

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Physiker Steffen Haag
aus Bruchsal

Tag der mündlichen Prüfung: 11. September 2003

**Ionenstrahlgestützte Abscheidung dünner Funktionsschichtsysteme
im System Ti-B-C-N und deren Charakterisierung**

Gutachter: Prof. Dr. Gerhard K. Wolf
Prof. Dr. Bernhard Schramm

Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von Hartstoffschichten mit einer definierten Zusammensetzung im übergeordneten System Ti-B-C-N.

Dieses System ist von besonderem Interesse, weil es einige der verbreitetsten binären Hartstoffe wie c-BN, TiN, TiB₂, B₄C umfasst und auch von potenziellen ternären Stoffen (BCN, TiCN) interessante Eigenschaften erwartet werden.

Die Abscheidung der Schichten erfolgte mit der Ionenstrahlgestützten Beschichtungstechnik (IBAD). Für die Herstellung der Hartstoffschichten wurden drei unterschiedliche Varianten der Prozessführung angewendet. Zum einen IBAD mit Edelgasionen-Bombardement in Gegenwart reaktiver Gase, zum anderen die Ionenstrahlunterstützte Verdampfung unter Stickstoffionenbeschuss (RIBAD) mit und ohne zusätzlichen Reaktivgaseinlass. Ti und B wurden durch Elektronenstrahl-Verdampfung in den Prozess eingebracht, C wurde je nach Variante entweder durch Verdampfen oder durch Reaktivgas (z.B. Ethen) zur Verfügung gestellt. Stickstoff wurde als Reaktivgas und/oder als Beschuss-Ion zugeführt.

Bei den untersuchten Hartstoffen handelt es sich um Karbide und Nitride bzw. Karbonitride von Titan und Bor sowie Boride von Titan, die der Zusammensetzung folgend formal in die ternären Schichtsysteme B-C-N, Ti-C-N und Ti-B-C eingeordnet bzw. zum Gesamtsystem Ti-B-C-N zusammengefasst werden können. Die Schichtzusammensetzung wurde mit verschiedenen oberflächen- und dünnschichtanalytischen Messmethoden erfasst. Neben der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) wurden dabei für einige Schichten auch die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) und die resonante Kernreaktionsanalyse (NRA) verwendet. Mit der Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde die Ausbildung bestimmter kristalliner Phasen untersucht. Mit Hilfe der schwingungsspektroskopischen Methoden (Raman- und IR-Spektroskopie) wurden die Bindungsverhältnisse bzw. die Bindungstypen in den Schichten analysiert, wodurch die Ergebnisse der XPS- und XRD-Untersuchung ergänzt werden. Ein Rasterelektronen-Mikroskop (REM) und Rasterkraft-Mikroskop (AFM) wurden zur Analyse der Morphologie und Rauheit der Schichten verwendet. Die mechanischen Schichteigenschaften wurden durch die Messung der Härte und des Reibungskoeffizienten charakterisiert und das Korrosionsverhalten wurde mit der Cyclovoltammetrie untersucht. In Ergänzung dazu wurde mittels Lichtmikroskopie, UV-VIS-Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessung die Adhäsion, das optische Transmissionsverhalten und der metallische Charakter der Schichten bewertet.

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung der IBAD-Schichten sind folgende:

Die Adhäsion der abgeschiedenen Schichten war auf allen Substraten mit Ausnahme einiger Glassubstrate sehr gut, was auf eine geeignete Vorbehandlung schließen lässt und durch den Aufbau eines breiten Schichtinterface bedingt durch den Ionenbeschuss zu erklären ist.

Die BCN-Schichten zeigen im Gegensatz zu den TiCN- und TiBC-Schichten optische Transmission im Sichtbaren und besitzen eine optische Bandlücke E_0 von ca. 0,8-1,6 eV.

Die BCN-Schichten weisen halbleitenden, die TiCN- und TiBC-Schichten eher metallischen Charakter auf.

Die chemische Zusammensetzung der Schichten kann in gewissen Grenzen über die Einstellung der Prozessparameter gesteuert werden. Die Konzentrationsverhältnisse können z.B. durch Änderung der Ionen/Atom-Auftreffrate (I/A) und des Partialdrucks der Prozessgase eingestellt werden.

Generell ließ sich für alle Systeme feststellen, dass die unter N_2^+ -Ionenbombardement abgeschiedenen Schichten einen deutlich höheren Stickstoffgehalt aufweisen als die mit Ar-Ionen in N_2 -Prozessgasatmosphäre bestrahlten Schichten.

Bei den BCN-Schichten hing das B/C-Verhältnis vom Prozessgas-Partialdruck und vom I/A-Wert ab. Es nimmt mit zunehmendem Partialdruck (bei konstantem I/A) und zunehmendem I/A (bei konstantem Partialdruck) ab.

In den BCN-Schichten liegen nano-kristalline Phasen von Bor, Borkarbid, Boroxiden und Graphit vor. Die Gitterkonstanten hängen z.T. von der Schichteigenspannung und im Fall der Borkarbid noch von der Zusammensetzung ab. Einige BCN-Schichten enthalten nanokristallines h-BN und/oder eine unbekannte Phase die sich ternärem h-BCN zuordnen lässt.

Die TiCN-Schichten zeigen im Vergleich zu den BCN-Schichten sehr hohe Sauerstoffkonzentrationen, eindeutige Zusammenhänge der Schichtzusammensetzung mit den Prozessparametern sind deshalb schwierig zu erkennen. Der Kohlenstoff- und Titangehalt stellt sich größtenteils in Abhängigkeit vom O-Gehalt ein. Die unter N_2^+ -Beschuss abgeschiedenen Proben zeigen einen mit zunehmendem I/A abnehmenden Titangehalt und steigenden C- und N-Gehalt. Die Ti- und N- Tiefenverteilung in diesen Schichten ist weitestgehend homogen.

Die TiCN-Schichten setzen sich hauptsächlich aus nanokristallinen Phasen von TiC und teilweise Ti_2N und TiO_2 zusammen, daneben existiert eine strukturell gestörte, graphitähnliche, überwiegend sp^2 -gebundene Kohlenstoffphase. In den mit Stickstoff bestrahlten Schichten liegen meist kristallines TiC, TiN und vermutlich kristallines TiCN vor. Die Kohlenstoffphase in diesen Schichten hat aufgrund eines hohen I/A-Wertes einen höheren Anteil an sp^3 -gebundenem Kohlenstoff (a-C, DLC) als in den TiCN-Schichten, die bei niedrigem I/A abgeschieden wurden.

Für die TiBC-Schichten gelten meist ebenfalls die bei den BCN- und TiCN-Schichten genannten Zusammenhänge für den vom Prozessgas-Partialdruck und I/A-Wert bestimmten Einbau der Schichtbestandteile, jedoch sind die Verhältnisse durch vier bzw. fünf schichtbildende Elemente komplexer und teilweise schwer nachzuvollziehen.

Die TiBC-Schichten weisen eine wenig ausgeprägte nanokristalline Phase auf, die hauptsächlich aus TiB_2 besteht. Die übrigen Verbindungen in der Schicht (TiC, Borkarbid, Oxide) liegen in amorpher Form vor. In einigen Schichten treten außerdem Bereiche sp^2 - und sp^3 -gebundenen Kohlenstoffs auf, die vermutlich durch Segregation entstehen.

Die Härtewerte der BCN-Schichten zeigen bei ähnlicher kristalliner Struktur eine Abhängigkeit vom B/C-Verhältnis, wobei die stickstoffhaltigen Schichten bei gleichem B/C generell höhere Härtewerte besitzen. Weiche Phasen im Schichtmaterial wie graphitischer Kohlenstoff, h-BN oder h-B₂O₃ führen zu niedrigeren Härtewerten. Druckspannungen in Abhängigkeit vom I/A-Wert und vom Prozessgas-Partialdruck führen zu höheren Härtewerten.

Das Verschleißverhalten der BCN-Schichten wird nicht nur von der Härte, sondern auch von hexagonalen weichen Phasen im Schichtmaterial bestimmt. Niedrige Reibungskoeffizienten zeigen Schichten mit merkbareren Anteilen an h-BN, h-BCN oder h-B₂O₃, was an der Wirkung dieser Materialien als Festschmierstoff liegt. Lange Standzeiten im Tribotest besitzen die Schichten mit dem höchsten C-Anteil im Schichtmaterial. Ein hoher Kohlenstoffanteil wirkt relativ unabhängig von der vorliegenden Belastung der Schicht verschleißmindernd.

Die Härtewerte der TiCN-Schichten lassen sich meist mit der kristallinen Struktur erklären, sie korreliert mit dem Anteil von TiC-Nanokristalliten im Schichtmaterial. Es zeigt sich auch hier, dass die Härte außerdem vom Prozessgas-Partialdruck bzw. den sich in Abhängigkeit davon einstellenden Eigenspannungen abhängt. Ein hoher Prozessgasdruck hat in diesem Schichtsystem meistens niedrigere Schichthärten zur Folge. Dies kann unter anderem auch an der Mikrostruktur der Schichten liegen, die sich ebenfalls abhängig vom Prozessdruck einstellt. Die TiCN-Schichten wie auch die BCN-Schichten zeigen bei einer ausgeprägten kolumnaren Struktur geringere Härtewerte als bei einem feinglobularen Gefüge.

Die Härtewerte der N₂⁺-bestrahlten TiCN-Schichten liegen höher als die der Ar-bestrahlten, da diese Schichten einen höheren Stickstoffgehalt und damit verbundenen Anteile von TiN und TiCN im Schichtmaterial aufweisen.

Die Reibungskoeffizienten der TiCN-Schichten zeigen keine großen Unterschiede. Tendenziell verlaufen die μ -Werte im Gegensatz zu den BCN-Schichten reziprok zum Härtewert, Schichten höherer Härte besitzen niedrigere Reibungskoeffizienten. Die Standzeit der Schichten hängt vom teilweise hohen Sauerstoffgehalt ab und wird vom I/A beeinflusst. Die Standzeit erhöht sich mit einem höheren I/A-Wert, da dadurch kompaktere Schichten erzeugt werden können.

Aufgrund des in den TiCN-Schichten vorliegenden höheren Anteils der Kohlenstoffphase und ihrer Festschmierstoffwirkung weisen die TiCN-Schichten das bessere Verschleißverhalten verglichen mit den BCN-Schichten auf.

Die N₂⁺-bestrahlten TiCN-Schichten zeigen sehr niedrige Reibungskoeffizienten und das beste Verschleißverhalten überhaupt. Dies liegt zum einen an der gegenüber den Ar-bestrahlten Schichten größeren Härte und zum anderen am sehr feinkörnigen Schichtgefüge, das sehr gute Gleiteigenschaften bewirkt. Bedingt durch hohe I/A-Werte ist auch die Adhäsion dieser Schichten sehr gut.

Die Härte der TiBC-Schichten hängt vom Gehalt an nanokristallinem TiB₂ und teilweise im Schichtmaterial vorliegenden Kohlenstoffphasen ab. Ein höherer Anteil an TiB₂-Nanokristalliten sorgt für eine höhere Härte, eine ausgeprägte (sp²-gebundene) Kohlenstoffphase ist für relativ niedrige Härtewerte verantwortlich.

Die niedrigsten Reibungskoeffizienten der Schichten im System Ti-B-C zeigen diejenigen, die entweder eine hohe Schichthärte besitzen oder eine ausgeprägte Kohlenstoffphase aufweisen.

Durch den Schmiereffekt reduziert der Kohlenstoff den Reibungskoeffizienten, die geringe Härte dieser Schichten hat keinen negativen Einfluss auf μ , doch die Standzeit dieser Schichten ist dadurch niedriger.

Hinsichtlich des Korrosionsschutzvermögens schneiden die TiBC-Schichten am besten und die TiCN-Schichten nur wenig schlechter ab. Die Eisenauflösung des Stahlsubstrates ist um ca. den Faktor einhundert gegenüber dem unbeschichteten Stahl reduziert. Die BCN-Schichten weisen eine vergleichsweise schlechte Schutzwirkung gegen korrosiven Angriff auf. Dies zeigt sich besonders im Langzeitverhalten, wo die TiBC- und TiCN- Schichten eine gute Schutzwirkung demonstrieren.

Die härtesten Schichten wurden im System Ti-B-C und B-C-N abgeschieden. Das beste Verschleißverhalten besitzen die stickstoffhaltigen Schichten im System Ti-C-N, die unter N_2^+ -Ionenbeschuss synthetisiert wurden. Für eine Kombination von gutem Verschleißverhalten und wirksamem Korrosionsschutz sind Schichten im Ti-B-C-System am besten geeignet.

Der Ionenbestrahlung kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie eine Verdichtung der aufwachsenden Schicht bewirkt, für eine erhöhte Adhäsion und im Fall des N_2^+ -Ionenbombardements zudem für eine höhere Stickstoffkonzentration in den Schichten sorgt, womit sich die mechanischen Eigenschaften entscheidend verbessern.

In den Systemen B-C-N und Ti-C-N wurden bei einigen der Schichten außerdem Hinweise auf die Bildung von ternären Verbindungen („BCN“, „TiCN“) gefunden. Es bestehen Bindungen zwischen den Schichtatomen B bzw. Ti, C und N und es deuten sich im XRD nanokristalline Phasen der ternären Verbindungen h-BCN und TiCN (kfz) in den betreffenden Schichten an. Die ternäre Phase liegt jeweils neben binären Phasen (Borkarbid, BN bzw. TiN, TiC) in der Gesamtschicht vor. Eine eindeutige Zuordnung zu den ternären Verbindungen ist jedoch aufgrund der vorliegenden Daten noch nicht möglich. Dazu sind weitere Untersuchungen und Vergleiche mit Ergebnissen anderer Autoren notwendig.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	GRUNDLAGEN	4
2.1	Schichtmaterialien im System Ti-B-C-N: Struktur und Eigenschaften	4
2.1.1	Das Ti-C-N-System.....	4
2.1.2	Das Ti-B-C-System.....	7
2.1.3	Das B-C-N-System.....	11
2.1.3.1	Kohlenstoff.....	11
2.1.3.2	Bornitrid.....	14
2.1.3.3	Karbonitrid (β -C ₃ N ₄).....	17
2.1.3.4	Borkarbonitrid (B _x C _y N _z).....	17
2.2	Beschichtungsverfahren (Beschichtungstechnik)	18
2.2.1	CVD-Verfahren.....	19
2.2.2	PVD-Verfahren.....	20
2.2.2.1	Aufdampfen.....	20
2.2.2.2	Ionenplattieren.....	21
2.2.2.3	Kathodenzerstäubung (Sputtering).....	21
2.3	Oberflächenmodifizierung durch Ionenstrahlen	22
2.3.1	Ionen-Festkörper-Wechselwirkung.....	22
2.3.1.1	Wechselwirkungsmechanismen.....	22
2.3.1.2	Ionenstrahlinduzierte Effekte im Festkörper.....	24
2.3.1.3	Simulation SRIM.....	27
2.3.2	Ionenstrahlverfahren.....	29
2.4	Ionenstrahlgestützte Beschichtung - IBAD	31
2.4.1	Eigenschaften und Merkmale des IBAD-Verfahrens.....	32
2.4.2	Das Ionen-zu-Atom-Verhältnis.....	34
2.4.3	Die Sputterkoeffizienten.....	35
2.4.4	Schichtabscheidung unter Einsatz von Reaktivgasen.....	36
2.5	Schichtreinheit (Einfluss der Restgasatmosphäre)	38
2.6	Schichtwachstum und Morphologie	39
2.6.1	Keimbildung, -wachstum.....	40
2.6.2	Strukturzonenmodelle.....	42
2.6.3	Schichtwachstum unter Teilchenbeschuss.....	44
3	EXPERIMENTELLER TEIL	45
3.1	Beschichtungsanlage	45
3.1.1	Vakuumsystem.....	46
3.1.2	Elektronenstrahlverdampfer.....	46
3.1.3	Ionenquelle.....	47

3.1.4	In-situ-Messeinrichtungen.....	49
3.2	Schichtherstellung.....	50
3.2.1	Werkstoffe und Ausgangsmaterialien	50
3.2.1.1	Substratmaterialien.....	50
3.2.1.2	Schichtmaterialien.....	51
3.2.2	Vorbereitung der Substrate.....	52
3.2.2.1	Chemische Vorbehandlung	53
3.2.2.2	In-situ-Vakuumvorbehandlung.....	53
3.2.3	Schichtsynthese	54
3.2.3.1	B/C/N-Schichten	55
3.2.3.2	Ti/C/N-Schichten.....	56
3.2.3.3	Ti/B/C(N)-Schichten	57
3.2.3.4	Substrattemperatur.....	57
3.2.3.5	Ionenstromdichte.....	58
3.2.3.6	Elektronenstrahlverdampfung von Kohlenstoff	59
3.2.4	Prozessführung.....	60
4	UNTERSUCHUNG DER SCHICHTEIGENSCHAFTEN: ANALYSE- UND CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	62
4.1	Optische Untersuchungen	62
4.1.1	Mikroskopie	62
4.1.2	UV-VIS-Spektroskopie.....	62
4.1.2.1	Messung der Transmission.....	62
4.1.2.2	Bestimmung der optischen Bandlücke	63
4.2	Elementanalyse.....	64
4.2.1	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS).....	64
4.2.2	Kernreaktionsanalyse (NRA)	66
4.2.3	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS).....	68
4.3	Untersuchung der Bindungsverhältnisse: Schwingungsspektroskopie.....	71
4.3.1	Grundprinzipien und Auswahlregeln	71
4.3.2	Reflektions-Absorptions-IR-Spektroskopie (RAIRS).....	72
4.3.3	Mikro-Raman-Spektroskopie	73
4.4	Mikrostruktur und Morphologie.....	75
4.4.1	Profilometrie	75
4.4.2	Röntgendiffraktometrie (GIXRD).....	76
4.4.3	Rasterelektronen-Mikroskopie (REM).....	78
4.4.4	Rasterkraft-Mikroskopie (AFM).....	79
4.5	Anwendungsorientierte Untersuchungen	80
4.5.1	Tribologische Eigenschaften	80
4.5.1.1	Härtemessung	81
4.5.1.2	Bestimmung des Reibungskoeffizienten	83
4.5.2	Elektrochemische Korrosionsmessungen (Cyclovoltammetrie).....	84
4.5.3	Elektrische Leitfähigkeit (Widerstandsmessung).....	86

5	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN DER SCHICHTEIGENSCHAFTEN.....	87
5.1	Untersuchungen an B/C/N-Schichten.....	87
5.1.1	Optische Untersuchungen	88
5.1.1.1	Mikroskopie	88
5.1.1.2	UV-VIS-Spektroskopie	89
5.1.2	Dünnschichtanalyse (XPS).....	90
5.1.2.1	Chemische Zusammensetzung und Einfluss der Prozessparameter	90
5.1.2.2	Entfaltung der XPS-Spektren	96
5.1.3	Bindungsverhältnisse	103
5.1.3.1	Raman-Spektroskopie	103
5.1.3.2	IR-Spektroskopie.....	108
5.1.4	Mikrostruktur und Morphologie.....	112
5.1.4.1	Profilometrie.....	112
5.1.4.2	GIXRD	113
5.1.4.3	REM	116
5.1.5	Anwendungsorientierte Untersuchungen	117
5.1.5.1	Härte	117
5.1.5.2	Reibungskoeffizient.....	120
5.1.5.3	Leitfähigkeit	124
5.1.5.4	Optische Bandlücke.....	124
5.2	Untersuchungen an Ti/C/N-Schichten.....	126
5.2.1	Optische Untersuchungen	126
5.2.1.1	Mikroskopie	126
5.2.1.2	UV-VIS-Spektroskopie	127
5.2.2	Dünnschichtanalyse (XPS, RBS, NRA).....	127
5.2.2.1	XPS	127
5.2.2.2	RBS	137
5.2.2.3	NRA	139
5.2.3	Bindungsverhältnisse	140
5.2.4	Mikrostruktur und Morphologie.....	144
5.2.4.1	Profilometrie.....	144
5.2.4.2	GIXRD	145
5.2.4.3	REM	147
5.2.4.4	AFM	148
5.2.5	Anwendungsorientierte Untersuchungen	150
5.2.5.1	Härte	150
5.2.5.2	Reibungskoeffizient.....	153
5.2.5.3	Leitfähigkeit	158
5.3	Untersuchungen an Ti/B/C- bzw. Ti/B/C/N-Schichten.....	159
5.3.1	Optische Untersuchungen	159
5.3.1.1	Mikroskopie	159
5.3.1.2	UV-VIS-Spektroskopie	160
5.3.2	Dünnschichtanalyse (XPS).....	161
5.3.3	Bindungsverhältnisse	168
5.3.4	Mikrostruktur und Morphologie.....	169
5.3.4.1	Profilometrie.....	169
5.3.4.2	GIXRD	170

5.3.4.3	REM	171
5.3.5	Anwendungsorientierte Untersuchungen	173
5.3.5.1	Härte	173
5.3.5.2	Reibungskoeffizient.....	174
5.3.5.3	Leitfähigkeit	177
5.3.5.4	Cyclovoltammetrie	178
6	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER ERGEBNISSE	182
7	LITERATURVERZEICHNIS	190
8	ANHANG	199
8.1	Entfaltung der Spektren der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).....	199
8.1.1	XPS-Spektren der BCN-Proben	199
8.1.2	XPS-Spektren der TiCN-Proben	204
8.1.3	XPS-Spektren der TiBC-Proben	208
	DANKSAGUNG.....	214
	ERKLÄRUNG.....	216

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Bedeutung moderner Dünnschichttechnologien hat in den letzten Jahren ständig zugenommen. Dünne Schichten werden vor allem in der Mikroelektronik, Mikromechanik, in der optischen und der metall-, holz- und textilverarbeitenden Industrie eingesetzt.

Vollmaterialien ohne zusätzliche Oberflächenbehandlung müssen so ausgewählt werden, dass einerseits die geforderten mechanischen Festigkeitswerte gegeben sind und andererseits die an der Oberfläche ablaufenden Vorgänge, wie Reibung, Verschleiß und Korrosion nicht zu einer schnellen Degradation des Werkstoffes führen. Der Einsatz hochwertiger Werkstoffe ist mit hohen Materialkosten verbunden und führt nicht immer zu befriedigenden Korrosions- und tribologischen Eigenschaften. Mit der Oberflächenmodifikation durch Abscheiden funktioneller Schichten werden die Auswahlkriterien für einen Werkstoff unabhängiger von dessen Oberflächeneigenschaften. Die gezielte Modifizierung von Oberflächenbereichen durch Einsatz neuer Schicht/Substrat-Kombinationen mit plasma- und ionentechnischen Verfahren erlaubt es, die gestiegenen Ansprüche an Materialien zu verwirklichen.

