

## 5 Ergebnisse der Untersuchungen der Schichteigenschaften

### 5.1 Untersuchungen an B/C/N-Schichten

Für die Untersuchung und Charakterisierung der Eigenschaften der „BCN-Schichten“ wurden die Methoden der Mikroskopie, UV-VIS-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Raman- und IR-Spektroskopie, Profilometrie, Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) verwendet. Für die anwendungsbezogene Untersuchung wurden Messungen von Mikrohärtigkeit, Reibungskoeffizient und elektrischem Widerstand sowie Korrosionsmessungen (siehe Abschnitt 5.3.5.4) durchgeführt. In Tabelle 5.1 sind die hergestellten BCN-Schichten und ihre Abscheidungsparameter nochmals aufgelistet (siehe auch Kapitel 3).

Tabelle 5.1: Probenliste der untersuchten BCN-Schichten

Probe	Energie der Ionen [eV], Ionenart	Ionenstromdichte [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	Aufdampf-rate [nm/s]	I/A	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Partialdruck [ $10^{-4}$ mbar]	
						$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{N}_2$
BCN1*	800 $\text{Ar}^+$	122	0,5	0,1	1,56 ( $\pm 0,01$ )	-	-
BCN2*	800 $\text{Ar}^+$	61	0,5	0,05	1,34 ( $\pm 0,03$ )	1,0	1,0
BCN3	800 $\text{Ar}^+$	61	0,5	0,05	1,08 ( $\pm 0,01$ )	1,0	1,0
BCN4	800 $\text{Ar}^+$	61	0,5	0,05	1,20 ( $\pm 0,02$ )	0,5	0,5
BCN5	800 $\text{Ar}^+$	122	0,5	0,1	0,95 ( $\pm 0,05$ )	1,0	1,0
BCN6	800 $\text{Ar}^+$	122	0,5	0,1	1,41 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
BCN7	600 $\text{Ar}^+$	35	0,5	0,03	1,59 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
BCN8	800 $\text{Ar}^+$	61	0,5	0,05	1,48 ( $\pm 0,02$ )	0,3	0,3
BCN9	1000 $\text{Ar}^+$	242	0,5	0,2	0,94 ( $\pm 0,02$ )	1,0	1,0
BCN10	1000 $\text{Ar}^+$	242	0,5	0,2	1,27 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
BCN11	800 $\text{Ar}^+$	122	0,5	0,1	1,13 ( $\pm 0,05$ )	1,0	0,5
BCN12	800 $\text{Ar}^+$	122	0,5	0,1	1,49 ( $\pm 0,01$ )	0,5	1,0
BCN14	800 $\text{N}_2^+$	122	0,5	0,1	1,29 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
BCN15	800 $\text{N}_2^+$	122	0,5	0,1	1,25 ( $\pm 0,04$ )	1,0	1,0
BCN1s	800 $\text{Ar}^+$	136	0,3	0,1	1,16 ( $\pm 0,02$ )	-	1,0
BCN2s	800 $\text{Ar}^+$	136	0,3	0,1	0,81 ( $\pm 0,03$ )	-	0,5

### 5.1.1 Optische Untersuchungen

#### 5.1.1.1 Mikroskopie

Die Untersuchung mit dem Lichtmikroskop ließ sowohl für die auf den Stahlsubstraten als auch für die auf den Si-Substraten abgeschiedenen BCN-Schichten gute Adhäsionseigenschaften erkennen. Die Schichten zeigten weder Ablösungserscheinungen noch Risse, die Haftung auf diesen Substraten war in allen Fällen gut bis sehr gut.

Die Schichten, die auf Glassubstraten abgeschieden wurden, zeigten dagegen vereinzelt Ablösungserscheinungen. Es waren dies die Proben BCN2, BCN8, BCN9, BCN10 (siehe Tabelle Kapitel 3, Probenliste). Die auftretenden Erscheinungsbilder der Schichtablösung auf den Glassubstraten sollen an den genannten Proben exemplarisch behandelt werden (Abbildung 5.1).

Bei Probe BCN2 löst sich die Schicht vollständig vom Substrat ab. Die Schicht bricht in Fragmente auf, die keine Haftung mehr auf dem Substrat besitzen und sich auf der Substratoberfläche verschieben lassen. Die Probe BCN2 wurde ebenso wie BCN1 als reine Aufdampfschicht hergestellt, löst sich aber im Gegensatz zur Probe BCN1 vollständig vom Substrat ab. Durch den Reaktivgaseinlaß (BCN2) und den dadurch bedingten Einbau von C bzw. Gasmolekülen kann es zur Bildung einer weniger kompakten Schichtstruktur im Vergleich zu BCN1 kommen, die eine schlechtere Haftung auf dem Glassubstrat besitzt.

Bei der Probe BCN8 hat sich ein Großteil des Schichtmaterials abgelöst, es sind nur noch kleine Fragmente der Schicht erkennbar. Probe BCN9 zeigt eine starke Rißbildung in der Schicht, die entstehenden Schichtfragmente sind auf der Oberfläche frei beweglich, unterscheiden sich jedoch in Größe und Form von den bei Probe BCN2 vorhandenen Schichtresten, was auf den Einfluss des Ionenbombardements zurückgeführt werden kann. Bei der Schicht BCN10 ist die Rißbildung lokal begrenzt, es lösen sich ausschließlich kleine Gebiete der Schicht ab, es bilden sich bevorzugt kreisrunde Schichtfragmente, die nicht mehr an das Substrat gebunden sind und sich auf ihm verschieben lassen. Bei der Herstellung der Proben BCN9 und BCN10 wurde mit einem vergleichsweise hohen I/A Wert von 0,2 gearbeitet. Dies führt vermutlich bei der Abscheidung auf Glas zur Ausbildung hoher Schichteigenspannungen, was dann zur Rissbildung und/oder Ablösung der Schicht führen kann.

Da schlechte Adhäsion nur auf den Glassubstraten zu beobachten war, dürfte eine verbleibende Kontaminationsschicht am Interface mit als Ursache gelten. Ein weiterer Grund für die teilweise schlechte Adhäsion kann auch ein unterschiedlicher Eigenspannungszustand der BCN-Schicht und der Glasoberfläche sein. Das verwendete Objektträgerglas besitzt an seiner Oberfläche herstellungsbedingt eine geringe Druckspannung [149]. Sollten in den IBAD-Schichten zu hohe Druckspannungen entstehen, kann es infolgedessen zur Schichtablösung kommen.

Die auf den Stahl- und Si-Substraten sehr gute und auf den Glassubstraten überwiegend gute Adhäsion der abgeschiedenen Schichten lässt sich u.a. auf die effiziente kombinierte Vorbehandlung der Substrate zurückführen. Wie bereits erwähnt, ist es insbesondere bei Glas wichtig, die bereits chemisch vorgereinigte, zu beschichtende Fläche mit einer ausreichenden Ionendosis zu sputtern. Ohne chemische Vorbehandlung wäre diese Maßnahme allerdings ebenso unzureichend, wie eine chemische Vorbehandlung ohne anschließende Sputterreinigung. Nur eine Kombination der beiden Schritte erzeugt Substratoberflächen, die gut zur PVD-Beschichtung geeignet sind. Ein weiterer Grund für die generell gute Haftung ist das Interfacemischen beim Beginn der Beschichtung.

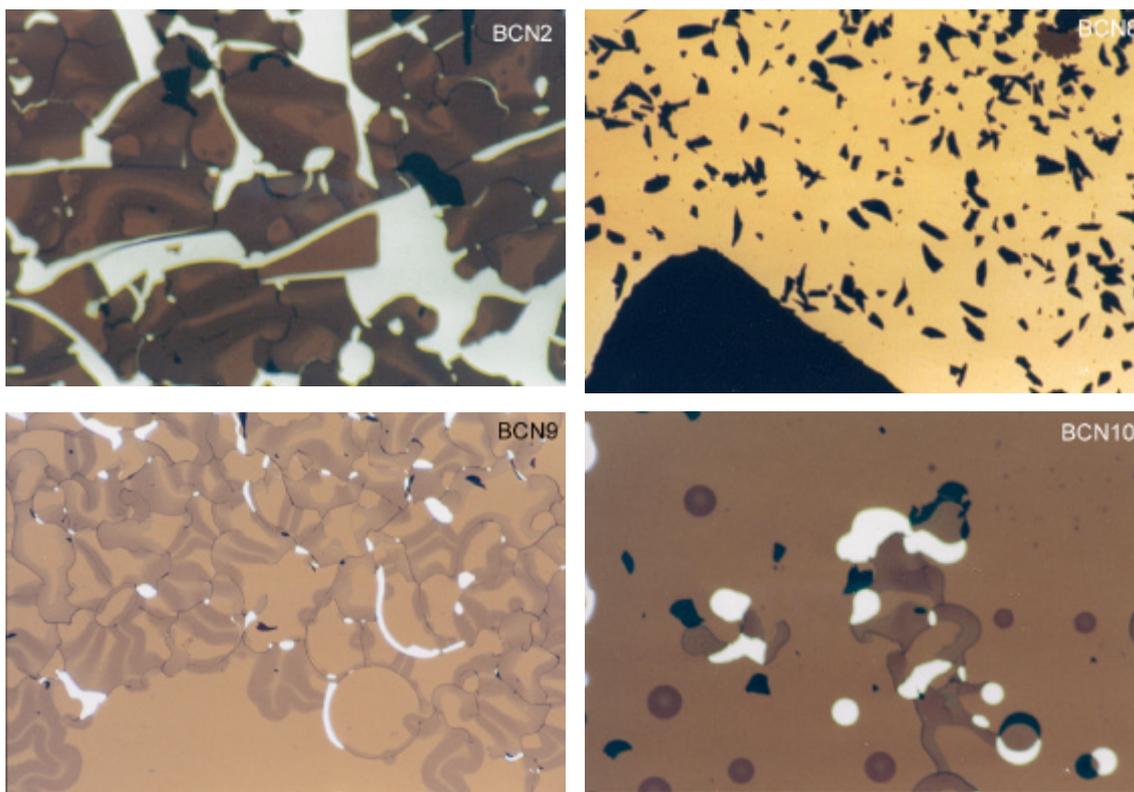


Abbildung 5.1: Fotoaufnahmen der auftretenden Schichtfehler bei der Beschichtung von Glas mit BCN-Schichten (oben: links BCN2, rechts BCN8, unten: links BCN9, rechts BCN10, Vergrößerung 50-fach).

Die Porosität der Schichten auf den Glassubstraten ist gering. Poren befinden sich meist nur an Stellen erkennbarer Verschmutzung (Staubpartikel) der Substratoberfläche. Die Porendichte ist durchschnittlich kleiner als 10 pro  $\text{cm}^2$ .

#### 5.1.1.2 UV-VIS-Spektroskopie

Das Ergebnis der Transmissionsmessung für die BCN-Schichten ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Proben die eine Beschädigung der Schicht oder Ablösungserscheinungen zeigten, wurden nicht berücksichtigt.

Zur genaueren Erklärung des qualitativen Verlaufs der Einzelspektren soll auf [113] hingewiesen werden. Die Spektren stellen eine Überlagerung (Interferenz) aus reflektierten und resonant absorbierten bzw. emittierten Strahlen dar.

Aus den Spektren ist zu erkennen, dass alle abgeschiedenen BCN-Schichtmaterialien optische Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich besitzen, die sich aufgrund des unterschiedlichen Kurvenverlaufs in einer unterschiedlichen Farbgebung der einzelnen Schichten äußert. Die Farbpalette reicht dabei von bernsteinfarben über orange nach rot-braun. Die optische Transparenz deutet daraufhin, dass die BCN-Schichten erwartungsgemäß keinen metallischen Charakter besitzen. Dies kann durch die Bestimmung der optischen Bandlücke (siehe unten) genauer untersucht werden.

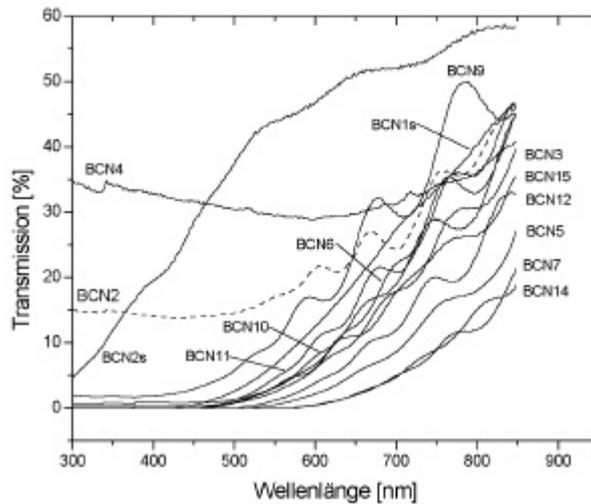


Abbildung 5.2:  
UV-VIS Spektren der  
abgeschiedenen BCN-Schichten.

### 5.1.2 Dünnschichtanalyse (XPS)

Die chemische Dünnschichtanalyse der BCN-Proben erfolgte mittels der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). Zusätzlich erlaubt die Methode, Aussagen über vorliegende chemische Bindungen zwischen den Elementen in der Schicht zu machen. Bevor in diesem Abschnitt zunächst die Ergebnisse für die BCN-Schichten dargestellt und diskutiert werden, hier noch zwei kurze Bemerkungen, die alle XPS-Messungen dieser Arbeit betreffen. Es geht dabei um die Probenpräparation und Auswertung der Spektren.

Mit Hilfe der XPS-(Übersichts-)Spektren (Abbildung 5.3, Bereich der Bindungsenergie der Elektronen von 0-700 eV) werden die in der Schicht vorhandenen chemischen Elemente anhand der charakteristischen Peaks identifiziert. Die anschließende Integration der Peaks in den Energiespektren der 1s- und 2p-Elektronen (begrenzter Energiebereich mit höherer Auflösung) liefert die quantitative chemische Zusammensetzung der Probe. Vor der Quantifizierung wurde mittels der Software XPSPEAK [150] ein Shirley-Untergrund substrahiert. Es wurden folgende Elementpeaks benutzt: B-1s, C-1s, N-1s, O-1s, Ti-2p und Ar-2p.

Wie in Kapitel 4 beschrieben werden die Proben vor Aufnahme der Spektren zur Reinigung vorgesputtert. Die hierfür mindestens notwendige Ionendosis wurde mit Hilfe der Probe BCN1 ermittelt, die herstellungsbedingt keinen Kohlenstoff enthalten sollte. Die Sputterreinigung der Probe wurde solange fortgesetzt bis der durch atmosphärische Verunreinigungen verursachte C-1s Kohlenstoffpeak im Übersichtsspektrum weitgehend verschwunden war. Die Proben der TiCN- und TiBC-Schichten wurden vor der XPS-Messung mit derselben Sputterdosis behandelt.

#### 5.1.2.1 Chemische Zusammensetzung und Einfluss der Prozessparameter

Abbildung 5.3 zeigt ein für die BCN-Proben typisches XPS-Übersichtsspektrum der Probe BCN15. Man erkennt deutlich die Peaks der im Schichtmaterial enthaltenen Elemente Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Argon. Die chemische Zusammensetzung aller abgeschiedenen BCN-Schichten lässt sich in Abbildung 5.4 ablesen.

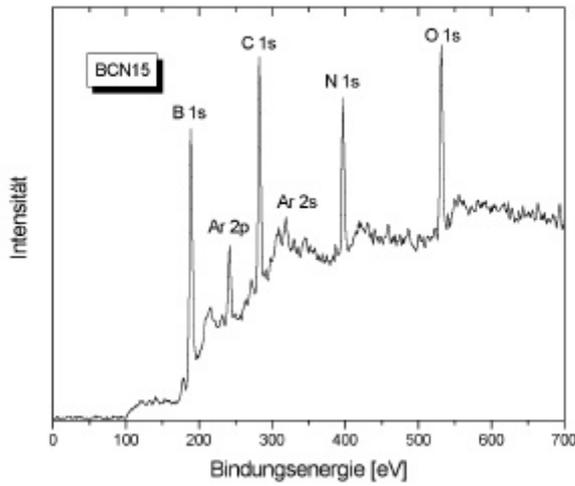


Abbildung 5.3:  
XPS-Übersichtsspektrum der  
Probe BCN15.

