 \times (30 \text{ nm FeCo} + 10 \text{ nm PTFE})$. (a) Hochfrequenzpermeabilität, (b) Gütefaktor.

Allgemein sind die Permeabilitäten im Vergleich zu den FeNiCo-Filmen deutlich geringer. Für die Multilagenschicht mit 10 nm FeCo beträgt diese lediglich $\mu'(10nm) \approx 20$, für 20 nm sind es $\mu'(20nm) \approx 40$ und für 30 nm $\mu'(30nm) \approx 20$ bei 100 MHz. Diese geringen Werte sind wahrscheinlich ebenfalls in einer Verunreinigung der Schichten begründet. Die Eigenresonanzfrequenzen sind deutlich höher als bei den isotropen FeNiCo-Multilagenfilmen, so beträgt die höchste Resonanzfrequenz $f_r(10nm) = 5,4 \text{ GHz}$, gefolgt von $f_r(30nm) = 5,3 \text{ GHz}$ und $f_r(20nm) = 4,9 \text{ GHz}$. Die Gütefaktoren bei einer Frequenz von 1 GHz sind für die 10 nm und 30 nm Multilagenfilme >20 , während für den 20 nm Film $Q(20nm) = 12,8$.

Die FeCo-Multilagenfilme weisen zu niedrige Sättigungsmagnetisierungen und keine plausible Korrelation zwischen FeCo-Schichtdicke und H_c auf. Die Gründe hierfür müssen in Zukunft genauer untersucht werden, es wird jedoch vermutet, dass dies

5 Ergebnisse und Diskussion

an einer vermeidbaren Verunreinigung der FeCo Schichten liegt. Trotzdem weisen die Multilagenfilme exzellente Resonanzfrequenzen bei allerdings niedrigen Permeabilitäten auf. Bei einer Optimierung des Abscheideprozesses sollten deutliche Steigerungen vor allem in der Permeabilität möglich sein. Laut Lamy et al. [128] bietet Fe₅₀Co₅₀ optimale Voraussetzungen für Hochfrequenzanwendungen. In dem Fall von austauschwechselwirkungs-gekoppelten Multilagen werden hohe Resonanzfrequenzen mit einer guten Permeabilität vorhergesagt ($\mu' = 140$ bei $f_r = 5$ GHz).

5.2.3 Integrierbarkeit in die Herstellung von Mikrotoroiden

Im Folgenden sollen die ersten Ergebnisse der Untersuchung der Integrierbarkeit solcher Metall/Polymer-Multilagenfilme in die Herstellung von Mikrotoroiden gezeigt werden.

Wie in Kapitel 2.4.1 vorgestellt besitzen toroidförmige Induktoren optimale Eigenschaften für Anwendungen im Hochfrequenzbereich, dadurch dass durch die geschlossene Zylinderspulenform Streufelder außerhalb des Induktors minimiert werden. Erste Arbeiten zur Herstellung solcher Toroiden mit laminierten FeCoBSi/SiO₂-Filmen mit einer gekreuzten Anisotropie wurden von der smart materials group (caesar) von Prof. Quandt veröffentlicht [8].

In ersten, orientierenden Experimenten wurden solche Mikroinduktoren mit einem FeNiCo/PTFE-Multilagenfilm als weichmagnetischen Kern in Zusammenarbeit mit der smart materials group des caesar präpariert. In Abbildung 5.25(a) ist eine schematische Darstellung eines solchen Mikroinduktors dargestellt. Die Induktoren besitzen einen Durchmesser von 1 mm, haben zwischen 50 und 75 Windungen und jeweils 2 Anschlüsse, um an einem Netzwerk-Analysator charakterisiert werden zu können. Die durch einen Galvanik-Prozess hergestellten Zuleitungen und Windungen besitzen eine Schichtdicke von ca. 5 μm .

Am caesar wurden auf einem Substrat aus Borsilikatglas zunächst der untere Teil der Spule, die vertikalen Verbindungsstege, sowie der untere Kontakt abgeschieden und strukturiert. Anschließend wurde ein Benzocyclobuten (BCB)-Film aufgeschleudert und ausgehärtet. Um diesen zu planarisieren, musste er mittels IBE (Ion Beam Etching) zurückgeätzt werden und es wurde ein weiterer, dünner BCB Film abgeschieden. Dann wurde der magnetische Kern, bestehend aus einem 30×(30 nm FeNiCo + 10 nm PTFE) Multilagenfilm am Lehrstuhl für Materialverbunde auf-