Zu den bekanntesten und am meisten eingesetzten PVD-Verfahren (physikalische Abscheidung aus der Gasphase, Physical Vapour Deposition) zählt man die Sputter- und Ionenplattierprozesse. Die ionenstrahlgestützte Beschichtungstechnik (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) stellt in diesem Zusammenhang eines der jüngeren Verfahren dar und befindet sich auf der Stufe zwischen Entwicklung und technischer Anwendung. Sie ist für Forschung und Technik gleichermaßen interessant. Einzelne Prozessparameter können ohne Beeinflussung anderer Prozessgrößen direkt mit den resultierenden Schichteigenschaften korreliert werden und tragen zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen energetischer Teilchen mit kondensierenden Schichten bei.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Depositionsmethoden laufen bei der Ionendeposition mit energetischen Ionen von 10 eV bis hin zu 1000 eV die wesentlichen Wachstums- und Phasenbildungsprozesse wenige nm unterhalb der Oberfläche der wachsenden Schicht ab. Als Folge der Wechselwirkung einzelner Ionen mit dem Festkörper treten Ordnungsphänomene und Strukturbildungsprozesse mit Zeitskalen von Femto- bis Pikosekunden auf, die zur athermischen Entstehung bestimmter, metastabiler Phasen, zur Bildung amorpher oder kristalliner Atomagglomerate und teilweise auch zur Bildung texturierter Schichten führen können [1].

Ionenstrahlverfahren sind zudem Niedertemperaturverfahren, das heißt, die Abscheidung gut haftender Filme ist bei niedrigen Temperaturen bis hin zu Raumtemperatur möglich. Dadurch können eine Vielzahl unterschiedlicher Substratmaterialien (z.B. auch temperaturempfindliche Polymere oder Legierungen) mittels IBAD beschichtet werden.

Die Bedeutung von Hartstoffschichten hat in den letzten drei Jahrzehnten in der Forschung und Technik einen großen Aufschwung erfahren. Die Bezeichnung Hartstoffschicht beruht auf ihrer Materialeigenschaft der hohen intrinsischen Härte. Hartstoffschichten finden daher vorwiegend Verwendung in der verarbeitenden Industrie zur Verbesserung des Reibungs- und

Verschleißverhaltens. Sie werden insbesondere bei unter hoher Last oder Temperaturen ablaufenden Anwendungen eingesetzt. Viele weitere interessante Eigenschaften wie Temperaturstabilität, optischer Glanz oder optische Transmission, hohe oder niedrige elektrische oder thermische Leitfähigkeit, sowie chemisch inertes Verhalten gegenüber korrosiven Medien erweitern das Anwendungsspektrum der Hartstoffschichten.

Heutzutage gibt es eine Reihe verschiedener Hartstoff-Beschichtungen, die kommerziell angewandt werden, die meist verbreiteten sind TiN, TiC, TiCN, TiAlN, CrN, Al₂O₃ und Kombinationen aus diesen, ebenso wie einige Beschichtungen mit Schmierstoffeigenschaften wie diamantartiger Kohlenstoff (diamond-like-carbon, DLC), WC/C oder MoS₂.

Um die steigenden industriellen Anforderungen an verbesserte Beschichtungen mit geringerer Reibung, längerer Lebensdauer, bestimmtem physikalischem Verhalten oder besserer thermischer und chemischer Stabilität in verschiedenen Umgebungsmedien zu erfüllen, wurden und werden Beschichtungen stetig verbessert und neue anwendungsorientierte Schichten entwickelt. Oft sind auch Schichtmaterialien erforderlich, die gleichzeitig mehrere der oben genannten Eigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe in dieser Arbeit war es, Hartstoffschichten mit der Ionenstrahlgestützten Beschichtungstechnik (IBAD) abzuscheiden und bezüglich ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Mikrostrukturen und Prozessparametern zu untersuchen.

Die Ionenstrahlgestützte Beschichtungstechnik bietet die Möglichkeit, Hartstoffe unterschiedlicher Substanzklassen abzuscheiden. So wurden beispielsweise früher TiN, TiC und c-BN damit recht erfolgreich als Schichtmaterialien synthetisiert.

Es handelte sich bei den abzuscheidenden Schichten um die Karbide, Nitride und Boride von Titan bzw. die Karbide und Nitride von Bor. Dazu sollte versucht werden Schichten mit einer Zusammensetzung, die jeweils in einem der drei ternären Systeme B-C-N, Ti-C-N und Ti-B-C liegt, zu synthetisieren.

In den genannten Systemen liegen viele der heute bekannten binären harten Materialien vor. Neben den bereits oben genannten sind dies z.B. TiB₂, c-BN, B₄C, CN_x und natürlich Diamant. Besonders im System B-C-N sind viele harte Stoffe zu finden, da die Elemente B, C und N in der Lage sind starke, kovalente Bindungen auszubilden, was für eine hohe intrinsische Härte sorgt.

Bisher sind nur die binären Verbindungen aus den Systemen relativ gut bekannt, daneben gibt es auch einige wenige ternäre Verbindungen.

Für die Bildung von ternären Verbindungen sind besonders die Systeme Ti-C-N und B-C-N interessant. Ersteres wegen der möglichen Kombination der Eigenschaften von TiC und TiN in ternärem TiCN. Im letztgenannten Schichtsystem stellen ternäre Verbindungen wie B_xC_yN_z gewissermaßen noch einen weißen Fleck auf der wissenschaftlichen Karte dar.

BN und C besitzen als isoelektronische Materialien analoge Kristallstrukturen: hexagonal „graphitähnlich“ und kubisch „diamantartig“. Daraus ergibt sich die Möglichkeit feste Lösungen (Mischungen) der beiden Materialien und darüberhinaus ternäre Verbindungen B_xC_yN_z herzustellen. Diese Materialien besitzen vielversprechende potenzielle mechanische Eigenschaften, die zwischen denen von Graphit oder h-BN (weich, schmierfähig) und Diamant oder c-BN (sehr hart) liegen.

Die elektronische und die Gitterstruktur dieser Materialien ist größtenteils unbekannt. Die meisten Phasen sind nach theoretischen Betrachtungen metastabil und können in Schichtform nur durch Nicht-Gleichgewichts Abscheidungs-Methoden wie Sputtern oder Ionen-unterstützte Methoden erhalten werden. Die mögliche Bildung von ternären BCN-Phasen war deswegen ebenfalls von Interesse.

Grundlegende Motivation zur Entwicklung neuartiger, harter Schichtmaterialien ist der Sachverhalt, dass bei den bisher bekannten härtesten Schichtmaterialien Diamant und c-BN erhebliche Einschränkungen in der Anwendung bestehen. Diamant neigt bei hohen Temperaturen, wie sie bei Beanspruchung (Bohren, Fräsen und Schneiden) erreicht werden können, dazu, mit eisenhaltigen Substraten chemisch zu reagieren, wodurch die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung verschlechtert werden. Kubisches Bornitrid weist in Schichtform sehr hohe Eigenspannungen auf, weshalb die Adhäsion der c-BN-Schichten sehr schlecht ist und sie folglich ihrer Funktion als Hartstoffschicht nicht ausreichend gerecht werden können.

Die Untersuchung der synthetisierten Schichten erfolgte hinsichtlich der Zusammensetzung mittels XPS, RBS und NRA, wobei XPS auch Aussagen über chemische Bindungen der schichtbildenden Elemente erlaubt. Die in den Schichten vorliegenden kristallinen Phasen werden mittels XRD identifiziert. Die Bindungsverhältnisse bzw. Bindungstypen in den Schichten werden mit Hilfe der Raman- und IR-Spektroskopie untersucht, die Morphologie mittels REM und AFM. Bei der anwendungsbezogenen Untersuchung zur Ermittlung der mechanischen und chemischen Eigenschaften wurden die Härte und das Verschleißverhalten analysiert und die Korrosionseigenschaften untersucht. Des Weiteren werden die Adhäsion, das optische Transmissionsverhalten und der metallische Charakter (elektrische Leitfähigkeit, optische Bandlücke) der Schichten bewertet. Als Substratmaterialien dienen Silizium-Wafer, Stahl St37 und Glas.

2 Grundlagen

2.1 Schichtmaterialien im System Ti-B-C-N: Struktur und Eigenschaften

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Schichtmaterialien lassen sich unterschiedlichen Elementsystemen zuordnen. Da sich die chemische Zusammensetzung der Schichten im übergeordneten quarternären System Ti-B-C-N bewegt, werden im Folgenden die Systeme der ternären und binären Verbindungen der Schichtmaterialien, und insbesondere auch das elementare Kohlenstoffsystem im Hinblick auf Struktur, Eigenschaften und Verwendung diskutiert. Im Einzelnen sind dies die ternären Systeme Ti-C-N, Ti-B-C und B-C-N und darin enthaltene binäre (Rand-)Systeme. Das Kohlenstoff-System ist Bestandteil aller genannten ternären Systeme und wird daher ebenfalls vorgestellt.

Schichten in ternären Systemen bestehen oft aus Mischungen von binären Verbindungen aus den Elementen des Systems. Dies trifft besonders auf das System Ti(C,N) zu, in dem TiC und TiN in einem weiten Zusammensetzungsbereich vollkommen mischbar sind. In den Mehrstoffsystemen liegen folglich mehrere binäre Phasen nebeneinander vor. Es entstehen so genannte „in situ“-Verbundwerkstoffe. Sind solche Mehrphasensysteme in der Lage, kohärente Grenzflächen auszubilden, weisen sie häufig eine höhere Härte und Zähigkeit auf als die härteste der Einzelphasen.

2.1.1 Das Ti-C-N-System

Das ternäre Schichtsystem Ti-C-N gehört zur Gruppe verschleißfester Hartstoffschichten; dazu sind ebenfalls TiC, TiN, ZrN, HfN und TiAlN zu rechnen. Bei all diesen Schichtsystemen handelt es sich um kubische Einlagerungsverbindungen. Die großen Metallatome bilden hierbei ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, in dessen Oktaederlücken die vergleichsweise kleinen Kohlenstoff- oder Stickstoffatome eingebaut sind (auf n Metallatome eines dichtest gepackten Metalls entfallen n oktaedrische Lücken, siehe Abbildung 2.2).

Voraussetzung ist dabei, dass die Radien der Metallatome und damit die Lücken groß genug sind, um die Nichtmetallatome aufnehmen zu können. Das ist der Fall bei Metallradien von 1,35 Å und mehr (also etwa bei den Metallen der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems, mit Ausnahme von Chrom; Titan befindet sich in der IV. Nebengruppe).

Die chemische Bindung dieser Kristallgitter ist überwiegend ionisch, das Metall liegt als Kation vor. Sowohl das Metall- als auch das Nichtmetallgitter weisen eine erhebliche Anzahl von Fehlstellen auf. Entsprechend variieren die Gitterparameter. Die bei den Metall-Stickstoff- bzw. Metall-Kohlenstoff-Verbindungen auftretenden hohen Bindungsenergien sind für die hohen Schmelzpunkte (3000-4000 °C) der Verbindungen verantwortlich. Dies begünstigt eine hohe thermische Belastbarkeit, wie sie als Verschleißschicht, z.B. eines Schnellarbeitsstahls erforderlich ist. Teilweise zeigen die Verbindungen auch einen metallischen Charakter wie z.B. TiN. Er ist verantwortlich für die elektrische Leitfähigkeit, die magnetische Suszeptibilität und den metallischen Glanz dieser Stoffe.

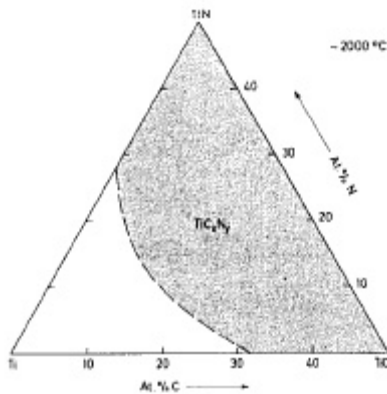


Abbildung 2.1: Existenzbereich der $Ti(C,N)$ -Mischphase bei 2273 °K [2].

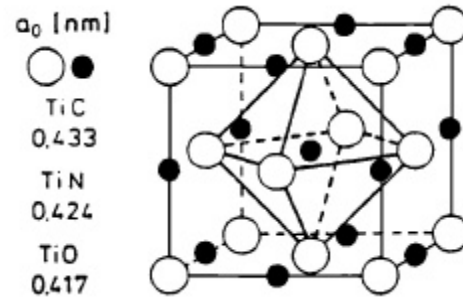


Abbildung 2.2: Gitterstruktur einfacher und komplexer Hartstoffe auf Titanbasis.

Bei den Verbindungen TiC, TiN und TiO liegen jeweils ähnliche Radienverhältnisse der Metall- bzw. Nichtmetallatome vor. Diese sind dafür verantwortlich, dass daraus Mischkristalle beliebiger Mischungsverhältnisse erzeugt werden können (Abbildung 2.1). Unterstöchiometrische Verbindungen entstehen dann, wenn Oktaederlücken unbesetzt bleiben. Titanoxid bildet die sog. Magneli-Phasen Ti_nO_{2n-1} , welche einen stärkeren ionischen Charakter als TiN und TiC besitzen. Weiterhin können diese durch Reduktion von TiO_2 (Rutil) mit Titan oder Wasserstoff entstehen. Möglicherweise verbessert der Einbau von Sauerstoff in das Kristallgitter den Widerstand des Schichtsystems gegen Tribooxidation. Durch Verringerung der Bindungsenthalpie des Kristalls soll seine thermodynamische Stabilität erhöht werden, was den Verschleißwiderstand gegen Tribooxidation, insbesondere bei hohen Temperaturen, vergrößert. Auch die Hydrolysestabilität der Stoffe ist hoch. Nachfolgend wird noch etwas genauer auf die beiden Zweistoffsysteme Ti-N und Ti-C eingegangen.

Das Phasendiagramm des TiN-Systems, dargestellt in Abbildung 2.3, enthält hauptsächlich die Phasen α -Ti, β -Ti, tetragonales Nitrid Ti_2N und kubisch flächenzentriertes TiN. Die feste Lösung des Stickstoffs in α -Ti besitzt einen weiten Existenzbereich und geht bei höheren Temperaturen in β -Ti über. Die stickstoffreiche Seite des α -Ti steht im Gleichgewicht mit Ti_2N und zusätzlich bei höheren Temperaturen mit TiN. Ti_2N existiert in einem relativ engen Konzentrationsbereich und wird begrenzt von α -Ti und auf der stickstoffreichen Seite von TiN. Das TiN ist über einen weiten Konzentrationsbereich von 29 bis 55 at% Stickstoff stabil. Über stickstoffreiches TiN liegen noch keine detaillierten Erkenntnisse vor. Die stöchiometrische TiN-Phase besitzt einen Schmelzpunkt von ca. 3290 °C .

Das Titankarbid kristallisiert als Monokarbid in einem kubisch flächenzentrierten Gitter. Die TiC-Phase ist in einem Konzentrationsbereich von 35-48,8 at% stabil (Abbildung 2.4). Der Gitterparameter nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt von 0,4305 auf 0,4327 nm zu. Bei einem Kohlenstoffanteil von über 48,8 at% (Ti/C -Verhältnis < 1) findet ein Übergang in eine Zweiphasenstruktur von Titankarbid und Graphit statt. Der Kohlenstoff muss nicht unbedingt in seiner Graphitmodifikation in Erscheinung treten, sondern kann auch als amorpher Kohlenstoff (i-C, a-C) interstitiell in das Gitter eingebaut werden. Es resultiert hieraus eine hohe Härte, die weit oberhalb der Vollmaterialwerte für stöchiometrisches TiC liegt. Zu erwähnen ist, dass Titankarbid eine Anisotropie der Härte besitzt. Die (100) Orientierung weist eine Härte von

3100 HK, die (111) und (110) Orientierungen Härten von 2800 und 2750 HK auf. Der Schmelzpunkt für stöchiometrisches TiC liegt bei 3070 °C.

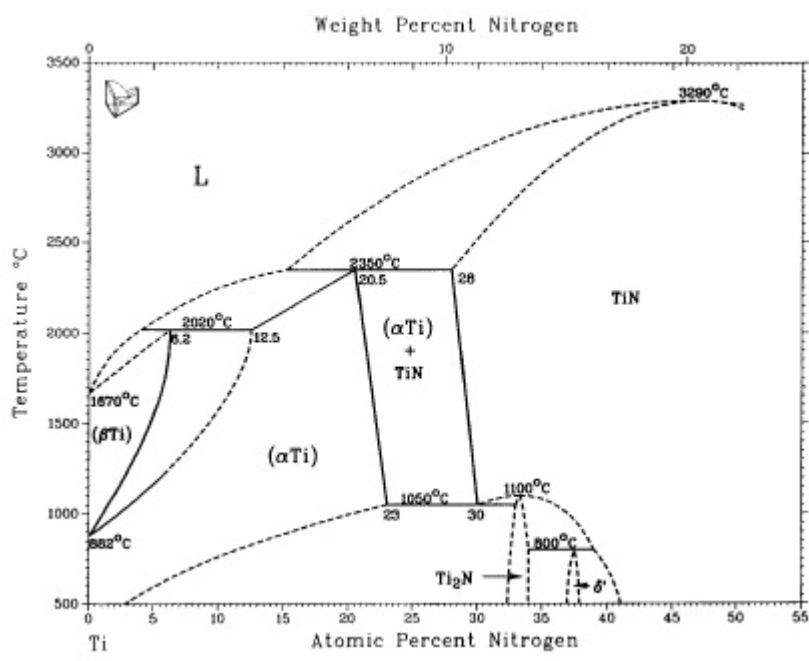


Abbildung 2.3: Phasendiagramm des Systems Ti-N [3].

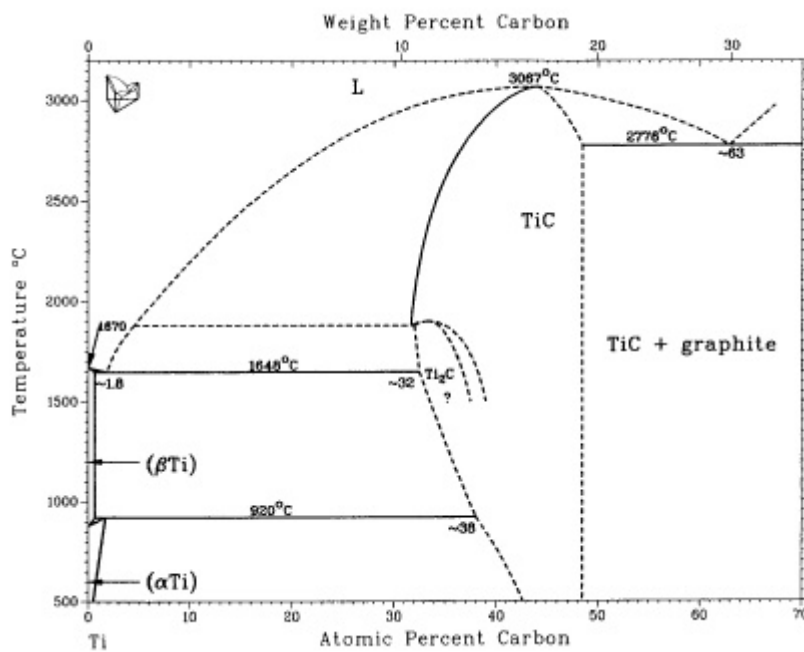


Abbildung 2.4: Phasendiagramm des Systems Ti-C [3].

2.1.2 Das Ti-B-C-System

Das ternäre System Titan-Bor-Kohlenstoff wurde eingehend [4] und manche Schnitte mehrfach untersucht [5]. Einen isothermen Schnitt des Systems Ti-B-C bei 2073 °K zeigt Abbildung 2.5 und einen Konzentrationsschnitt der beiden koexistierenden Phasen TiC_{1-x} und TiB_2 Abbildung 2.6. Die gegenseitigen Löslichkeiten sind danach bei Temperaturen unterhalb 2273 °K gering.

Es ist erkennbar, dass im Ti-B-C-System im Gegensatz zum Ti-C-N-System keine ternären Mischphasen auftreten [6]. Shveikin [7] führt dies auf den Unterschied der Atomradien und der Elektronenstruktur zwischen Bor und Kohlenstoff bzw. Stickstoff zurück (s.u.). An den Eckpunkten des dargestellten Dreiecks liegen die elementaren Phasen des ternären Systems (Ti, B, C), auf den Seitenlinien die binären Phasen (TiC_{1-x} , TiB, TiB_2 , B_4C). Im Inneren des Dreiecks befinden sich die Bereiche koexistierender binärer und elementarer Phasen, wo sich die Titan- bzw. Bor-Verbindungen untereinander oder mit Kohlenstoff im Gleichgewicht befinden.

Thermodynamische Abschätzungen [8] sowie experimentelle Untersuchungen [9] in den Systemen Me-C-B (Me: Übergangsmetall der 4.-6. Hauptgruppe) führten zu einem ersten Überblick über koexistierende Phasen. Infolge der hohen Stabilität der Diboride stehen diese mit B_4C , Kohlenstoff und den Monokarbid im Gleichgewicht. Die Löslichkeiten zwischen Boriden und Karbiden sind durchwegs gering. Eine definierte ternäre Verbindung wurde nur im System Mo-B-C beobachtet.

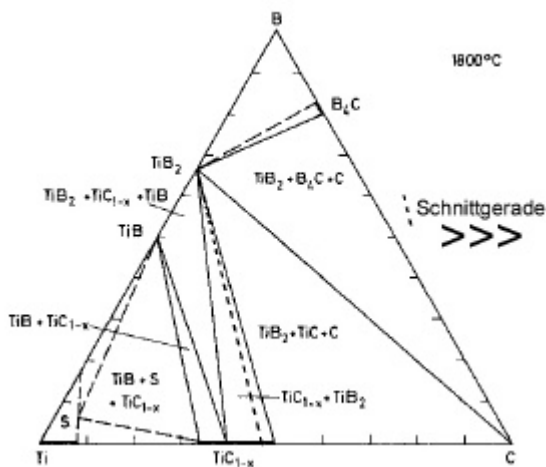


Abbildung 2.5: Isothermer Schnitt bei 2073 °K im System Ti-B-C [2].