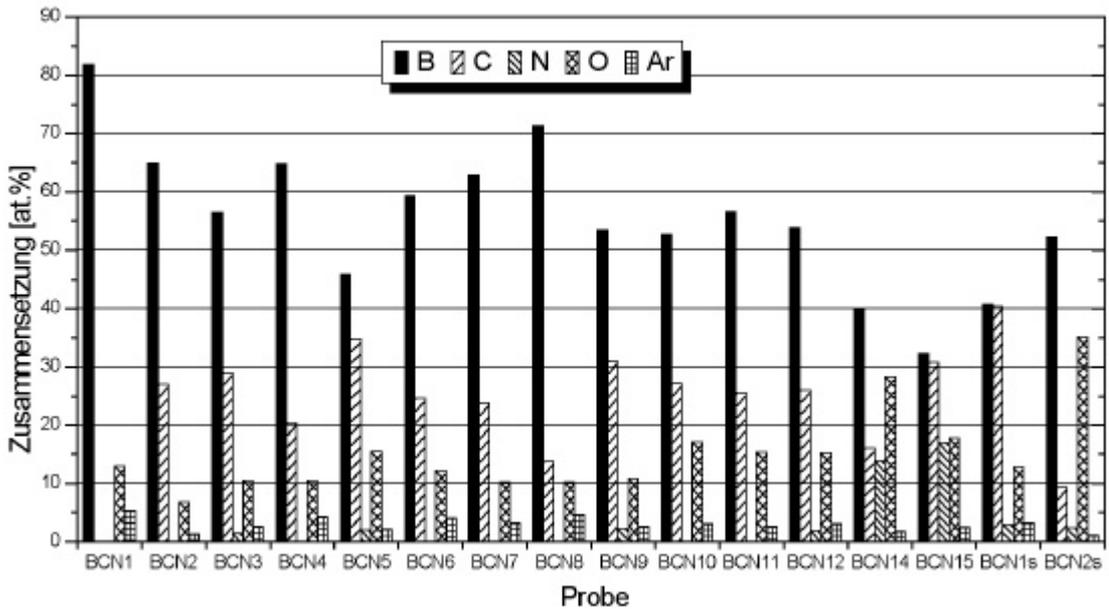


Abbildung 5.4: Chemische Zusammensetzung der BCN-Proben.

In Tabelle 5.2 ist die Zusammensetzung des Schichtmaterials in Form einer Summenformel dargestellt. Dabei wurde berücksichtigt, dass der Argongehalt der Proben nicht zum Schichtmaterial zu zählen ist. Unter der theoretischen Annahme eines homogenen Schichtaufbaus geben die Zahlen den über die gesamte Schicht gemittelten Anteil des jeweiligen Elementes an. Dies gilt auch für die Proben der beiden anderen Schichtsysteme.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung des Schichtmaterials der BCN-Proben

Probe	Schicht-Zusammensetzung	Probe	Schicht-Zusammensetzung
BCN1	$B_{0,84}O_{0,16}$	BCN9	$B_{0,55}C_{0,32}N_{0,02}O_{0,11}$
BCN2	$B_{0,66}C_{0,27}O_{0,07}$	BCN10	$B_{0,54}C_{0,28}O_{0,18}$
BCN3	$B_{0,58}C_{0,30}N_{0,01}O_{0,11}$	BCN11	$B_{0,58}C_{0,26}O_{0,16}$
BCN4	$B_{0,67}C_{0,22}O_{0,11}$	BCN12	$B_{0,55}C_{0,27}N_{0,02}O_{0,16}$
BCN5	$B_{0,47}C_{0,35}N_{0,02}O_{0,16}$	BCN14	$B_{0,41}C_{0,16}N_{0,14}O_{0,29}$
BCN6	$B_{0,62}C_{0,26}O_{0,12}$	BCN15	$B_{0,34}C_{0,31}N_{0,17}O_{0,18}$
BCN7	$B_{0,64}C_{0,25}O_{0,11}$	BCN1s	$B_{0,42}C_{0,42}N_{0,03}O_{0,13}$
BCN8	$B_{0,74}C_{0,15}O_{0,11}$	BCN2s	$B_{0,53}C_{0,09}N_{0,02}O_{0,36}$

Der Borgehalt der Schichten erstreckt sich von 34 bis 84 at.%, Kohlenstoff ist in Anteilen von 0-42 at.%, Stickstoff von 1-17 at.% und Sauerstoff von 6-35 at.% in den Schichten vorhanden. Besonders interessant sind die Proben BCN14 und BCN15, da sie wegen ihres relativ hohen Stickstoffanteils als Kandidaten für „echte“ B/C/N-Materialien in Betracht kommen. Die anderen Schichten (mit Ausnahme von BCN1) kann man eher B/C- bzw. B/C/O-Materialien zuordnen. Die geringen Anteile von Stickstoff in einigen dieser Schichten können als Dotierung angesehen werden.

Auffallend ist der nicht beabsichtigte aber messbare Argon-Gehalt der Proben (Abbildung 5.4). Der relativ hohe Ar-Gehalt der BCN-Schichten kommt auf zwei Wegen zustande. Zum einen kann während des Schichtwachstums durch den Ionenstrahl Ar mit in die Schicht eingelagert werden, zum anderen kommt es bei der Sputterreinigung im XPS-Spektrometer (3 keV Ar-Ionen) zur Implantation von Ar im oberflächennahen Bereich der Schicht. Ein Vergleich der Übersichtsspektren der gesputterten und ungesputterten Schichtoberfläche der Proben und des Ar-gehaltes der mit Ar- und N-Ionen bestrahlten Proben zeigt, dass bei den BCN-Schichten zwar zum Teil vor der Sputterreinigung bereits Ar in der Schicht vorhanden ist, der weitaus größere Anteil jedoch während der Sputterreinigung in die Schicht gelangt.

Wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, ist der gemessene Argongehalt der Titan-haltigen Schichten deutlich geringer. Dies kann an einer kompakteren Struktur dieser Schichten liegen, die eine Einlagerung von Ar gegenüber den BCN-Schichten erschwert. Die Schichten ohne Borgehalt, d.h. die TiCN-Schichten, besitzen den geringsten messbaren Ar-Gehalt. Die Anwesenheit von Bor scheint demnach die Einlagerung von Ar zu begünstigen. Die Ursache hierfür kann eine weniger dichte Schichtstruktur der BCN-Proben sein, so dass eine Einlagerung in vorhandene Mikrohohlräume der Schicht möglich ist. Dafür spricht auch der höchste Wert von etwa 5 at.% Ar in der Schicht BCN1, die eine reine Aufdampfschicht darstellt und einen Boranteil von ca. 84 at.% besitzt. Bei den Ti-haltigen Proben findet sich im Übersichtsspektrum vor der Sputterreinigung kein messbarer Ar-Anteil in der Schicht, dieser kommt folglich ausschließlich durch den Sputterprozess zustande.

Wie erwähnt wurde zur Karbidsynthese Ethen ( $C_2H_4$ ) verwendet, wobei sich Wasserstoff als weitere mögliche Schichtkomponente nicht vermeiden lässt. Der Wasserstoffgehalt lässt sich aber mit Hilfe der XPS-Spektroskopie weder quantifizieren noch überhaupt nachweisen. Man kann jedoch davon ausgehen, dass in allen Schichten dieser Arbeit, die in einer ethenhaltigen

Atmosphäre abgeschieden wurden, Wasserstoff im Schichtmaterial vorhanden ist. Das ist jedoch in der Summenformel nicht berücksichtigt.

Der Sauerstoffgehalt der Schichten hat seine Ursache im Sauerstoffgehalt der Restgasatmosphäre im Rezipienten. Es ist sehr gut untersucht, dass die Restgasatmosphäre im Hochvakuum hauptsächlich aus Wasserdampf besteht. Die Tatsache, dass HV-Pumpsysteme, die auf einer Turbomolekularpumpe basieren, nicht sehr gut geeignet sind, um Restgas-Wasserdampf aus dem Rezipienten zu befördern, wirkt sich im vorliegenden Fall zusätzlich aus. Ein während der Schichtabscheidung auf dem Substrat adsorbiertes Wassermolekül kann nämlich fragmentieren (Bindungsenergie O-H: 463 kJ/mol oder 4,8 eV/Bindung) und das gebildete freie Sauerstoffradikal kann mit dem Schichtmaterial reagieren. Abhängig von der Affinität des Sauerstoffs zum Material der aufwachsenden Schicht kommt es zum Einbau während des Schichtwachstums [151].

Vergleicht man den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der Schichten, so stellt man einen deutlichen Unterschied zwischen den mit  $\text{Ar}^+$ - und  $\text{N}_2^+$ -Ionen bestrahlten Proben fest.

Zunächst fällt bei den mit Ar-Ionen bestrahlten Proben auf, dass der Stickstoffgehalt durchweg sehr niedrig bzw. nicht messbar ist. Dies bedeutet, dass bei den verwendeten Prozessparametern stark bevorzugt Kohlenstoff in die Schicht eingebaut wird, obwohl beide Gase bei gleichem Partialdruck die gleiche Auftreffrate besitzen. Die Hemmung des Stickstoffeinbaus kann mehrere Ursachen haben: Die Bindungsenergie von Ethen (C=C-Bindung, 710 kJ/mol oder 7,3 eV/ Bindung) liegt niedriger als diejenige von Stickstoff (N≡N-Bindung, 945 kJ/mol oder 9,8 eV/Bindung). Dies bedeutet, dass Ethenmolekül fragmentiert leichter und stellt so eher C-Atome für die Schichtbildung zur Verfügung. Außerdem sind die bei der Dissoziation des Ethenmoleküls gebildeten Dimethyl-Radikale reaktionsfreudiger als die eventuell vorliegenden Stickstofffragmente. Des Weiteren können auch die Adsorptionseigenschaften der Gasmoleküle an der Schichtoberfläche Auswirkungen auf die Reaktion des Gases mit der Schicht besitzen. Aufgrund seiner Molekülstruktur (C-H-„Arme“) besitzt das Ethenmolekül eine größere Haftwahrscheinlichkeit (Stickingkoeffizient), so dass die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation des Moleküls und anschließende Chemisorption der Fragmente an der Schichtoberfläche von vorneherein größer ist als für Stickstoff. Außerdem tritt während der Schichtabscheidung der Sputtereffekt in Erscheinung, durch den bereits in der Schicht befindlicher Stickstoff in höherem Maße als Kohlenstoff, Sauerstoff oder Bor wieder entfernt werden kann (präferentielles Sputtern durch unterschiedliche Sputterkoeffizienten für die Atome im aufwachsenden Schichtmaterial).

Betrachtet man den Stickstoffgehalt der unter  $\text{N}_2^+$ -Ionenbombardement abgeschiedenen Schichten (Proben BCN14 und BCN15), so ist dieser deutlich höher als bei den mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen bestrahlten. Dies bedeutet: es ist Stickstoffionenbestrahlung für einen höheren Stickstoffgehalt der Schichten notwendig. Theoretisch ist ein durch den Ionenstrahl eingebrachter Anteil von 20 at.% N zu erwarten:  $I/A=0,1$  entspräche eigentlich 10 at.% N, aber jedes  $\text{N}_2^+$ -Ion liefert 2 N-Atome. Dazu muß man allerdings voraussetzen, dass jedes N-Atom auch in die Schicht gelangt und reagiert. Durch Diffusionsprozesse und die Sputterwirkung des unterstützenden Ionenstrahls liegt diese Wahrscheinlichkeit jedoch deutlich unter 1. Es ist folglich davon auszugehen, dass ein merkbarer Anteil nicht in die Schicht gelangt. Bei Werten von 14 at% N bzw. 17 at% N für BCN14 bzw. BCN15 ist deshalb auch nicht auszuschließen, dass ein kleiner Teil des Stickstoffes aus der Prozessgasatmosphäre mit eingebaut worden ist. Diese Annahme wird durch den im Vergleich zu BCN14 höheren N-Gehalt der Probe BCN15 gestützt, bei der

aufgrund des höheren Partialdruckes und gleichem I/A mehr Stickstoff in die Schicht gelangt ist (siehe auch Abbildung 5.7).

Der Einfluss weiterer Prozessparameter auf die Schichtzusammensetzung soll noch etwas ausführlicher behandelt werden.

Abbildung 5.5 zeigt die Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Prozessgasdruck bei einem I/A-Wert von 0,05. Der Kohlenstoffanteil steigt mit zunehmendem Partialdruck an, während der Borgehalt in gleichem Maß fällt. Die Sauerstoffkonzentration bleibt dagegen konstant bei ca. 10 at.%. Stickstoff findet sich nur bei hohem Partialdruck in sehr geringer Menge.

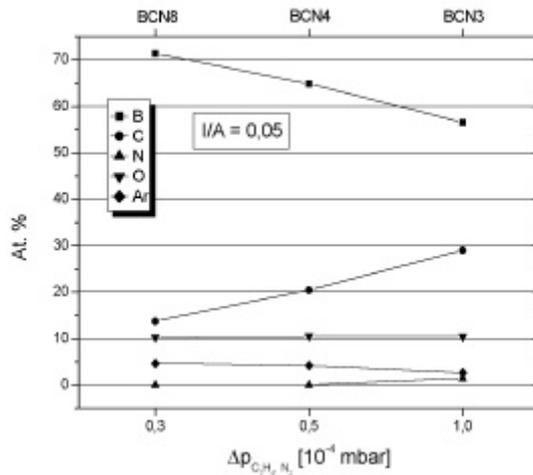


Abbildung 5.5:  
Schichtzusammensetzung in  
Abhängigkeit vom Prozessgasdruck.

Abbildung 5.6 zeigt die Abhängigkeit der Zusammensetzung vom I/A-Wert bei einem Prozessgas-Partialdruck von je  $1 \cdot 10^{-4}$  mbar für Ethen und Stickstoff.

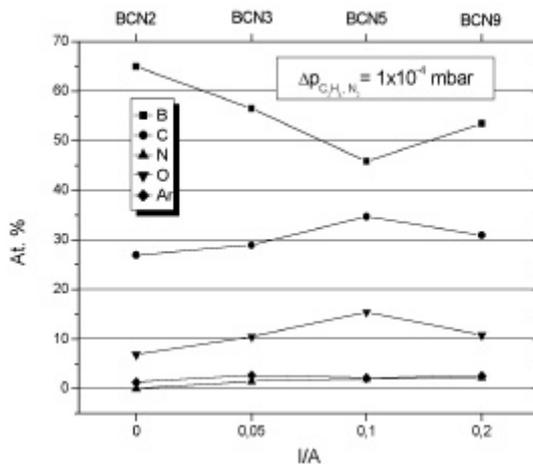


Abbildung 5.6:  
Schichtzusammensetzung in  
Abhängigkeit vom I/A-Wert.

Der Borgehalt fällt mit zunehmendem I/A bis zum Wert von 0,1 etwa in dem Maße, wie die Summe aus C- und O-Gehalt steigt. Die Änderung des C- und O-Gehaltes findet zudem jeweils in gleichem Maße statt. Das zunehmende Ionenbombardement induziert in diesem I/A-Bereich einen steigenden Einbau der aus der Gasphase stammenden Schichtkomponenten C und O. Bei

$I/A=0,2$  verursacht dagegen der Sputtereffekt, insbesondere die Ionenstoßdesorption (IID) adsorbierter Gasmoleküle, eine Abnahme der Konzentration der beiden Elemente und die Borkonzentration nimmt entsprechend zu. Der Stickstoffgehalt der Proben mit  $I/A \neq 0$  liegt bei 1-2 at.% und bleibt weitgehend unbeeinflusst.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der mit  $N_2^+$ -Ionen bestrahlten Proben BCN14 und BCN15 vom Prozessgas-Partialdruck ist in Abbildung 5.7 ersichtlich. Bei Erhöhung des Prozessgas-Partialdrucks fallen der Bor- und Sauerstoffanteil der Schicht, während der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt zunehmen. Der größere Prozessgasdruck „verdünnt“ die Restgasatmosphäre bezüglich unerwünschter Bestandteile, so dass der Sauerstoffeinbau in die Schicht sinkt und im Verhältnis mehr Kohlenstoff und Stickstoff in die Schicht gelangen können, wodurch dann auch der Borgehalt abnimmt.