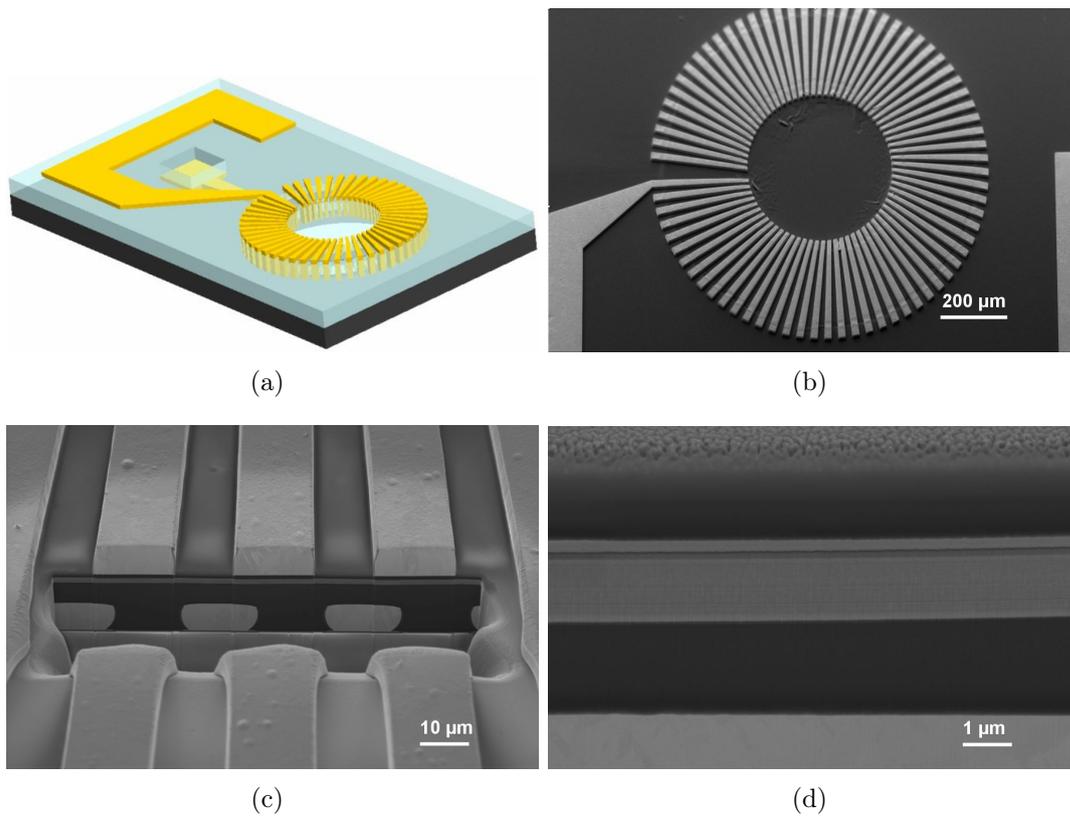


Abbildung 5.25: REM Aufnahmen eines toroidförmigen Induktors mit einem (30 nm FeNiCo + 10 nm PTFE) Multilagenfilm als Kern.

gesputtert. Bei diesen dicken Multilagenfilmen ist es notwendig neben der in Kapitel 5.2.1 diskutierten Pufferschicht aus PTFE zusätzlich einen dünnen Aluminium Film (ca. 1-2 nm Dicke) als Haftvermittler zwischen dem PTFE und dem BCB Film aufzudampfen. Ansonsten kommt es zu einer Delamination des Films. Die haftungssteigernden Eigenschaften von Aluminium bei Fluorpolymeren am Beispiel von Teflon AF wurden von Ding et al. [126] untersucht (vergleiche Kapitel 5.2.1). Der Multilagenfilm wurde durch Ionenstrahlätzen strukturiert, und es wurde ein weiterer Planarisierungsschritt mit BCB durchgeführt bevor die oberen Windungen und Leitungen galvanisch abgeschieden wurden.

Abbildung 5.25(b) zeigt eine REM-Aufnahme des fertigen Toroiden, Abbildung (c) und (d) zeigen die REM-Aufnahmen von zwei FIB-Querschnitten des Toroiden. Der Multilagenfilm ist deutlich als heller Film in der Mitte zu erkennen, bzw. in Abbildung (d) ist sogar die Multilagenstruktur sichtbar.

5 Ergebnisse und Diskussion

Es wurde gezeigt, dass die in dieser Arbeit untersuchten Metall/Polymer-Nanokomposite ohne weiteres in übliche CMOS-Verfahrensprozesse integrierbar sind. Ein toroidförmiger Mikroinduktor mit einem Kern aus einem FeNiCo/PTFE-Nanokomposit wurde realisiert. In Zukunft werden diese vielversprechenden Induktoren im Rahmen des im Laufe dieser Arbeit ins Leben gerufenen DFG-Projekts, welches eine Zusammenarbeit des Lehrstuhls für Materialverbunde, des Lehrstuhls für Anorganische Funktionsmaterialien und des Lehrstuhls für Hochfrequenztechnik der Technischen Fakultät der Universität Kiel darstellt, weiter optimiert. Die Optimierung wird hierbei sowohl an den Multilagenfilmen als auch im Bezug auf die Geometrie der Induktoren selbst vorgenommen werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von Metall/Polymer Nanokompositen für Anwendungen als Kernmaterial in Mikroinduktoren. Magnetische Nanopartikel, welche sich in einer isolierenden Polymermatrix befinden, versprechen für diese Anwendungen optimale Eigenschaften [7]. Dies beruht auf einer optimalen Kombination aus einem hohen elektrischen Widerstand der Schicht, einer hohen Sättigungsmagnetisierung und einer definierten Anisotropiefeldstärke, wodurch hohe Cut-Off Frequenzen erlangt werden können. Die Herstellung solcher Nanokomposite mit verschiedenen Mikrostrukturen wurden in dieser Arbeit über die Vakuum-Gasphasenabscheidung von Polymeren und magnetischen Legierungen realisiert. Hierfür wurde unter anderem eine bestehende Depositionsanlage umkonstruiert und neu aufgebaut.

Im Folgenden sollen die in Kapitel 5 vorgestellten und diskutierten Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefasst und ein Ausblick geliefert werden.

Cluster-Nanokomposite

Es wurden Nanokomposite, bestehend aus Metallclustern in einer Polymermatrix, in dieser Arbeit durch die Co-Abscheidung der beiden Komponenten hergestellt. Die metallischen Nanopartikel gehen allerdings vermutlich schon während des Abscheidungsprozesses chemische Bindungen mit dem Polymer ein. Dies beruht auf den Tatsachen, dass die Metallatome zeitgleich mit reaktiven Polymermolekülen auf der Oberfläche auftreffen und die für den Abscheidungsprozess notwendige, tiefe Substrattemperatur zu einer erhöhten Kondensation von Verunreinigungen auf der Substratoberfläche führt. Da die hier vorliegenden Nanopartikel aufgrund ihrer Größe von wenigen Nanometern ein sehr hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen, sind sie anfällig für chemische Reaktionen. Es kommt zu einer Bildung von Metallfluoriden und/oder -oxiden durch Reaktionen mit dem Polymer und mit möglicherweise

6 Zusammenfassung und Ausblick

vorhandenen Verunreinigungen. Im Folgenden sollen verschiedene Lösungsansätze hierfür vorgestellt werden:

- Es wäre möglich, die Größe der Nanopartikel deutlich zu erhöhen, um das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche zu erhöhen. Laut Ramprasad et al. [7] sind Wirbelstromverluste bis zu einer Teilchengröße von 100 nm bis 10 GHz vernachlässigbar, jedoch sollte darauf geachtet werden, dass ein Eindomänenzustand erhalten bleibt. Bei der Herstellung von Nanokompositen mittels thermischen Verdampfens besteht eine Möglichkeit zur Vergrößerung der Nanopartikel in der der Abscheidung der Filme bei erhöhten Substrattemperaturen. Da bei dem speziellen Einsatz von verdampften Fluorpolymeren wie Teflon AF als Polymerkomponente eine explizite Kühlung des Substrats notwendig ist, um den niedrigen Haftkoeffizienten von Metall auf dem Fluorpolymer zu erhöhen, scheidet eine Temperaturerhöhung in diesem Fall aus. Alternativ könnte ein anderes Polymer mit einem höheren Haftkoeffizienten (kein Fluorpolymer) gewählt werden, wobei sich aber ggf. die dielektrischen und schützenden Eigenschaften des Polymers ebenfalls mitändern.
- Es könnten stabile Metallcluster mit einer definierten und gut kontrollierbaren Größe über eine sogenannte Nanoclusterquelle co-abgeschieden werden. Bei dieser Methode wird ein Atomstrahl aus einer Sputterquelle durch einen Vakuumofen geleitet, in dem die Atome agglomerieren. Die Größe der Cluster wird durch die Temperatur des Ofens und den lokalen Druck eines inerten Gases kontrolliert [129, 130]. Zusätzlich ist es möglich, die Teilchen mit einer schützenden Hülle aus einem Edelmetall wie z. B. Gold oder Silber zu versehen [131]. Diese stabilen und geschützten Nanopartikel könnten dann mit einem Polymer co-abgeschieden werden, um ein Komposit zu bilden. Komposite bestehend aus solchen Core-Shell (Kern-Hülle) Nanopartikeln in einer isolierenden Matrix sind nicht nur für Hochfrequenzanwendungen äußerst interessant. So zeigen Nabika et al. [132, 133] einen TMR Effekt in einer Höhe von 80 % an einem Komposit bestehend aus Cobalt-Gold Core-Shell Nanopartikeln, welche in einer PAN (Polyacrylnitril) Matrix dispergiert wurden.