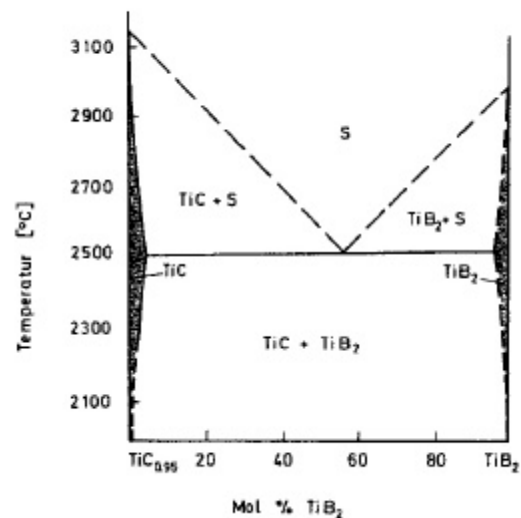


Abbildung 2.6: Konzentrationsschnitt $\text{TiC}_{0,95}$ – TiB_2 im System Ti-B-C [2].

Die Löslichkeit von TiB_2 in TiC_{1-x} ist stark abhängig von der Zusammensetzung des Karbids. Sie beträgt bei $\text{TiC}_{0,95}$ etwa 3 Mol% und bei $\text{TiC}_{0,68}$ etwa 7 Mol% TiB_2 (Abbildung 2.6). Die Härte der beiden Materialien TiC und TiB_2 lässt sich durch Zugabe des jeweils anderen Stoffes steigern. TiC mit Beimischungen von TiB_2 bzw. TiB_2 mit Beimischungen von TiC sind härter als die jeweilige binäre Ausgangsverbindung für sich allein betrachtet [10].

Das Ti-C-System wurde oben bereits vorgestellt, nachfolgend soll auf die beiden übrigen binären Randsysteme Ti-B und B-C eingegangen werden. Dabei werden auch werkstoffkundliche Besonderheiten borhaltiger Schichtmaterialien diskutiert.

Das System Ti-B unterscheidet sich deutlich von den oben vorgestellten Systemen Ti-C und Ti-N (Abbildung 2.7). Bor ist weder in einer der beiden Titanmodifikationen löslich noch Titan in der zweiten Randphase, dem rhomboedrischen β -Bor. In älterer Literatur wurde das Vorkommen von Titanboriden in den Stöchiometrien Ti_2B , Ti_3B_4 , TiB (kfz und orthorhombisch), TiB_2 und Ti_2B_3 angegeben. Diese sollten jeweils in der ihrem Bor/Metall-Verhältnis entsprechenden Kristallstruktur vorliegen. In den letzten Jahren haben sich als stabile Phasen nur TiB und TiB_2 herauskristallisiert. Auch die Existenz des hier eingezeichneten Ti_3B_4 wird diskutiert. Der Homogenitätsbereich der nachgewiesenen Boride ist äußerst schmal. Sie liegen unabhängig von der Temperatur in annähernd stöchiometrischer Zusammensetzung vor. Für das Titandiborid wird ein Schmelzpunkt im Bereich von $3225\text{ }^\circ\text{C}$ angegeben.

Metallboride sind im allgemeinen hart und besitzen bemerkenswerte physikalische Eigenschaften (z.B. hohe Schmelzpunkte, hohe elektrische Leitfähigkeiten). Ihre chemische Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation wächst mit dem Borgehalt. Viele Diboride stellen deshalb äußerst harte (TiB_2 3400 HV), chemisch indifferente, nicht flüchtige, hitzebeständige Stoffe dar mit hohen Schmelzpunkten ($> 3000\text{ }^\circ\text{C}$) und elektrischen Leitfähigkeiten, welche z.T. die der Elemente übersteigen (z. B. ist TiB_2 fünfmal leitfähiger als Ti). Man verwendet sie deshalb für Ofenauskleidungen, Turbinenschaufeln, Hitzeschilder, Raketenspitzen, Hochtemperaturreaktoren, Schmelztiegel, Verdampfungsgefäße, Pumpenlaufräder, Thermoelementverkleidungen. Denkbar wäre die Nutzung als Hochtemperaturelektroden.

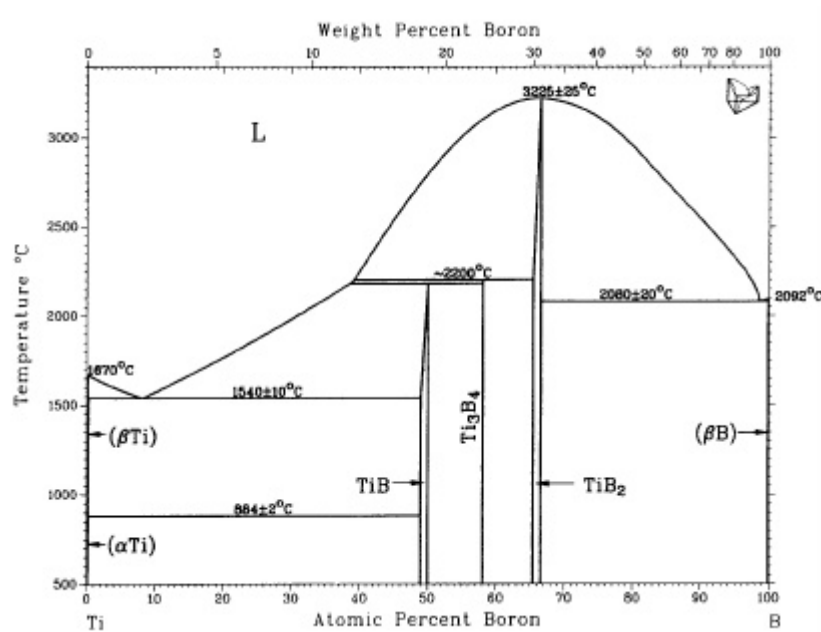


Abbildung 2.7: Phasendiagramm des Systems Ti-B [3].

Die spezifischen Eigenschaften von Metallboriden liegen nach [11] in ihrer Struktur begründet. Boride nehmen eine Sonderstellung innerhalb der interstitiellen Verbindungen ein. Während in

den Hydriden, Karbiden und Nitriden der Übergangsmetalle aufgrund der Atomradien die Nichtmetalle voneinander getrennt in den Oktaederlücken des kfz Metallgerüsts angeordnet sind, sind die Boratome aufgrund ihrer Größe und ihrer Elektronenstruktur in der Lage, direkte B-B-Bindungen auszubilden [12]. Die Art der B-Substruktur ist vom Borgehalt des Werkstoffs abhängig. Ausgehend von isolierten Atomen entstehen mit steigender Anzahl an nahen B-Nachbarn Paare, Einzelketten, die sich zusätzlich verzweigen können, Doppelketten, ein zweidimensionales B-Netzwerk in planarer oder gefalteter Form bis hin zu komplizierten dreidimensionalen Strukturen [6][12][13].

Aufgrund des B-Untergitters lassen sich die Boride nach Samsonov [14] in zwei Gruppen unterteilen:

- (1) In Boriden mit geringem Borgehalt (Bor:Metall = 1/3 bis 2) überwiegt der metallische Charakter.
- (2) Die Boride mit einem Bor:Metall-Verhältnis ab 2 besitzen ein mehrdimensionales Bornetz. Während im Diborid eine sp^2 -Hybridisierung vorliegt, entspricht die dreidimensionale Anordnung der Boratome in den höheren Boriden einem sp^3 -Hybrid. Beide Strukturen erfordern einen Elektronentransfer vom Metall zu den Boratomen. Die so stabilisierten kovalenten B-B-Bindungen bestimmen bei den Boriden entscheidend die Werkstoffeigenschaften, wie z.B. den Schmelzpunkt und die Härte.

Während TiB ein Beispiel für eine orthorhombische FeB-Struktur mit einzelnen Zickzackketten der Boratome ist, kristallisiert das Diborid des Übergangsmetalls Titan in der hexagonalen AlB_2 -Struktur [15] (Abbildung 2.8), die aus einer alternierenden Abfolge von dichtest gepackten Ebenen der Metallatome (A) und einem zweidimensionalen, ebenen Netz aus sechsatomigen B-Ringen (H) besteht (Stapelfolge AH AH). Eine Analyse der Bindungszustände für TiB_2 [7] bestätigte die Abwesenheit von B-B-Bindungen zwischen den einzelnen B-Ebenen. Die B-B-Bindungen innerhalb einer Ebene sind besonders stark ausgeprägt. B-Ti-Bindungen konnten natürlich ebenfalls beobachtet werden. Ti-Ti-Bindungen waren dagegen um Größenordnungen schwächer.

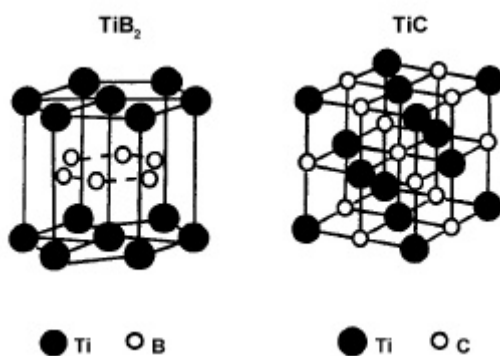


Abbildung 2.8:
Vergleich der Gitterstrukturen von
Titandiborid (links) und Titankarbid
(rechts).

Bei einem Vergleich der Kristallgitter zwischen dem kubischen Titankarbid und dem hexagonalen TiB_2 (Abbildung 2.8 zeigt beide Elementarzellen) stellt man fest, dass die dicht gepackten Titanebenen beider Phasen in der Lage sind, kohärente Grenzflächen zu bilden [17], so dass aus den beiden Phasen ein Verbundwerkstoff entstehen kann.

Das Phasendiagramm des Systems B-C ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Neben dem reinen Bor treten nur noch zwei Phasen auf, nämlich Borkarbid (B_4C) und Graphit. B_4C existiert im Bereich zwischen 9 und 20 at.% Kohlenstoff als einzige Phase, darüber befindet es sich im Gleichgewicht mit einer graphitischen Kohlenstoffphase. Interessant ist Borkarbid aufgrund seiner Eigenschaften und der daraus resultierenden Verwendung.

Borkarbid ist ein schwarzes, glänzendes Material. Es ist hart (ca. 3000 HV), chemisch sehr widerstandsfähig und schmilzt bei 2450 °C. Oberhalb einer Temperatur von 1000 °C ist Borkarbid das härteste bekannte Material. Die unter Normalbedingungen härtesten Materialien Diamant (10000 HV) bzw. c-BN (7000 HV) sind bei hohen Temperaturen instabil bzw. ihre Härte nimmt dramatisch ab. Man verwendet Borkarbid als Schleifmaterial, als Neutronenbremssmaterial für Kernreaktoren und für die kugelsichere Panzerung von Fahrzeugen, um nur einige Einsatzgebiete zu erwähnen, die eine hohe Abriebfestigkeit erfordern [18].

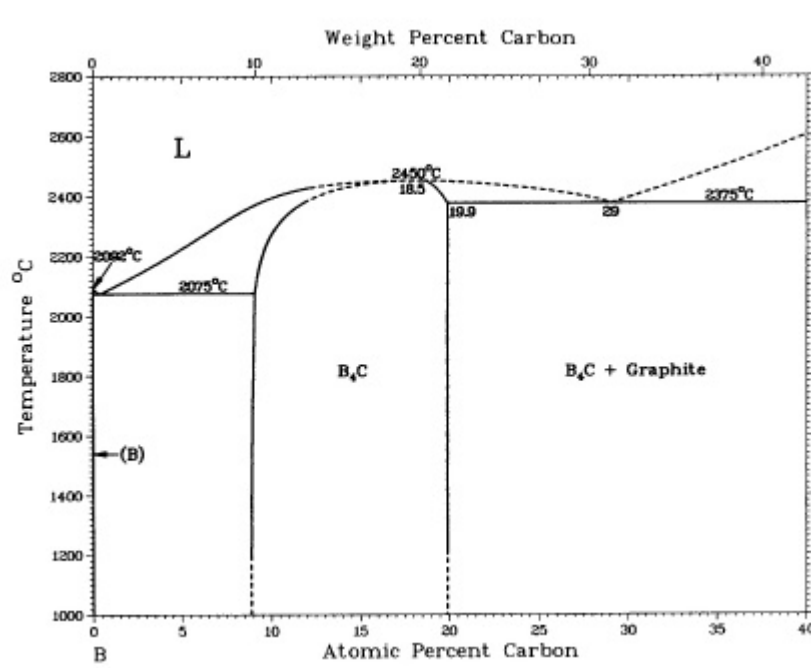


Abbildung 2.9: Das Phasendiagramm des Systems B-C [3].

Borkarbid kristallisiert in einer rhomboedrischen Gitterstruktur. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Packungsart sind $a=0,562$ nm und $c=1,212$ nm. Abbildung 2.10 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle.

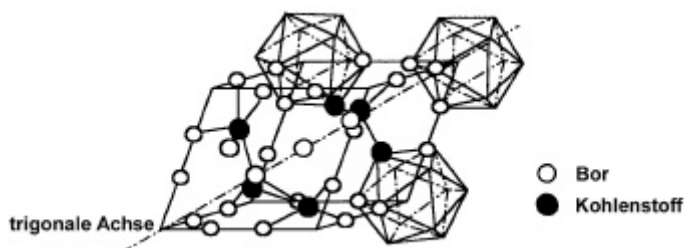


Abbildung 2.10:
Die Gitterstruktur von Borkarbid.

Die Struktur lässt sich am einfachsten durch ein in Richtung der Raumdiagonalen verzerrtes kubisch primitives Gitter beschreiben. Pro Elementarzelle ergeben sich somit zwölf ikosaedrische Plätze und drei Positionen in der linearen Kette. Ordnet man den Ikosaederpositionen alle Boratome und der linearen Kette alle Kohlenstoffatome zu, so ergibt sich die Formel $B_{12}C_3$, also drei Formeleinheiten B_4C . In den Ikosaedern lassen sich zwei kristallographisch ungleichwertige Lagen unterscheiden, einmal die, welche planar senkrecht zur dreizähligen Achse um die beiden äußeren Kettenatome angeordnet sind, ferner die, welche auf den Kanten der Elementarzelle anzutreffen sind und ebenfalls sechsmal vorkommen [19].

2.1.3 Das B-C-N-System

Abbildung 2.11 zeigt das ternäre System B-C-N und die sich darin befindenden Phasen. Borkarbid wurde im vorigen Abschnitt behandelt. In diesem Abschnitt werden daher die binären Verbindungen BN und CN, das elementare C-System und ternäre Verbindungen $B_xC_yN_z$ behandelt.

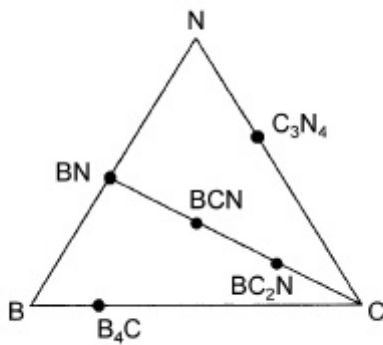


Abbildung 2.11:
Dreistoffdiagramm im B-C-N-System.

2.1.3.1 Kohlenstoff

Kohlenstoff kommt in mehreren Modifikationen vor (Abbildung 2.12). Man kennt zwei kristallisierte Formen: farblosen Diamant der Dichte $3,514 \text{ g/cm}^3$ und grauen, metallisch glänzenden Graphit der Dichte $2,26 \text{ g/cm}^3$. Darüber hinaus existieren eine Reihe farbiger Modifikationen C_n (n u.a. 60, 70, 76) mit kleinerer Dichte als der von Graphit, die man als Fullerene bezeichnet.

Graphit setzt sich aus übereinander gelagerten ebenen Kohlenstoffschichten zusammen, die ihrerseits aus miteinander kondensierten C6-Ringen (Kantenlänge $1,4210 \text{ \AA}$) bestehen. Eine solche Kohlenstoffebene stellt ein „Wabennetz“ dar. Dasselbe wiederholt sich bei den folgenden Ebenen, so dass im Gesamten eine „Schichtenstruktur“ entsteht (Schichtabstand $3,354 \text{ \AA}$) welche - von der Seite gesehen - das in Abbildung 2.13 wiedergegebene Aussehen hat.

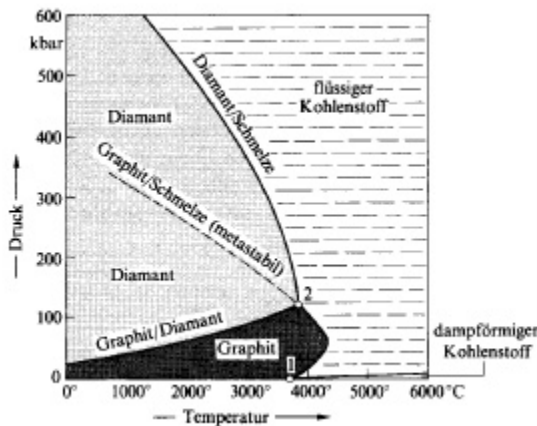


Abbildung 2.12:
Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs [13].
Bei nicht zu hohen Temperaturen (geringe Umwandlungsgeschwindigkeit) kann im Existenzgebiet des Diamanten auch metastabiler Graphit und im Existenzgebiet des Graphits auch metastabiler Diamant existieren.

Jedes Kohlenstoffatom ist im Graphit sp^2 -hybridisiert und bildet mit drei seiner vier Außenelektronen drei lokalisierte σ -Bindungen zu seinen drei Atomnachbarn aus. Die "vierten" Valenzelektronen der Kohlenstoffatome sind in delokalisierten π -Molekülorbitalen untergebracht, die aus einer Kombination der an der Hybridisierung nicht beteiligten, zu den sp^2 -Hybridorbitalen senkrecht orientierten p_z -Atomorbitalen der Kohlenstoffatome resultieren. Somit sind die Kohlenstoffatome in den Schichtebenen durch σ -Bindungen verknüpft, während zwischen den Ebenen infolge der nicht-bindenden delokalisierten Elektronen van-der-Waals-Kräfte für den Zusammenhalt der Graphitstruktur sorgen.

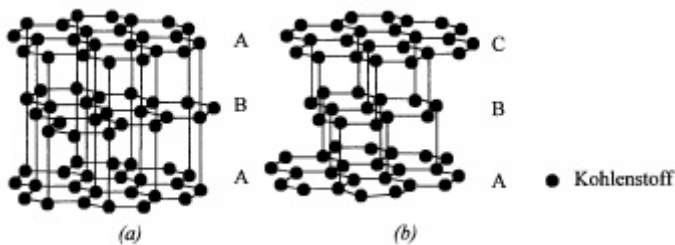


Abbildung 2.13:
Hexagonale (a) und rhomboedrische (b) Graphitstruktur.

Die in Abbildung 2.13(a) wiedergegebene Graphitform, bei der jede dritte Schicht in ihrer Lage der ersten entspricht (Schichtenfolge A, B, A, B, ...) ist die stabile und gibt die Struktur der gewöhnlich vorkommenden Form des Graphits wieder (hexagonaler- oder α -Graphit); daneben existiert noch eine andere Form (rhomboedrischer oder β -Graphit), bei der erst jede vierte Schicht in ihrer Lage der ersten gleicht (Schichtenfolge A, B, C; A, B, C, ... ,Abbildung 2.13(b)). Solche Bereiche der rhomboedrischen Struktur können neben statistischen Stapelfehlern durch mechanische Deformation von hexagonalen Kristallen entstehen und durch Hitzebehandlung wieder verschwinden.

Natürlicher Graphit bildet eine graue, undurchsichtige, schuppige, leicht spaltbare Masse (Dichte $2,26 \text{ g/cm}^3$), die schwachen Metallglanz aufweist. Er ist ein geruch- und geschmackloser Stoff, der unter 127 bar bei 3750 °C schmilzt und bei 3370 °C unter Bildung eines C_n -Dampfes (n hauptsächlich 3, aber auch 2, 4 ... , untergeordnet 1; Atombildungsenergie: 717 kJ/mol) sublimiert. Die delokalisierten π -Elektronen bedingen eine metallische Leitfähigkeit des Graphits parallel zu den Kohlenstoffschichten (2-dim. Elektronengas,

senkrecht zu den Schichten ist die Leitfähigkeit um den Faktor 10^4 kleiner). Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Graphits beträgt hierbei $2,6 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Sie nimmt - wie bei Metalleitern üblich - mit steigender Temperatur ab (negativer Temperaturkoeffizient). Der metallische Charakter des Graphits zeigt sich außer in der elektrischen Leitfähigkeit auch in seiner guten Wärmeleitfähigkeit, seiner starken Lichtabsorption sowie seinem metallischen Glanz. Die leichte Spalt- und Verschiebbarkeit längs der hexagonalen Ebene hat seine Ursache in den nur schwachen van der Waalschen Kräften zwischen den Ebenen. Man verwendet Graphit als Festschmierstoff, für elektrische Anwendungen (z.B. Elektroden für großtechnische Elektrolyse, Potentiometerleiterbahnen) und als Hochtemperatur-Strukturwerkstoff (z.B. als Matrizenmaterial in Heißpressen oder als Tiegelmateriale und zur Auskleidung von Öfen und Gießformen).

Die Struktur des Diamanten unterscheidet sich von der des Graphits dadurch, dass die beim Graphit frei beweglichen vierten Elektronen der Kohlenstoffatome einer Ebene mit den vierten Elektronen der beiden benachbarten Ebenen, abwechselnd nach oben und unten, zu Elektronenpaar-Bindungen zusammentreten, wobei die π -Bindungen des Graphits verschwinden. Dies führt zu einer "Wellung" (Sesselform der Sechsringe), Parallelverschiebung und engeren Packung der ursprünglichen Graphitebenen. Da jedes Kohlenstoffatom vier homöopolare Bindungen besitzt (sp^3 -Hybridisierung), ist es tetraedrisch, im Abstand von je $1,5445 \text{ \AA}$, von vier anderen Kohlenstoffatomen umgeben, während es im Graphitgitter im Abstand von $1,4210 \text{ \AA}$ triangular von drei anderen C-Atomen umgeben ist. Wie im Falle des Graphits kennt man auch beim Diamanten neben der normalen Form („kubischer Diamant“, Schichtenfolge A, B, C, A, B, C, ...) noch eine zweite Form („Lonsdaleit“, „hexagonaler Diamant“, Schichtenfolge A, B, A, B, ...), die sich von der normalen Diamantform unterscheidet wie das Wurtzitgitter vom Zinkblendegitter.

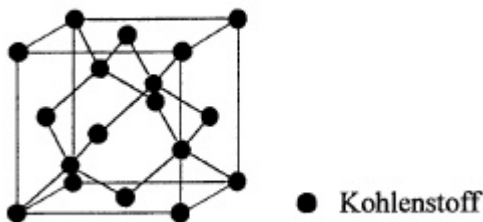


Abbildung 2.14: Diamantstruktur („Zinkblende“).