Wie oben bereits diskutiert, steigt der Stickstoffgehalt bei gleichbleibendem  $I/A$ -Wert von 0,1 bei höherem Partialdruck von 14 at.% auf 17 at.%. Zusammen mit der Erhöhung des Stickstoffanteils in der Restgasatmosphäre betrachtet ist dies ein Indiz für eine ionenstrahlinduzierte Sorption von Stickstoff aus der Gasphase, d.h., dass zu einem kleinen Teil zusätzlich zum direkten Eintrag durch den  $N_2^+$ -Ionenstrahl auch N aus dem Restgas in die Schicht mit eingebaut worden ist.

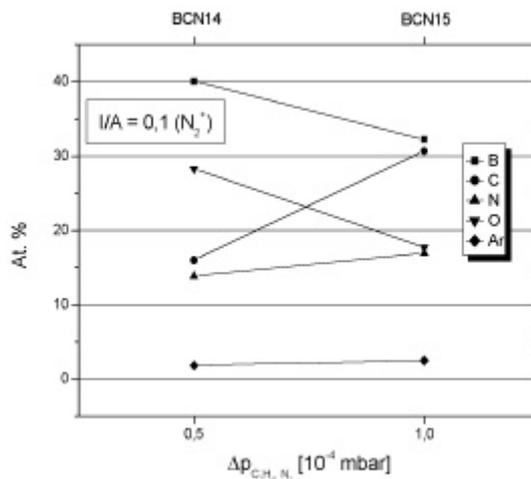


Abbildung 5.7:  
Schichtzusammensetzung der Proben BCN14 und BCN15 in Abhängigkeit vom Prozessgas-Partialdruck.

In Abbildung 5.8 ist die Schichtzusammensetzung der Proben BCN1s und BCN2s abhängig vom Stickstoffpartialdruck dargestellt. Die Erhöhung des Partialdrucks hat einen starken Abfall der Sauerstoffkonzentration zur Folge, während der Kohlenstoffgehalt stark zunimmt und der Boranteil zurückgeht. Eine Erklärung hierfür sollte wieder der oben beschriebene Verdünnungseffekt sein. Der Stickstoffgehalt bleibt im Gegensatz dazu niedrig, nimmt aber leicht zu. Zieht man dabei in Betracht, dass ausser dem Restgas nur Stickstoff als Prozessgaskomponente bei der Abscheidung vorhanden war, spricht dies eindeutig dafür, die Schichten für einen Stickstoffgehalt von mehr als einigen at.% während der Abscheidung mit Stickstoffionen zu bestrahlen.

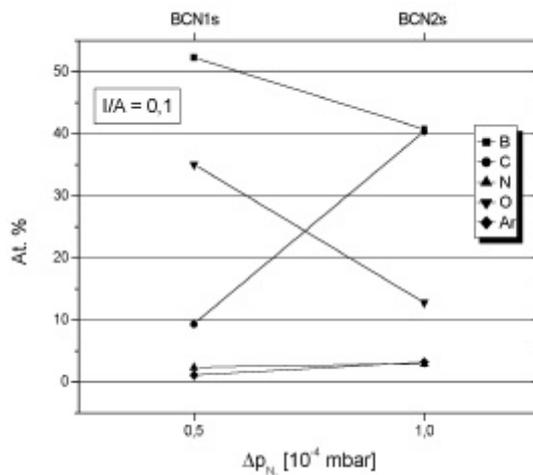


Abbildung 5.8:  
Schichtzusammensetzung der Proben  
BCN1s und BCN2s in Abhängigkeit vom  
Stickstoff-Partialdruck.

### 5.1.2.2 Entfaltung der XPS-Spektren

Aus den oben genannten Spektren der Elementpeaks kann man neben der Zusammensetzung der Schichten auch Aussagen über die chemische Umgebung des betreffenden Elements gewinnen. Dies gelingt anhand der verschiedenen Linienpositionen im Energiespektrum der 1s-Elektronen des betreffenden Elements (in Fall von Titan der 2p-Elektronen), die infolge der Ausbildung einer chemischen Bindung eine Energieverschiebung („chemical shift“) erleiden.

Ein Elementpeak kann eine Überlagerung aus zwei oder mehr Peak-Komponenten darstellen, je nachdem zu welchen unterschiedlichen Partnern das betreffende Element chemische Bindungen ausgebildet hat und wie groß die chemische Verschiebung der Bindungsenergie ist. Die Bindungsenergie der jeweiligen Komponente nimmt für die beteiligten Bindungspartner charakteristische Werte an. Zugang zu diesen Werten erhält man durch eine rechnerische Entfaltung des Spektrums in die sich überlagernden Peak-Komponenten.

Es kommt jedoch auch vor, dass zwei Bindungszustände des Elements fast dieselbe Energie besitzen. Wenn die Linienbreite im XPS-Spektrum groß gegen einen solchen Energieunterschied ist, ist es in ungünstigen Fällen beim Entfalten der Spektren unmöglich, einen solchen Fall auszuwerten. Zu Problemen kann z.B. die Energie des B1s-Elektrons für verschiedene Bindungen führen, die nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

In dieser Arbeit wurden die Spektren des B-1s, C-1s und N-1s Peaks entfaltet. Auf eine Entfaltung der Ti-Spektren wurde verzichtet. Der Ti-2p Photoelektronen-Peak spaltet aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung der 2p-Elektronen in eine Doppelstruktur (bestehend aus Ti-2p<sub>1/2</sub> und Ti-2p<sub>3/2</sub> Peak) auf. Der daraus resultierende Gesamt-Peak ist relativ breit und lässt sich nur durch Verwendung von 4 - 6 Komponenten anfitten. Beides schränkt die Eindeutigkeit der Fitprozedur und damit die Zuverlässigkeit des Ergebnisses erheblich ein. Selbstverständlich liefert der Ti-2p Peak auch ohne Entfaltung Informationen über bestehende Bindungen zu anderen Schichtkonstituenten. Der Informationsgewinn aus den oben genannten Elementpeaks ist aber höher, da eine Entfaltung und somit eine zuverlässige Bestimmung der Peakkomponenten besser möglich ist. Für das Anfitten der Peak-Komponenten an die Messkurve wurde ein gaußförmiges Kurvenprofil verwendet. Alle für die Auswertung notwendigen Fitprozeduren und Berechnungen erfolgten mit Hilfe der Software XPSPEAK [150].

Um die charakteristischen Bindungsenergien den zugehörigen Verbindungen zuordnen zu können, wurden die Werte der einzelnen Peak-Komponenten mit denen in mehreren Referenz-Handbüchern [152] [153] [154] und elektronischen Datenbanken [155] [156] verglichen. Die gemessene bzw. durch die Entfaltung gewonnene Bindungsenergie ist jedoch ebenso matrixabhängig wie der entsprechende Referenzwert. Deshalb bewegt sich der für eine bestimmte Verbindung typische Wert der Bindungsenergie in einem charakteristischem Bereich, der sich über eine Breite von einigen 0,1 eV bis über 2 eV hinaus erstrecken kann.

In Abbildung 5.9, Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 sind die Spektren des C1s-, B1s- und N1s-Elektrons für die BCN-Schichten jeweils in der Übersicht gezeigt. Es bestätigen sich die oben erwähnten Tatsachen: die Linien der Peaks erstrecken sich über einen bestimmten Bereich der Bindungsenergie aufgrund der Matrixabhängigkeit und weil sich die chemische Umgebung des betreffenden Atoms in den unterschiedlich zusammengesetzten BCN-Proben ändert. Diese Energievariation wird sich beim Vergleich aller Elementspeaks in allen Schichtsystemen feststellen lassen. Für das Verhalten des N1s-Peaks ergibt sich ein etwas einheitlicheres Bild, die Energien der Peaks sind typisch für bestimmte Verbindungen wie z.B. BN, sie sind deshalb für verschiedene Proben, in denen diese Verbindung vorliegt sehr ähnlich und streuen weniger.

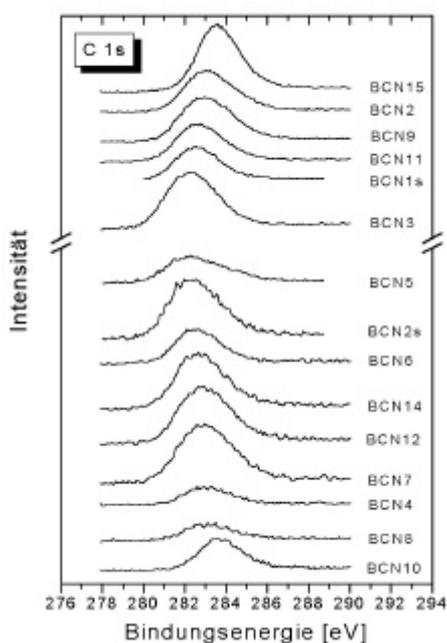


Abbildung 5.9: Übersicht der XPS-Spektren der C1s-Photoelektronen (BCN-Proben).

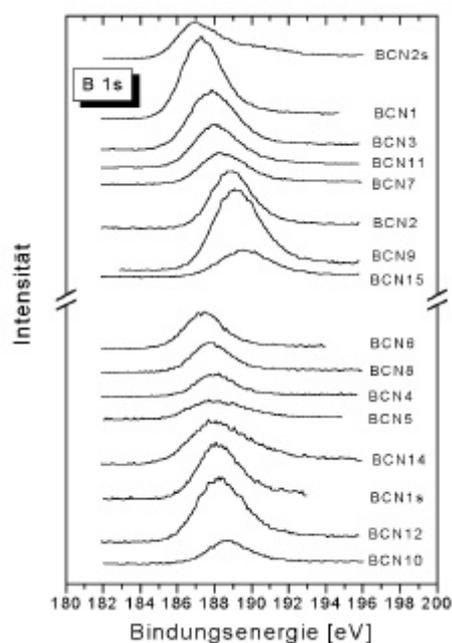


Abbildung 5.10: Übersicht der XPS-Spektren der B1s-Photoelektronen (BCN-Proben).

Aus Abbildung 5.11 ist ersichtlich, dass die N1s-Peaks der Proben BCN3, BCN9 und BCN14 in etwa beim selben Energiewert liegen. Die Proben BCN3 und BCN9 dienen dabei als Beispiel für die stickstoffarmen, mit Ar-Ionen bestrahlten BCN-Schichten. Zusammen mit den nicht dargestellten stickstoffarmen Proben BCN5 und BCN12 ergibt sich eine für diese Proben identische Bindungsenergie für das N1s-Elektron von ca. 398 eV. Auch die Proben BCN1s und BCN2s zeigen verglichen miteinander etwa eine identische N1s-Energie, was für eine ähnliche chemische Umgebung des N-Atoms in den Schichten spricht.

Der Peak dieser Proben ist im Vergleich zu den zuerst erwähnten Proben zu höheren Energien hin verschoben. Dies trifft auch auf den Peak der Probe BCN15 zu, dessen Verschiebung aber geringer ist.

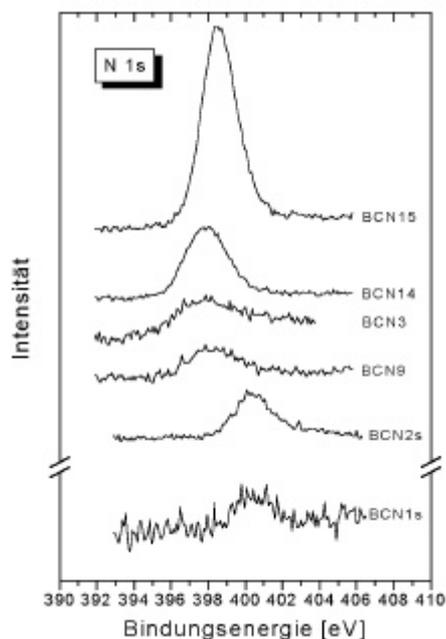


Abbildung 5.11:  
Übersicht der XPS-Spektren der N1s-  
Photoelektronen (BCN-Proben).

Die entfalteten B1s-, C1s- und N1s-Spektren sind im Anhang der Arbeit (Abschnitt 8.1.1, Abbildung 8.1-Abbildung 8.5) dargestellt.

Die Entfaltung führte bei Bor zu zwei oder drei Peaks, beim Kohlenstoff zu zwei und beim Stickstoff zu einer oder zwei Komponenten. Bei Bor B1s traten bei den Proben BCN14, BCN15 und BCN2s drei Linien auf, beim Stickstoff konnte der N1s Peak der Probe BCN15 in zwei Peaks entfaltet werden. Die in den BCN-Schichten dieser Arbeit gefundenen XPS-Linien sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Nummerierung der Peaks ergibt sich aus der Reihenfolge, die sie im Spektrum mit steigender Energie einnehmen.

Die Entfaltung der C1s-Spektren führte in allen Fällen zu zwei Peaks C1 und C2 (Tabelle 5.3), die zwei Kohlenstoffspezies entsprechen. Der Peak C1 kann einer C-B-Bindung und C2 einer C-C-Bindung zugeordnet werden.

C1 entspricht einer Karbidbindung wie B-C, wie sie auch Weber (282,6 eV) [157] und Kaneda (283,2 eV) [158] in ihren B/C/N-Materialien finden. C2 ist in der Literatur als typisch für C-C-Bindungen in Kohlenstoffphasen aufgeführt (Graphit ist mit 284,6 eV angegeben). Saugnac [159], Kaneda [158] und Bill [160] geben für ihre BCN-Schichten mit dieser Arbeit vergleichbare Werte im Bereich von 284,4 eV- 285,9 eV an.

Die Probe BCN15 zeigt für den C1s Peak im Vergleich zu den anderen Proben die höchste Bindungsenergie, d.h. die Linien C1 und C2 sind zu höheren Energien verschoben, was auf eine den anderen Proben gegenüber leicht veränderte chemische Umgebung des Kohlenstoffs hindeutet. Weiter unten wird sich zeigen, dass in dieser Schicht auch N-C-Bindungen vorliegen, die für die Verschiebung mit verantwortlich sein können.

Tabelle 5.3: Energien der XPS-Linien aus der Entfaltung für die BCN-Schichten

Probe	Bor (B)			Kohlenstoff (C)		Stickstoff (N)	
	B1[eV]	B2[eV]	B3	C1[eV]	C2[eV]	N1[eV]	N2[eV]
BCN1	187,3	189,5					
BCN2	188,9	191,4		283,1	285,4		
BCN3	187,8	190,2		282,3	284,3	397,8	
BCN4	188,0	190,4		283,0	284,8		
BCN5	187,8	190,1		282,3	284,7		
BCN6	187,4	189,7		282,6	284,6		
BCN7	188,4	190,7		282,9	285,2		
BCN8	187,8	189,5		282,9	284,8		
BCN9	189,2	191,8		283,0	285,1	398,3	
BCN10	188,7	191,3		283,4	284,6		
BCN11	188,0	190,5		282,7	285,1		
BCN12	188,2	190,7		282,9	285,4		
BCN1s	188,3	190,8		282,4	283,9	397,2	
	B1	B2	B3				
BCN2s	187,0	189,1	191,0	282,3	284,4	397,3	
BCN14	187,5	188,7	190,1	282,6	284,5	397,9	
BCN15	188,3	189,6	190,2	283,6	285,5	398,6	400,6

Für den B1s-Peak der BCN-Schichten ergab die Entfaltung charakteristische Bindungsenergien für B-B-, B-C- und B-N-Bindungen, die den Komponenten B1, B2 und B3 in Tabelle 5.3 zugeordnet werden können.

Der Energiebereich der Werte B1 (Tabelle 5.3) ist anhand der Literatur nicht eindeutig einer bestimmten Bindung zuzuordnen. Diese Borlinie kann entweder einer Karbidbindung (B-C) oder Bor (B-B) entsprechen. Die Literaturwerte gehen hier sehr auseinander (187,3 eV-189,4 eV [152]), für B-B liegen die Werte auch im Energiebereich für B-C und umgekehrt. Vergleicht man Arbeiten über BCN-Schichten ist die Zuordnung bei den verschiedenen Autoren nicht eindeutig.