Nanosäulen

In dieser Arbeit wurde weiterhin ein faszinierender, neuer und selbstorganisierter Wachstumsprozess untersucht. Beim Co-Verdampfen einer FeNiCo Legierung mit Teflon AF wurde beobachtet, dass bei erhöhten Substrattemperaturen ab einem kritischen Abscheideratenverhältnis ein Nanosäulen-Komposit entsteht. Dieses besteht aus magnetischen Nanosäulen mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern und hohem Aspektverhältnis, eingebettet in einer isolierenden Polymermatrix. Die Abhängigkeit dieses Wachstumsprozesses von Parametern wie der Substrattemperatur und dem Verhältnis der Abscheideraten der Polymer- und der Metallkomponente wurde untersucht, und die Filme wurden im Bezug auf ihre Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften untersucht.

Generell weisen Nanosäulen aufgrund der hohen Formanisotropie hochinteressante magnetische Eigenschaften auf. Für das ferromagnetische Kernmaterial in Mikroinduktoren ist es ein Ziel, neben hohen Permeabilitäten und Cut-Off Frequenzen die magnetisch leichte Achse senkrecht zur Filmebene ausrichten. Bei dünnen Filmen liegt die leichte Achse aufgrund der Formanisotropie jedoch üblicherweise in der Filmebene. Die Verwendung eines Komposits mit Nanosäulen bzw. Eindomänenteilchen stellt eine Lösung hierfür dar. Prozesse zur Herstellung von Nanosäulen in einer isolierenden Matrix beruhen meist auf Block-Copolymer-Templaten [134–136]. Im Vergleich zu diesen Methoden ist der Abstand zwischen den in dieser Arbeit hergestellten Nanosäulen so gering, dass Dipol-Dipol Wechselwirkungen zu einer Einführung von einem Mehrdomänenzustand in den Nanosäulen führt, bei dem die Domänen eine Magnetisierung senkrecht zur Säulenachse aufweisen. Um diese Säulen für Hochfrequenzanwendungen interessant zu gestalten, müsste versucht werden, entweder den Abstand der Säulen untereinander zu vergrößern oder Säulen mit einem geringen Aspektverhältnis erhalten. Letzteres könnte erreicht werden, indem Nanosäulen-Multilagenfilme mit dünnen, einzelnen Säulenschichten abgeschieden werden. Bei einer Dicke der einzelnen Schichten von z. B. 10-15 nm bei einem Durchmesser der Säulen von ca. 6 nm beträgt das Aspektverhältnis 2,0-2,5. Laut Strijkers et al. [120] sollte hier die Magnetisierung parallel zur Säulenachse und somit senkrecht zur Filmebene liegen.

Im Vergleich zu den in der Literatur vorgestellten Templatmethoden zur Herstellung von Kompositen mit metallischen Nanosäulen ist der in dieser Arbeit vor-

6 Zusammenfassung und Ausblick

gestellte, selbstorganisierende Wachstumsprozess äußerst unkompliziert und schnell und benötigt keinerlei nasschemische Ätzprozesse [137]. Da die Methode samt der genannten Vorteile eine realistische Aussicht auf eine industrielle Verwendung besitzt, wurde der Herstellungsprozess patentiert [118].

Nanostrukturierte Multilagenfilme

Der in dieser Arbeit weiter verfolgte Ansatz ist die des sukzessiven Abscheidens der Metall- und der Polymerkomponente. Bei sukzessiver Abscheidung sind chemische Wechselwirkungen auf Grenzschichtreaktionen beschränkt. Durch die Methode wird das gleichzeitige Auftreffen der Polymerradikale mit den Metallatomen auf der Substratoberfläche vermieden. Da Metalle, die auf einer Polymeroberfläche abgeschieden werden, üblicherweise in der Volmer-Weber Wachstumsart aufwachsen, agglomerieren die Atome zunächst zu Clustern, bevor sich ein geschlossener Film bildet. Über die Kontrolle der Substrattemperatur und der nominellen Dicke der Metallschicht kann eine partikuläre Nanostruktur erzielt werden.

Für die Präparation dieser Filme wurde Magnetronspütern anstelle von thermischem Verdampfen gewählt. Der höhere Haftkoeffizient des Metalls auf dem Polymer und somit die Nicht-Notwendigkeit der Kühlung des Substrats, sowie höhere Abscheideraten überwiegen die Vorteile des Verdampfens, wie z. B. die geringere kinetische Energie der abgeschiedenen Komponenten. Die gesputterten Multilagenfilme, bestehend aus FeNiCo und PTFE sowie FeCo und PTFE, wurden hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften für eine Verwendung als Kernmaterial in Mikroinduktoren untersucht. Es stellt sich heraus, dass die Multilagenfilme exzellente Hochfrequenzeigenschaften aufweisen und durch die Multilagenstruktur vielversprechende Kandidaten für den Einsatz in Mikroinduktoren darstellen. Dies soll im Folgenden genauer dargestellt werden.