In Form des reinen Diamanten bildet der Kohlenstoff äußerst harte, jedoch ziemlich spröde, glänzende, wasserklare, geruch- und geschmacklose, sehr stark lichtbrechende und -dispersierende Kristalle der Dichte $3,514 \text{ g/cm}^3$, die nach Umwandlung in Graphit unter 127 bar bei 3750 °C (Punkt 1 der Abbildung 2.12) oder ohne Umwandlung z. B. unter 130 kbar bei 3800 °C (Punkt 2 = Tripelpunkt) schmelzen. Erhitzt man Diamanten unter Luftabschluss auf über 1500 °C , so gehen sie unter geringer Wärmeentwicklung in Graphit über (der bei Zimmertemperatur metastabile Diamant ist unter diesen Bedingungen instabil): $C_{\text{Diamant}} \leftrightarrow C_{\text{Graphit}} + 1,899 \text{ kJ}$. Diamant besitzt die höchste Wärmeleitfähigkeit aller bekannten Substanzen (fünfmal höher als die von Kupfer) und einen der niedrigsten thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Das Fehlen der π -Bindungen macht den Diamanten zum Nichtleiter und bedingt seine Festigkeit und außerordentliche Härte nach allen drei Richtungen des Raumes hin. Der Wärmetransport in Isolatoren (dielektrischen Kristallen) findet überwiegend durch Gitterschwingungen, d.h. Phononen statt. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Diamanten beruht

auf seiner homogenen, isotropen Struktur (ausschließlich C-Atome, Bindungen gleichgerichtet im Raum) und der damit verbundenen vergleichsweise verlustarmen Phononenausbreitung. Aufgrund seiner Härte ist Diamant effektiver und effizienter als alle anderen Materialien, die zum Schleifen, Schneiden, Bohren, Drehen und zur Werkzeugherstellung verwendet werden. Seine hohe Wärmeleitfähigkeit macht ihn ideal für die Kühlung schneller Hochleistungselektronik. Einschränkungen bestehen bei der Bearbeitung von eisenhaltigen Werkstoffen bei hohen Temperaturen, da hierbei Eisenkarbide entstehen.

Diamant kann man in Form dünner Schichten durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) auch bei Normaldruck und darunter herstellen. Hierzu werden kohlenstoffhaltige Gase, z. B. Methan, in Gegenwart von Wasserstoff bei 2000 °C oder in Plasmaentladungen zersetzt und die Zersetzungsprodukte auf geeigneten Flächen kondensiert. Je nach den Reaktionsbedingungen scheiden sich entweder nano- oder mikrokristalliner Diamant oder weiche, wasserstoffreiche Polymere bis zu sehr harten Schichten von „diamantartigem Kohlenstoff“ mit relativ geringen Wasserstoffgehalten ab („Diamond-Like-Carbon“, DLC). Wasserstoff dient zur Absättigung der im Material vorhandenen freien Bindungen der Kohlenstoffatome, die oft nur mit drei artgleichen Nachbarn vorhanden sind. Die Kohlenstoffringe ordnen sich paarweise oder einzeln an (Abbildung 2.15).

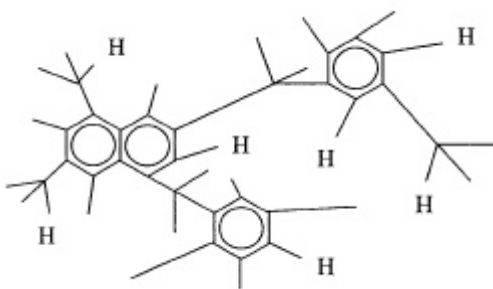


Abbildung 2.15: Struktur von DLC.

In DLC sind die Anteile an sp²- und sp³-Hybridisierung entscheidend für die Eigenschaften des Materials. Während bei der sp³-Hybridisierung vier σ -Bindungen entstehen, besteht die sp²-Hybridisierung aus drei σ -Bindungen, ergänzt durch eine schwache π -Bindung. Hartes DLC hat einen Wasserstoffanteil von weniger als 10 % im Material. Mit Zunahme des sp³-Anteils nehmen auch die Härte und der Elastizitätsmodul der Schicht zu. Wegen seiner amorphen Struktur wird DLC auch als a-C:H (amorphous carbon) bezeichnet und wegen der Mitwirkung von Ionen bei der Schichtbildung als i-C (ion carbon). Sie sind besonders geeignet für tribologische Anwendungen, als Beschichtung für optische Komponenten, als Schutzschicht gegen Diffusion oder chemischen Angriff und zur Erhöhung der Verträglichkeit (Biokompatibilität) von medizinischen Implantaten. Es ist auch möglich amorphe Kohlenstoffschichten mit sehr hohen Anteilen an sp²-hybridisiertem Kohlenstoff zu erzeugen. Sie eignen sich hervorragend als Gleitschichten.

2.1.3.2 Bornitrid

Zwei benachbarte Kohlenstoffatome weisen zusammen ebenso viele Elektronen auf (4+4), wie eine Gruppe aus einem Bor und einem Stickstoffatom (3+5). Somit sind CC- und BN-Gruppierungen miteinander isoelektronisch, und man gelangt durch Tausch von CC-Paaren gegen BN-Paare zu isoelektronischen Bor-Stickstoff-Verbindungen.

Als Folge dieses Sachverhaltes existieren analoge Gitter-Strukturen für die verschiedenen Festkörpermodifikationen von Kohlenstoff und Bornitrid. Bei einem Vergleich der einzelnen Phasen innerhalb des C- und des BN-Systems stellt man ebenfalls fest, dass diese in gleicher Strukturbeziehung zueinander stehen, wie die Phasen des jeweils anderen Systems.

Hexagonales BN besitzt wie der isoelektronische Graphit eine Schichtenstruktur, bei der die eine Hälfte der Kohlenstoffatome einer Graphitschicht durch Boratome, die andere Hälfte durch Stickstoffatome ersetzt ist („anorganischer Graphit“, Abbildung 2.16).

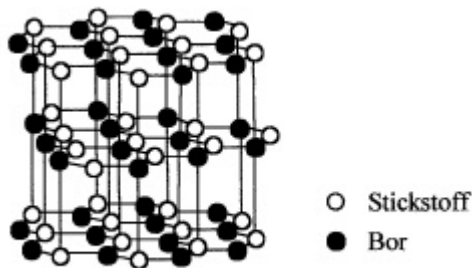


Abbildung 2.16:
Struktur von hexagonalem Bornitrid (h-BN).

Das Bornitrid-Molekül von h-BN baut sich aus wabenförmig vernetzten, kovalent gebundenen Bor- und Stickstoffatomen auf. Die Übereinanderlagerung der BN-Schichten erfolgt dabei zum Unterschied vom Graphit so, dass alle Sechsecke der Schichten senkrecht übereinander liegen, wobei ober- und unterhalb jedes Boratoms je ein Stickstoffatom und ober- und unterhalb jedes Stickstoffatoms je ein Boratom der beiden Nachbarschichten angeordnet ist. Die Gitterabmessungen sind praktisch die gleichen wie beim Graphit (BN-Abstand: 1,446 Å, Schichtenabstand. 3,33 Å; entsprechende Abmessungen beim Graphit: 1,421 bzw. 3,35 Å), was hier wie dort für einen gewissen Doppelbindungscharakter der Bindungen spricht (B-N: 1,58; B=N: 1,37 Å); die NBN-, und BNB-Winkel betragen 120°. Dass das Bornitrid zum Unterschied vom schwarzgrauen Graphit weiß ist und den elektrischen Strom nicht leitet (bzw. erst bei sehr hohen Temperaturen leitend wird), hängt damit zusammen, dass die überschüssigen Elektronen in diesem Falle nicht in Form beweglicher π -Elektronen vorliegen, sondern wegen der Ungleichartigkeit der Bindungspartner bevorzugt am Stickstoff lokalisiert sind. h-BN besitzt eine Dichte von 2,25 g/cm³, sein Schmelzpunkt liegt bei 3270 °C, es ist reaktionsträge und geht beim Erhitzen an Luft erst bei einer Temperatur >750 °C in Boroxid über. Man verwendet das hexagonale α -Bornitrid als Hochtemperatur-Schmiermittel, als Formtrennmittel beim Metallguss, zur Herstellung hochtemperaturbeständiger keramischer Gegenstände (Tiegel, Schmelzpfannen; günstig wegen geringer Benetzbarkeit von h-BN) sowie zur Auskleidung von Raketenbrennkammern, Plasmabrennern und Kernreaktoren.

Die dem kubischen Diamant bzw. der Zinkblende entsprechende, dichtere ($d=3,45$ g/cm³), kubische β -Modifikation des Bornitrids (c-BN, „Borazon“, „anorganischer Diamant“) ist extrem hart (nach dem Diamanten das härteste bisher bekannte Material) und verbrennt erst bei 1900 °C. Abbildung 2.17 zeigt die Gitterstruktur von c-BN. Der BN-Abstand entspricht mit 1,56 Å (CC-Abstand im Diamant: 1,54 Å) einer Einfachbindung (1,58 Å) und ist damit erwartungsgemäß größer als in der hexagonalen α -Form (1,45 Å).

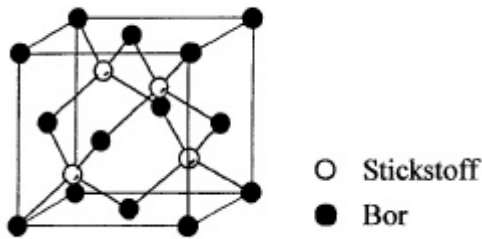


Abbildung 2.17:
Struktur von kubischem Bornitrid (c-BN).

Das c-BN wird zur Herstellung von Schleif- und Schneidstäben und zur Bearbeitung von gehärteten Stählen sowie Werkzeug- und Chromnickelstählen genutzt. Seine Härte bleibt bis etwa 600 °C erhalten, während die Härte etwa von WC („Widia“) bereits bei 300-400 °C erheblich abnimmt. Die Erzeugung von c-BN geschieht durch HPHT-Synthese und durch Beschichtungsverfahren (PVD+CVD).

Von Bornitrid sind insgesamt vier verschiedene polymorphe Modifikationen bekannt. Dies sind die bereits diskutierte graphitähnliche hexagonale Struktur mit sp^2 -hybridisierten Bindungen und die sp^3 -hybridisierte Zinkblendestruktur als kubisches Bornitrid. Weiterhin sind eine dichte hexagonale Phase als wurtzitisches Bornitrid (γ -BN, w-BN) und eine rhomboedrische Phase (r-BN) nachgewiesen. Neben dem amorphen Bornitrid (a-BN) gibt es noch eine turbostratische Phase (t-BN). Turbostratisches Bornitrid besitzt in der hexagonalen Gitterebene die gleiche Struktur wie das hexagonale Bornitrid, jedoch sind diese Gitterebenen beliebig voneinander versetzt, so dass sich nur in zwei Richtungen eine Gitterstruktur erkennen lässt. Von den Eigenschaften gleicht das t-BN dem h-BN. Das klassische Phasendiagramm (Abbildung 2.18) von Bundy [21] zeigt, dass bei Normalbedingungen die hexagonale Phase stabil ist. Dies wird jedoch mit neueren theoretischen Überlegungen, die auf einem aus thermodynamischen Daten berechneten Gleichgewichtsphasendiagramm beruhen [22], in Frage gestellt. Nach diesen Berechnungen kann bei Normalbedingungen auch das c-BN als stabile Phase existieren. Bislang ist jedoch noch keine eindeutige Klärung dieses Sachverhaltes erfolgt.

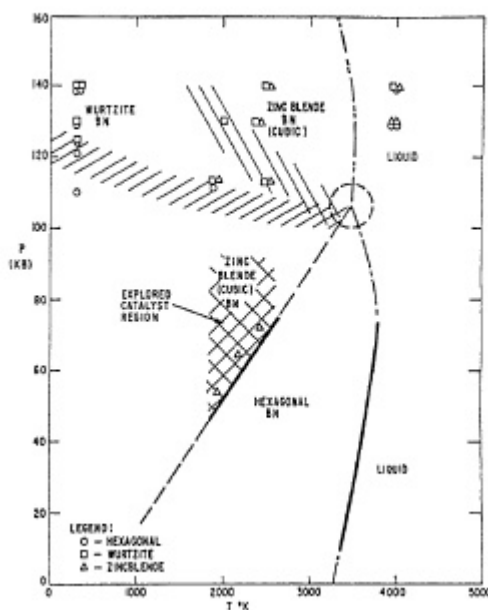


Abbildung 2.18:
Klassisches Phasendiagramm des Bornitrid-
Systems [21].

2.1.3.3 Karbonitrid (β - C_3N_4)

Nach einem Modell von Cohen ist die Härte eines Materials proportional zu dessen Kompressionsmodul. Dieser empirisch ermittelte Sachverhalt gilt jedoch nur für ideale, annähernd defektfreie, isotrope Systeme [23][24][25].

Zur Berechnung des Kompressionsmoduls K kovalent gebundener Feststoffe stellten Cohen und Liu eine semiempirische Gleichung auf, mit deren Hilfe K in Abhängigkeit von der Bindungslänge, der Koordinationszahl und der Ionizität der Bindung berechnet werden kann [24][26][27].

Auf der Basis dieser Gleichung sagten Liu und Cohen voraus, dass kristalline Karbonitride mit tetraedrisch gebundenem Kohlenstoff ein extrem hohes Kompressionsmodul besitzen [24]. In Analogie zum bekannten, relativ harten und auch technologisch bedeutsamen β - Si_3N_4 schlugen sie das Karbonitrid β - C_3N_4 als einen möglichen Kandidaten für eine extrem harte Karbonitridmodifikation vor, die diamantähnliche Eigenschaften und zudem eine gute chemische Beständigkeit bei hohen Temperaturen besitzt.

Basierend auf den zunehmenden Kenntnissen über den Zusammenhang zwischen Aufbau und Eigenschaften des Karbonitrids wurde in den letzten Jahren die Herstellung des theoretisch vorhergesagten β - C_3N_4 durch unterschiedliche CVD- und PVD-Verfahren intensiv angestrebt. Es existiert jedoch kein sicherer Hinweis auf eine gelungene Synthese oder Schichtabscheidung, überzeugende analytische Beweise wurden noch nicht vorgestellt. Bislang ist nicht entschieden, ob die Herstellung des Materials möglich ist.

2.1.3.4 Borkarbonitrid ($B_xC_yN_z$)

Aus den oben erwähnten theoretischen Überlegungen und Modellen von Liu und Cohen folgt, dass die Härte von Materialien vom Volumen der beteiligten Atome und insbesondere von der Bindungslänge abhängt. Das bedeutet, dass Verbindungen mit kurzen, kovalenten und somit starken Bindungen die größten Härtewerte aufweisen sollten.

Viele der heute bekannten oder theoretisch prognostizierten sehr harten Stoffe, wie Diamant, c-BN, B_4C oder C_3N_4 sind Mitglieder des ternären Systems B-C-N, dessen Elemente, die sich in der 2. Periode des Periodensystems in der 5., 6. und 7. Hauptgruppe befinden, eine deutliche Tendenz zur Ausbildung kurzer, kovalenter Bindungen besitzen.

Unter „BCN“ versteht man im Allgemeinen Mischphasen aus Kohlenstoff und Bornitrid in sp^2 - und/oder sp^3 -gebundenem Zustand. $B_xC_yN_z$ bezeichnet daher in den meisten Fällen die mittlere stöchiometrische Zusammensetzung mehrerer Phasen. Thermodynamisch ist nach den derzeitigen, aber noch unsicheren Berechnungen, nur bei einer Temperatur von 1000 °K einphasiges BCN erlaubt. Überwiegt beim BCN der sp^2 -gebundene Anteil, so spricht man von h-BCN, überwiegt der sp^3 -gebundene Anteil, dann wird es mit c-BCN bezeichnet. In neueren Arbeiten wird dann von einer ternären BCN-Verbindung gesprochen, wenn Bindungsverhältnisse zwischen all den Elementen nachgewiesen werden können (B-C, B-N, C-N Bindungen). Von der kubischen Modifikation des Borkarbonitrids (c-BCN) wird erwartet, dass ihre Härte an Diamant heranreicht und theoretische Arbeiten zeigen, dass c-BCN unter Normalbedingungen metastabil wie Diamant und c-BN ist [28][29]. Experimentell ist Borkarbonitrid bis heute als Vollmaterial nur in hexagonaler Form mit geringer Kristallgröße

erzeugt worden. Dubovik und Andreeva geben an, durch Heißpressverfahren h-BCN hergestellt zu haben [30].

Für BCN-Schichten, ob in der kubischen oder der hexagonalen Form, wird auch an die Einsatzmöglichkeiten der oben behandelten Stoffe gedacht. Speziell bei diesem Material sieht man die Vorteile bei der Einstellung von Eigenschaften, die zwischen dem schwarzen, elektrisch gut leitenden Graphit und dem weißen, isolierenden hexagonalen Bornitrid liegen.

Die Strukturen, die grundlegenden Eigenschaften und die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten von Borkarbonitriden werden ausführlich in [31][32][33] beschrieben. Daraus ergeben sich folgende Anwendungen:

- als Schutzschicht, speziell als kratzfeste, thermoschockbeständige, optische Beschichtung
- als Werkzeugbeschichtung bei tribologischen Problemen und in der Mikrotechnik
- als Hochtemperatur-Hochleistungshalbleiter
- als Erste-Wand-Material für Fusionsreaktoren
- als Material zum Einsatz bei sehr hohen Temperaturen in aggressiven Medien
- als High-Performance- und Leichtverbundwerkstoff-Material für die Luft- und Raumfahrt und andere Hochtemperatur-Anwendungen

Wegen dieser vielversprechenden Möglichkeiten wurde die Herstellung von B/C/N-Materialien in den letzten Jahren durch unterschiedliche Verfahren intensiv angestrebt. Es gibt systematische Forschungsaktivitäten in diesem Bereich. Die hier genutzten Verfahren sind meist PVD- und CVD-Prozesse mit borhaltigen Spendermedien. Als Beispiel sollen einige Arbeiten, die über die Erzeugung von B/C/N-Materialien in Schichtform berichten, genannt werden [34]-[41]. In [42][43][44] wird über die Synthese von $B_xC_yN_z$ -Schichten mit geringen Schichtanteilen der Zusammensetzung $x=y=z=1$ (in Form von a-BCN oder t-BCN) berichtet.

Die Synthese ternärer B/C/N-Verbindungen ist nicht nur bei der Herstellung dünner Schichten Gegenstand aktueller Forschung. Kürzlich synthetisierten Solozhenko et al. unter hohem Druck ($1,8 \cdot 10^6$ bar, HPHT) eine kubische Phase des bisher nur als hexagonale Phase bekannten BC_2N , in der die Atome ähnlich wie im Diamanten angeordnet sind und die demzufolge eine hohe Härte, über der von c-BN, aufweist. Als Ausgangsmaterial verwendeten sie die „weichen“ Borkarbonitride BC_2N und BC_4N , die in Pulverform vorlagen und vor dem Syntheseprozess vermischt wurden [45]. Von einer c- BC_2N -Synthese als Schichtmaterial ist in der Literatur bisher nicht berichtet worden.

2.2 Beschichtungsverfahren (Beschichtungstechnik)

An Oberflächen werden, abhängig von den Beanspruchungsarten, vielseitige Anforderungen gestellt (Abbildung 2.19).

Die Randschichteigenschaften müssen dabei dem jeweiligen Anforderungsprofil angepasst werden, was zur Entwicklung zahlreicher Oberflächenveredelungsverfahren geführt hat [46][47]. Als Verfahren zur Modifikation von Oberflächen und Randschichten kommen prinzipiell eine Vielzahl von Techniken in Frage. Bei einigen Verfahren wird die Oberfläche

dadurch verändert, dass eine Schicht aufgebracht wird, andere (z.B. Ionenstrahlverfahren) modifizieren direkt einen dünnen Bereich an der Oberfläche des Substrates.

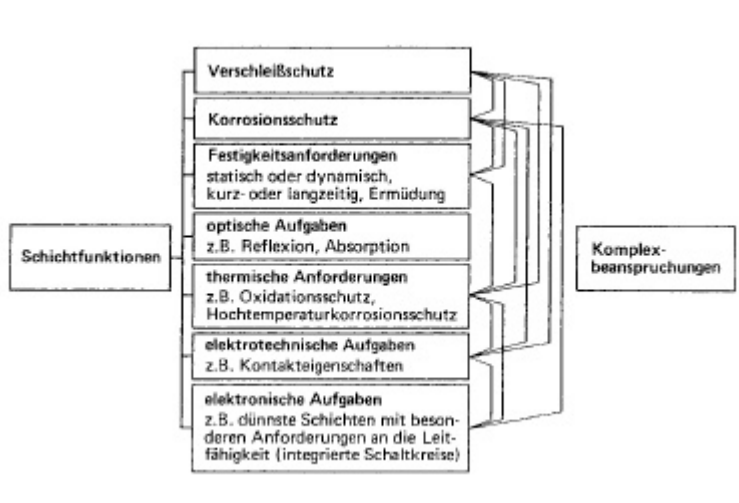


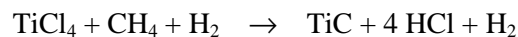
Abbildung 2.19:
Übersicht über die wichtigsten Schichtfunktionen. (aus [46])

Unter den Beschichtungsverfahren sind neben galvanischen Techniken die Abscheidungen aus der Dampf- oder Gasphase besonders geeignet für die Herstellung von Verschleißschutzschichten, da hiermit Schichten mit sehr hoher Härte abgeschieden werden können.

Die beiden wichtigsten Varianten der Gasphasenabscheidung, das PVD (Physical Vapour Deposition)- und das CVD (Chemical Vapour Deposition)-Verfahren, unterscheiden sich hinsichtlich der Zuführung der Beschichtungskomponenten in den Reaktionsraum und der Druckverhältnisse.