Betrachtet man im vorliegenden Fall die Bindungsenergien der Komponente B1 zusammen mit dem Kohlenstoffgehalt der Proben, so lässt sich feststellen, dass mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt und abnehmendem Borgehalt der Schichten B1 zu höheren Bindungsenergien hin verschoben ist. Schichten mit hohem Kohlenstoffgehalt besitzen tendentiell höhere Energien für B1 als solche mit niedrigem C-Anteil. Der B1-Peak der Probe BCN1 liegt bei der niedrigsten Bindungsenergie (187,3 eV), die Schicht besitzt ca. 85% Boranteil und keinen messbaren Kohlenstoff, während beispielsweise bei Probe BCN9 (ca. 54 at.% B, ca. 31 at.% C) B1 bei 189,2 eV liegt und für BCN7 (ca. 64 at.% B, ca. 24 at.% C) B1 sich dazwischen (188,4 eV) befindet. Dies kann so interpretiert werden, dass sich die chemische Umgebung des Boratoms mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunehmend verändert bzw. dass das Bor in den

genannten Proben im Vergleich zur Probe BCN1 mit zunehmendem C-Gehalt auch zunehmend B-C-Bindungen ausbildet. Bei Probe BCN1 muss B1 wegen des fehlenden C-Anteils in der Schicht der B-B-Bindung zugeordnet werden. Dies steht in Übereinstimmung mit der Zuordnung von Ren [161]. Für alle weiteren (C-haltigen) Proben wird die Komponente B1 z.T. den ausgebildeten B-C-Bindungen zugeschrieben.

Die Identifizierung des Peaks B2 gestaltet sich einfacher. Laidini [162], Kim [163], Kaneda [158] und Bill [160] ordnen diesen Peak einer B-C-Bindung in ihren BCN-Schichten zu. Die von Ihnen angegebenen Werte (189,5 eV- 192,2 eV) sind in guter Übereinstimmung mit dem hier gemessenen Energiebereich von B2. Für die Probe BCN1 kann diese Interpretation jedoch nicht gelten, B2 könnte hier aufgrund des fehlenden C-Gehalts einem Shake-up-Prozess (Wechselwirkung des Photoelektrons mit einem Valenz-Elektron des emittierenden Atoms) zugeschrieben werden. Aufgrund der Zusammensetzung der Probe kommt als weitere Möglichkeit auch eine B-O-Bindung in Betracht. Die Anwesenheit von B-O-Bindungen im Schichtmaterial wird am Ende dieses Kapitels diskutiert.

Die Komponente B3, die ausschließlich bei den stickstoffreichen Proben BCN14 und BCN15 auftritt, wird in der Literatur und in Arbeiten über BCN eindeutig der B-N-Bindung in Bornitrid (BN) zugeschrieben.

Der B1s-Peak der Proben BCN14 und BCN15 konnte in drei Komponenten B1, B2 und B3 entfaltet werden. Die Peaks B1 und B2 der beiden Proben liegen jedoch beide im Energiebereich des B1-Peaks der übrigen Schichten, der nach der obigen Diskussion sowohl Linien von B-B- als auch von B-C-Bindungen enthalten kann. Die niederenergetische Komponente B1 bzw. die nächsthöhere Komponente B2 wird daher der B-B- bzw. B-C-Bindung zugeschrieben. Aufgrund des relativ niedrigen C-Gehaltes der Probe BCN14, liegen die Peaks der B-B- bzw. B-C-Bindung (B1 bzw. B2) nach oben geführter Diskussion bei relativ niedrigen Energien. Im Vergleich dazu sind die entsprechenden Werte für die Schicht BCN15 deutlich höher. In BCN14 liegt ein Verhältnis B/C von ca. 2,5 vor, während es in BCN15 ungefähr 1 beträgt. Diese Zahlen bestätigen die oben angeführte Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Kohlenstoff- und Borgehalt der Schichten. Der Flächeninhalt des Peaks B1 der Probe BCN14 ist im Verhältnis zu den zwei anderen Komponenten im entfaltenen Spektrum deutlicher größer, was für einen in dieser Schicht hohen Anteil von B-B-Bindungen des Bors spricht. Dies passt zum Wert  $B/C \approx 2,5$ .

Der Peak B3 (B-N-Bindung) liegt für beide Proben bei etwa der gleichen Bindungsenergie. (190,1 eV bzw. 190,2 eV). Das Verhältnis der Flächeninhalte der drei Peakkomponenten zeigt aber, dass in der Schicht BCN15 ein wesentlich höherer Anteil von B-N-Bindungen vorhanden sein muß. Die Folge ist eine Veränderung der chemischen Umgebung der Bor-Atome in der Schicht im Gegensatz zur Probe BCN14, wodurch der höhere Energiewert für die anderen Bindungen des Bors (B1 und B2) in der Probe BCN15 erklärt werden kann.

Das B1s-Spektrum der Probe BCN2s mußte ebenfalls mittels dreier Komponenten entfaltet werden. Die Bindungsenergie von B1 liegt nahe bei der des B1 Peaks der Probe BCN1, und kann demnach B-B-Bindungen zugeordnet werden. Die Komponente B2 rührt von B-C-Bindungen her, während bei dieser Probe die Bindungsenergie B3 in der Literatur einer B-O-Bindung zugeordnet wird. Diese Zuordnung erscheint mit Blick auf die Zusammensetzung der Probe (ca. 35 at.% O) berechtigt zu sein. Bei den anderen BCN-Proben wirkt sich der O-Gehalt im Spektrum nicht signifikant aus, so dass bei diesen Proben keine deutlichen Hinweise auf B-O-Bindungen vorliegen. Darauf wird weiter unten näher eingegangen.

Die Entfaltung der N1s-Spektren ergab zwei Peak-Komponenten. N1 entspricht einer B-N- und N2 einer N-C-Bindung. Der Bereich der Bindungsenergie für N1 wird in der Literatur zweifelsfrei als charakteristisch für die Anwesenheit von Bornitrid (BN) beschrieben, während N2 beispielsweise von Laidini [162], Hegemann [164] und Bill [160] einer N-C-Bindung in ihren BCN-Schichten zugeschrieben wird. Es soll bemerkt werden, dass bei den stickstoffarmen Schichten im B1s-Spektrum keine Stickstoffbindung auftritt, da der Anteil an BN Bindungen des Bors zu klein ist.

Der N1s-Peak der Probe BCN15 mußte als einziger in zwei Komponenten entfaltet werden. Der dabei auftretende Peak N2 (N-C) bestätigt und begründet, dass im Vergleich zu BCN14 und den anderen Schichten eine andere chemische Umgebung der Bor-Atome in dieser Schicht vorliegt. Das Fehlen dieser Linie bei Probe BCN14 lässt sich auf den niedrigen Kohlenstoffgehalt oder eventuell auch auf den hohen Sauerstoffgehalt der Schicht zurückführen.

Die oben angesprochene Verschiebung des C1s-Peaks der Probe BCN15 kann ebenfalls auf die Existenz von N-C-Bindungen zurückgeführt werden, obwohl in den Spektren des C1s-Peaks kein direkter Hinweis auf eine C-N-Bindung zu finden ist. Diese würde bei Energien von ca. 286-288 eV auftreten.

Für die Proben BCN1s und BCN2s ist die Zuordnung der Bindungsenergie des Peaks N1 nicht eindeutig. Der Literatur folgend kommt entweder eine N-C- oder eine andere Stickstoff-Bindung, in unserem Fall B-N, in Frage. Der Kohlenstoff wurde bei diesen beiden Schichten aus dem Verdampfer eingebracht, und ist somit energiereicher als derjenige aus der Gasphase und folglich die Existenz von Bindungen zwischen N und C wahrscheinlicher. Die Werte liegen zudem 0,5 eV niedriger als der Energiebereich für N1 der bei den auf andere Weise abgeschiedenen Schichten BN zugeschrieben wird.

In den C1s-, B1s- und N1s-Spektren konnten keine direkten Hinweise auf Bindungen zwischen diesen Elementen und Sauerstoff festgestellt werden. Aus den Werten für die Bindungsenergie des O1s-Elektrons (531,6-533,0 eV) kann man eventuell auf O-C-Bindungen (genauer O=C bei ca. 532,1 eV) schließen [165]. Bei den C1s-Peaks müßte die für C=O-typische Komponente bei Werten  $\geq 286,4$  eV liegen. Das Vorliegen dieser Bindung könnte ausserdem eine Ursache für den fehlenden N2 Peak (C-N) bei Probe BCN14 sein. Durch den hohen Sauerstoff- und niedrigen Kohlenstoffgehalt der Schicht (C/O $\approx$ 0,5) dominiert die C=O-Bindung im Vergleich zu BCN15 (C/O $\approx$ 1,8) und C-N-Bindungen sind nicht mehr nachweisbar. Ein stärkerer Anteil an C=O-Bindungen in den Schichten ist unter den gegebenen Umständen jedoch nicht zu erwarten. Dagegen ist die Anwesenheit von Bor-Sauerstoff-Bindungen (B<sub>x</sub>-O<sub>y</sub>) sicher wahrscheinlicher als die von C-O-Bindungen. Die Bindungsenergie für B1s in B-O-Verbindungen wie BO und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> würde im Bereich von ca. 191-193 eV liegen. Mit Ausnahme der Probe BCN2s zeigt allerdings keine Probe eine B1s-Peak-Komponente im entsprechenden Energiebereich. Für stöchiometrisches B<sub>2</sub>O konnten keine Werte recherchiert werden. In lediglich einer Literaturstelle [156] wurde jedoch eine Zuordnung für Boroxide der Zusammensetzung B<sub>x</sub>O (1<x<6) gefunden, es wird ein Wert von 188,0 eV (B1s) angegeben, der im Bereich von B1 liegt. Davon ausgehend lässt sich vermuten, dass im B1s-Spektrum auch eine von B-O-Bindungen stammende Peak-Komponente vorhanden ist, die allerdings nicht auswertbar ist, weil sich im Energiebereich des gemessenen Peaks auch die B-B- und B-C-Bindungen bewegen. Es ist somit nicht möglich, aufgrund der XPS-Spektren und des Gesamtsauerstoffgehaltes konkrete Aussagen über die Bindung des Sauerstoffs im Schichtmaterial oder gar eine Zuordnung zu definierten Bor-Sauerstoff-Verbindungen zu machen.

Die Zuordnung der gefundenen XPS-Linien zu den Bindungen in den BCN-Schichten ist in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in allen BCN-Schichten XPS-Linien vorliegen, die charakteristisch für Bor, Borkarbid und Kohlenstoff sind. In den stickstoffhaltigen Schichten wurde Bornitrid nachgewiesen, das neben den anderen Phasen in diesen Schichten enthalten ist. Die B1s- bzw. C1s-XPS-Linien für Borkarbid  $B_4C$  werden in der Literatur mit Energiewerten von ca. 186,9 eV - 188,4 eV bzw. ca. 283,3 eV angegeben, was nicht gegen die Bildung von  $B_4C$  in den Schichten spricht.

Bindung	Peak
<u>Kohlenstoff</u>	
C-B	C1
C-C	C2
<u>Bor</u>	
B-B, B-C (B-O)	B1
B-C	B2
B-N	B3
<u>Stickstoff</u>	
N-B	N1
N-C	N2

Tabelle 5.4: Zuordnung der XPS-Linien zu Bindungen aus dem System B-C-N. Unsichere Zuordnungen sind in Klammern angegeben.

Im Hinblick auf die Synthese von ternärem BCN sind die Proben BCN14 und BCN15 interessant. Da die beiden Proben einen nennenswerten N-Gehalt aufweisen, ist die Anwesenheit von B-C-N-Bindungen in diesen Schichten möglich. Ein vielversprechender Kandidat ist dabei die Schicht BCN15. In dieser Probe konnten nämlich Bindungen zwischen den Schichtelementen B, C und N nachgewiesen werden. Die Existenz von B-C-, B-N- und C-N-Bindungen kann als Indiz für die Bildung von ternärem BCN angesehen werden. Kimm [166] berichtet von einer B1s-Linie bei 189,4 eV, die er einer B-C-N-Bindung in seinen Schichten zuschreibt. Die gegenüber dieser Linie nur wenig verschobene B2-Komponente der Schicht BCN15 (189,6 eV) kann als Hinweis auf ternäres BCN in der Schicht gewertet werden.

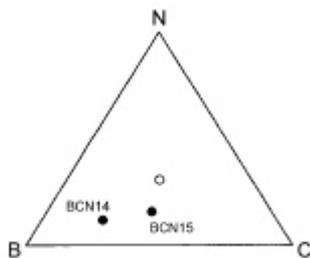


Abbildung 5.12: Position der Schichten BCN14 und BCN15 im Dreistoffdiagramm B-C-N. Der Kreis entspricht der Position der Zusammensetzung von ternärem BCN (B:C:N=1:1:1).

Zur besseren Einordnung in das ternäre System B-C-N ist in Abbildung 5.12 die Schichtzusammensetzung der Proben BCN14 und BCN15 im Dreistoffdiagramm dargestellt.

Dabei wird das Schichtmaterial als eine Mischung aus Bor, Kohlenstoff und Stickstoff betrachtet, die formal die gekennzeichnete Zusammensetzung besitzt, wobei davon auszugehen ist, dass z.T. ternäres BCN im Schichtmaterial vorhanden ist (s.o.). Zur Herstellung der Schichten wurde Bor unter einer Ethen-Stickstoff-Niederdruckatmosphäre verdampft und das Substrat simultan mit Stickstoffionen ( $N_2^+$ ) beschossen (siehe Probenliste S. 87). Der Stickstoff wird dabei weitestgehend durch den Ionenstrahl in die Schicht eingebracht, während der Kohlenstoff aus der Prozessgasatmosphäre in die Schicht gelangt (vgl. Abschnitt 5.1.2.1).

### 5.1.3 Bindungsverhältnisse

Zur näheren Untersuchung der Struktur- und Bindungsverhältnisse in den im Rahmen der Arbeit abgeschiedenen Schichten dienen die Raman- und IR-Spektroskopie. Vor der Diskussion der Ergebnisse erfolgen dazu noch einige Bemerkungen.

Alle Raman-Spektren in dieser Arbeit wurden nach der Messung numerisch geglättet (Methode gleitender Durchschnitt, Software Origin 6.0), während die IR-Spektren bereits bei der Messung mit Hilfe eines zuvor aufgenommenen Referenzspektrums im Hinblick auf Einflüsse von der die Proben umgebende Atmosphäre korrigiert wurden. Letzteres ist notwendig, um die bei IR-Messungen an Luft immer vorhandenen Absorptionsbanden von  $CO_2$  bzw.  $H_2O$  im Bereich von ca.  $2350\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1300\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  aus dem Spektrum zu eliminieren.

Für die Spektreninterpretation sind vor allem solche Schwingungen nützlich, die sich auf Einzelbindungen oder funktionelle Gruppen eines Moleküls beschränken. Aber nicht alle Teile eines Moleküls (oder im Festkörper: der Elementarzelle eines Kristallgitters) sind durch eine Gruppenwellenzahl charakterisiert. Es können Kopplungen zwischen Streck- und Biegeschwingungen auftreten, die als Gerüstschwingungen bezeichnet werden und charakteristisch für ein bestimmtes Molekül oder die Gitterordnung im Festkörper sind. Gerüstschwingungen sind im Bereich von etwa  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis hin zu sehr niedrigen Wellenzahlen zu beobachten, im Gegensatz dazu treten im Bereich von ca.  $1500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  die Schwingungen der funktionellen Gruppen auf. Die unterschiedlichen Schwingungen, die wegen gleichen Energiegehaltes bei der gleichen Frequenz absorbieren, führen dabei im Spektrum nur zu einer Absorptionsbande im entsprechenden Wellenzahlenbereich.

#### 5.1.3.1 Raman-Spektroskopie

Im Folgenden werden zunächst die Raman-Spektren der BCN-Proben behandelt. Abbildung 5.13 zeigt als typisches Beispiel das Raman-Spektrum der Probe BCN11 (siehe Tabelle 5.1, S. 87) im aufgenommenen Wellenzahlenbereich für die Raman-Verschiebung von  $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ .

Das Spektrum lässt sich grob in zwei Bereiche unterteilen, in denen relativ breite Banden für die Raman-Verschiebung erkennbar sind: im Bereich von ca.  $200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  und mit deutlich geringerer Intensität bei Wellenzahlen von ca.  $2200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ .

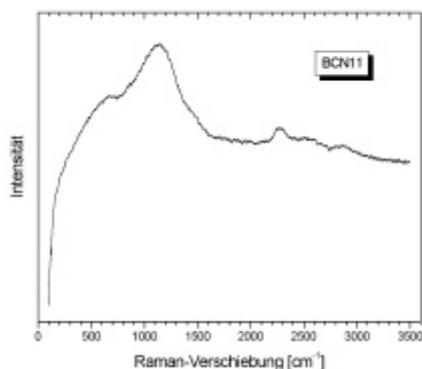


Abbildung 5.13:  
Typisches Raman-Spektrum der BCN-Proben  
(BCN11).

Die Merkmale des Spektrums im höheren Wellenzahlenbereich (ca. 2200 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) stammen von organischen Resten und Verunreinigungen an der Schichtoberfläche. Die für diesen Wellenzahlenbereich typischen Molekülschwingungen sind z.B. C-H-Streckschwingungen in  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ - und anderen funktionellen Gruppen von Kohlenwasserstoffverbindungen [128]. Es kann sich dabei auch um Schwingungen von durch Segregation entstandenen Oberflächenverbindungen oder von durch den Einfluss der intensiven Laserstrahlung an der Oberfläche entstandenen Bindungen handeln (z.B.  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen). Diese können einen 10-20 mal höheren Extinktionskoeffizienten als z.B. B-B- oder B-C-Schwingungen besitzen, sie sind dadurch sehr raman-aktiv und werden deshalb auch bei nur geringen Konzentrationen an der Oberfläche der Probe nachgewiesen.

Die genannten Merkmale im oberen Wellenzahlenbereich des Raman-Spektrums der Probe BCN11 (Abbildung 5.13) zeigen alle Proben der in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme.

Diese Schwingungsbanden sind in der vorliegenden Arbeit aber nicht von Interesse und werden deshalb im weiteren Verlauf nicht mehr diskutiert. Bei noch höheren Wellenzahlen oberhalb 3000  $\text{cm}^{-1}$  liegen Schwingungsbanden von O-H- und N-H-Gruppen vor [128], in diesem Bereich sind aber in keinen Spektren Schwingungsbanden zu erkennen. Die das Schichtmaterial charakterisierenden und damit interessanten Schwingungsbanden in den Spektren liegen im Wellenzahlenbereich von ca. 100-2000  $\text{cm}^{-1}$ . In Abbildung 5.14 sind die Raman-Spektren der BCN-Proben in diesem Wellenzahlenbereich in der Übersicht dargestellt. Die auftretenden Schwingungsbanden im Bereich von ca. 200  $\text{cm}^{-1}$  bis ca. 1700  $\text{cm}^{-1}$  stammen von Bor- und Kohlenstoff-Bindungen im Schichtmaterial und stellen eine Überlagerung verschiedener Schwingungsmoden dieser Stoffe dar, was im weiteren Verlauf noch diskutiert wird.

Der scharfe Peak im Spektrum der Probe BCN2s bei ca. 520  $\text{cm}^{-1}$  bzw. die etwas breitere Bande im Bereich um etwa 950  $\text{cm}^{-1}$  stellt den Raman-Peak erster bzw. zweiter Ordnung der longitudinal-optischen (LO) Phononen-Mode des Silizium-Substrates dar. Die Schärfe des 520  $\text{cm}^{-1}$ -Peaks spiegelt den hohen Ordnungsgrad der kristallinen Si-Struktur wieder. Das Auftauchen dieser Peaks im Spektrum der Probe BCN2s ist durch die gegenüber den anderen Proben relativ hohe Transparenz der Schicht im Bereich der Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichts (514,4 nm) zu erklären (vgl. Transmissionsspektrum in Abbildung 5.2), so dass neben dem Schichtmaterial auch Gitter-Schwingungen des darunterliegenden Substratmaterials angeregt werden.

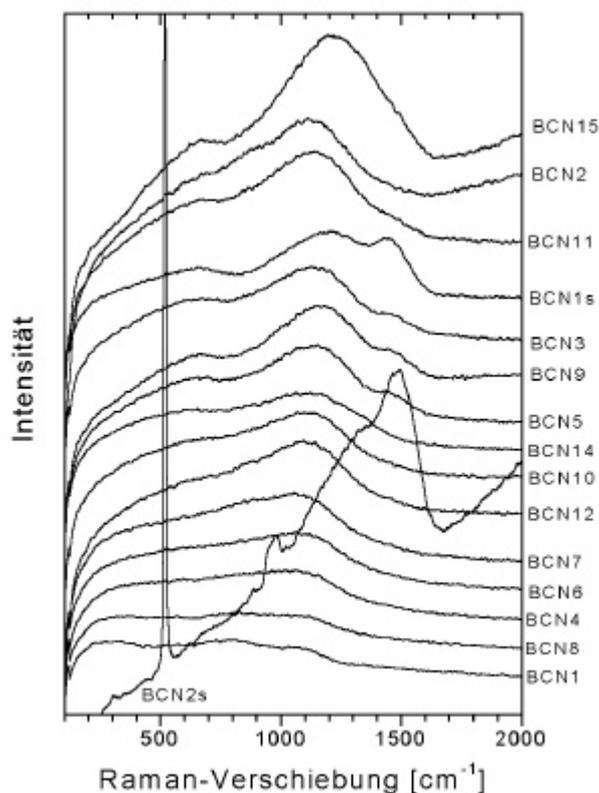


Abbildung 5.14:  
Die Raman-Spektren der BCN-Schichten in der Übersicht  
(Schichtparameter siehe Tabelle 5.1, S. 87).

Für das Verständnis des Schwingungsspektrums von kristallinem Bor bzw. Borkarbid (Zusammensetzung  $B_{13}C_2 - B_{12}C_3$  [167]) ist es notwendig, die Kristallstruktur verschiedener Bormodifikationen kurz zu erläutern (siehe auch 2.1.2).

Von den reinen Bormodifikationen mit  $B_{12}$ -Ikosaedern leiten sich auch die Bauformen der Moleküle ab, die außer Bor als Hauptbestandteil zusätzlich ein anderes Element (z.B. C, O) enthalten.

Analog zum  $\alpha$ -rhomboedrischen Bor besetzen beispielsweise in der Elementarzelle des Borkarbid  $B_{13}C_2$   $B_{12}$ -Ikosaeder die Ecken der rhomboedrischen Zelle. Darüberhinaus befindet sich im Inneren der Zelle eine lineare CBC-Einheit längs der langen Raumdiagonale („CBC-Kette“, vgl. Abbildung 2.10). Eine analog gebaute reine Bormodifikation (Ersatz von C durch B) ist bisher unbekannt. Von  $B_{13}C_2 = B_{12}(CBC)$  leiten sich „kohlenstoffreiche Borkarbid“ (Grenzstöchiometrie:  $B_{12}C_3$ ) dadurch ab, dass Boratome in den CBC- und/oder  $B_{12}$ -Baueinheiten durch Kohlenstoffatome ersetzt werden.

Bisher wurde kein anerkanntes, theoretisches Modell für die Raman-Bandstruktur dieser Verbindungen vorgestellt. Es besteht jedoch allgemeine Übereinstimmung darin, dass sie in den Raman-Spektren im Bereich kleiner Wellenzahlen von ca.  $200-1200\text{ cm}^{-1}$  auftauchen, wobei gezeigt wurde, dass der Wellenzahlbereich von ca.  $200-600\text{ cm}^{-1}$  mit den Schwingungen der (inter-ikosaedrischen) linearen Kette verbunden ist, und die Schwingungsbanden oberhalb  $600\text{ cm}^{-1}$  sich auf die Schwingungsmoden des Ikosaeders selbst beziehen [168] [169].

Die charakteristischen Raman-Banden von rhomboedrischem Borkarbid  $B_4C$  sind bei Wellenzahlen für die Raman-Verschiebung von ungefähr  $380, 480, 530, 720, 840, 1070$  und  $1165\text{ cm}^{-1}$  zu finden [168]. Die Banden bei ca.  $480\text{ cm}^{-1}$  und ca.  $530\text{ cm}^{-1}$  werden Schwingungen

der C-B-C-Kette zugeordnet, während die Schwingungsbande bei  $380\text{ cm}^{-1}$  von einer C-B-B-Kette stammt, die aufgrund eines gegenüber  $\text{B}_4\text{C}$  geringeren Kohlenstoff-Gehalts z.T. ebenfalls gebildet werden. Bänder bei ca. 720, 840, 1070 und  $1165\text{ cm}^{-1}$  werden durch Schwingungen der Ikosaeder-Struktur in der rhomboedrischen Zelle verursacht.

Durch kleinere Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Ketten und Ikosader kann es allerdings zur Verschiebung der Wellenzahlen kommen. Nimmt beispielsweise der Kohlenstoffgehalt einer Borkarbid-Verbindung verglichen mit  $\text{B}_4\text{C}$  ab, verschieben sich die dem Ikosaeder zugeschriebenen Schwingungsbanden zu kleineren Wellenlängen (z.B. von  $1070\text{ cm}^{-1}$  bei ca. 20 at.% C zu  $1040\text{ cm}^{-1}$  bei ca. 11 at.% C [170]).

Die im Gesamten vorliegende Ähnlichkeit der Raman-Spektren der BCN-Proben untereinander spricht nach oben Gesagtem für eine teilweise rhomboedrische Natur der Schichten und eine strukturelle Verwandtschaft zu Borkarbid.

Die genannten Schwingungsbanden für die Raman-Verschiebung überlagern sich in den Spektren zu einer sehr breiten, relativ strukturlosen Gesamtbande. Dies kann so interpretiert werden, dass die einzelnen bei den genannten Wellenzahlen auftretenden Banden aufgrund geringer oder fehlender Fernordnung in den Kristalliten der Schicht verbreitert sind und somit zu einer breiten Gesamtbande führen. In der gestörten Schichtstruktur können z.T. auch ansatzweise gebildete Kristallite („Fragmente“) vorliegen, die ebenfalls breite Schwingungsbanden der Raman-Verschiebung besitzen und zum Gesamt-Raman-Spektrum mit beitragen.

Nicht nur die Lage sondern auch das Auftreten und die Intensität der für Borkarbid charakteristischen Schwingungsmoden hängt obiger Diskussion zufolge von der chemischen Zusammensetzung der linearen Kette und der Ikosaeder-Einheit ab. Dies wird in den Raman-Spektren der BCN-Schichten dieser Arbeit ebenfalls deutlich.

Abbildung 5.15 zeigt zum Vergleich die Spektren der Proben BCN1, BCN2 und BCN7. Die Probe BCN1 zeigt eine breite Bande für die Raman-Verschiebung von ca.  $500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ , die sich hauptsächlich ikosaedrischen Borstrukturen zuordnen lässt. Die Probe BCN2 zeigt gegenüber BCN1 ein verändertes Raman-Spektrum. Eine breite Raman-Bande erstreckt sich hier von ca.  $200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , das Maximum bei ca.  $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  rührt von den genannten  $\text{B}_4\text{C}$ -typischen Bändern bei 1070 und  $1165\text{ cm}^{-1}$  her, die nach [168] die größte Intensität im Spektrum besitzen sollten. Neben Bor und Sauerstoff ist in dieser Schicht auch Kohlenstoff enthalten, was teilweise zur Bildung einer rhomboedrischen Borkarbid-Struktur führt (B wird durch C ersetzt). Es bilden sich besagte inter-ikosaedrische Ketten aus, die bei Wellenzahlen unterhalb  $600\text{ cm}^{-1}$  zu Banden im Spektrum führen. Die Probe BCN7 besitzt eine mit BCN2 vergleichbare Zusammensetzung, wurde jedoch unter Ionenbestrahlung ( $I/A=0,03$ ) abgeschieden. Die Folge ist eine weniger ausgeprägte Struktur der Schwingungsbande als bei Probe BCN2, was mit einer (durch den Ionenbeschuss) stärker gestörten Schichtstruktur gleichgesetzt werden kann.

Das Raman-Spektrum im Wellenzahlenbereich von  $200\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  (bzw. die rhomboedrische Struktur der Schichten) wird also neben dem Ionenstrahl auch vom Kohlenstoffgehalt (Verhältnis B/C) der Schicht beeinflusst, am stärksten geschieht dies im Bereich der Schwingungen der linearen Kette von  $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ .

Wie in Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 deutlich wird, sind die Schwingungsbanden der Proben (bis auf BCN1) über den bisher diskutierten Wellenzahlenbereich hinaus bis zu etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  verbreitert. Das ist ebenfalls auf den Kohlenstoff in den Schichten zurückzuführen.

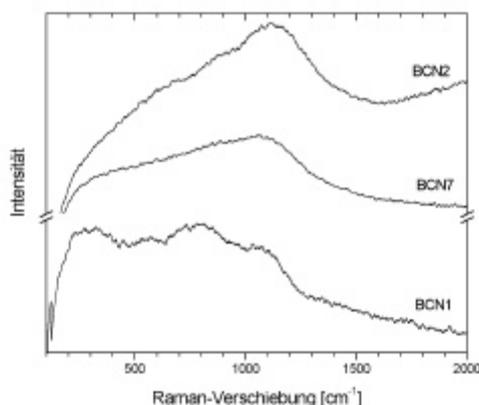


Abbildung 5.15:  
Die Raman-Spektren der Proben BCN1,  
BCN2 und BCN7.

Neben den Schwingungsbanden der rhomboedrischen Bor- bzw. Borkarbidstrukturen sind in den Spektren z.T. auch deutlich Kohlenstoff-Schwingungsbanden zu erkennen.

Dies kann damit erklärt werden, dass (abhängig von den Prozessparametern) ein übermäßiger C-Eintrag in die Schicht, d.h. mehr als zur Bildung von  $B_4C$  erforderlich ist, durch Segregation zur Bildung einer graphitähnlichen Kohlenstoffphase in der Schicht führen kann.

Im Allgemeinen zeigen die Raman-Spektren von gering graphitischem oder amorphem Kohlenstoff und mit Kohlenstoff verwandte Materialien zwei Schwingungsbänder.

Diese sind der sogenannte D(Disorder)- bzw. G(Graphite)-Peak bei ca.  $1350\text{ cm}^{-1}$  bzw. ca.  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Der G-Peak ist charakteristisch für die C-C-Schwingung in der Ebene einer graphitischen,  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoffstruktur. Der D-Peak taucht aufgrund von veränderten Bindungswinkeln („bond angle disorder“ [172]) in graphitähnlichen ( $sp^2$ -hybridisierten) Kohlenstoff-Kristalliten begrenzter Größe (von einigen nm) oder auch aufgrund fehlender Kohärenz zwischen benachbarten graphitähnlichen Kohlenstoffebenen (turbostratische Struktur) auf. Die Störung der Graphitstruktur kann auch aus ( $sp^3$ -)Bindungen zwischen den C-Atomen der Ebenen bestehen, was häufig zur Abschätzung des Verhältnisses von  $sp^2$ -/ $sp^3$ -gebundenem Kohlenstoff aus dem Verhältnis der integralen Bandengrößen z.B. in DLC-Schichten genutzt wird.

Der G-Peak liegt in den Raman-Spektren dieser Arbeit allerdings bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen im Bereich von ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Das kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden: Zum einen wurde von Wagner et al. [173] zweifelsfrei festgestellt, dass eine Verschiebung des G-Peaks zu kleineren Wellenlängen bei der Verwendung der Anregungswellenlänge von  $514,4\text{ nm}$  auftritt. Da sich die deutliche Verschiebung des G-Peaks von ca.  $80\text{-}100\text{ cm}^{-1}$  dadurch allein aber nicht erklären lässt, muss noch ein anderer Grund vorliegen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit liefert Nemanich [174], der die Raman-Bande bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  in seinen Schichten einem in der Struktur hexagonalen (graphitähnlichem) bis amorphen Kohlenstoff-Netzwerk zuordnet.

Eine Verbreiterung des G-Peaks ist mit der Unordnung der Gitterstruktur verbunden, während man aus dem Intensitätsverhältnis  $I_D/I_G$  Rückschlüsse auf die Kristallitgröße ziehen (je kleiner  $I_D/I_G$ , desto größer die Kristallite) und somit den Grad der Graphitisierung der Kohlenstoffphase bestimmen kann.