Das Multilagensystem FeNiCo/PTFE wurde hinsichtlich seiner Mikrostruktur und der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Dicke der ferromagnetischen FeNiCo-Schichten untersucht. 10 nm dicke FeNiCo-Schichten bestehen aus einem teilweise perkolierten Clusternetzwerk ohne vollständige Leitungspfade. Bei steigender Schichtdicke nimmt der Perkolationsgrad zu, so dass bei einem 30 nm Film ein weitestgehend geschlossener Film vorliegt. Aufgrund von chemischen Wechselwirkungen zwischen der Metall- und der Polymerschicht liegt eine dünne

Reaktionsschicht von 1-2 nm vor, welche das effektive magnetische Volumen verringert. Die Verringerung des magnetischen Volumens relativ zum Gesamtvolumen ist größer mit sinkender Schichtdicke. Bei einer Abscheidung der Filme bei erhöhten Substrattemperaturen wird die Dicke dieser Reaktionsschicht und somit ihr Einfluss erhöht. Im Allgemeinen ist im Vergleich zu den co-abgeschiedenen Kompositfilmen die Beeinflussung der Filme jedoch deutlich geringer ausgeprägt. Die sukzessive Abscheidung von Metall- und Polymerschichten ist somit eine sehr gute Methode zur Herstellung von magnetischen Metall-Polymer Kompositen.

FeNiCo/PTFE-Multilagenfilme ohne eine induzierte Anisotropie weisen Permeabilitäten bis zu 100 und Resonanzfrequenzen bis zu 5,0 GHz auf. Durch Anlegen eines statischen, externen Feldes werden die zufällig orientierten Momente senkrecht zum anregenden Hochfrequenzfeld orientiert, was die Permeabilität deutlich steigert. Die größte Permeabilität bei 100 MHz wird von dem 20 nm FeNiCo Multilagenfilm mit $\mu' \approx 180$ erreicht. Die Resonanzfrequenz liegt in diesem Kompositfilm bei 3,0 GHz. Wird eine Anisotropie über ein statisches Magnetfeld während der Abscheidung der Filme induziert, so führt dies zu einer zusätzlichen Verbesserung der Hochfrequenzeigenschaften. Es wurde hierdurch eine Resonanzfrequenz $f_r = 4,8$ GHz erreicht mit $\mu' \approx 60$. Der Imaginärteil der Permeabilität zeigt keine signifikanten Verluste bei Frequenzen $< 1,5$ GHz auf, und es ergibt sich ein sehr guter Gütefaktor $Q = 10$ bei 2 GHz für diese Schicht. Diese Eigenschaften sind eine exzellente Grundlage für den Einsatz der Filme als Kernmaterial in Mikroinduktoren.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Polymerschichtdicke hat ergeben, dass mit abnehmender Dicke der Polymerschicht die Permeabilitäten steigen und auch die Resonanzfrequenz leicht zunimmt. Es muss jedoch bei der Abscheidung von dicken Multilagenfilmen berücksichtigt werden, dass bei dünneren Polymerschichten durch eine geringere Isolierung der Effekt der Wirbelströme erhöht wird und der Einfluss von kapazitiven Kopplungen steigt. Dies muss in Zukunft näher untersucht und diesbezüglich ein Kompromiss gefunden werden.

In einer ersten Versuchsreihe mit FeCo als ferromagnetische Legierung wurden bereits hohe Resonanzfrequenzen > 5 GHz mit so gut wie keinen Verlusten bei 1 GHz verwirklicht. Die Abscheidung von FeCo muss noch weiter optimiert werden, da die Eigenschaften der magnetischen Schichten sich deutlich von den Literaturwerten unterscheiden. Dies liegt wahrscheinlich an Verunreinigungen, die aus dem Tar-

6 Zusammenfassung und Ausblick

get selbst stammen oder während der Abscheidung eingebracht werden. Durch eine Verbesserung der Abscheidungsbedingungen sollte die relativ niedrige Permeabilität von $\mu' \approx 20$ deutlich erhöht werden können. FeCo besitzt potenziell die vielversprechendsten Eigenschaften für die in dieser Arbeit vorgestellten Multilagenfilme.

Der Hauptvorteil der hier entwickelten Metall/Polymer-Kompositfilme ist die Vermeidung von Wirbelstromverlusten selbst bei Schichtdicken im Mikrometerbereich, welche bei der Verwendung als Kernmaterial in Induktoren notwendig sind. Die meisten in der Literatur verfolgten Ansätze für weichmagnetische Dünnschichten in diesem Einsatzbereich basieren auf nanokristallinen oder amorphen Legierungen, welche bei einer Schichtdicke von einigen hundert Nanometern entweder Wirbelstromverluste oder Kristallisation aufweisen. Diese müssen deshalb mit isolierenden Schichten laminiert werden, um solche Effekte zu vermeiden. Das Konzept der in dieser Arbeit verwendeten Komposite setzt dies bereits um. Zusätzlich besitzen Polymere wie Teflon AF bessere dielektrische Eigenschaften als z. B. SiO_2 oder Al_2O_3 , und die magnetische Komponente kann frei im Bezug auf die angestrebten Hochfrequenzeigenschaften ausgewählt werden.

Während dieser Dissertation konnte auf ersten Vorversuchen basierend das DFG-Projekt „Magnetic rf-Composites“ ins Leben gerufen werden. Dieses Projekt vereint die Kompetenzen des Lehrstuhls für Materialverbunde, des Lehrstuhls für Anorganische Funktionsmaterialien und des Lehrstuhls für Hochfrequenztechnik der Technischen Fakultät der Universität Kiel und hat als Ziel, neue Hochfrequenzmaterialien zu entwickeln und diese im Bezug auf ihre Anwendung in Hochfrequenzkomponenten der mobilen Kommunikationstechnik zu evaluieren. In einigen ersten, orientierenden Experimenten sind die oben beschriebenen nanostrukturierten Multilagenfilme erfolgreich in den Herstellungsprozess von Mikroinduktoren integriert worden. In Zukunft werden die Mikroinduktoren selbst als auch die Multilagenfilme im Bezug auf ihre Eigenschaften weiter optimiert werden. Weiterhin soll ihre Integration in anderen Bauteilen wie z. B. BALUNs überprüft werden. Die größtmögliche Steigerung der Hochfrequenzeigenschaften der Multilagenfilme wird von der Etablierung von FeCo als magnetische Komponente erwartet. Dies sollte u. a. durch eine Verbesserung der Abscheidebedingungen, speziell durch eine Verringerung der Verunreinigungen während des Sputterns, ermöglicht werden. Weiterhin muss wie oben erwähnt der Einfluss der Polymerschichtdicke bei Filmdicken im Mikrometerbereich untersucht und ggf. die Polymerschichtdicke für dicke Filme neu optimiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Yamaguchi M.
Handbook of Thin Film Devices, edited by MH Francombe, Kapitel Magnetic Films For Planar Inductive Components And Devices, S. 185–212 (Academic Press, 2000).