2.2.1 CVD-Verfahren

Beim CVD-Verfahren wird ein Gasgemisch in den Reaktionsraum eingeleitet, das durch eine chemische Reaktion bei erhöhter Temperatur den Feststoff bildet und sich unter der katalytischen Wirkung der Substratoberfläche auf dem Grundmaterial niederschlägt. So lässt sich z.B. eine Titankarbid(TiC)-Hartstoffschicht durch folgende Reaktion erzeugen [47]:



Da die hierzu notwendige Reaktionsenergie über eine Temperatur von etwa 1000 °C bereitgestellt werden muss, sind die zu beschichtenden Teile im Gegensatz zu den PVD-Verfahren einer hohen Temperaturbelastung ausgesetzt, was die Beschichtung vieler Werkstoffe schwierig oder unmöglich macht. Problematisch sind außerdem die dabei auftretenden flüchtigen z.T. giftigen oder hochkorrosiven Nebenprodukte (HCl), die verfahrenstechnisch entsorgt werden müssen. Vorteile der CVD-Verfahren gegenüber der PVD-Technik liegen in der Beschichtbarkeit auch geometrisch komplizierter Teile, wobei Schichten haftfest auch ohne großen Reinigungsaufwand auf der Substratoberfläche abgeschieden werden können und in den hohen Abscheideraten, die direkt über den Arbeitsdruck variiert werden können. Dieser liegt im Gegensatz zum PVD-Verfahren bei Werten von ca. 1–10 mbar, was allerdings auch zu starken Verunreinigungen der Gasatmosphäre und folglich der Schicht führen kann. Es existieren bei

diesem Verfahren mehrere Varianten, man unterscheidet u.a. zwischen thermischen CVD-Prozessen und Plasma-aktiviertem CVD (PA-CVD). Die wichtigsten Reaktionstypen beim erstgenannten Verfahren sind die Chemosynthese, die Pyrolyse und die Disproportionierung. Beim PA-CVD Prozess werden die chemischen Reaktionen durch ein Plasma aktiviert und finden daher bei gegenüber der thermischen CVD tieferen Temperaturen von ca. 500°C statt [47]. Beim MO-CVD, einer neueren Verfahrenstechnik, werden Metall-Organische Prekursoren eingesetzt und die Temperatur kann dadurch auf bis zu 100 °C gesenkt werden.

Da das bei dieser Arbeit verwendete Beschichtungsverfahren eine Kombination aus PVD-Beschichtungsverfahren (Aufdampfen) und Ionenstrahlverfahren darstellt, soll auf diese beiden Methoden nachfolgend genauer eingegangen werden.

2.2.2 PVD-Verfahren

Unter dem Begriff PVD (Physical Vapour Deposition) werden Beschichtungsverfahren verstanden, mit denen Metalle, Legierungen oder chemische Verbindungen durch Zufuhr thermischer Energie oder durch Teilchenbeschuss im Hochvakuum abgeschieden werden [48], d.h. das Beschichtungsmaterial wird auf verschiedene Art und Weise aus einem Feststoff in die Dampfphase überführt und kondensiert anschließend auf einer Substratoberfläche.

Zu den drei Hauptgruppen der PVD-Verfahren zählen das Aufdampfen, das Ionenplattieren und die Kathodenzerstäubung (Sputtering).

2.2.2.1 Aufdampfen

Beim Aufdampfen wird das Beschichtungsmaterial in einem Elektronenstrahl-Verdampfer oder thermischen Verdampfer erhitzt. Die hierbei verdampften Atome breiten sich im Vakuum (Hochvakuum 10^{-7} - 10^{-5} mbar) aufgrund der großen mittleren freien Weglängen in erster Näherung kugelsymmetrisch aus. Sie gelangen praktisch geradlinig zum Substrat und kondensieren auf dem Substrat und anderen Flächen in der Vakuumkammer zu einer Schicht (Abbildung 2.20).

Die Energie der verdampften Atome ist thermisch und durch die Verdampfungstemperatur T_V des Materials gegeben. Ihre mittlere kinetische Energie folgt somit aus der kinetischen Wärmetheorie ($E=3/2 \cdot k \cdot T_V$, k ist die Boltzmann-Konstante) und liegt in der Größenordnung von 0,1 eV. Die mit der reinen Bedampfungstechnik hergestellten Schichten weisen deshalb allerdings oft nicht die gewünschten Eigenschaften wie gute Adhäsion oder hohe Schichthärte auf.

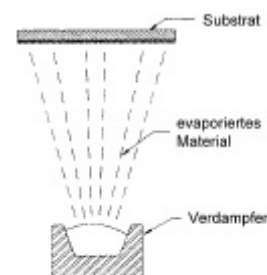


Abbildung 2.20: Aufdampftechnik.

Das Aufdampf-Verfahren zeichnet sich durch eine einfache Handhabung und hohe Abscheideraten aus. Probleme treten lediglich bei der Beschichtung von nichtplanen Werkstücken durch inhomogene Schichtdicken auf. Die Haftung im Übergangsbereich (Interface) zwischen dem Substrat und der Schicht ist nicht besonders gut, was auf Kontaminationen der Substratoberfläche und auf Eigenspannungen der Schicht beruht. Daneben

kann es noch weitere Gründe für eine unzureichende Adhäsion der Schicht geben, da die Adhäsionsstärke beispielsweise von der Werkstoffkombination Schicht-Substrat abhängt. Die genannten Faktoren haben unter anderem zur Folge, dass aufgedampfte Schichten oft nicht beliebig dick sein können, da die Beschichtungen sich beim Erreichen bestimmter Schichtdicken vom Substrat abheben.

Neben der Erzeugung von Schichten, die nur aus einem Element bestehen, ist auch das Aufdampfen von Legierungs- und Verbindungsschichten möglich. Die Verwendung von entsprechenden Legierungen oder Verbindungen als Aufdampfmaterial ist jedoch in vielen Fällen problematisch, da meist entweder ein Legierungselement bevorzugt verdampft oder die Verbindungen sich zersetzen. Deshalb wird zur Erzeugung von Legierungsschichten häufig eine Anlage verwendet, die mit zwei oder mehr Verdampfungseinrichtungen ausgestattet ist. Verbindungsschichten werden meist *in situ* erzeugt. Um z.B. Oxide oder Nitridschichten herzustellen, kann während des Aufdampfens gezielt Sauerstoff oder Stickstoff in die Aufdampfanlage eingelassen werden. In diesem Fall spricht man von reaktivem Aufdampfen, da die eingelassenen Gase mit dem verdampften Material zu einer Verbindung reagieren (Abschnitt 2.4.4).

Eine Verbesserung der Schichteigenschaften gegenüber dem reinen Aufdampfen lässt sich erreichen, indem die Energie der schichtbildenden Dampfteilchen durch zusätzliche Maßnahmen erhöht wird, wie dies beim Ionenplattieren und auch beim Sputterverfahren geschieht.

2.2.2.2 Ionenplattieren

Unter den Ionenplattierverfahren werden Beschichtungsmethoden zusammengefasst, bei denen ein Teil der zum Substrat fliegenden Atome ionisiert und durch ein elektrisches Feld auf höhere Energien gebracht wird. Das Verfahren unterscheidet sich vom Aufdampfen prinzipiell dadurch, dass in der Vakuumkammer in einer Argon-Atmosphäre ein Plasma gezündet wird, und die nun teilweise ionisierten Atome durch eine Potentialdifferenz zwischen Verdampfer und Substrat beschleunigt werden. Die erhöhte Energie der verdampften Atome wirkt sich günstig auf die Schichteigenschaften aus und führt zu einer besseren Haftung der Schichten. Je nach Typ der Gasentladung, in der die Atome ionisiert werden, unterscheidet man zahlreiche Varianten.

2.2.2.3 Kathodenzerstäubung (Sputtering)

Bei der Kathodenzerstäubung (Sputtering) wird ein aus Schichtmaterial bestehendes Target durch Beschuss von energiereichen Ionen, die ihren Impuls auf die Targetatome übertragen, zerstäubt (dieses Phänomen wird später im Rahmen der Ionenstrahlverfahren noch genauer behandelt). Die emittierten Atome werden direkt zur Beschichtung des Substrates verwendet oder aber ionisiert und durch ein am Substrat anliegendes Potential beschleunigt, bevor sie sich als Schicht auf dem Substrat niederschlagen. Im Vergleich zu den thermisch verdampften Atomen besitzen die abgesputterten eine höhere mittlere Energie in der Größenordnung 1-10 eV. Dies erhöht die Mobilität der Adatome auf dem Substrat, was wiederum die Schichteigenschaften verbessert. Die Sputtermethode selbst lässt sich, je nach Ionenerzeugungsmechanismus, in eine Reihe von Verfahren untergliedern. So können die Ionen z.B. durch Zünden eines Plasmas zwischen Schichtmaterial und Substrat erzeugt werden. Beim Magnetron-Sputtern, auch Hochleistungszerstäuben genannt, wird das erzeugte Plasma mittels

eines statischen und/oder dynamischen Magnetfelds zwischen Schicht und Target konzentriert; auch hier existieren verschiedene Varianten.

Eine umfassende und ausführliche Darstellung der verschiedenen PVD-Verfahren und auch der CVD-Methoden findet man z.B. in [46][47][50].

2.3 Oberflächenmodifizierung durch Ionenstrahlen

Beschichtungsmethoden oder Oberflächenmodifizierungen, bei denen das Substrat bzw. die Schicht einem gerichteten Ionenstrahl ausgesetzt wird, nennt man Ionenstrahlverfahren. Vor der Prozessbeschreibung sollen die den Verfahren zugrunde liegenden physikalischen Prozesse, die bei der Oberflächenmodifikation durch Ionenbeschuss auftreten, erläutert werden.

2.3.1 Ionen-Festkörper-Wechselwirkung

2.3.1.1 Wechselwirkungsmechanismen

Beim Beschuss von Festkörpern mit energiereichen Ionen erleiden die auf den Festkörper auftreffenden, geladenen Teilchen durch verschiedene Mechanismen Energieverluste, die zu ihrer Abbremsung führen. Es finden dabei Wechselwirkungen mit den Atomen, bzw. den Atomkernen und den Elektronen des Festkörpermateriale statt. Man kann diese ganz allgemein als elastische und inelastische Streuprozesse beschreiben, bei denen die kinetische Energie des eindringenden Ions an den Festkörper abgegeben wird. Die möglichen auftretenden Wechselwirkungsprozesse und ihre Auswirkungen sind dabei:

Streuprozess:

Inelastisch an Elektronen

Elastisch an Elektronen

Inelastisch an Kernen

Elastisch an Kernen

Wirkung im Festkörper:

Anregung, Ionisation der Festkörper-Atome

Erzeugung von Bremsstrahlung

Kernreaktionen, Kernanregung

Stoßkaskaden, Defektbildung

Als weiteren Wechselwirkungsprozess kann man noch die elastische Streuung an ganzen Atomen hinzunehmen. Des Weiteren kommt es zu inelastischen Kollektivanregungen des Gitters (Erzeugung von Phononen), die jedoch nur wenig (<5%) zum Energieverlust der Ionen beitragen. Ein Teil der auf die Oberfläche treffenden Ionen dringt überhaupt nicht in den Festkörper ein, sondern wird an der Festkörperoberfläche reflektiert, ein weiterer Teil gestreut und danach ejiziert.

Der relative Anteil dieser Wechselwirkungsprozesse am Gesamtprozess hängt vom Substratmaterial (Kernladungszahl und Masse der Festkörper-Atome), der Ionenart (Ionenmasse) und insbesondere von der kinetischen Ionenenergie ab. Da in dieser Arbeit mit (niedrigen) Ionenenergien von maximal 1 keV gearbeitet wurde, spielen weder die elastischen Wechselwirkungen mit den Elektronen noch die inelastischen Wechselwirkungen mit den Kernen eine bedeutende Rolle und werden daher im Folgenden vernachlässigt. Damit reduziert

sich der Energieverlust der eingeschossenen Ionen im Wesentlichen auf zwei Wechselwirkungsarten:

elastische Streuung an den Atomkernen (nuklearer Energieverlust): ein Teil der Energie des Ions wird auf die Kerne übertragen, was zu Atomverlagerungen im Festkörper führt. Hierbei kann es zu großen Richtungsänderungen bis hin zur Rückstreuung des einfallenden Ions kommen. Im Rahmen der theoretischen Beschreibung der Streuprozesse (s.u.) wird beim nuklearen Energieverlust auch die elastische Streuung an ganzen Atomen mitberücksichtigt;

inelastische Streuung an den Elektronen (elektronischer Energieverlust): der Energieverlust des Ions führt zur Anregung und Ionisierung der Festkörper-Atome und damit zur Erzeugung und Emission von Photonen, Röntgenquanten, Auger- und Sekundärelektronen. Die verursachte Änderung der Trajektorie im Festkörper ist klein. Weitere Prozesse wie Ladungsaustausch und inelastische Kollektivanregungen (Plasmonen) spielen dagegen keine große Rolle.

Die ersten theoretischen Ansätze zur Beschreibung dieser Abbremsmechanismen auf Basis von binären Stoßprozessen gehen auf Bohr [51] [52] [53], Bethe [54] [55] und Bloch [56] zurück. Eine Weiterführung erfolgte dann später durch die LSS-Theorie (Lindhardt, Scharff und Schiott, 1963 [57]).

Im Rahmen dieser Theorien werden zur Berechnung des kinetischen Energieverlustes der Ionen Bremsquerschnitte S für die elektronische (S_e) bzw. die nukleare (S_n) Abbremsung eingeführt. Sie sind definiert durch den mittleren Energieverlust dE pro zurückgelegter Wegstrecke dx , normiert auf die Atomdichte N des Festkörpers:

$$S_{e,n} = -\frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{e,n} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Der Term $(-dE/dx)$ in Gleichung 2.1 wird Bremsvermögen genannt. S ist somit ein Maß für die Größe der Abbremsung (engl. stopping) der Ionen in einem bestimmten Material und wird deshalb auch als stopping power bezeichnet.

Mit der Annahme, dass die Energieverlustmechanismen unabhängig voneinander sind, erhält man den gesamten Bremsquerschnitt durch Addition der beiden Teile:

$$S = S_e + S_n \quad \text{Gleichung 2.2}$$

In Abbildung 2.21 ist der prinzipielle Verlauf beider Bremsquerschnitte in Abhängigkeit von der Ionenenergie dargestellt, wobei die Energien E_1 , E_2 und E_3 markante Energiewerte repräsentieren. E_1 ist die Energie bei der S_n maximal ist, bei E_2 gilt $S_n=S_e$ und E_3 ist die Energie, bei der der Wechsel zwischen LSS- und Bethe-Mechanismus stattfindet.

Für die zur Oberflächenmodifikation verwendeten Ionenstrahlen liegen die interessierenden Energien meist unterhalb der Energie E_3 , bei der die elektronische Abbremsung („electronic stopping“) ein Maximum besitzt. Im Bereich oberhalb E_3 ist die Bethe-Bloch-Theorie für den Energieverlust bei Streuung an Elektronen anzuwenden. Eine klassische Berechnung wie in der

LSS-Theorie ist dort nicht mehr zulässig, in diesem Bereich ist die Geschwindigkeit des Ions höher als die Geschwindigkeit der Elektronen in den Atomhüllen.

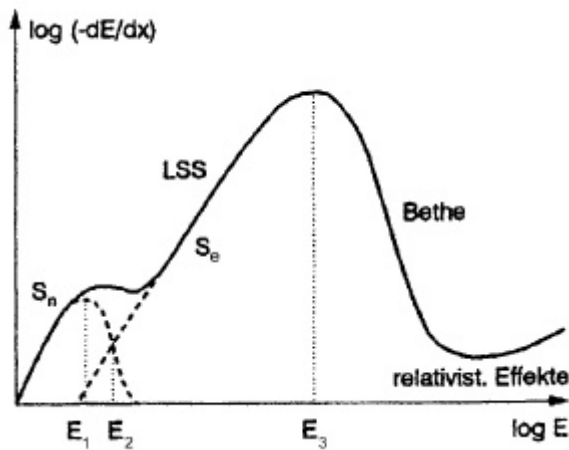


Abbildung 2.21:

Qualitativer Verlauf der Bremsquerschnitte S_e und S_n . Die markanten Energien E_1, E_2 und E_3 sind z.B. 3, 17, 1000 keV für ^3B in ^{14}Si und 73, 800 und 10^5 keV für ^{33}As in ^{14}Si . (aus [48])

Der Anstieg zu hohen Energien ergibt sich aus einer relativistischen Korrektur. Weiterhin ist zu erkennen, dass für hohe Energien die elektronische Wechselwirkung dominiert. Es kommt in diesem Energiebereich zu relativ wenigen Atomverlagerungen durch nukleare Stöße („nuclear stopping“). Erst wenn die Ionen kinetische Energie besitzen, bei denen die elastische Wechselwirkung mit den Targetatomen effektiv wird, werden Defekte in höheren Konzentrationen erzeugt. Es existiert keine einheitliche Theorie, welche den Verlauf bzw. die Größe der stopping power über den gesamten Energiebereich beschreiben kann, speziell bei sehr niedrigen Energien ist eine theoretische Beschreibung schwierig.

Wichtig zu bemerken ist, dass es für das Verhältnis von elektronischem zu nuklearem Energieverlust (S_e/S_n) nicht nur auf die kinetische Energie des Ions ankommt, sondern dass S_e/S_n auch von der Ionenmasse abhängt. (zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts können die in Abbildung 2.21 angegebenen markanten Energiewerte für B- und As Ionen auf Si dienen).

2.3.1.2 Ionenstrahlinduzierte Effekte im Festkörper

Als Folgen der Energieüberträge durch die Abbremsung der Ionen können unterschiedliche Effekte im Festkörper auftreten:

Implantation (Abbildung 2.22a): Sie führt zum Aufbau eines näherungsweise gaußförmigen Konzentrationsprofils von Fremdatomen im Target [48] und damit zu einer Änderung der Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich. Es entstehen Verbindungen, Legierungen oder Mischungen des Substratmaterials mit den abgebremsten und zur Ruhe gekommenen (inzwischen neutralisierten) Ionen. Maßgebend für die dabei erzielte Reichweite und Verteilung der Ionen im Festkörper ist die Größe der stopping power. Die Ioneneinlagerung kann neben der Phasenbildung auch zur Gitteraufweitung im Festkörper führen.

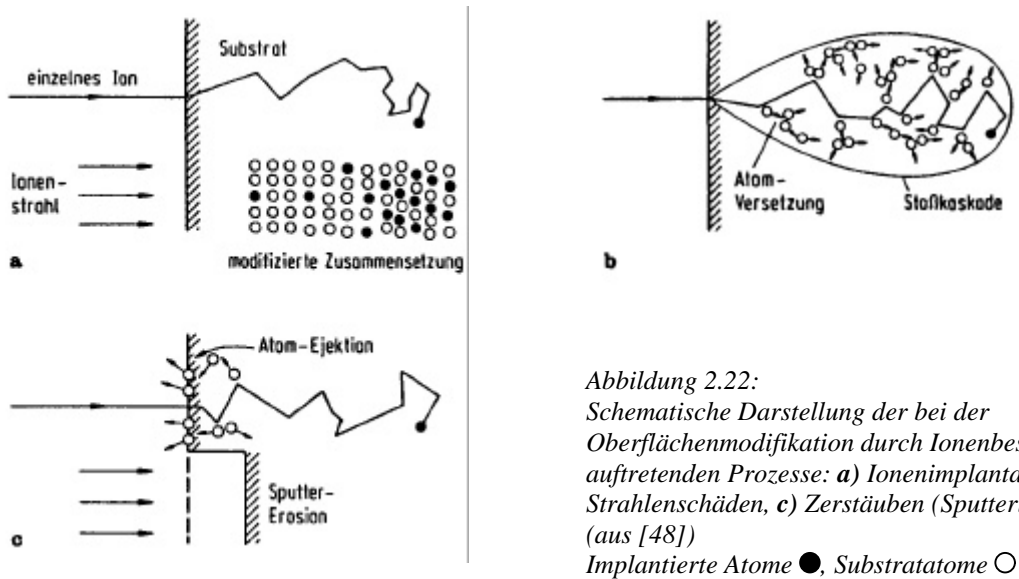


Abbildung 2.22:
Schematische Darstellung der bei der Oberflächenmodifikation durch Ionenbeschuss auftretenden Prozesse: **a)** Ionenimplantation, **b)** Strahlenschäden, **c)** Zerstäuben (Sputtering) (aus [48])
Implantierte Atome ●, Substratome ○

Strahlenschäden (Abbildung 2.22b): Verursacht durch den nuklearen Energieverlust der Ionen ergeben sich Schädigungen der Struktur zunächst aus Versetzungen von Atomen des Festkörpers aus ihrer ursprünglichen Lage auf Zwischengitterplätze, wodurch gleichzeitig Leerstellen in der Gitterstruktur gebildet werden. Diese versetzten Zwischengitter-Atome können mit den entstandenen Leerstellen so genannte Frenkel-Paare bilden. Falls der Energieübertrag bei einem Zusammenstoß zwischen einem eindringenden Ion und einem Festkörper-Atom groß genug ist, kann das versetzte Atom wieder andere Festkörper-Atome versetzen, so dass eine Stoßkaskade erzeugt wird, die mehrere 10 bis mehr als 100 Atome umfasst. Die dabei entstehende Anhäufung von Fehlstellen und Leerstellen wird als Defektcluster bezeichnet. Die Anzahl der auftretenden Defekte hängt von den Massen der Ionen und der Festkörper-Atome, von der beim Stoßprozess übertragenen Energie und der so genannten Schwellenenergie ab. Die Schwellenenergie bezeichnet die Minimalenergie, die zur Bildung einer Verlagerung auf ein Atom übertragen werden muss. Sie wird auch Versetzungsenergie genannt und liegt je nach Material bei $\approx 10 \dots 50$ eV. Für die Abschätzung der Anzahl gebildeter Fehlstellen kann das Kinchin-Pease-Modell [58] herangezogen werden. Für schwere Ionen ($m_{\text{ion}} > m_{\text{atom}}$) kommt es zu Stoßkaskaden höherer Ordnung und zur stärkeren Ausbildung der oben beschriebenen Defektcluster. Ist in einer Kaskade die Energie des stoßenden Atoms kleiner als die Versetzungsenergie, so kommt es als Folge der Wechselwirkung lediglich zur Erzeugung von Phononen, d.h. Kollektivanregungen des Gitters.

Zerstäuben (Abbildung 2.22c): Falls die Stoßprozesse nicht im Inneren, sondern an oder nahe der Oberfläche des Festkörpers stattfinden, kann es zu einer Emission und einem Abtrag von Atomen von der Oberfläche kommen. Dieser Effekt wird als ioneninduzierte Oberflächenzerstäubung (engl. sputtering) bezeichnet und kann als Sonderfall des Strahlenschadens betrachtet werden. Notwendige Voraussetzung dafür ist ein Energieübertrag vom Ion auf das herauszulösende Atom, der größer als die Oberflächen-Bindungsenergie des Atoms im Substrat ist, so dass es den Festkörper verlassen kann. Neben der Höhe der Bindungsenergie hängt die Wahrscheinlichkeit für das Ablaufen des Prozesses von der Ionenenergie, der Ionenmasse, der Festkörper-Zusammensetzung und dem Ioneneinfallswinkel ab.