Der G-Peak tritt meist entweder als breite Schulter im Bereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 5.14) auf oder aber sie ist wegen der Überlagerung mit den verbreiterten Borkarbidbanden nicht direkt zu erkennen. Das trifft auch auf den D-Peak des Kohlenstoffs zu, dass sich oft mit dem G-Peak zu einem sehr breiten Kohlenstoff-Band überlagert, das sich über einen Bereich von ca.  $1100\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  erstreckt. Auch wenn kein direkter Hinweis in den Raman-Spektren ersichtlich ist, kann dennoch davon ausgegangen werden, dass auch der D-Peak des Kohlenstoffs im Raman-Spektrum aller Schichten auftritt.

Im Spektrum der Probe BCN2s ist der G-Peak z.B. deutlich ausgeprägt, was durch die Anwesenheit einer relativ ungestörten graphitähnlichen Kohlenstoffphase in der Schicht erklärt werden kann, die sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Probe ausgebildet hat (siehe XPS-Dünnschichtanalyse, S. 91).

Die stickstoffhaltige Probe BCN15 zeigt gegenüber den anderen Proben eine veränderte Form des durch die Überlagerung verschiedener Banden entstandenen Raman-Spektrums und die Wellenzahl des Bandenmaximums liegt ebenso wie das der Probe BCN1s bei höheren Werten, was auf eine weitere Schwingungsbande hindeutet. Dies kann durch die Anwesenheit von hexagonalem (graphitähnlichem) Bornitrid (h-BN) bzw. kubischem Bornitrid (c-BN) in der Schicht erklärt werden, dessen Raman-Schwingungsbanden bei ca.  $1370\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei ca.  $1055\text{ cm}^{-1}$  und ca.  $1305\text{ cm}^{-1}$  liegen. Der Schwingungsbande von h-BN liegt dieselbe Schwingungsmode wie dem G-Peak des Graphits zugrunde, die Banden für c-BN werden den TO- und LO-Phononenmoden zugeordnet.

Im Vergleich dazu zeigt z. B. die Probe BCN14 keine deutlich veränderte Form der Raman-Bande. Für diese Probe wurden zwar mittels XPS ebenfalls B-N-Bindungen nachgewiesen, das Bornitrid liegt jedoch nicht in kristalliner Form in der Schicht vor, wodurch keine Schwingungen der entsprechenden Struktur nachgewiesen werden können. Die FT-IR- und GIXRD-Messungen geben weiteren Aufschluß über Bornitrid (BN) in den Schichten.

Speziell die Röntgendiffraktometrie (GIXRD) ergänzt die Ergebnisse der Raman-Untersuchung, zur weiteren Diskussion sei deshalb auf Kapitel 5.1.4.2 verwiesen.

### 5.1.3.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der BCN-Proben sind in Abbildung 5.16 in der Übersicht und in Abbildung 5.17 nochmals detaillierter dargestellt.

Der Untergrund der Spektren wird aus Interferenzbuckeln gebildet, die durch stehende Wellen der IR-Strahlung zwischen der Schichtober- und unterseite entstehen und den Verlauf der Untergrund-Basislinie bestimmen. Das Auftreten der Interferenzen bei den einzelnen Proben wird u.a. von der Schichtdicke bestimmt, weshalb sich kein einheitlicher Verlauf der „oszillierenden“ Basislinie ergibt, auf der dann die IR-Banden der Molekülschwingungen aufsitzen [166]. Andere Autoren z.B. Kim fanden in den FT-IR Spektren ihrer BCN-Schichten eine sehr ähnliche „base line oscillation“ [163]. Das Rauschen der Basislinie bei sehr kleinen Wellenzahlen (ca.  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) rührt vom Detektorrauschen des Spektrometers her.

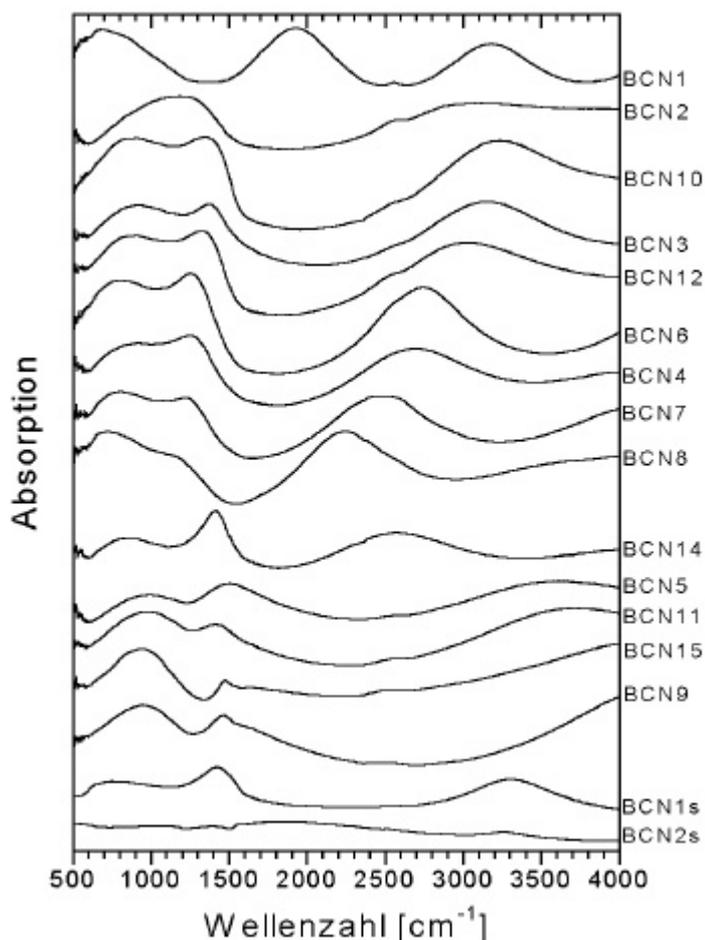


Abbildung 5.16:  
FT-IR-Spektren der BCN-  
Proben.

Es ist bekannt, dass die charakteristischen Absorptionsfrequenzen der Bindungs-Schwingungen in einem poly-atomaren Molekül von anderen Atomen in dem Molekül beeinflusst werden. Dies resultiert darin, dass eine Bindung zwischen den gleichen Bindungspartnern in einem anderen Molekül eine unterschiedliche charakteristische Absorptionsfrequenz besitzt. In Tabelle 5.5 sind die FT-IR-Spektralbänder von Schichten im System B-C-N nach Angaben einiger Autoren zusammengefasst.

Beim Vergleich der Spektralbänder in Tabelle 5.5 mit den Spektren lässt sich zunächst feststellen, dass die Spektren im Bereich hoher Wellenzahlen durch die Oszillation der Basislinie bestimmt sind, während bei ca.  $2550\text{ cm}^{-1}$  die B-H-Schwingungsbande auftritt. Weitere signifikante Abweichungen vom Verlauf der Basislinie sind meist im Bereich zwischen ca.  $900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, in dem eine breite, strukturlose IR-Absorptionsbande liegt.

Am Spektrum der Probe BCN1 wird die „Oszillation“ der Untergrund-Basislinie besonders deutlich. Bei  $2550\text{ cm}^{-1}$  liegt die B-H-Bande, bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  ist eine schwache Bande von B-O zu erkennen, bei ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$  deutet sich bei einer genauen Analyse eine schwache Bande von B-B an. Probe BCN2 zeigt im Bereich zwischen ca.  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  eine Abweichung vom Oszillationsverlauf der Grundlinie, die durch IR-Banden in diesem Bereich verursacht wird, die sich B-B-, B-C-, und B-O-Bindungen zuordnen lassen.

Tabelle 5.5: FT-IR-Spektralbänder von dünnen Schichten aus dem System B-C-N

Spektralbänder [ $\text{cm}^{-1}$ ]										Literatur
B-B	B-C	B-O	B-H	h-BN	c-BN	C=C	C=N	C-C	C-N	
1380 Ikosaeder	1100									[175]
	1090- 1300			801, 1398				1260- 1330	1020- 1220	[176]
1100	1200 B-C, 1500 C-B-C/-B Kette		2569							[177]
	1200			780, 1400						[178]
		1350, 714-800		784, 1384						[179]
			2500	790, 1390	1077	1600-2200		1400	1300	[166]
	1080		2300	790, 1390	1080		1600		1450	[180]
	1250			800, 1370	1090				1265	[181]
			2500	790		1550		1380		[182]
		1350	2550				1500		1300	[128]

Die Proben BCN3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12 zeigen jeweils ein ähnliches Spektrum, in dem von ca. 1100-1600  $\text{cm}^{-1}$  eine breite Absorptionsbande als Schulter zu erkennen ist. Bei diesen Wellenzahlen treten Schwingungen von B-B-, B-C- und B-O-Bindungen auf.

Bei der Probe BCN2 ist diese Schulter zum Vergleich nicht ausgeprägt, weil die Schicht vermutlich mehr B-C-Bindungen aufweist, die im Bereich von ca. 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  liegen, so dass hier die Schulter zu niedrigeren Wellenzahlen hin ausgedehnt und als Folge nicht mehr als solche zu erkennen ist. Dies kann auf den fehlenden Einfluss des Ionenbombardements, das die Bindungsbildung z.B. zwischen C und B stören kann (Sputtereffekt), zurückgeführt werden.

Im Vergleich dazu tritt bei den Proben BCN5, 9, 15 und 1s bei höheren Wellenzahlen oberhalb von ca. 1300  $\text{cm}^{-1}$  eine Absorptionsbande auf, deren Maximum nahe 1500  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Die Proben BCN15 und BCN9 zeigen im daran anschließenden Bereich von ca. 1600-2300  $\text{cm}^{-1}$  deutlich eine weitere breite Bande, die z.T. auch bei BCN5 und BCN1s zu erkennen ist. Im zuletzt genannten Wellenzahlbereich treten C-N-Schwingungen auf, so dass die Absorptionsbande z. T. diesen Bindungen zugeschrieben werden kann. In den gezeigten Spektren liegen die Werte bei ca. 1600  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 2100  $\text{cm}^{-1}$  für C=N- bzw. C $\equiv$ N-Bindungen. Des Weiteren werden diesem Bereich auch C=C-Schwingungsbanden zugeordnet (vgl. Tabelle 5.5).

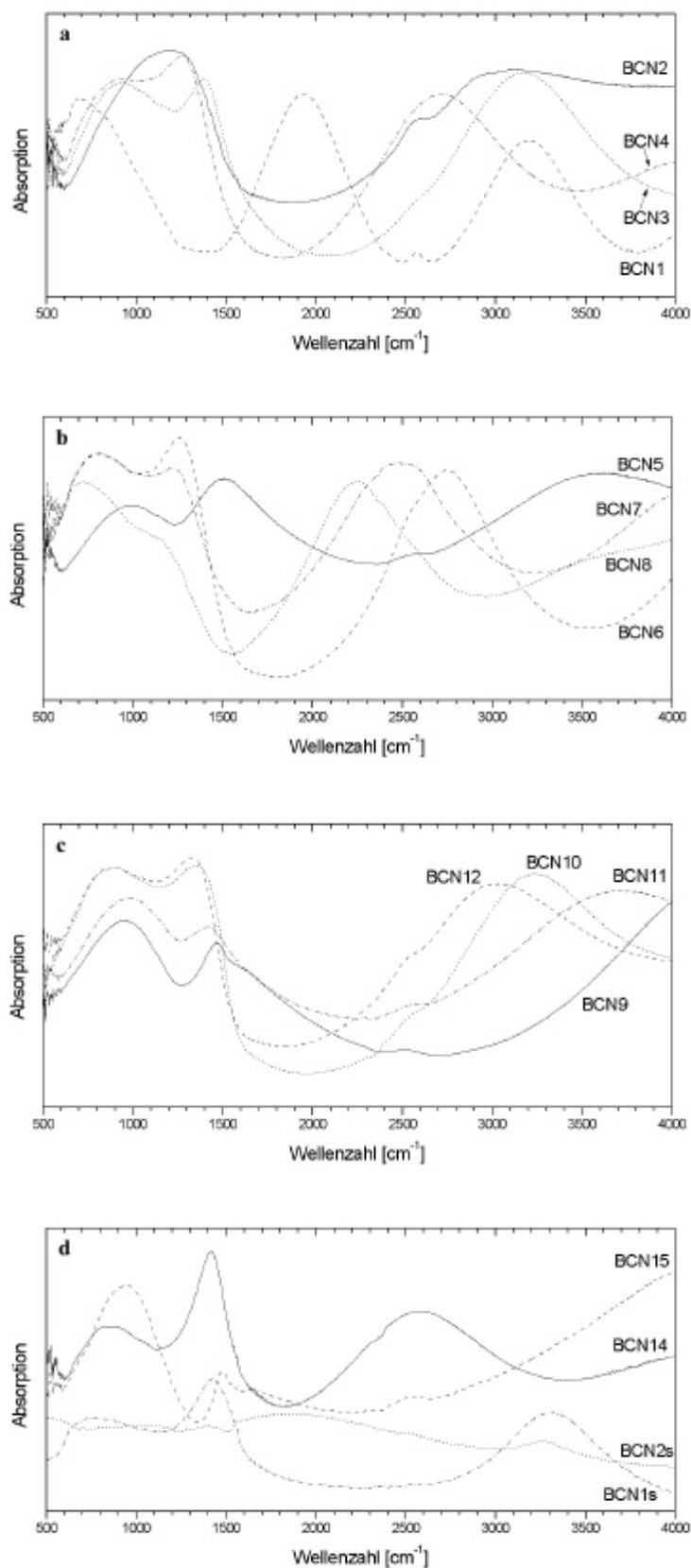


Abbildung 5.17 (a-d):  
FT-IR-Spektren der BCN-  
Proben (a: BCN1-BCN4,  
b: BCN5-BCN8, c: BCN9-  
BCN12, d: BCN14,  
BCN15, BCN1s, BCN2s).

Die vier genannten Proben besitzen im Vergleich zu den anderen den höchsten Kohlenstoffgehalt im Schichtmaterial und weisen außerdem Stickstoff auf. Durch Substitution von C-Atomen durch N-Atome im C-Netzwerk wird die Symmetrie der graphitischen Kohlenstoff-Ringe gestört. Dies führt nach Kaufman dazu, dass der G- und D-Peak der Raman-aktiven C-C-Schwingungen IR-aktiv werden [183]. Das erklärt das Auftreten des Peaks bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$  bei den genannten Proben. Die Proben BCN1s und BCN5 zeigen zudem auch bei niedrigeren Wellenzahlen im Bereich des D-Peaks IR-aktive Schwingungen, was mit den höchsten Werten aller Proben für den C-Gehalt erklärt werden kann.

Die Probe BCN14 zeigt trotz des hohen Stickstoffgehaltes keine Absorptionsbande im Bereich der C-N-Schwingungen (auch die Entfaltung des N1s-XPS-Spektrums ergab hier im Gegensatz zu BCN15 keinen Hinweis auf C-N-Bindungen). Das IR-Spektrum weist eine breite Schwingungsbande bei ca.  $1400\text{ cm}^{-1}$  auf, die bei keiner der anderen Proben so ausgeprägt zu finden ist. Aufgrund des relativ hohen Sauerstoff-Gehaltes der Probe wird dieser Peak z. T. B-O-Bindungen zugeschrieben. Als weitere Interpretationsmöglichkeit für diese Bande kommt auch eine h-BN-Bindung (ca.  $1380\text{ cm}^{-1}$ ) in Betracht. Dieses sollte bei ca.  $790\text{ cm}^{-1}$  einen weiteren Peak zeigen, der jedoch nicht direkt zu erkennen ist.

In den Spektren der übrigen stickstoffhaltigen Proben ist ebenfalls kein direkter Hinweis auf Schwingungsmoden von Bornitriden (h-BN, c-BN) zu finden. Wie in der Literatur berichtet wird, ist es jedoch nicht auszuschließen, dass z.B. die N-B-N-Biegeschwingung von h-BN ( $\approx 790\text{ cm}^{-1}$ ) auftritt und die B-N-Streckschwingung ( $\approx 1380\text{ cm}^{-1}$ ) dagegen nicht und umgekehrt [182] [184] [185].