- [2] Graf H., Vancea J., Hoffmann H.
Applied Physics Letters, 80, 1264 (2002).

- [3] Kreibig U., Vollmer M.
Optical properties of metal clusters (Springer Berlin, 1995).

- [4] Okumura M., Kitagawa Y., Haruta M., Yamaguchi K.
Chemical Physics Letters, 346, 163 (2001).

- [5] Murray C., Sun S., Doyle H., Betley T.
MRS Bulletin, 2001, 985 (2001).

- [6] Berkowitz A., Mitchell J., Carey M., Young A., Zhang S., Spada F., Parker F., Hutten A., Thomas G.
Physical Review Letters, 68, 3745 (1992).

- [7] Ramprasad R., Zurcher P., Petras M., Miller M., Renaud P.
Journal of Applied Physics, 96, 519 (2004).

- [8] Frommberger M., McCord J., Quandt E.
Magnetics, IEEE Transactions on, 40, 2703 (2004).

- [9] Maxwell J.
Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 155, 459 (1865).

Literaturverzeichnis

- [10] O'Handley R.
Modern Magnetic Materials: Principles and Applications (Wiley-Interscience, 1999).
- [11] Weiss P.
Journal de Physique, **6**, 36 (1907).
- [12] Michalowsky L.
Magnettechnik (Fachbuchverlag Leipzig-Köln, 1993).
- [13] Hering E., Martin R., Stohrer M.
Physik für Ingenieure (VDI-Verl., 1989).
- [14] Brown W.
Magnetostatic Principles in Ferromagnetism (North-Holland, 1962).
- [15] Landau L., Lifshitz E.
Phys. Z. Sowjetunion, **8**, 101 (1935).
- [16] Kelsall G.
Journal of Applied Physics, **5**, 169 (1934).
- [17] Herzer G.
Magnetics, IEEE Transactions on, **26**, 1397 (1990).
- [18] Kneller E.
Ferromagnetismus (Springer, 1962).
- [19] Kittel C.
Physical Review, **73**, 155 (1948).
- [20] Snoek J.
Nature, **160**, 90 (1947).
- [21] Snoek J.
Physica, **14**, 207 (1948).
- [22] Korenivski V.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **215**, 800 (2000).

- [23] Fergen I.
Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung weichmagnetischer Dünnschichten für Hochfrequenz-anwendungen.
Dissertationsschrift, Forschungszentrum Karlsruhe (2003).
- [24] Chezan A., Craus C., Chechenin N., Niesen L., Boerma D.
physica status solidi(a), **189**, 833 (2002).
- [25] Bekker V., Seemann K., Leiste H., Ziebert C.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **290**, 1434 (2005).
- [26] Seemann K., Leiste H., Bekker V.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **283**, 310 (2004).
- [27] Bekker V., Seemann K., Leiste H.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **296**, 37 (2006).
- [28] Seemann K., Leiste H., Bekker V.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **302**, 321 (2006).
- [29] Kim I., Kim J., Kim K., Yamaguchi M.
physica status solidi(a), **201**, 1777 (2004).
- [30] Yamaguchi M., Suezawa K., Arai K., Takahashi Y., Kikuchi S., Shimada Y.,
Li W., Tanabe S., Ito K.
Journal of Applied Physics, **85**, 7919 (1999).
- [31] Fergen I., Seemann K., Weth A., Schüppen A.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **242**, 146 (2002).
- [32] Gardner D., Schrom G., Hazucha P., Paillet F., Karnik T., Borkar S.
Magnetics, IEEE Transactions on, **43**, 2615 (2007).
- [33] Yamaguchi M., Suezawa K., Takahashi Y., Arai K., Kikuchi S., Shimada Y.,
Tanabe S., Ito K.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **215**, 807 (2000).
- [34] Hashimoto A., Nakagawa S., Yamaguchi M.
Magnetics, IEEE Transactions on, **43**, 2627 (2007).

Literaturverzeichnis

- [35] Senda M., Ishii O.
Magnetics, IEEE Transactions on, **30**, 155 (1994).
- [36] Rieger G., Rupp G., Gieres G., Losehand R., Hartung W., Maass W., Ocker W.
Journal of Applied Physics, **91**, 8447 (2002).
- [37] Ludwig A.
Applied Surface Science, **223**, 78 (2004).
- [40] Ikeda K., Kobayashi K., Fujimoto M.
Journal of Applied Physics, **92**, 5395 (2002).
- [38] Matsuo S., Matsuura T., Nishida I., Tanaka N.
Japanese Journal of Applied Physics, **33**, 3907 (1994).
- [39] Morawe C., Zabel H.
Journal of Applied Physics, **77**, 1969 (1995).
- [41] Schürmann U., Hartung W., Takele H., Zaporojtchenko V., Faupel F.
Nanotechnology, **16**, 1078 (2005).
- [42] Amiri P., Rejaei R., Zhuang Y., Vroubel M., Burghartz J.
Magnetics, IEEE Transactions on, **43**, 2630 (2007).
- [43] Yoshida S., Ono H., Ando S., Tsuda F., Ito T., Shimada Y., Yamaguchi M., Arai K., Ohnuma S., Masumoto T.
Magnetics, IEEE Transactions on, **37**, 2401 (2001).
- [44] Sohn J., Han S., Yamaguchi M., Lim S.
Applied Physics Letters, **89**, 103501 (2006).
- [45] Yamaguchi M., Kim K., Kuribara T., Arai K.
Magnetics, IEEE Transactions on, **38**, 3183 (2002).
- [46] Ohnuma S., Nagura H., Fujimori H., Masumoto T.
Magnetics, IEEE Transactions on, **40**, 2712 (2004).

- [47] Rejaei B., Vroubel M., Zhuang Y., Burghartz J.
Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems, 2003. Digest of Papers. 2003 Topical Meeting on, S. 100–103 (2003).
- [48] Yamaguchi M., Baba M., Arai K.
Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, **49**, 2331 (2001).
- [49] Gardner D., Wang A.
Interconnect Technology Conference, 2001. Proceedings of the IEEE 2001 International, S. 101–103 (2001).
- [50] Gromov A., Korenivski V., Haviland D., van Dover R.
Journal of Applied Physics, **85**, 5202 (1999).
- [51] von der Weth A., Aktaa J.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **234**, 556 (2001).
- [52] Zhuang Y., Vroubel M., Rejaei B., Burghartz J.
Electron Devices Meeting, 2002. IEDM'02. Digest. International, S. 475–478 (2002).
- [53] Vroubel M., Zhuang Y., Rejaei B., Burghartz J.
Electron Device Letters, IEEE, **25**, 787 (2004).
- [54] Webb B., Re M., Jahnes C., Russak M.
Journal of Applied Physics, **69**, 5611 (1991).
- [55] Crawford A., Gardner D., Wang S.
Magnetics, IEEE Transactions on, **38**, 3168 (2002).
- [56] Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D., Whyman R.
Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, **7**, 801 (1994).
- [57] Mayer A., Mark J.
European Polymer Journal, **34**, 103 (1998).
- [58] Martin J., Wilcoxon J., Odinek J., Provencio P.
of Physical Chem B, **104**, 9475 (2000).