Eine erste quantitative Abschätzung für die Oberflächenzerstäubung ergibt sich aus der Annahme, dass die Atome durch nukleare Stoßprozesse infolge der Ausbildung von Stoßkaskaden das Substrat verlassen, wobei der elektronische Energieverlust vernachlässigt wird [59]. Als Ergebnis ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom nuklearen Energieverlust (Gleichung 2.3).

$$Y = \frac{N_{\text{Atom}}}{N_{\text{Ion}}} \propto \frac{M_{\text{I}} \cdot S_{\text{n}}(E)}{M_{\text{A}} \cdot E_{\text{Bind}}} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

mit: E_{Bind} Bindungsenergie des Substratatoms
 $S_{\text{n}}(E)$ nuklearer Energieverlust
 $M_{\text{I}, \text{A}}$ Massen des Ions (M_{I}) und des Substratatoms (M_{A})

Die Anzahl der emittierten („gesputterten“) Atome pro einfallendes Ion $Y=(N_{\text{Atom}}/N_{\text{Ion}})$ wird als Sputter-Ausbeute (engl. Sputtering-Yield), Sputterrate oder auch als Sputterkoeffizient bezeichnet. Y dient somit der quantitativen Beschreibung des Sputtering und nimmt aufgrund seiner Abhängigkeit von der Masse und der Bindungsenergie des Targetatoms für das Festkörpermateriale charakteristische Werte an, je nach Ionenergie und –einfallswinkel (siehe Abbildung 2.23).

Betrachtet man einen Festkörper bzw. eine Oberfläche, die nicht nur aus einer Atomsorte besteht, wie z.B. bei Verbindungen, Legierungen oder in bereits aufgetragenen Schichten, kann das Sputtern in unterschiedlichem Maß für die einzelnen Komponenten (oder Phasen) bzw. Atomsorten des Festkörpers erfolgen. Aufgrund der unterschiedlichen Sputterkoeffizienten kommt es dann zu einem ungleichmäßigen Abtrag der Festkörperoberfläche, was auch als Effekt des bevorzugten Sputterns oder als präferentielles Sputtern bezeichnet wird. Dabei reichern sich eine oder mehrere Komponenten an der Oberfläche an. Beim ionenstrahlgestützten Beschichten ist dieser Mechanismus während des gesamten Beschichtungsprozesses, d.h. beim Aufwachsen der Schicht, kontinuierlich wirksam. Für eine Berechnung der Sputterverluste bzw. des Oberflächenabtrags, müssen im Fall mehrerer Komponenten des Schicht- bzw. Festkörpermateriale die Sputterkoeffizienten der einzelnen Atomsorten bekannt sein und mit ihren Mengenanteilen gewichtet werden.

Durch primäre und sekundäre Stoßkaskaden tritt für kurze Zeit ein lokales, inhomogenes Erhitzen der Probe auf. Diese begrenzten, stark ungeordneten Bereiche im Festkörper, die auch als „thermal spikes“ (in Isolatoren wegen ihrer geringeren Ausdehnung als „hot spots“) bezeichnet werden, zeichnen sich durch hohe Drücke und Temperaturen von $T > 10^3$ K sowie hohe Abkühlraten von 10^{12} - 10^{15} K/s aus [60]. Durch die lokale Erhöhung von Druck und Temperatur können thermodynamische Bedingungen zur Bildung oder Umwandlung von bestimmten Phasen des Festkörpers entstehen. Es kommt in dem begrenzten Bereich des spike zu Diffusionsprozessen, die denen in einer Schmelze gleichen. Hohe Abkühlraten führen zum metastabilen Erstarren der gebildeten Phasen, wenn die „erhitzten“ Bereiche genügend groß sind oder ermöglichen eine Amorphisierung des Festkörpers, falls die Fehlstellendichte des spike genügend hoch ist. Eine Amorphisierung tritt auch allein durch Fehlstellenbildung infolge von Atomversetzungen ein. Die für die Amorphisierung mindestens notwendige Ionendosis D_{A} kann im Rahmen des oben genannten Kinchin-Pease-Modells lediglich formal angegeben

werden (Gleichung 2.4), da D_A aufgrund von spontanen Rekombinationsprozessen temperaturabhängig ist, was im Modell unberücksichtigt bleibt. Die mittels eines Ionenstrahls auf eine Oberfläche aufgebrachte Ionendosis lässt sich nach Gleichung 2.5 bestimmen.

Bei kristallinen Materialien kann das so genannte channeling stattfinden, wobei sich die Ionen in Kanälen entlang der Gitterachsen bewegen können, wo sie durch die elektronische Wechselwirkung langsamer abgebremst werden als bei einer nicht parallel zu den Gitterachsen verlaufenden Bewegung. Dadurch ist eine Einlagerung in tiefere Bereiche möglich. Der Effekt tritt hauptsächlich bei einkristallinen Festkörpern auf und kann bei der hier erfolgten ionenstrahlgestützten Schichtabscheidung vernachlässigt werden.

$$D_A \propto \frac{2 \cdot E_S \cdot N}{(dE/dx)_n} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

mit: D_A Amorphisierungsdosis
 N atomare Dichte der FK-Atome
 E_S Schwellenenergie
 $(dE/dx)_n$ nukleares Bremsvermögen

$$D = \frac{j \cdot t_B}{e \cdot Q} \quad \text{Gleichung 2.5}$$

mit: D Ionendosis [cm^{-2}]
 j Ionenstromdichte [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]
 t_B Bestrahlzeit [s]
 e Elementarladung
 Q Ladungsstufe der Ionen

2.3.1.3 Simulation SRIM

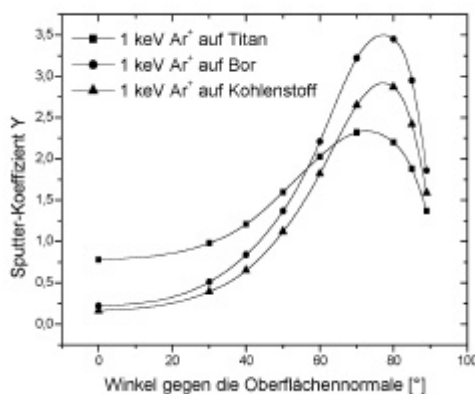
Die in dieser Arbeit verwendeten Ionenenergien bei der Herstellung der Schichten liegen nicht über 1000 eV. Der Energieverlust wird also hauptsächlich durch die elastische Streuung an den Gitterzentren (Kernen), das nuclear stopping, verursacht. Berechnungen auf Grundlage der LSS-Theorie mit Hilfe der Software SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter, Version 2000.40 [61]) ergeben für die Eindringtiefe (projezierte Reichweite \pm Reichweiteverteilung) von Ar-Ionen mit 1 keV Energie in verschiedene für diese Arbeit relevanten Stoffen (Titan, Bor, Kohlenstoff) einen Bereich von 2-4 nm (Tabelle 2.1). Die Ergebnisse einer Monte-Carlo Simulation (mittels der Software TRIM, TRansport of Ions in Matter [61]) desselben Vorgangs (1keV Ar \rightarrow Ti, B, C) sind ebenfalls in Tabelle 2.1 dargestellt. Bei den Monte-Carlo-Berechnungen geht ein Ionen-Einfallswinkel zur Substratnormalen von 30° mit ein, was dem Prozessparameter bei der Herstellung der Schichten entspricht. Es lässt sich aus den Werten abschätzen, dass die Wechselwirkung der Ionen mit dem Festkörper bzw. mit dem Schichtmaterial im Bereich der obersten 40 Atomlagen (1 Monolage \approx 0,1 nm) der Festkörperoberfläche bzw. der aufwachsenden Schicht stattfindet.

Targetmaterial 1 keV Ar ⁺ →	Ionenreichweite	
	LSS-Theorie	Monte Carlo
B	2,3 ± 0,7 nm	2,1 ± 0,6 nm
C	2,4 ± 0,8 nm	2,2 ± 0,7 nm
Ti	2,2 ± 1,6 nm	2,0 ± 1,2 nm

*Tabelle 2.1:
Ergebnisse der Simulation für die
Reichweite (± Straggle) von 1 keV
Ar-Ionen in verschiedenen
Materialien.*

Die Software TRIM kann auch zur Simulation bzw. Berechnung des Sputter-Effektes bzw. der Sputterkoeffizienten verwendet werden. Mit ihrer Hilfe wurde der Ionenbeschuss der oben genannten Materialien unter verschiedenen Ioneneinfallswinkeln simuliert und hinsichtlich der erzielten Sputterkoeffizienten ausgewertet. Bei diesen Berechnungen bestand der Ionenstrahl ebenfalls aus Ar⁺-Ionen mit einer Energie von 1keV. Für Ionenenergien im Bereich von 100 bis 1000 eV verläuft der Sputterkoeffizient näherungsweise linear mit der Ionenenergie [62], so dass Y dann für niedrigere Energien abgeschätzt werden kann. Die Ergebnisse der TRIM-Simulation weichen erfahrungsgemäß nur wenige Prozent von experimentell ermittelten Werten für den Sputterkoeffizienten ab [62]. Abbildung 2.23 zeigt als Ergebnis der Simulation den Verlauf des Sputterkoeffizienten in Abhängigkeit vom Winkel des Ionenstrahls gegen die Oberflächennormale.

Solange der Ionenstrahl nur um einige Grad von der Normalen zum Substrat abweicht, kann von einem konstanten Sputterkoeffizienten ausgegangen werden. Bis zu einem Winkel von etwa 30° ist die Zunahme des Sputterkoeffizienten nicht dramatisch, dann steigt dieser aber bis zu einem Maximum bei etwa 70°-80° steil an, um bei Winkeln nahe 90° durch zunehmende Reflexion der Ionen an der Oberfläche wieder rapide abzunehmen. Das gezeigte Verhalten ist typisch für die Abhängigkeit des Sputterkoeffizienten vom Einfallswinkel [62]. Für den Winkel, der dem späteren Prozessparameter entspricht (30°), nimmt der Sputterkoeffizient die Werte 0,39, 0,51 und 0,98 für Kohlenstoff, Bor und Titan an.



*Abbildung 2.23:
Die Winkelabhängigkeit des Sputter-
Koeffizienten für 1 keV Argon-Ionen für die in
dieser Arbeit verwendeten Materialien Bor,
Kohlenstoff und Titan (Monte-Carlo-Simulation
TRIM).*

Es wurden neben Ar-Ionen z. T. auch Stickstoff(N₂)-Ionen verwendet, deren Masse im Vergleich zum Argon geringer ist (28 amu für N₂ gegenüber 40 amu für Ar). Darüberhinaus muss man bei N₂⁺-Ionen beachten, dass sie durch ihre kinetische Energie beim Aufprall auf den Festkörper in zwei separate N-Atome mit jeweils 14 amu dissoziieren, die jeweils etwa die

Hälfte der ursprünglichen Ionenenergie besitzen [63] [64]. Diese Stickstoffatome wechselwirken dann mit dem Festkörper bzw. reagieren mit den bei der Schichtabscheidung aufgedampften Teilchen. Betrachtet man einen N_2^+ -Ionenstrahl der Energie 1 keV, so ergibt sich für die wechselwirkenden Teilchen eine Energie von ca. 500 eV. Durch die geringe Masse werden die N-Atome an Oberflächen von Materialien mit hoher Atommasse (z.B. Ti mit ca. 48 amu) zwar zum Teil reflektiert, sie dringen aber annähernd so weit in den Festkörper ein, wie die 1 keV Ar-Ionen, wie ein Vergleich zwischen Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 zeigt. Tabelle 2.2 zeigt das Ergebnis der SRIM Reichweiterechnung für einatomige Stickstoff-Ionen mit einer Energie von 500 eV. Aufgrund der geringeren Masse liegen die zu erwartenden Sputterkoeffizienten unter denen für die Ar-Ionen. Deren Simulation kann softwarebedingt nur für N^+ -Ionen einer Minimalenergie von 1 keV (Einfallswinkel 30°) erfolgen. Aufgrund der o.g. linearen Abhängigkeit von der Energie lässt sich Y für 500 eV aus den Simulationsergebnissen für 1 keV (TRIM, Tabelle 2.2) allerdings abschätzen. Sie liegen bei etwa 0,32, 0,16 und 0,13 für Titan, Bor und Kohlenstoff.

Targetmaterial	Reichweite (500 eV $N^+ \rightarrow$)	Sputterkoeff. Y (1 keV $N^+ \rightarrow$)
B	$1,8 \pm 0,8$ nm	0,33
C	$1,9 \pm 0,9$ nm	0,27
Ti	$1,9 \pm 1,9$ nm	0,64

*Tabelle 2.2:
Ergebnisse der Simulation für die
Reichweite (\pm Straggle) und den
Sputter-Koeffizienten von N-Ionen in
verschiedenen Materialien.*

2.3.2 Ionenstrahlverfahren

Die oben genannten Effekte lassen sich zur Modifizierung von Festkörperoberflächen nutzen. Ausgehend von den allgemeinen Phänomenen unterscheidet man im Wesentlichen drei Ionenstrahlverfahren, die sich teilweise unmittelbar aus den Wechselwirkungserscheinungen ergeben. Sie sind zur Verdeutlichung in Abbildung 2.24 dargestellt.

Die Ionenimplantation, die bereits genannt wurde, ist definiert als Beschuss des Substratmaterials mit Ionen eines Fremdelements oder auch des gleichen Elements (Selbstimplantation). Die mit definierter Energie (einige eV bis mehrere hundert keV) in den Festkörper eingebrachten Ionen werden typischerweise bis zu einer Tiefe von ca. 0,01 bis $1\mu\text{m}$ in die Randschicht eingebaut (Bildung von Mischungen oder Verbindungen). Die Verteilung der Ionen im Festkörper entspricht, wenn man von Sputtervorgängen absieht, näherungsweise einer Gaußverteilung um die durchschnittliche Eindringtiefe der Ionen. Anwendung findet dieses Verfahren vor allem in der Halbleitertechnologie (Dotieren) und für das Ionenstrahlnitrieren (Implantation von Stickstoff).

Beim Ionenstrahlmischen (Ion Beam Mixing, IBM) wird zunächst durch Aufdampfen oder ein anderes Beschichtungsverfahren auf das Substrat eine dünne Fremdelementschicht aufgebracht. Dann wird durch Beschuss mit (inerten) Ionen und dem dadurch erfolgten Impulsübertrag eine Durchmischung von Substrat- und Schichtatomen bewirkt. Man kann durch Variation der Ionenenergie bzw. -art (Masse des Stoßpartners) eine verschieden starke Durchmischung der bestehenden Schicht mit dem Festkörper erreichen.

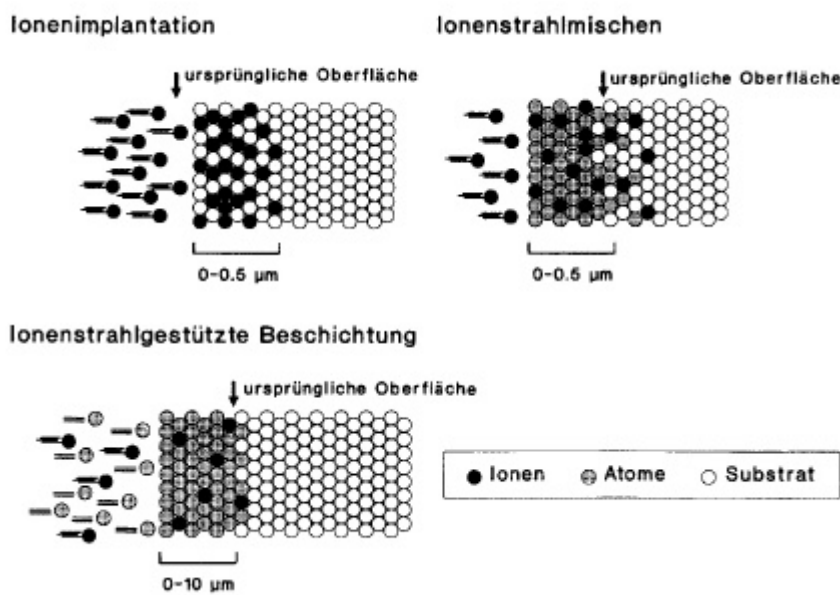


Abbildung 2.24:
Die verschiedenen
Ionenstrahlverfahren in
schematischer
Darstellung.

Durch den Ionenbeschuss (Edelgase oder auch Ionen des Fremdelements oder des Substrats) entsteht eine definierte Legierung oder eine chemische Verbindung, je nach Partnern und den experimentellen Bedingungen. Wenn nicht die gesamte Schicht sondern gezielt die Grenzschicht zwischen vorhandener Schicht und Substrat gemischt wird (abhängig von der Energie der Ionen) spricht man von Grenzschicht- bzw. Interfacemischen (Interface-Mixing). Ziel dieser Variante ist eine Verbesserung der Schichtadhäsion aufgedampfter Schichten auf verschiedenen Substraten. Hier verlangt die Prozessführung allerdings, dass nur ein enger Bereich um die Grenzfläche Schicht-Substrat verändert wird.

Das Ionenstrahl-unterstützte Beschichten (engl. Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) ist eine Variante des „statischen“ Ionenstrahlmischens. Das Prinzip des IBAD-Verfahrens besteht darin, die Proben während des Beschichtungsvorgangs zusätzlich mit einem Ionenstrahl zu behandeln. Beim IBAD-Prozess wird also ein Substrat gleichzeitig bedampft und mit Ionen bestrahlt, weshalb auch die Bezeichnung dynamisches Ionenstrahlmischen verwendet wird. Dadurch lassen sich sowohl deutlich bessere Haftungen des verdampften Materials auf einem Substrat als auch eine unterschiedliche Aufwachsmorphologie oder unterschiedliche Verbindungsbildung erzielen. Dieses Verfahren fand in der vorliegenden Arbeit zur Herstellung der später vorgestellten dünnen Schichten seine Anwendung und es wurde dafür ein entsprechender experimenteller Aufbau geschaffen. Deshalb soll auf das IBAD-Verfahren im nachfolgenden Abschnitt genauer und ausführlicher eingegangen werden.

Für die beschriebenen Ionenstrahlverfahren sind Ionendosen von 10^{13} bis 10^{18} Ionen/cm² notwendig. Die Ionenstromdichten liegen meist im Bereich zwischen $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Der Energiebereich erstreckt sich bei diesen Anwendungen von wenigen eV bis zu einigen MeV, besonders geeignet ist der Bereich zwischen 100 eV und einigen 10 keV. Die hier während der Schichtabscheidung verwendeten Ionenenergien lagen im niederenergetischen Bereich von 500-1000 eV (low-energy IBAD). Zusammenfassende Darstellungen der (Ionenstrahl-)Techniken finden sich in [65] [66] [67].

2.4 Ionenstrahlgestützte Beschichtung - IBAD

Alle Beschichtungen in dieser Arbeit wurden mit dem IBAD-Verfahren hergestellt. Das IBAD-Verfahren stellt eine Kombination von PVD- und Ionenstrahlverfahren dar und vereint dadurch viele Attribute der Ionenstrahlbehandlung und der konventionellen Beschichtungstechnologie. Zur Erzeugung der Schicht kommen eine Reihe von PVD-Verfahren in Betracht, meist wird das Aufdampfen oder das Ionenstrahl-Sputtern verwendet. In Abbildung 2.25 sind typische IBAD-Konfigurationen dargestellt. Weitere Anordnungsmöglichkeiten werden von G. K. Wolf [68] ausführlich diskutiert. In dieser Arbeit wurde die IBAD-Technik mittels Elektronenstrahl-Verdampfer und Niederenergie-Ionenquelle realisiert.

Der Nachteil beim herkömmlichen Aufdampfen, die geringe Teilchenenergie im Bereich von 0,1 eV, wird beim IBAD durch den Ionenstrahl kompensiert. Durch ihn wird zusätzlich Energie in die entstehende Schicht eingebracht, wodurch sich viele Schichteigenschaften gezielt modifizieren lassen. Dies macht das IBAD-Verfahren besonders für die Forschung interessant.

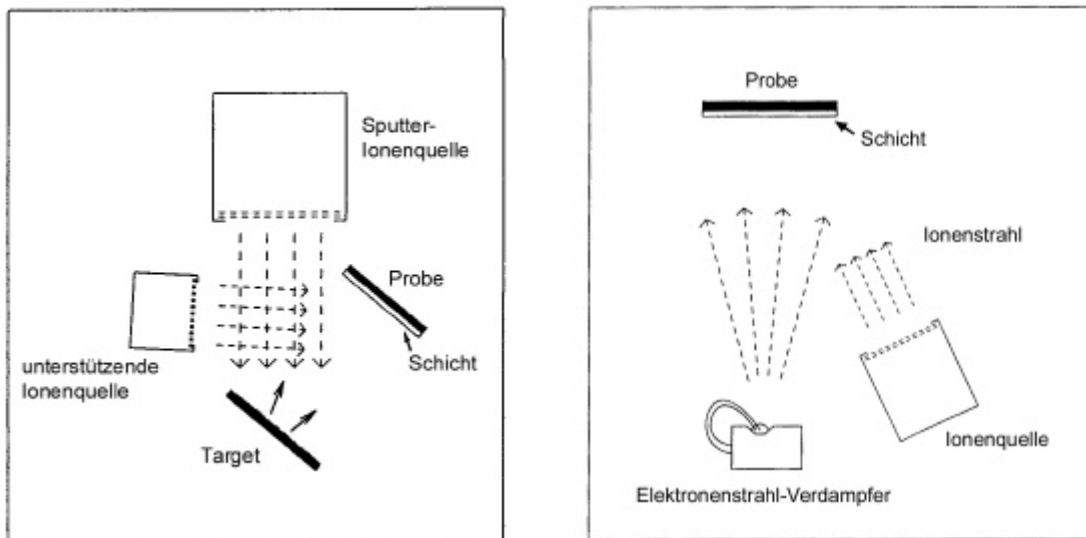


Abbildung 2.25: Zwei übliche IBAD-Konfigurationen, die zur Filmabscheidung mit einer zweiten Ionenquelle Material zerstäuben (links) oder mit einem Elektronenstrahlverdampfer aufdampfen (rechts). Letztere wurde zur Herstellung der Proben verwendet.