Als bester Kandidat für die Bildung eines deutlichen Anteils von BN im Schichtmaterial gilt neben der Probe BCN14 die Probe BCN15. Hier kann man aufgrund des gegenüber der Basislinie überhöhten Spektrums im Wellenzahlbereich der Biegeschwingung von h-BN bei ca.  $790\text{ cm}^{-1}$  nur vermuten, dass h-BN tatsächlich in der Schicht vorhanden ist, während der h-BN-Peak bei ca.  $1380\text{ cm}^{-1}$  entweder verschoben oder nicht vorhanden ist.

Im Rahmen der Röntgendiffraktometrie wird sich die vermutete Bildung von h-BN in der Schicht BCN15 bestätigen, bei der Probe BCN14 wurde dagegen mittels GIXRD kein h-BN nachgewiesen. Für die Probe BCN1s kann man nach oben Gesagtem ebenfalls annehmen, dass h-BN im Schichtmaterial vorhanden ist (der h-BN-Peak bei ca.  $1380\text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich der auftretenden Bande um  $1400\text{ cm}^{-1}$ ), was sich bei der Röntgendiffraktometrie für diese Probe ebenfalls bestätigen wird.

## 5.1.4 Mikrostruktur und Morphologie

### 5.1.4.1 Profilometrie

Das Ergebnis der profilometrischen Schichtdickenmessung ist in der Probenliste (Kapitel 3) wiedergegeben.

Abbildung 5.18 zeigt als Beispiel die Messkurve der Schichtdickenbestimmung an der Probe BCN9 ( $1000\text{ k}\text{\AA}=100\text{ nm}=0,1\text{ }\mu\text{m}$ ).

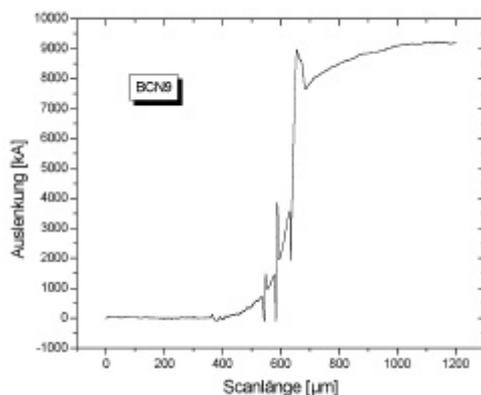


Abbildung 5.18:  
Messkurve der profilometrischen  
Schichtdickenmessung an der Probe BCN9.  
Der bei dieser Messung ermittelte Wert beträgt  
920 nm.

Der Wert für die Schichtdicke wurde nach Erreichen eines Plateaus konstanter Auslenkung bestimmt. Die Rauigkeit der untersuchten Schichtoberfläche liegt unter der Auflösungsgrenze des Messverfahrens, d.h. unter 10 nm. Dies gilt für alle untersuchten Schichten.

#### 5.1.4.2 GIXRD

In Rahmen der Raman-Untersuchung wurde festgestellt, dass in den BCN-Schichten Bor- bzw. Borkarbidstrukturen vorhanden sein sollten. Dies wird durch die GIXRD-Ergebnisse bestätigt, die Informationen über kristallisierte Phasen in den Schichten liefern.

Die Diffraktogramme (XRD-Spektren) der BCN-Schichten sind in der Übersicht in Abbildung 5.19 dargestellt. Von der Probe BCN5 liegt keine Messung vor. Die angegebenen Phasen wurden mit Hilfe der JCPDS-Datenbank identifiziert. In Tabelle 5.6 sind die mittels GIXRD bestimmten Phasen zusammen mit den in den Spektren auftauchenden Beugungswinkeln ( $2\theta$ ) und der zugehörigen Referenz-Karte aufgelistet.

Tabelle 5.6: Beugungswinkel der GIXRD-Phasen (BCN-Schichten)

Phase	$2\theta$ [°]			JCPDS-Ref./Literatur
C (Graphit)	26,4			41-1487
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (kub.)	27,8	34,4		06-0297
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hex.)	26,0	41,7	43,1	06-0634
$\alpha$ -Bor	25,1	35,3	42,8	12-0377
$\beta$ -Bor	36,4			11-0618
B <sub>4</sub> C	35,0	37,8	39,1	35-0798
B <sub>13</sub> C <sub>2</sub>	34,9	37,7	39,0	26-0233
h-BN	46,4			49-1327
Al	38,4	44,7		04-0787
h-BCN (*)	30,5			[186]

Die intensiven Reflexe in den Spektren bei ca.  $38,5^\circ$  und ca.  $44,5^\circ$  rühren vom Aluminium-Probenhalter des Röntgen-Spektrometers her. Der mit „\*“ gekennzeichnete Peak bei ca.  $30^\circ$  konnte mit Hilfe der JCPDS-Datenbank nicht identifiziert werden. Aufgrund der Schichtzusammensetzung der Proben, die diesen Peak zeigen, könnte dies auf eine kristalline BCN-Phase hindeuten, da Hoon in seiner Arbeit [186] ein für seine BCN-Schichten (CVD) typisches XRD-Spektrum zeigt, in dem bei ca.  $30^\circ$  ( $2\theta$ ) ein breiter, verrauschter Reflex relativ niedriger Intensität auftritt, der von ihm einer teilweise kristallisierten h-BCN-Phase zugeschrieben wird.

Die betreffenden Proben sind BCN14, BCN15 und BCN1s. Als weitere Phasen treten in diesen Proben noch eine rhomboedrische Borkarbidphase ( $B_4C$  oder  $B_{13}C_2$ ) und eine hexagonale Boroxid-Phase ( $B_2O_3$ ) auf, wobei letztere generell relativ schwach ausgeprägt ist. BCN15 und BCN1s zeigen außerdem einen Reflex von hexagonalem Bornitrid (h-BN), was einen aufgrund der Raman- und IR-Untersuchung bereits vermuteten Anteil von h-BN in diesen Proben bestätigt. Desweiteren zeigt die Probe BCN1s zusammen mit der Probe BCN2s und BCN1 den Reflex einer weiteren Boroxidphase (kubisches  $B_2O_3$ ).

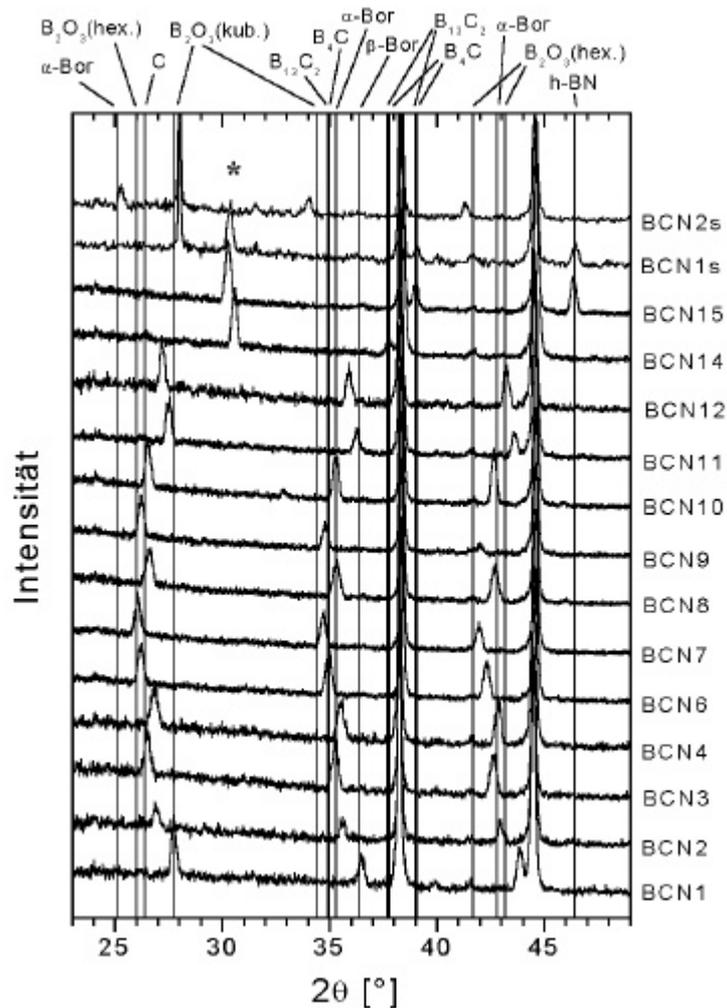


Abbildung 5.19: GIXRD-Spektren der BCN-Schichten in der Übersicht.

Die übrigen Proben zeigen ein prinzipiell ähnliches Spektrum, in dem neben den intensiven Al-Peaks (s.o.) und dem Reflex bei ca.  $41,7^\circ$  (hex.  $B_2O_3$ ) drei weitere Peaks auftauchen, die sich im Bereich der Beugungswinkel für rhomboedrische Bor- und Borkarbidphasen bzw. hexagonalem Graphit bewegen (Tabelle 5.6). Beim Vergleich der Spektren ist die nahezu gleichmäßige Verschiebung dieses Peak-„Tripletts“ auffallend, bei der die relative Position der einzelnen Peaks zueinander nahezu unverändert bleibt und sich somit das Triplet im Gesamten im Diffraktogramm verschiebt.

Eine Erklärung dafür könnte die Zusammensetzung der rhomboedrischen Zelle von Bor und Borkarbid sein, die bereits im Rahmen der Raman-Untersuchung und im Kapitel Grundlagen behandelt wurde. Eine Änderung des Beugungswinkels wird von einer kristallographischen Veränderung der beugenden Kristallite verursacht. Das heisst im vorliegenden Fall, die rhomboedrische Zelle des ( $\beta$ -)Bors (Peak bei  $36,4^\circ$  der Probe BCN1 mit 85 at.% Boranteil) erfährt eine strukturelle Veränderung. Wird ein Kohlenstoff-Atom in die rhomboedrische Zelle, insbesondere in die Kette entlang der Hauptdiagonalen eingebaut und ersetzt dabei ein Bor-Atom, so kann sich als Folge die Gitterstruktur bzw. die Abstände aufgrund des kleineren kovalenten Radius des C-Atoms ändern. Man kann also argumentieren, dass dann etwas veränderte Ikosaeder-Einheiten vorliegen und dies sehr wahrscheinlich mit dem Einbau von Kohlenstoff zusammenhängt. Ein weiterer Punkt ist: weil Kohlenstoff ein Elektron mehr besitzt als Bor, wird die Umverteilung der Ladungen, die aus dem C-Einbau resultiert, notwendigerweise zu einer Umordnung der rhomboedrischen Struktur führen. Das kann in einer Längen-Zunahme der Diagonalen der rhomboedrischen Zelle und einer Abnahme des zugehörigen Beugungswinkels resultieren, entsprechend den Ergebnissen der Messung.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre das Auftreten unterschiedlicher Eigenspannungszustände in den Schichten, was ebenfalls zu einer Änderung der Beugungswinkel bzw. zur Verschiebung der Reflexe im Spektrum führen kann. Dabei gilt grundsätzlich, dass der Anstieg einer Druckspannung mit abnehmenden  $2\theta$ -Werten und der Anstieg einer Zugspannung mit zunehmenden  $2\theta$ -Werten verbunden ist [139] [140]. Das Auftreten der beiden beschriebenen Effekte kann somit für die Verschiebung des Peak-„Tripletts“ verantwortlich gemacht werden.

Im Hinblick auf die Prozess-Parameter verursacht ein hoher I/A-Wert im Allgemeinen höhere Druckspannungen als ein niedriger Wert.

Vergleicht man beispielsweise die Proben BCN3 und BCN9, die einen annähernd gleich großen C-Gehalt besitzen und bei gleichem Prozessdruck abgeschieden wurden, so kann die Peak-Verschiebung der Probe BCN9 gegenüber BCN3 zu kleineren Beugungswinkeln mit höheren Druckspannungen, die durch den höheren I/A-Wert (0,2 gegenüber 0,05) verursacht werden, in Verbindung gebracht werden. Ein Vergleich zwischen BCN4 und BCN10 bestätigt dies. Das Peak-Triplett der Probe BCN10 ( $I/A=0,2$ ) liegt bei Winkeln unterhalb derer der Probe BCN4 ( $I/A=0,05$ ). Die Proben BCN8 und BCN10 zeigen jeweils ein ähnliches Spektrum. Obwohl BCN10 im Vergleich zu BCN8 den höheren I/A-Wert und den höheren C-Gehalt aufweist, was beides für eine Verschiebung der Peaks zu kleineren Beugungswinkeln gegenüber BCN8 spräche, liegen die Peaks beider Proben bei fast identischen Winkeln. Der Grund hierfür dürfte der unterschiedliche Prozessdruck bei der Herstellung dieser Proben sein (siehe Tabelle 5.1, S. 87), der neben dem I/A-Wert erfahrungsgemäß ebenfalls die Eigenspannung der aufwachsenden Schicht beeinflussen kann. Ein höherer Prozessdruck ist meist für eine geringere Druckspannung in den Schichten verantwortlich, wodurch dann die nach oben Gesagtem eigentlich zu erwartende Verschiebung des Peak-Tripletts zwischen den zwei genannten Proben

nicht mehr auftritt. Der Vergleich von BCN6 mit BCN11 deutet darauf hin, dass bei gleichem I/A ein höherer Prozessdruck tatsächlich zu geringeren Druckspannungen führen kann. Das Peak-Triplett der Probe BCN11 liegt deutlich oberhalb der Winkel für die Peaks der Probe BCN6. Die beiden Proben besitzen zudem ungefähr den gleichen C-Gehalt, weshalb durch den C-Anteil verursachte Unterschiede ausgeschlossen sein sollten. Beim Vergleich von BCN11 und BCN12 lässt sich der oben diskutierte Einfluss der Zusammensetzung beobachten. Bei identischen Prozessparametern (I/A und Druck) treten die Peaks bei BCN12 aufgrund des etwas höheren Kohlenstoff- und hinzukommenden Stickstoffgehalts bei etwas niedrigeren Beugungswinkeln auf.

Zusammenfassend lässt sich festhalten: In den BCN-Schichten liegen teilweise kristallisierte Phasen von Bor, Borkarbid, Boroxiden und Kohlenstoff (Graphit) vor. Von Interesse sind besonders die Proben BCN14, BCN15 und BCN1s, in deren Spektren ein unbekannter Reflex auftaucht, der eventuell einer hexagonalen BCN-Phase im Schichtmaterial zugeschrieben werden kann. Die Breite der Reflexe spricht für nano-kristalline Schichten, die relativ geringe Intensität deutet auf einen geringen kristallinen Anteil in der Gesamtschicht hin, die zum größeren Teil aus röntgenamorphen Bereichen besteht.

#### 5.1.4.3 REM

Im REM wurde die Morphologie des Bruchkantenquerschnitts der Schichten untersucht. Anhand einer erkennbaren Mikrostruktur oder Porosität sind Aussagen über den Zusammenhang mit Schichteigenschaften, wie z.B. Härte oder Korrosionsschutzwirkung, möglich.

In Abbildung 5.20 bzw. Abbildung 5.21 ist z.B. die Morphologie der BCN-Probe BCN1s bzw. BCN7 zu sehen. Die Schicht der Probe BCN1s besitzt eine kolumnare Mikrostruktur mit einer leicht zur Substratoberfläche geneigten Wachstumsrichtung, entsprechend der Einfallrichtung der Ionen. Das Schichtwachstum der Probe BCN7 wechselt sprunghaft von einer grobkörnigen offenen zu einer feinkörnigeren, kompakteren Struktur.