Literaturverzeichnis

- [59] Ennas G., Musinu A., Piccaluga G., Zedda D., Gatteschi D., Sangregorio C., Stanger J., Concas G., Spano G.
Chemistry of Materials, **10** (1998).
- [60] Epifani M., Giannini C., Tapfer L., Vasanelli L.
Journal of the American Ceramic Society, **83**, 2385 (2000).
- [61] Sun S., Murray C., Weller D., Folks L., Moser A.
Science, **287**, 1989 (2000).
- [62] Ennas G., Casula M., Falqui A., Gatteschi D., Marongiu G., Piccaluga G., Sangregorio C., Pinna G.
Journal of Non-Crystalline Solids, **293**, 1 (2001).
- [63] TERANISHI T., MIYAKE M., KIYOKAWA I.
Advanced Materials, **10**, 596 (1998).
- [64] Krishnamoorti R.
MRS Bulletin, **32**, 341 (2007).
- [65] McCrum N., Buckley C., Bucknall C.
Principles of Polymer Engineering (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- [66] Biswas A., Marton Z., Kanzow J., Kruse J., Zaporajtchenko V., Strunskus T., Czank M., Faupel F.
Diffusion and Defect Data Part B, Solid State Phenomena, S. 285–294 (2003).
- [68] Smith D.
Thin-Film Deposition: Principles and Practice (McGraw-Hill Professional, 1995).
- [67] Ohring M.
The Materials Science of Thin Films (Academic Press, 2001), 2nd Edition.
- [69] Zaporajtchenko V., Erichsen J., Zekonyte J., Thran A., Strunskus T., Faupel F.
Metallization of Polymers 2, Kapitel Adsorption of Noble Metal Atoms on Polymers, S. 107–116 (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002).

- [70] Zaporojtchenko V., Behnke K., Thran A., Strunskus T., Faupel F.
Applied Surface Science, **144**, 355 (1999).
- [71] Zaporojtchenko V., Zekonyte J., Wille S., Schuermann U., Faupel F.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B, **236**, 95 (2005).
- [72] Faupel F., Zaporojtchenko V., Strunskus T., Erichsen J., Dolgner K., Thran A., Kiene M.
Metallization of Polymers 2, Kapitel Fundamental Aspects of Polymer Metallization, S. 73–96 (Springer, 2002).
- [73] Biswas A., Aktas O., Kanzow J., Saeed U., Strunskus T., Zaporojtchenko V., Faupel F.
Materials Letters, **58**, 1530 (2004).
- [74] Takele H., Schürmann U., Greve H., Paretkar D., Zaporojtchenko V., Faupel F.
The European Physical Journal - Applied Physics, **33**, 83 (2006).
- [75] Greve H., Biswas A., Schürmann U., Zaporojtchenko V., Faupel F.
Applied Physics Letters, **88**, 123103 (2006).
- [76] Behnke K., Zaporojtchenko V., Strunskus T., Faupel F.
Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Kapitel Herstellung von Edelmetallcluster/Polymer-Kompositfilmen durch ein Gasphasenabscheidungsverfahren, S. 549–554 (Wiley-VCH, Weinheim, 1999).
- [77] Zaporojtchenko V., Behnke K., Strunskus T., Faupel F.
In *ICCE/8 Eighth Annual International Conference on Composites Engineering*, S. 1021 (2001).
- [78] Nason T., Moore J., Lu T.
Applied Physics Letters, **60**, 1866 (1992).
- [79] Takele H., Greve H., Pochstein C., Zaporojtchenko V., Faupel F.
Nanotechnology, **17**, 3499 (2006).
- [80] Yasuda H.
Journal of Polymer Science Macromolecular Reviews, **16**, 199 (1981).

Literaturverzeichnis

- [81] Harrop R., Harrop P.
Thin Solid Films, **3**, 109 (1969).
- [82] Morrison D., Robertson T.
Thin Solid Films, **15**, 87 (1973).
- [83] Pratt I., et al..
Thin Solid Films, **10**, 151 (1972).
- [84] Biederman H., Ojha S.
Thin Solid Films, **41**, 329 (1977).
- [85] Biederman H.
Vacuum, **59**, 594 (2000).
- [86] Biederman H., Zeuner M., Zalman J., Bílková P., Slavínská D., Stelmasuk V., Boldyreva A.
Thin Solid Films, **392**, 208 (2001).
- [87] Schürmann U.
Eigenschaften von Polymer-Silber Nanokompositen hergestellt durch Co-sputtern.
Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2006).
- [88] Bozorth R.
Ferromagnetism (Van Nostrand, New Jersey, 1961).
- [89] Flegler S., Heckman J., Klomparens K.
Elektronenmikroskopie (Spektrum Akad. Verl., 1995).
- [90] Williams D., Carter C.
Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science (Plenum Press, 1996).
- [91] Reimer L., Pfefferkorn G.
Raster-Elektronenmikroskopie (Springer, 1973).

- [92] Siegbahn K., et al..
ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy (Almqvist & Wiksells, 1967).
- [93] Fuchs E., Oppolzer H., Rehme H.
Particle Beam Microanalysis: Fundamentals, Methods, and Applications (VCH, 1990).
- [94] Kanzow J.
Struktur, Vernetzung und Metallisierung duroplastischer Polymere.
Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2004).
- [95] Lindgren I.
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **137**, 59 (2004).
- [96] Speliotis D.
ADE Technologies, Inc. (2005).
- [97] Foner S.
Review of Scientific Instruments, **27**, 548 (1956).
- [98] Foner S.
Review of Scientific Instruments, **30**, 548 (1959).
- [99] Foner S.
Journal of Applied Physics, **79**, 4740 (1996).
- [100] Ludwig A., Lohndorf M., Tewes M., Quandt E.
Magnetics, IEEE Transactions on, **37**, 2690 (2001).
- [101] Calcagno P., Thompson D.
Review of Scientific Instruments, **46**, 904 (1975).
- [102] Grimes C., Trouilloud P., Walser R.
Magnetics, IEEE Transactions on, **24**, 603 (1988).
- [103] Grimes C., Prodan J.
Journal of Applied Physics, **73**, 6989 (1993).