Je nach verwendeter Ionenart und Restgaszusammensetzung kann man das IBAD-Verfahren in drei Kategorien (Techniken) unterteilen:

- (1) nicht-reaktives IBAD: die Aufgabe von Inertgasionen ist es dabei, die Schichtbildung, d.h. die Kondensation und das Wachstum der abgeschiedenen Elemente und Verbindungen zu beeinflussen;
- (2) reaktives IBAD (RIBAD): zusätzlich zu der bereits aufgeführten Aufgabe liefert der Ionenstrahl Atome zum Aufbau der gewünschten Verbindung; im Gegensatz zu den Edelgas-Ionen bringen Reaktivgasionen nicht nur Energie in die Schicht ein, sondern können auch selbst mit in die Schicht eingebaut werden (z. B. N^+ , O^+ etc.);

- (3) in einer weiteren Variante des reaktiven IBAD wird durch Einlassen eines Prozessgases in die Vakuumkammer (z.B. O₂, N₂ oder C₂H₄) der Einbau der Gasatome in den aufwachsenden Film durch das Ionenbombardement (reaktiv oder auch nicht-reaktiv) induziert. Unter dem Einfluss der Ionenbestrahlung kann es zu chemischen Reaktionen an der Targetoberfläche mit den Molekülen aus der Niederdruckatmosphäre im Rezipienten kommen. Mit dieser Methode lassen sich eine Vielzahl von Oxiden, Nitriden und Karbiden etc. verschiedener Elemente als Schicht synthetisieren. Es sei noch erwähnt, dass die Herstellung solcher Stoffe z.T. auch allein durch reaktives Aufdampfen ohne Ionenbeschuss möglich ist.

Vergleicht man (2) und (3) wird deutlich, dass beim IBAD-Verfahren zwei unterschiedliche Kanäle für das Einbringen von gasförmigen Komponenten in die Schichtsynthese existieren, nämlich zum einen die Ionenimplantation und zum anderen die (ionenstrahlinduzierte) Sorption aus der Gasphase.

2.4.1 Eigenschaften und Merkmale des IBAD-Verfahrens

Ein wesentlicher Vorteil der IBAD-Technik gegenüber anderen Vakuumbeschichtungsverfahren ist die Tatsache, dass die Prozessparameter weitgehend unabhängig voneinander in einem weiten Bereich wählbar sind, womit die Schichteigenschaften auf vielfältige Weise beeinflusst werden können. Die einen IBAD-Prozess charakterisierenden Größen sind zur Übersicht in Tabelle 2.3 genannt.

Im Gegensatz zu allen herkömmlichen plasma-gestützten PVD-Verfahren kann beim IBAD-Prozess die Ionenenergie sehr exakt definiert und die Substrattemperatur tiefer gehalten werden ($T_{\text{Substrat}} < 200^{\circ}\text{C}$), was die IBAD-Technik zu einem Niedertemperaturverfahren macht und damit die Beschichtung einer Vielzahl von Materialien ermöglicht (Metalle, Legierungen, Polymere). Natürlich können auch weniger temperatursensible Materialien (Keramiken, Gläser) mittels IBAD beschichtet werden.

Tabelle 2.3: Die (frei wählbaren) Parameter des IBAD-Verfahrens

Ionenart	Aufdampftrate
Ionenenergie	Reaktivgasfluss(-partialdruck)
Ionenstromdichte	Vakuumbasisdruck
Ioneneinfallswinkel	Substrattemperatur

Vorteile gegenüber anderen Ionenmodifikationstechniken, wie Implantieren oder Ionenmischen, bestehen in der Erzeugung dickerer modifizierter Schichten ($\geq 1 \mu\text{m}$) und in der Möglichkeit der in-situ-Reinigung der Substratoberfläche durch Vorsputtern. Bei der Implantation und beim Ionenmischen ist der modifizierbare Bereich an der Oberfläche durch die Ionenenergie bzw. der damit verbundenen Reichweite der Ionen im Festkörper limitiert. In der Anwendung erweist sich die Beschichtung dreidimensionaler ausgebildeter Substrate mit dem IBAD-Verfahren als nicht ganz einfach, da es als Sichtlinienprozess nur die Bereiche erreicht, die in „Sichtkontakt“ zum Ionenstrahl liegen.

Auf eine der wichtigsten Anwendungen des Ionenstrahls, nämlich eine Verbesserung der Adhäsion durch Vorreinigung und Ionenstrahlmischen während des ersten Stadiums des Aufdampfens, soll im Folgenden etwas genauer eingegangen werden. Die Reinigung der Substratoberfläche mit einem Ionenstrahl, das so genannte Ionenstrahlätzen oder Sputter-Reinigung, bewirkt bereits eine deutliche Erhöhung der Haftung der in einem weiteren Prozessschritt abgeschiedenen Schicht [69]. Wird der Ionenstrahl nicht nur zur Vorreinigung benutzt, kommt es bei der Schichtbildung im ersten Entwicklungsstadium des Schichtaufbaus infolge des Ionenbeschusses zu einer verstärkten Durchmischung von Schicht und Substrat. Durch die Stoßkaskaden („cascade mixing“) werden atomare Bindungen im Schicht/Substrat-Übergangsbereich gebrochen und neu gebildet. Zusätzlich werden Atome aus ihren ursprünglichen Positionen verlagert und führen zu einer Verbreiterung des Schicht/Substrat-Übergangsbereiches (das „Interface“). In Abbildung 2.26 ist dieser Sachverhalt vereinfacht illustriert. Die Verbreiterung hängt im Wesentlichen für ein bestimmtes Schicht/Substrat-System von der Ionenenergie und Dosis ab. Höhere Ionenenergien führen zu einer stärkeren Durchmischung von Schicht und Substrat [70] und damit zu einer höheren Adhäsion. Die Adhäsion einer Schicht wird neben der Bindungsstärke zwischen Schicht und Substrat wesentlich von einem weiteren Faktor, den Eigenspannungszuständen in der Schicht, bestimmt [71]. Zu einer weiteren Verbesserung der Adhäsionsbedingungen kann somit die Tatsache führen, dass der Stresszustand der Schicht sich beim IBAD-Verfahren in einem begrenzten Bereich beeinflussen bzw. minimieren lässt (z.B. Änderung einer Zugspannung in eine leichte Druckspannung) [72] [73].

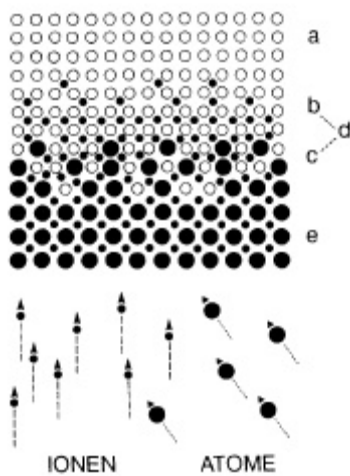


Abbildung 2.26:
Schematische Darstellung des IBAD-Prozesses am Grenzgebiet zwischen Substrat und Schicht. Es können fünf Zonen unterschieden werden [74].
a: Substrat,
b: Implantationszone,
c: Mischzone,
d: Übergangszone (=b+c), „Interface“
e: Schicht.

Neben der Wirkung des Ionenbeschusses vor und im Anfangsstadium der Beschichtung, wird auch während der Beschichtung das Schichtwachstum beeinflusst (siehe Abschnitt 2.3.1.2 und auch 2.6.3). Aufgrund der Haftungsverbesserung und der Minimierung der Schichtspannungen durch den Ionenbeschuss sind der dabei abgeschiedenen Schichtdicke prinzipiell keine Grenzen gesetzt (abhängig vom apparativen Rahmen sind relativ dicke Schichten bis 100 µm möglich). Durch die Möglichkeit einer unabhängigen Variation der Prozessparameter lässt sich bei entsprechender Wahl derselben eine Optimierung der Schichteigenschaften erreichen.

2.4.2 Das Ionen-zu-Atom-Verhältnis

Eine zentrale Bedeutung beim IBAD-Prozess hat das I/A (Ionen-zu-Atom)-Verhältnis. Der I/A-Parameter ist das Verhältnis der Zahl der auftreffenden Ionen zu der Zahl der aufgedampften Atome (am Ort des Substrats). Wie erwähnt können beide Parameter, Ionenstromdichte und Aufdampfrate, im IBAD-Beschichtungsprozess im Rahmen der apparativen Gegebenheiten frei und unabhängig voneinander gewählt werden. Das I/A-Verhältnis wird experimentell durch die Messung der Ionenstromdichte j mittels eines Faraday-Cups und der Aufdampfrate R mit Hilfe eines Schwingquarzes und aus der Strahlgeometrie der Anlage bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.4). Aus der Kenntnis der jeweiligen Teilchenflüsse lässt sich dann der Wert des I/A-Verhältnisses berechnen.

Die Anzahl der auftreffenden Ionen pro Fläche und Zeit Φ_I errechnet sich aus der ermittelten Ionenstromdichte nach Gleichung 2.6, die Anzahl der aufgedampften Atome pro Fläche und Zeit Φ_A kann über die gemessene Aufdampfrate nach Gleichung 2.7 bestimmt werden.

$$\Phi_I = \frac{j}{e} \cdot \cos \theta \quad \text{Gleichung 2.6}$$

mit:	Φ_I	Ionenfluss [$s^{-1} \cdot m^{-2}$]
	j	Ionenstromdichte [$C \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$]
	e	Elementarladung [$1,602 \cdot 10^{-19} C$]
	θ	Einfallswinkel der Ionen gegen die Oberflächennormale des Substrates

$$\Phi_A = R \cdot \frac{N_A}{V_m} \cdot \cos \phi = R \cdot \rho \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \cos \phi \quad \text{Gleichung 2.7}$$

mit:	Φ_A	Atomfluss [$s^{-1} \cdot m^{-2}$]
	N_A	Avogadrozahl [$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$]
	V_m	Molvolumen [$m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
	M	Molmasse [$kg \cdot \text{mol}^{-1}$]
	ρ	Dichte des aufgedampften Materials [$kg \cdot m^{-3}$]
	R	Aufdampfrate [$m \cdot s^{-1}$]
	ϕ	Einfallswinkel der Atome gegen die Oberflächennormale des Substrates

Für das Verhältnis der beiden Teilchenflüsse, d.h. für den Wert von I/A, ergibt sich dann (Gleichung 2.8):

$$\frac{I}{A} = \frac{\Phi_I}{\Phi_A} = \frac{M \cdot j \cdot \cos \theta}{F \cdot \rho \cdot R \cdot \cos \phi} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

mit:	F	Faraday-Konstante $F=e \cdot N_A$ [$96485,31 C \cdot \text{mol}^{-1}$]
------	-----	--

Die mit einem Schwingquarz gemessene Größe ist die Massenänderung pro Fläche pro Zeit. Diese wird intern mit Hilfe einer vom Benutzer eingegebenen Dichte in eine Schichtdickenänderung pro Zeit umgerechnet. Setzt man in Gleichung 2.7 die gleiche Dichte ein, die dem Schwingquarz-Messgerät zur Umrechnung der Massenänderung in Schichtdickenänderung vorgegeben wurde, dann wird Φ_A auch bei fehlerhafter oder unbekannter Dichte richtig berechnet. Eine ausführliche Herleitung der oben genannten Gleichungen findet man u.a. in [75].

Werden Verbindungen oder Legierungen durch Aufdampfen unterschiedlicher Materialien aus zwei oder mehreren Verdampfern hergestellt, dann ist die resultierende Molmasse der Verbindung meist nicht bekannt. Deshalb müssen die Aufdampfzeiten der einzelnen Materialien unabhängig voneinander gemessen werden. Aus der Summe der einzelnen Teilchenflüsse kann der Gesamtteilchenfluss Φ_{Gesamt} berechnet werden, der pro Zeit und Fläche auftritt:

$$\Phi_{\text{Gesamt}} = \Phi_{A_1} + \Phi_{A_2} + \dots \quad \text{Gleichung 2.9}$$

Geht man davon aus, dass der Einfallswinkel der Atome gegen die Oberflächennormale bei nicht geneigtem Substrat klein ist ($\phi \approx 0 \Rightarrow \cos \phi \approx 1$) oder falls die Geometrie bereits vom Schwingquarz-Messgerät berücksichtigt wird und zwei verschiedene Materialien (Indices 1 und 2) aufgedampft werden, ergibt sich aus Gleichung 2.7 - Gleichung 2.9 folgende Gleichung zur Berechnung des I-zu-A-Verhältnisses:

$$\frac{I}{A} = \frac{\Phi_I}{\Phi_{A_1} + \Phi_{A_2}}$$

$$\frac{I}{A} = \frac{M_1 \cdot M_2 \cdot j \cdot \cos \theta}{F \cdot (R_1 \cdot \rho_1 \cdot M_1 + R_2 \cdot \rho_2 \cdot M_2)} \quad \text{Gleichung 2.10}$$

2.4.3 Die Sputterkoeffizienten

Bei den bisherigen Erwägungen blieben die Verluste durch Oberflächenzerstäubung unberücksichtigt. Durch den Ionenbeschuss entstehen aber Sputterverluste, die durch den Sputterkoeffizienten Y (siehe Abschnitt 2.3.1.2) quantifiziert werden. Daraus ergibt sich die Anzahl der effektiv aufgedampften Teilchen pro Fläche und Zeit wie folgt:

$$\Phi_{\Sigma} = \Phi_A - Y\Phi_I = \Phi_A \left(1 - Y \frac{\Phi_I}{\Phi_A} \right) = \Phi_A \left(1 - Y \frac{I}{A} \right) \quad \text{Gleichung 2.11}$$

Bei in dieser Arbeit typischen Parametern (1 keV Ar⁺-Ionen unter 30°) beträgt der Sputterkoeffizient für Bor 0,5, für Kohlenstoff 0,4 und für Titan 1,0, wie man aus Abbildung 2.23 entnehmen kann. Für eine reine Titan-Schicht bedeutet dies, dass eine mit einem I/A von 0,1 hergestellte Beschichtung, die ohne Ionenbeschuss 1 µm dick wäre, nur 0,9 µm dick ist. Aus Gleichung 2.11 kann man außerdem erkennen, dass im Fall von Titan und den oben genannten Parametern, bei einem I/A von ≥ 1 kein Schichtwachstum mehr möglich ist, da der effektive

Teilchenfluss verschwindet bzw. negative Werte annimmt. Man spricht von der Resputtergrenze, ab der mehr Schichtmaterial abgestäubt als aufgedampft wird.

Titan hat im Vergleich zu Bor und Kohlenstoff bei einem Einfallswinkel der Ionen von 30° einen ca. doppelt so hohen Sputter-Koeffizienten. Dieser Unterschied zwischen den Materialien führt jeweils zu einer Anreicherung von Bor und Kohlenstoff, deren Sputterkoeffizienten nur gering voneinander abweichen, so dass der Anreicherungsgrad für beide ungefähr gleich ist. Hätte zum Beispiel eine ohne Ionenbeschuss aufgebrauchte Beschichtung eine Zusammensetzung von 50 at.% Titan und 50 at.% Bor bzw. 50 at.% Kohlenstoff, so führt ein I/A-Verhältnis von 0,1 zu einer Zusammensetzung von 48,6 at.% Titan und 51,4 at.% Bor bzw. 48,4 at.% Titan und 51,6 at.% Kohlenstoff. An den Zahlen kann man erkennen, dass der Effekt des präferentiellen Sputterns zwar vorhanden ist, aber bei den hier verwendeten Stoffen nicht so stark ins Gewicht fällt, da die I/A-Verhältnisse klein sind und sich die Sputterraten der Schichtbestandteile nur gering voneinander unterscheiden. Eine Schichterrosion der Gesamtschicht durch den Sputtereffekt ist während des IBAD-Prozesses naturgemäß vorhanden, wie das Beispiel am Titan zeigt, wo die Schichtdicke 90% der ohne Ionenbeschuss aufgedampften Dicke beträgt.

2.4.4 Schichtabscheidung unter Einsatz von Reaktivgasen

Bei der Schichtabscheidung mittels der IBAD-Technik kann Reaktivgas in die Vakuumkammer eingeleitet werden. Dadurch ist zur Schichtbildung ein zusätzlicher Teilchenfluss gegeben, der aus von der Niederdruckatmosphäre auf das Substrat auftreffenden Gasmolekülen besteht. Dieser Teilchenfluss Φ_G lässt sich bei bekanntem Partialdruck des Gases durch Gleichung 2.12 berechnen. Es handelt sich hierbei um die Auftreffrate der Gasmoleküle pro Flächeneinheit, die sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie ableiten lässt [76]. Neben dem Druck, hängt sie auch von der Temperatur und der Molekülmasse des Gases ab. Gleichung 2.13 stellt eine in der Praxis gebräuchlichere Form der Gleichung 2.12 dar.

$$\Phi_G = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad \text{Gleichung 2.12}$$

mit:	Φ_G	Auftreffrate der Gasmoleküle [$s^{-1} \cdot cm^{-2}$]
	p	Gasdruck [$N \cdot cm^{-2}$]
	m	Molekülmasse [kg]
	k	Boltzmann-Konstante [$1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$]
	T	Temperatur [$^{\circ}K$]

$$\Phi_G \approx 2,63 \cdot 10^{22} \frac{p}{\sqrt{M \cdot T}} \quad \text{Gleichung 2.13}$$

mit:	p	Gasdruck [mbar]
	M	Molekülgewicht der Gasmoleküle [amu]
	T	Temperatur [$^{\circ}K$]

Betrachtet man die bei der Schichtsynthese verwendeten Gase Stickstoff (N_2) und Ethen (C_2H_4), so ist deren Auftreffrate bei gleicher Temperatur und gleichem Partialdruck wegen $M(C_2H_4) \cong M(N_2)$ (28 amu) identisch. Werden beide Gase gemeinsam eingeleitet entspricht das Verhältnis der Auftreffraten dem der Partialdrücke.

Aus der Auftreffrate lässt sich ein Prozessparameter ableiten, welcher, ähnlich wie der I/A-Parameter, zur Korrelation mit den Schichteigenschaften besonders gut geeignet ist und aus dem Verhältnis zweier direkter Prozessgrößen gebildet wird: das Verhältnis δ der Zahl Φ_G auftreffender Gasmoleküle zu der der Atome Φ_A , $\delta = \Phi_G / \Phi_A$.

Die theoretisch berechnete Auftreffrate Φ_G bzw. δ sagen allerdings wenig über die resultierende Zusammensetzung der hergestellten Schicht aus. Die Vorgänge und vielfältigen physikalischen Prozesse, wie sie im Folgenden dargestellt werden, führen zu erheblichen Abweichungen vom berechneten Wert. Der tatsächliche (effektive) Teilchenfluss der aus der Reaktivgasatmosphäre in die Schicht gelangten Teilchen kann deshalb nur experimentell ermittelt werden. Beispielsweise kann für $\delta=100$ der Anteil der aus der Gasphase in die Schicht gelangter Teilchen nur etwa 30% betragen.

Eine wesentliche Rolle spielt der sog. Haft- oder Sticking-Koeffizient, denn das Gasmolekül mag zwar auf die Substratoberfläche auftreffen, aber es verbleibt (adsorbiert) nicht notwendigerweise darauf, sondern kann auch wieder desorbieren. Der Sticking-Koeffizient S ist das Verhältnis der Adsorptionsrate zur Auftreffrate Φ_G der Moleküle an der Oberfläche und beschreibt die Adsorptionswahrscheinlichkeit. S ist vom Druck, von der Temperatur und vom momentanen Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängig, denn je größer die Zahl der freien Adsorptionsstellen an der Oberfläche ist, je größer ist die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption. Trifft ein Molekül auf eine besetzte Adsorptionsstelle, muss es nicht sofort zurück in die Gasphase gelangen, sondern kann sich durch eine schwache van-der-Waals-Bindung an die Oberfläche binden (Physisorption) und für kurze Zeit auf ihr diffundieren, bis das Molekül desorbiert oder auf eine freie Adsorptionsstelle trifft und chemisorbiert. Eine Chemisorption des Teilchens bedeutet die Ausbildung einer Bindung zum Feststoff.

Die auf Raumtemperatur befindlichen Gasmoleküle besitzen eine Energie von ca. 0,03 eV. Für eine Adsorption (Chemisorption) ist eine Energieabgabe an den Feststoff erforderlich. Kann das Gasmolekül seine Energie nicht an die Oberfläche abgeben, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass diese dann „überschüssige“ Energie in einer Desorption resultiert.

Vor dem Einbau der aus dem Gas stammenden Atome in die Schicht können die Gasmoleküle beim Adsorbieren an die Substratoberfläche (dissoziative Adsorption) in (reaktionsfreudige) Molekülfragmente dissoziieren, die dann mit der wachsenden Schicht reagieren, Bindungen ausbilden und so in die Schicht miteingebaut werden (Chemisorption). Dabei spielt die Affinität der beteiligten Stoffe (Schichtmaterial und Fragmente) eine entscheidende Rolle. Nicht fragmentierte Moleküle können nicht chemisch in der Schicht gebunden werden, sie desorbieren oder werden als Molekül in die Schichtstruktur eingelagert, die sie durch Diffusionsprozesse auch wieder verlassen können.

Die beschriebenen Vorgänge werden durch das simultane Ionenbombardement beeinflusst. In der Literatur ist insbesondere die Ionenstoßdesorption (ion impact desorption, IID) genannt, da der Stoß von Ionen auf verschiedene Weise Desorptionsprozesse auslösen kann. Im Gegensatz dazu kann der Energieübertrag der Ionen auch die Dissoziation der Gasmoleküle auslösen und die Aktivierungsenergie chemischer Reaktionen bereitstellen, was als Ionenstrahlinduzierte

Sorption bezeichnet wird. Auch der Sputtereffekt tritt dabei selbstverständlich in Erscheinung, durch den bereits in der Schicht gebundene Gasbestandteile wieder entfernt werden können.

Die eben besprochenen Effekte sowie weitere zum Teil daraus resultierende Vorgänge bei der Ionenstrahlsynthese, überlagern sich zu einem komplexen Gesamtgeschehen. Zusammenfassend lässt sich feststellen: Das aufwachsende Material wechselwirkt an seiner Oberfläche mit den Gasmolekülen aus der reduzierten Atmosphäre. Diese adsorbieren und desorbieren zum Teil wieder. Ein Teil wird, je nach der Art des abgeschiedenen Materials und der Gasmoleküle, auch chemisorbieren und abreagieren. Dadurch wird das aufwachsende elementare Material in eine Verbindung überführt. Sowohl Desorption als auch chemische Reaktionen an der Oberfläche werden durch die Bestrahlung mit energetischen Ionen beeinflusst. Je nach System können diese Prozesse verstärkt oder abgeschwächt werden.