Literaturverzeichnis

- [104] Grimes C.
Review of Scientific Instruments, **67**, 4311 (1996).
- [105] Yabukami S., Yamaguchi M., Arai K., Watanabe M., Itagaki A., Ando H.
Journal of Applied Physics, **85**, 5148 (1999).
- [106] Yabukami S., Takezawa M., Uo T., Yamaguchi M., Arai K., Miyazawa Y.,
Watanabe M., Itagaki A., Ando H.
Journal of Applied Physics, **87**, 5998 (2000).
- [107] Pain D., Ledieu M., Acher O., Adenot A., Duverger F.
Journal of Applied Physics, **85**, 5151 (1999).
- [108] Adenot A., Acher O., Pain D., Duverger F., Malliavin M., Damiani D., Taffary
T.
Journal of Applied Physics, **87**, 5965 (2000).
- [109] Moraitakis E., Kompotiatis L., Pissas M., Niarchos D.
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **222**, 168 (2000).
- [110] Behnke K., Strunskus T., Zaporajtchenko V., Faupel F.
In B. Michel, T. Winkler, M. Werner, H. Fecht, Editoren, *Proc. 3rd Int. Conf.
MicroMat 2000*, S. 1052 (2000).
- [111] Thran A., Kiene M., Zaporajtchenko V., Faupel F.
Physical Review Letters, **82**, 1903 (1999).
- [112] Lebugle A., Axelsson U., Nyholm R., Mårtensson N.
Physica Scripta, **23**, 825 (1981).
- [113] Nemoshkalenko V., Didyk V., Krivitskii V.
Russian Journal of Inorganic Chemistry, **28**, 2182 (1983).
- [114] Wagner C., Riggs W., Davis L., Moulder J., Muilenberg G.
Handbook of Photoelectron Spectroscopy (PerkinElmer Corporation, Eden
Prairie, MN, 1978).
- [115] Kasrai M., Urch D.
Journal of the Chemical Society, Faraday Trans, **75**, 1 (1979).

- [116] Liu C., Chen C., Leu J., Lin Y.
Journal of Sol-Gel Science and Technology, **43**, 47 (2007).
- [117] Pochstein C.
Hochvakuumabscheidung und Charakterisierung von Metall/Polymer Nanokompositen für Magnetische Hochfrequenzanwendungen.
Diplomarbeit, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2005).
- [118] Biswas A., Zaporojtchenko V., Faupel F., Greve H.
Verfahren zur Herstellung eines Nanosäulen-Arrays in einer Polymermatrix.
Deutsches Patentamt, DE 10 2004 029 595.6.
- [119] Fujita T., Hayashi Y., Tokunaga T., Yamamoto K.
Applied Physics Letters, **88**, 243118 (2006).
- [120] Strijkers G., Dalderop J., Broeksteeg M., Swagten H., de Jonge W.
Journal of Applied Physics, **86**, 5141 (1999).
- [121] Grimsditch M., Jaccard Y., Schuller I.
Physical Review B, **58**, 11539 (1998).
- [122] Jackson J., Fox R.
Classical Electrodynamics, Volume 67 (AAPT, 1999).
- [123] Wuttig M.
Private Kommunikation (2007).
- [124] Nir D.
Thin Solid Films, **112**, 41 (1984).
- [125] Matuda N., Baba S., Kinbara A.
Thin Solid Films, **81**, 301 (1981).
- [126] Ding S., Zaporojtchenko V., Kruse J., Zekonyte J., Faupel F.
Applied Physics A: Materials Science & Processing, **76**, 851 (2003).
- [127] McCurrie R.
Ferromagnetic Materials: Structure and Properties (Academic Press, 1994).

Literaturverzeichnis

- [128] Lamy Y., Viala B.
Journal of Applied Physics, **97**, 10 (2005).
- [129] Xu Y., Qiu J., Bai J., Judy J., Wang J.
Journal of Applied Physics, **97**, 10J305 (2005).
- [130] Qiu J., Xu Y., Judy J., Wang J.
Journal of Applied Physics, **97**, 10P704 (2005).
- [131] Bai J., Wang J.
Applied Physics Letters, **87**, 152502 (2005).
- [132] Nabika H., Akamatsu K., Mizuhata M., Kajinami A., Deki S.
Journal of Materials Chemistry, **12**, 2408 (2002).
- [133] Nabika H., Mizuhata M., Kajinami A., Deki S., Akamatsu K.
Journal of Electroanalytical Chemistry, **559**, 99 (2003).
- [134] Nielsch K., Castano F., Matthias S., Lee W., Ross C.
Advanced Engineering Materials, **7**, 217 (2005).
- [135] Nielsch K., Castano F., Ross C., Krishnan R.
Journal of Applied Physics, **98**, 34318 (2005).
- [136] Saib A., Darques M., Piraux L., Vanhoenacker-Janvier D., Huynen I.
Microwave Conference, 2004. 34th European, **3**, 1353 (2004).
- [137] Hamley I.
Nanotechnology, **14**, 39 (2003).

Liste der eigenen Publikationen

Chronologische Reihenfolge:

1. V.Zaporojtchenko, U. Schürmann, H. Greve, H. Takele, A. Biswas, C. Pochstein, M. Frommberger, E. Quandt, A. Avasthi, R. Podschun und F. Faupel, „Polymer-metal nanocomposites for functional applications“ *4th International Nanotechnology Symposium, Dresden*, VDI-Berichte 1920, ISBN 3-1-091920-5 (2005).
2. H. Takele, U. Schürmann, H. Greve, D. Paretkar, V. Zaporojtchenko und F. Faupel, „Controlled growth of Au nanoparticles in co-evaporated metal/polymer composite films and their optical and electrical properties“ *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **33**, 83 (2006).
3. H. Greve, A. Biswas, U. Schürmann, V. Zaporojtchenko und F. Faupel, „Self-organization of ultrahigh-density Fe-Ni-Co nanocolumns in Teflon AF“ *Appl. Phys. Lett.* **88**, 123103-1 (2006).
4. A. Biswas, P.C. Karulkar, H. Eilers, M. Grant Norton, D. Skorski, C. Davitt, H. Greve, U. Schürmann, V. Zaporojtchenko und F. Faupel, „Vapor phase deposition of nanostructured polymer-metal composites for advanced technology applications“ *Vacuum Technology & Coating* **54** (2006).
5. H. Takele, H. Greve, C. Pochstein, V. Zaporojtchenko und F. Faupel, „Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices“ *Nanotechnology* **17**, 3499 (2006).
6. J. Kruse, K. Dolgner, H. Greve, V. Zaporojtchenko und F. Faupel, „Dispersion of gold nanoclusters in TMBPA-Polycarbonate by a combination of thermal embedding and vapor-induced crystallization“ *Journal of Physics* **39**, 5086 (2006).
7. H. Greve, C. Pochstein, H. Takele, V. Zaporojtchenko A. Gerber, M. Frommberger, E. Quandt und F. Faupel, „Nanostructured magnetic Fe-Ni-Co/Teflon multilayers for high frequency applications in the gigahertz range“ *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242501 (2006).

8. H. Greve, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, A. Gerber und E. Quandt, „Soft magnetic vapor phase co-deposited polymer-metal nanocomposites for high frequency applications“ *Nanofair 2006, 5th International Nanotechnology Symposium, Karlsruhe*, VDI-Berichte 1940, ISBN 3-18-091940-X (2006).
9. A.W. Hassel, S. Milenkovic, U. Schürmann, H. Greve, V. Zaporojtchenko, R. Adelung und F. Faupel, „Model systems with extreme aspect ratio, tunable geometry, and surface functionality for a quantitative investigation of the lotus effect“ *Langmuir* **23**, 2091 (2007).
10. F. Faupel, V. Zaporojtchenko, H. Greve, U. Schürmann, C. Hanisch, V. S. K. Chakravadhanula, A. Kulkarni, A. Gerber, E. Quandt und R. Podschun, „Deposition of nanocomposites by plasmas“ *Contrib. Plasma Phys.* **47**, 535 (2007).
11. F. Hettstedt, H. Greve, U. Schürmann, A. Gerber, V. Zaporojtchenko, R. Knöchel, F. Faupel und E. Quandt, „Toroid microinductors with magnetic nanocomposite cores“ *European Microwave Week 2007 Conference Proceedings*, 270 (2007).
12. U. Schürmann, H. Greve, F. Hettstedt, A. Gerber, C. Schmutz, R. Knöchel, F. Faupel und E. Quandt, „Toroidal microinductors for rf applications using polymer based magnetic nanocomposites“ *Fifth International Workshop on High Frequency Micromagnetic Devices and Materials. Submitted to IEEE Transactions on Magnetics* (2007).

Unter meiner Beteiligung an der Anleitung sind folgende Abschlussarbeiten am Lehrstuhl für Materialverbunde entstanden:

- Christian Pochstein, Diplomarbeit: „Hochvakuumabscheidung und Charakterisierung von Metall-Polymer-Nanokompositen für magnetische Hochfrequenzanwendungen“, April 2005
- Fan Yang, Master Thesis: „Dispersion of Au and Ag Nanoparticles into BPA-PC by Induced Crystallization in Acetone Vapour“, Oktober 2005

Danksagung

Ich möchte mich von ganzem Herzen bei Prof. Dr. Franz Faupel für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit mit einem spannenden Thema in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen. Weiterhin bin ich ihm für die sehr hilfreichen und fördernden fachlichen Diskussionen, sowie seine beständige Motivation äußerst dankbar.

Ich danke herzlichst meinem Betreuer Dr. Vladimir Zaporojtchenko für seine freundliche und hilfreiche Betreuung der Arbeit.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr.-Ing. Eckhard Quandt für die Bereitschaft, diese Arbeit durch die Kooperation mit seiner Arbeitsgruppe zu unterstützen. Durch diese ist die Arbeit erst möglich geworden. Außerdem bedanke ich mich herzlichst für seine sehr hilfsbereite und kompetente Unterstützung und die zahlreichen fördernden Diskussionen und Ratschläge.

Besonderer Dank gilt Dipl.-Ing. Stefan Rehders für seine beständige und äußerst kompetente Unterstützung bei der Realisierung und Umsetzung der Probenherstellung, sowie für seine Hilfsbereitschaft und die vielen Diskussion bei technischen Problemen. Weiterhin bedanke ich mich bei Dipl.-Ing. Rainer Kloth für seine Unterstützung bei den elektronischen Problemstellungen, sowie für seine experimentierfreudigen Tips und Ratschläge bei allen Computerproblemen.

Ich bedanke mich bei Dr. Michael Frommberger, Dr. Andreas Gerber, Dr. Ulrich Schürmann, M.Sc. Haile Takele und Dipl.-Ing. Angelika Sehrbrock für die zahlreichen Messungen, die sie für mich durchgeführt haben. Bei Dr. Michael Frommberger bedanke ich mich außerdem für die äußerst hilfreichen Tips und Ratschläge am Anfang meiner Dissertation.

Herzlichst bedanke ich mich bei PD Dr. Klaus Rätzke für all die lehr- und hilfreichen Ratschläge und Diskussionen sowohl im fachlichen als auch sozialen Bereich. Weiterhin bedanke ich mich bei ihm für die großartige Büroatmosphäre und die Segeltörns auf der Kieler Förde. Ebenfalls danke ich Prof. Dr. Rainer Adelung für die motivierenden und spannenden Diskussionen und seine hilfreichen Ratschläge.

Ich danke Dipl.-Ing. Christian Hanisch für seinen Beitrag zu dieser Dissertation durch seine Diplomarbeit. M.Sc. Mutlu Iskender Muglali und Arnim Schuchardt danke ich für ihre unterstützenden Tätigkeiten als wissenschaftliche Hilfskräfte.

Mein Dank gilt Prof. Dr. Manfred Wuttig für seine hilfreichen Ideen und Diskussionen, welche zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Dipl.-Ing. Jan Kruse und Dr. Ulrich Schürmann für das geduldige Korrekturlesen der meisten Teile dieser Arbeit.

Mein herzlichster Dank gilt dem gesamten Lehrstuhl für Materialverbunde, welcher durch das ganz besonders freundschaftlich unkomplizierte und entspannt familiäre Klima entscheidend zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Ich bedanke mich bei meiner Mutter und meinen Geschwistern Helma und Birgit für ihren Rückhalt, ihre verständnisvolle Unterstützung und dafür, dass sie immer für mich da sind. Henning Evers und Audrey Dobbins danke ich für ihre enge Freundschaft und Motivation. Ausserdem bedanke ich mich bei Birgit Schulte für ihre Begleitung und Unterstützung während dieser Zeit.