Im Hochvakuumbereich spielt die Reaktion der am Prozess beteiligten Teilchen untereinander aufgrund der großen mittleren freien Weglängen nur eine kleine Rolle. Die Reaktion der Teilchen findet fast ausschließlich auf dem Substrat statt. Bei den verwendeten Prozessdrücken kommt es nicht nur auf dem Substrat zur Reaktion von Schichtmaterial und Reaktivgas sondern z. T. auch in der Niederdruckatmosphäre auf dem Weg dorthin. In der Praxis hat man es nicht nur mit den beiden genannten Gas-Komponenten zu tun, sondern mit einem potentiellen dritten Partner: Außer dem Reaktivgas befindet sich in der Vakuumkammer auch ein Anteil an Restgas, der nach dem Evakuieren stets vorhanden und durch den vorhandenen Vakuumbasisdruck zu Beginn der Beschichtung gegeben ist. Neben dem (gewollten) Teilchenfluss aus dem in der Prozesskammer befindlichen Reaktivgasanteil, findet so ein weiterer, (unerwünschter) Teilchenfluss aus dem Restgasanteil der Niederdruckatmosphäre auf das Substrat statt. Im Abschnitt 2.5 werden diese Aspekte genauer besprochen.

2.5 Schichtreinheit (Einfluss der Restgasatmosphäre)

Gasförmige Verunreinigungen können auf dem Weg von der Verdampfungsquelle zum Substrat durch Zusammenstöße von Dampfteilchen mit Restgasteilchen oder beim Auftreffen von Restgasteilchen auf dem Substrat entstehen. Die Anzahl der Zusammenstöße im Raum nimmt mit der Anzahl der Restgasmoleküle, also mit steigendem Druck zu, d.h. die mittlere freie Weglänge nimmt mit steigendem Druck ab. Für Luft bei 20 °C gilt mit guter Näherung (Gleichung 2.14):

$$\lambda \approx \frac{6,65 \cdot 10^{-3}}{p}$$

Gleichung 2.14

mit: λ mittlere freie Weglänge [cm]
 p Restgasdruck [mbar]

Ein Dampfteilchen erfährt umso weniger Zusammenstöße mit Restgasteilchen, je größer die mittlere freie Weglänge ist. Wenn die mittlere freie Weglänge so groß ist wie der Abstand Verdampfungsquelle-Substrat, dann erleiden etwa 60% der Dampfteilchen einen Zusammenstoß mit einem Restgasteilchen. Für hohe Reinheitsgrade muss daher die mittlere freie Weglänge

wesentlich größer sein als der Abstand r Verdampfungsquelle-Substrat. Glücklicherweise findet aber nicht bei jedem Zusammenstoß eine Reaktion statt, so dass die auf Stöße im Rezipienten zurückzuführenden Verunreinigungen tatsächlich kleiner sind als die nach Gleichung 2.14 zu erwartenden. Um wieviel hängt vom Beschichtungsmaterial ab, ob es sich um ein reaktives Metall, um ein Edelmetall oder um eine Verbindung handelt und auch von der Art der Restgasteilchen, mit denen der Zusammenstoß stattfindet. Mit Inertgasen finden keine Reaktionen statt, während z.B. bei Sauerstoff und Stickstoff eine Reaktionsbereitschaft vorhanden ist, die noch größer wird, wenn die Gasteilchen in ionisiertem Zustand vorliegen.

Beim reaktiven Aufdampfen ist dagegen eine hohe Stoßzahl und eine hohe Reaktionsbereitschaft für ein bestimmtes Gas bzw. Gasmischung erwünscht. Das Verhältnis λ/r sollte dann $\sim 0,5$ sein. Im hier vorliegenden Fall beträgt der Abstand Verdampfer-Substrat ca. 45 cm, der maximale Prozessdruck liegt bei $2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar, was beim Einsetzen in Gleichung 2.14 $\lambda = 26,6$ cm ergibt.

Bei reaktiven Beschichtungsprozessen müssen für jeweils gewünschte Schichtzusammensetzungen der Dampfpartialdruck und das Angebot an Reaktionsgas aufeinander abgestimmt werden. Das Verhältnis der beiden Reaktionspartner lässt sich nur experimentell ermitteln, wobei allerdings, um eine möglichst hohe Kondensationsrate zu erzielen, Dampfpartialdruck und damit auch der Reaktivgaspartialdruck nicht beliebig groß gewählt werden dürfen. Bei wesentlich niedrigeren Gaspartialdrücken würde das Schichtwachstum zu langsam vor sich gehen und bei gleichem Ausgangsvakuum vor Einlass des Reaktivgases der Einfluss unerwünschter Gasteilchen auf die Reinheit der Schicht zunehmen. Auch die Abscheiderate beeinflusst direkt die Menge der eingebauten Restgasverunreinigungen, da die Zahl der bei gleichem Restgasdruck auftreffenden Kontaminationsmoleküle stets konstant ist. Eine höhere Aufdampfrate führt somit zu niedrigen Verunreinigungsgraden. Die Verunreinigungen, die durch Auftreffen von Restgasmolekülen auf der Substratoberfläche entstehen, lassen sich mit Hilfe von Gleichung 2.13 und dem daraus gebildeten Wert von δ abschätzen. Der tatsächliche Verunreinigungsgrad ist in der Regel niedriger als der so berechnete, denn die Wahrscheinlichkeit, dass ein Restgasmolekül bei jedem Stoß eine Verbindung eingeht liegt wie bei den Prozessgasmolekülen deutlich unter 1 [50].

2.6 Schichtwachstum und Morphologie

Es finden sich in der Literatur verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Wachstums und der sich dabei bildenden Struktur dünner Schichten. Der einem Schichtwachstum zugrunde liegende Vorgang ist dabei die Nukleation, d.h. die Bildung von kleinsten Anhäufungen (engl. clusters) des Schichtmaterials auf dem Substrat bestehend aus wenigen Atomen oder Molekülen. Der Übergang von der Nukleation zum nachfolgenden Schichtwachstum findet meist allmählich statt, oder beide Vorgänge gehen Hand in Hand, insbesondere beim weiter unten diskutierten Lagenwachstum, wo das Wachstum jeder neuen Monolage einen erneuten Nukleationsschritt erfordert. Um den Nukleationsprozess zu beschreiben, wurden verschiedene Formalismen entwickelt [77] [78] [79] [80]: eine makroskopisch (phänomenologisch) thermodynamische Beschreibung [77], eine statistisch thermodynamische Beschreibung [77] und eine atomistische (kinetische) Theorie auf der Basis von Ratengleichungen [78] [79].

Im Folgenden soll eine mehr phänomenologische Betrachtung der anfänglichen Wachstumsvorgänge (Nukleation, Bildung von Wachstumskeimen) und der resultierenden möglichen Schichtstrukturen erfolgen. Anschließend wird der Einfluss eines energiereichen Teilchenbeschusses, z.B. durch einen Ionenstrahl, diskutiert.

2.6.1 Keimbildung, -wachstum

Wenn verdampfte Atome auf eine Festkörperoberfläche treffen, werden sie entweder unmittelbar, d.h. innerhalb der Zeit von etwa einer Gitterschwingung ($\approx 10^{-12}$ s) reflektiert, oder sie geben genügend Energie an das Gitter ab und werden als Adatome lose gebunden. Im adsorbierten Zustand diffundieren sie über die Oberfläche, bis sie entweder desorbieren oder als Keim bzw. durch Anlagerung an vorhandene Keime kondensieren. Bereits kondensierte Atome können auch innerhalb des Substratgitters diffundieren (Volumendiffusion). Die Bildung eines Wachstumskeimes kann auf verschiedenen Wegen geschehen. Entweder ein über die Oberfläche des Substrats wanderndes Adatom kondensiert in energetisch günstiger Position (an Stufen, Leerstellen oder anderen Defekten) als stabiler Keim oder die Atome kollidieren und bleiben aneinander haften. In diesem Fall stellen sie einen unterkritischen (metastabilen) Wachstumskeim dar, der bereits fester an die Oberfläche gebunden ist. An diesen unterkritischen Keim können sich weitere Atome anlagern. Mit der Anlagerung von weiteren (Ad-)Atomen wird der Keim ab einer bestimmten Größe stabil (kritischer Keim) [47]. Die Vorgänge sind in Abbildung 2.27 schematisch dargestellt.

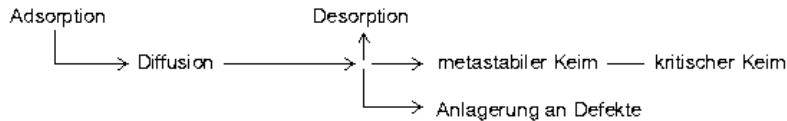


Abbildung 2.27:
Einbauschema von Atomen
in eine Festkörperoberfläche

Die Anzahl der Atome in einem kritischen Keim hängt von der Substrattemperatur, dem Sättigungsdampfdruck, dem herrschenden Dampfdruck des verdampften Materials und der Wechselwirkungsenergie zwischen nächst benachbarten Teilchen ab [49]. Die Mobilität der Adatome ist durch ihre kinetische Energie, die Substrattemperatur und die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adatom und Substrat bestimmt. Weiterhin wird das Schichtwachstum noch von Oberflächenfehlstellen beeinflusst, die zwar als Nukleationstellen dienen können, jedoch auch die effektive Adatom-Mobilität herabsetzen. Ebenso sind temperaturabhängige Desorptionsvorgänge zu berücksichtigen, die die Anzahl der Nukleationskeime erniedrigen.

Das weitere Keim- bzw. Schichtwachstum ist durch drei Nukleationsmechanismen bestimmt (Abbildung 2.28), die sich aus der thermodynamischen Betrachtung der Nukleationsvorgänge ergeben. Die einzelnen Erscheinungsformen des Schichtwachstums sind dabei auf die unterschiedlichen Film-Substrat-Wechselwirkungen zurückzuführen [81].

Die Frank-van der Merwe und Vollmer-Weber genannten Wachstumsmoden stellen zwei Grenztypen dar, der dritte Typ beinhaltet beide Wachstumsmoden und wird mit Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet.

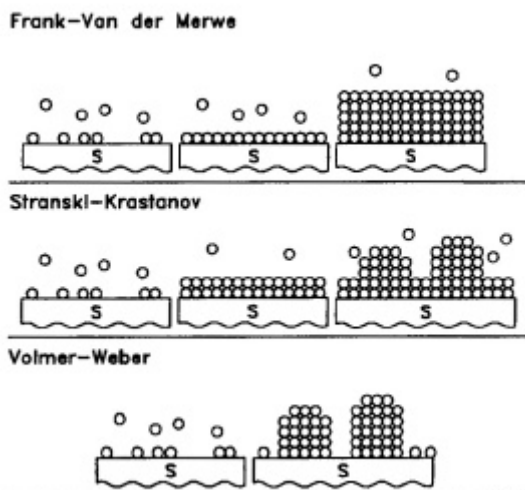


Abbildung 2.28:
Schematische Veranschaulichung der drei fundamentalen Nukleationsmechanismen.

Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Monolagenwachstum, 2D-Wachstum): die Wechselwirkung zwischen den Substratatomen und den Schichtatomen (Adhäsion) ist sehr viel stärker als die Kohäsion, d.h. die Wechselwirkung der Schichtatome untereinander. Die Substratoberfläche wird fast vollständig mit einer Monolage bedeckt, bevor sich die nächste bildet. Der Film wächst schichtweise auf.

Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum, 3D-Wachstum): in diesem Fall ist die Wechselwirkung zwischen den Schichtatomen (Kohäsion) stärker als die Adhäsion. Es bilden sich einzelne, aus mehreren Atomlagen bestehende Inseln aus, die erst nach mehreren Schichten zu einer vollständigen Bedeckung zusammenwachsen.

Stranski-Krastanov(SK)-Wachstum: Das SK-Wachstum stellt eine Mischung von Monolagen- und Inselwachstum dar. Die Adhäsionsenergie kann während eines Monolagenwachstums, aufgrund der Veränderung der Oberfläche mit zunehmender Zahl der gebildeten Monolagen, abnehmen. Als Folge findet ein Übergang zum Inselwachstum statt. Jedoch kann SK-Wachstum auch durch Kristallgitterveränderung, als Folge unterschiedlicher Struktur von Schicht und Substrat verursacht werden. Die aufwachsende Schicht versucht sich an die Oberfläche des Substrates anzupassen. Für jede Monolage ist dadurch Energie für eine elastische Verformung erforderlich, was die Adhäsionsenergie der jeweils obersten Monolage absenkt. Schließlich wird die Wechselwirkung der Schichtatome untereinander dominierend und damit auch das Inselwachstum.

Schon an diesen einfachen Beziehungen erkennt man, dass der jeweilige Wachstumsmodus von einer Vielzahl physikalischer und thermodynamischer Größen und damit auch streng von der Art und Beschaffenheit des verwendeten Materials und von der Beschichtungstechnik abhängt. Aus den einzelnen initialen Wachstumsmoden folgen schließlich die Schichtstruktur und topographische Eigenschaften.

2.6.2 Strukturzonenmodelle

Durch die Beschichtungsparameter werden alle genannten Vorgänge und Einflussgrößen und damit das Schichtwachstum entscheidend beeinflusst. Darunter fällt die Kristallstruktur, die Größe und Ausrichtung der einzelnen Kristallite. Der Zusammenhang zwischen einzelnen Beschichtungsparametern und der Schichtmorphologie wird für PVD-Verfahren in Strukturzonenmodellen dargestellt. Die Struktur dünner Schichten unterscheidet sich dabei erheblich von der des Bulkmaterials.

Die sich ausbildenden Schichtmorphologien wurden erstmals von B. A. Movchan und A. V. Demchishin [82] in einem qualitativen Modell für die Struktur thermisch aufgedampfter Schichten geordnet. Sie stellten als Gesetzmäßigkeit fest, dass die Gefügestruktur drei verschiedene charakteristische Formen annehmen kann und vom Verhältnis der Substrattemperatur T_S zur Schmelztemperatur des Schichtmaterials T_M abhängig ist (Abbildung 2.29). Die allgemeine Gültigkeit des Strukturmodells wurde in der Zwischenzeit für zahlreiche Metalle und chemische Verbindungen bestätigt [48].

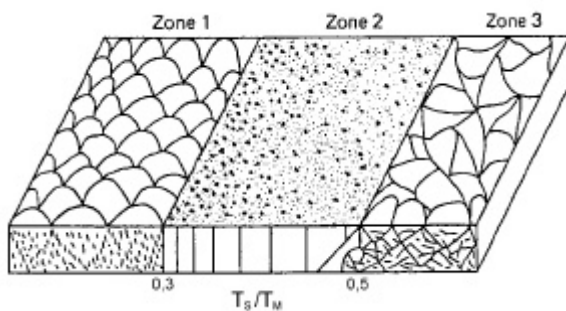


Abbildung 2.29:
Dreizonenmodell nach Movchan und Demchishin [82].

Dieses Modell wurde später von J. A. Thornton für aufgestäubte (gesputterte) Schichten weiterentwickelt und um die Größe Inertgasdruck und eine zusätzliche Zone T erweitert. In dem von Thornton vorgeschlagenen Strukturzonenmodell [83] wird die Morphologie in Abhängigkeit der homologen Temperatur T_S/T_M und des Gasdrucks dargestellt und in vier Bereiche unterteilt.

Die Abhängigkeit der Gefügestruktur vom Gasdruck kommt dadurch zustande, dass die abgestäubten Atome durch Stöße mit Gasteilchen Energie verlieren. Die Oberflächenbeweglichkeit der kondensierten Teilchen ist daher umso geringer, je höher der Gasdruck ist. Die Grenze zwischen den Zonen 1 und T verschiebt sich mit zunehmenden Druck zu höheren Temperaturen, Abbildung 2.30.

In Zone 1 von Abbildung 2.30 bildet sich eine offene poröse Struktur aus stängelförmigen Kristalliten mit kuppelförmigen Enden. Zone T ist bei steigenden Temperaturen eine Übergangszone, die faserförmige, dicht gepackte Körner und eine glatte Schichtoberfläche aufweist. Zone 2 besteht aus stängelförmigen Strukturen großer Packungsdichte und Schichtoberflächen geringer Rauheit (Kolumnarstruktur), wobei die Stängeldurchmesser mit steigender Substrattemperatur zunehmen. In Zone 3 existiert eine rekristallisierte Struktur, für die eine hohe Packungsdichte und eine glatte Schichtoberfläche charakteristisch sind [46].

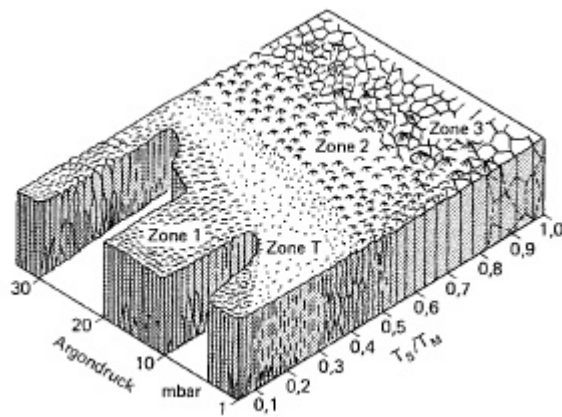


Abbildung 2.30:
Strukturmodell nach J. A. Thornton [46].

Von Messier [84] wurde dieses Strukturmodell auf mit Substratvorspannung abgeschiedene Schichten übertragen. Dieses Modell berücksichtigt nun sowohl die thermisch induzierte als auch die durch das Auftreffen von energetischen Ionen entstehende Mobilität der Adatome. In Abbildung 2.31 nach Messier ist die Veränderung der Strukturzonen durch Beschuss mit energetischen Teilchen dargestellt.

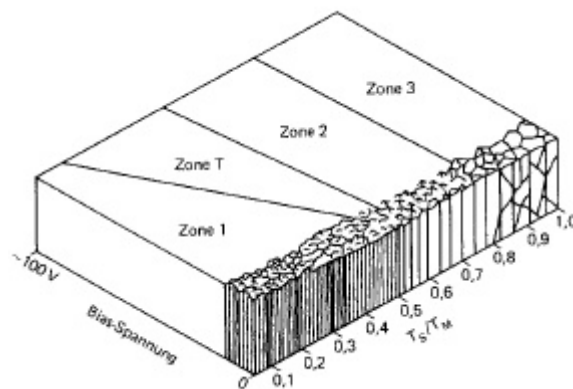


Abbildung 2.31:
Strukturzonenmodell für ionengestütztes PVD
nach Messier [84].

Als Folge des Ionenbeschusses der Oberfläche verschiebt sich die Grenze zwischen Zone 1 und Zone T mit zunehmender Teilchenenergie in Richtung niedrigeren Temperaturen. D.h. es können sich auch von hochschmelzenden Materialien schon bei relativ niedrigen Temperaturen der Zone T entsprechende Gefügestrukturen bilden.

Filme in der durch Ionenbeschuss erweiterten Zone T zeichnen sich durch hohe Dichte und Härte sowie innere Spannungen und kleine Korngrößen aus [46].

Einschränkend sei erwähnt, dass in diesen Modellen nicht der Einbau von Fremdatomen, oder die Entstehung von mehreren Phasen beachtet wird. Bei der Komplexität des Gesamtvorgangs sollten die Modelle nur als grobe Anhaltspunkte gewertet werden. Insbesondere sind sie hilfreich bei der Wahl der Substrattemperatur.

2.6.3 Schichtwachstum unter Teilchenbeschuss

Mit Ausnahme des vorgestellten Strukturzonenmodells von Messiers gelten die vorangegangenen Ausführungen nur für die Deposition von Schichten mit sehr niederenergetischen Teilchen. Beim ionenstrahlgestützten Beschichten hingegen wirken auch Teilchen mit höheren Energien. Dadurch kommen zu den bisher besprochenen Zusammenhängen noch weitere hinzu, die durch die Wirkung des Ionenstrahls hervorgerufen werden.

Durch den Beschuss mit energetischen Teilchen werden zusätzliche Adsorptionsstellen (Punkt-Defekte) an der Substratoberfläche erzeugt. Dadurch können sich mehr wachstumsfähige Keime bilden, was dann zu kleineren Korngrößen führt. Außerdem wird die Oberflächendiffusion (Mobilität) der Adatome durch die von den Ionen eingebrachte bzw. direkt übertragene Energie erhöht. Der Ionenbeschuss wirkt somit wie eine höhere Substrattemperatur und bringt eine erhöhte Beweglichkeit der Atome. Dies erzeugt ebenfalls eine größere Keimdichte mit folgender Ausbildung kleinerer Kristallite. Durch den Beschuss wird jedoch auch die Desorption von Adatomen gefördert. So verringert sich deren Diffusionslänge auf der Oberfläche. Der Einfluss des Teilchenbombardements auf die Schichtkonstitution ist damit sehr vielseitig [46].

Eine verstärkte Tendenz zum Frank-van-der-Merwe-Wachstum unter Ionenbeschuss ist durch experimentelle Befunde belegt [85] [86] [87]. Das beruht darauf, dass der Ionenstrahl einerseits wie erwähnt die Keimdichte erhöht und andererseits durch den Sputtereffekt für eine Abnahme der Inselgröße sorgt oder Inseln wieder auflöst.

Durch das Ionenbombardement und die damit einhergehenden Zerstäubungsprozesse sowohl des Substrates als auch wachsender Keime und Körner wird die Defektstruktur und -dichte in der wachsenden Schicht beeinflusst. Die Erzeugung von Defekten findet während des gesamten Wachstums der Schicht statt („Defektfluss“). Dies ermöglicht teilweise eine erneute Nukleation an den Defekten, so dass ein feinkörniges, globulares Gefüge entsteht. Mit zunehmender Ionenenergie kommt es oft zu einer vermehrten Verdichtung der aufwachsenden Schicht, resultierend in sehr kompakten, ungeordneten Kristalliten, einer glatten Oberfläche und hoher Massendichte des Schichtmaterials. Andererseits kann der Einfluss des Ionenstrahls aber auch Texturen verursachen, d.h. eine bevorzugte Orientierung des Kristallwachstums, wobei der Einfallswinkel der Ionen einen entscheidenden Einfluss ausübt, denn er kann die Richtung einer Textur verändern bzw. diese erst hervorrufen. Einen Überblick zu diesem Thema findet man in [88].

Oben genannte Punkte können auch bedeuten, dass die einzelnen röntgenographisch bestimmbaren Kristallite kleiner sind als es die in der Bruchstruktur erkennbare Morphologie erwarten lässt. Sind auch in Beugungsspektren keine Kristallite erkennbar, werden die Schichten als nanokristallin oder als röntgenamorph bezeichnet. Bei sehr starker Bestrahlung bzw. hoher Temperatur kann aber auch ein Kristallwachstum entstehen.