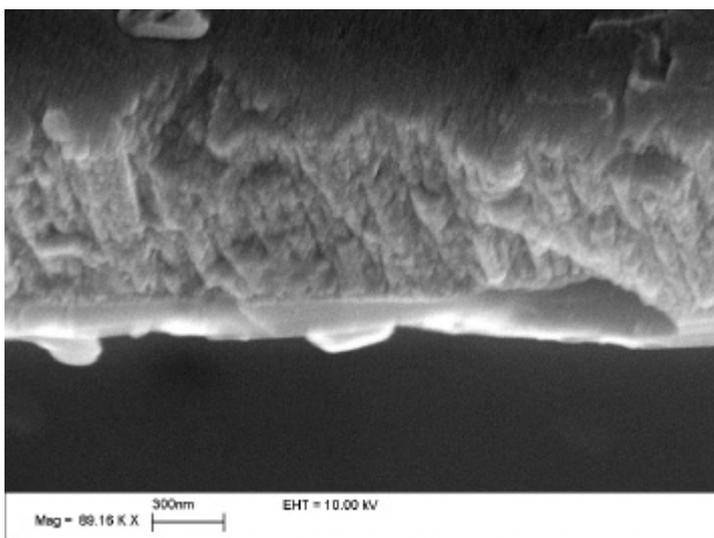


Abbildung 5.20:  
Querschnitt durch die Probe BCN1s.  
Die Schicht zeigt ein kolumnares  
Wachstum.

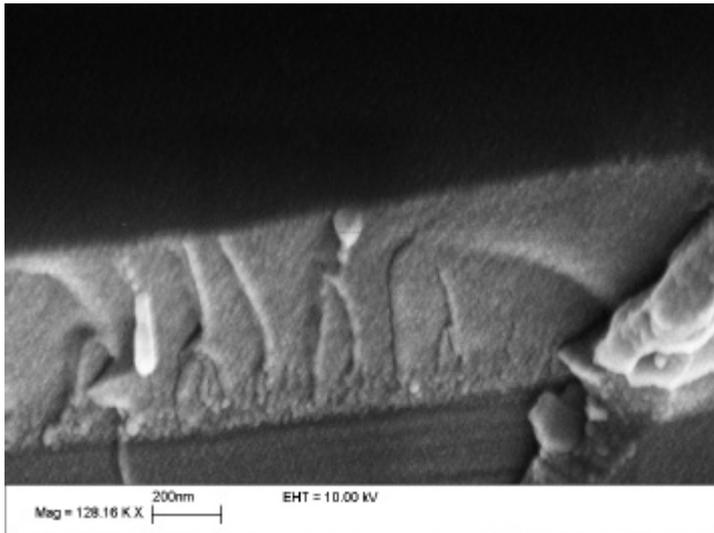


Abbildung 5.21:  
Querschnitt durch die Probe BCN7.  
Die Schicht besitzt ein feinkörniges  
Gefüge.

Der wenig dichte, stengelförmige Aufbau wie in Probe BCN1s kann für die geringere Härte der mittels Verdampfen von Kohlenstoff hergestellten Schichten verantwortlich (siehe Abschnitt 5.1.5.1) sein. Dagegen zeigt eine kompaktere, sehr feinkörnige Struktur, wie die von BCN7, relativ hohe Härtewerte.

Eine grobkörnige, offene Struktur am Interface kann für das schnelle Versagen im elektrochemischen Korrosionstest, d.h. die schlechte Schutzwirkung der BCN-Schichten verantwortlich sein, da dadurch der Zugang des Korrosionsmediums zum zu schützenden Substrat leichter vonstatten gehen kann.

## 5.1.5 Anwendungsorientierte Untersuchungen

### 5.1.5.1 Härte

Bei der Diskussion der Härtemessungen soll darauf eingegangen werden, von welchen Schichteigenschaften und Prozessparametern der Härtewert abhängt. Die Schichthärte hängt ab von der Morphologie, der Zusammensetzung, der Eigenspannung und den im Schichtmaterial vorliegenden harten (oder weichen) Phasen. Im Prozess findet eine Beeinflussung dieser Schichteigenschaften durch den Prozessdruck, den I/A-Wert und die Energie der Ionen statt. Alle Punkte können dabei zusammen wirken, wobei grundsätzlich ein direkter Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und dem Prozessdruck bzw. dem I/A-Wert und der Eigenspannung besteht. Die genannten härtebestimmenden Eigenschaften und Parameter bilden somit das generelle Argumentationsschema, das der Interpretation der Ergebnisse der Härtemessungen zugrunde liegt.

Die Ergebnisse der Härtemessung für die BCN-Schichten ist in Abbildung 5.22 ersichtlich. Die Last betrug bei allen Messungen 10 mN.

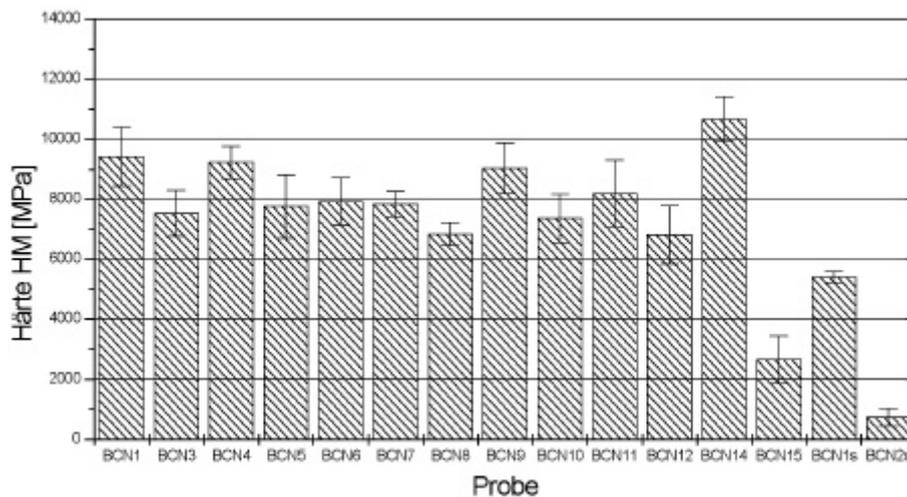


Abbildung 5.22: Härtewerte (HM) der BCN-Proben. Der Fehlerbalken gibt die Standardabweichung der Messwerte einer Probe an.

Die Härtewerte (HM) erstrecken sich von ca. 700 MPa (Probe BCN2s) bis ca. 11000 MPa (BCN14). Die niedrigsten Werte zeigen die Proben BCN15, BCN1s und BCN2s ( $2645 \pm 802$  MPa,  $5394 \pm 190$  MPa und  $736 \pm 293$  MPa), den höchsten Wert besitzt die Probe BCN14 ( $10659 \pm 739$  MPa). Die übrigen Proben liegen bei Härtewerten von ca. 7000-9000 MPa. Beim Vergleich der Härtewerte der Proben im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung und Struktur lassen sich einige generelle Aspekte herausstellen.

Die nicht sehr harten Proben BCN1s und BCN15 besitzen beide ein Verhältnis B/C im Schichtmaterial von ungefähr eins, was z. T. der Grund für ihre im Vergleich geringere Härte ist (siehe unten), und beide zeigen im XRD-Spektrum Peaks von h-BN, h-BCN und einer rhomboedrischen Borkarbidstruktur, besitzen aber dennoch unterschiedliche Härtewerte. Ein Unterschied zwischen beiden Proben besteht darin, dass die Probe BCN1s im XRD einen Peak von (hartem) kubischem  $B_2O_3$  zeigt, wodurch vermutlich die zwar relativ geringe, gegenüber BCN15 jedoch deutlich höhere Härte zu erklären ist. Eine Ursache für die geringe Härte der Schicht BCN15 ist der geringe Borgehalt, der der niedrigste aller BCN-Proben ist. Dass im Gegensatz dazu ein hoher Borgehalt und die Anwesenheit der kubischen Phase von  $B_2O_3$  zu einer hohen Schichthärte führt, zeigt der relativ hohe Härtewert der Probe BCN1 (vgl. XRD-Spektrum, S. 114). Die Probe BCN2s zeigt neben dem von kubischem  $B_2O_3$  keinen weiteren der oben genannten XRD-Peaks. Die niedrige Härte lässt sich dann teilweise auf das hohe B/C-Verhältnis (siehe unten) und vermutlich auf die Bildung einer weichen B-O-Phase (z.B. h- $B_2O_3$ ) zurückführen. Zudem zeigt das Raman-Spektrum der Probe sehr deutlich die charakteristische Bande (G- und D-Peak) einer gestörten, hexagonalen (weichen) Kohlenstoffphase. Bei den Proben BCN15 und BCN1s tritt vor allem der G-Peak in den Raman-Spektren hervor (siehe Abschnitt 5.1.3.1). Das deutet auf eine weiche, graphitische Phase in der Schicht hin, was ein weiterer Grund für die relativ geringe Härte dieser Proben ist. Bei den übrigen Proben tritt der G-Peak dagegen deutlich schwächer auf oder ist nicht zu erkennen, ein direkter Zusammenhang der Kohlenstoff-Peaks im Raman-Spektrum mit der Schichthärte konnte für diese Proben nicht gefunden werden.

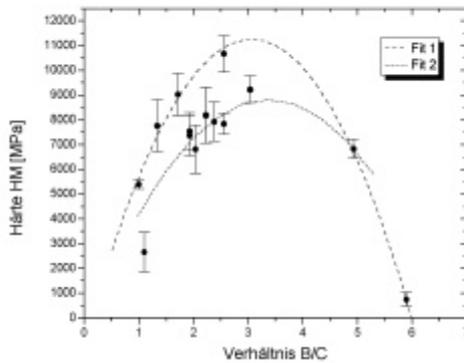


Abbildung 5.23: Darstellung der Härte HM [MPa] in Abhängigkeit vom Verhältnis B/C im Schichtmaterial.

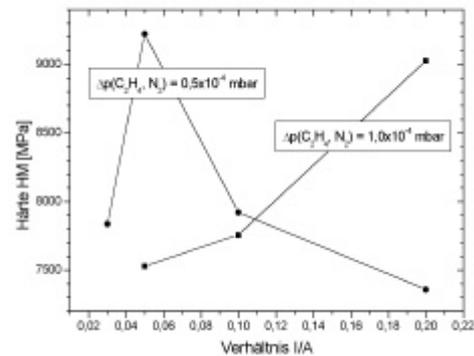


Abbildung 5.24: Härte HM [MPa] in Abhängigkeit vom I/A-Verhältnis und Prozessgaspartialdruck bei der Abscheidung.

Im Gegensatz zu den Proben BCN15 und BCN1s zeigt die Probe BCN14 ein höheres B/C-Verhältnis und keinen Hinweis auf kristallines h-BN. Die hohe Härte der Schicht im Vergleich zu den anderen Proben kann damit durch das Fehlen einer weichen kristallinen Phase wie z. B. h-BN oder graphitischen Kohlenstoff und eventuell durch die Anwesenheit einer h-BCN-Phase (siehe XRD-Spektrum, S. 114) erklärt werden, die neben einem geringen kristallinen Anteil Borkarbid in der Schicht vorhanden ist. Das B/C-Verhältnis der Probe von ca. 2,5 wirkt sich zusätzlich auf die Bildung einer hohen Schichthärte aus (siehe Abbildung 5.23).

Die Probe BCN7 besitzt ein zur Probe BCN14 identisches B/C-Verhältnis, jedoch eine etwas geringere Härte, was vermutlich durch den fehlenden Stickstoffgehalt (kein h-BCN bzw. c-BN) in dieser Probe verursacht wird.

Die Proben BCN5, BCN6 und BCN7 besitzen vergleichbare Härtewerte. Während für BCN6 und BCN7  $B/C \approx 2,5$  ist, ist dieser Wert für BCN5 ca. 1,3. Die Schicht sollte weniger hart als die beiden anderen Proben sein, sie besitzt jedoch einen höheren Sauerstoffgehalt (Bildung von kubischem  $B_2O_3$ ) und zudem Stickstoff (Bildung von BN) im Schichtmaterial, wodurch sich die Härte insgesamt erhöht.

Die Härtewerte zeigen wie schon erwähnt z.T. eine Abhängigkeit vom Verhältnis des Bor- zum Kohlenstoffgehalt (B/C) in den Schichten. Der Verlauf der Härtewerte in Abhängigkeit vom Verhältnis B/C in den Schichten ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Die beiden Kurven stellen jeweils einen numerischen Fit der Härtewerte der stickstoffhaltigen Proben („Fit 1“) und der Proben ohne Stickstoffanteil („Fit 2“) dar. Man kann erkennen, dass die stickstoffhaltigen Proben (Kurve „Fit 1“) bei vergleichbarem B/C-Verhältnis tendenziell höhere Härtewerte besitzen (vgl. BCN7 und BCN14). Das Maximum der Kurve „Fit 1“ liegt bei einem B/C-Verhältnis von etwa 3, während die Kurve „Fit 2“ bei ca. 3,5 ihr Maximum erreicht. Dieser Wert liegt nahe beim theoretischen Wert für stöchiometrisches, hartes  $B_4C$ .

An den Proben BCN3 und BCN10 wird deutlich, dass aus einem ähnlichem B/C-Verhältnis im Schichtmaterial eine ähnliche Härte desselben resultiert, wobei bei den stickstofffreien Proben generell eine weniger starke Abhängigkeit der Härte vom B/C-Verhältnis auftritt, die stickstoffhaltigen Proben zeigen dagegen eine deutliche Abhängigkeit.

Daraus lässt sich schließen, dass sich die Härte von unter- oder überstöchiometrischem Borkarbid durch Stickstoff im Schichtmaterial erhöhen lässt und zwar sowohl durch das Ersetzen von C-Atomen durch N-Atome in der Schicht, d.h. wenn Stickstoff anstelle von Kohlenstoff in die Schicht miteingebaut wird als auch durch zusätzlichen Stickstoff in der Schicht bei gleichbleibendem Verhältnis B/C.

Am Beispiel der Proben BCN4 (B/C $\approx$ 3) und BCN8 (B/C $\approx$ 5) lässt sich feststellen, dass aufgrund der ähnlichen nano-kristallinen Struktur der (stickstofffreien) Schichten die Härte des Schichtmaterials größtenteils durch die chemische Zusammensetzung (B/C-Verhältnis) der Schicht bestimmt wird. Dabei erweist sich ein Wert von ca. 3 (BCN4) günstiger als ein höherer Wert von ca. 5 (BCN8).

Umgekehrt kann man auch aus ähnlicher chemischer und unterschiedlicher kristalliner Zusammensetzung des Schichtmaterials Rückschlüsse auf die Härte ziehen. Die Proben BCN3 und BCN9 besitzen ein ähnliches B/C-Verhältnis, während BCN9 das härtere Schichtmaterial aufweist. BCN9 ist im Vergleich deshalb härter, weil im Schichtmaterial teilweise kristallines Borkarbid vorliegt, während die Probe BCN3 als kristallisierte Phasen  $\alpha$ -Bor und Graphit nebeneinander aufweist. Probe BCN9 besitzt außerdem geringe Mengen Bornitrid, vermutlich in Form von  $\alpha$ -BN. Der hohe I/A-Wert von 0,2 bei der Abscheidung von BCN9 kann ebenfalls für eine Steigerung der Härte mitverantwortlich zu sein (beim in diesem Fall herrschenden Partialdruck der Prozessgase). Eine mögliche Erklärung ist die zunehmende Druckspannung der aufwachsenden Schicht bei höheren I/A-Werten.

Für niedrigere Partialdrücke der Prozessgase zeigen die Härtewerte bezüglich des I/A-Verhältnisses ein anderes Verhalten (Abbildung 5.24). In diesem Fall ist ein relativ niedriger I/A-Wert von 0,05 günstig für die Abscheidung einer möglichst harten Schicht. Für die härteste (stickstofffreie) Schicht BCN4 erhält man einen Wert von 9220 MPa. Die Zusammensetzung der Schicht bei entsprechenden Prozessparametern ist  $B_{0,67}C_{0,22}O_{0,11}$ . Das Abfallen der Härte bei einem höheren I/A-Verhältnis ist dann auf das geringere B/C-Verhältnis (bedingt durch den Sputtereffekt) zurückzuführen.

#### 5.1.5.2 Reibungskoeffizient

Um das tribologische Verhalten der BCN-Schichten etwas näher zu charakterisieren, wurde das Reibungsverhalten der Schichten mit dem ball-on-disc Verfahren untersucht (siehe Abschnitt 4.5.1.2). Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.7 angegeben.

Wegen der guten Haftung und relativ hohen Schichtdicke wurde eine hohe Last und Reibungsgeschwindigkeit verwendet, um eine hohe Beanspruchung des Schichtmaterials zu simulieren. Außerdem spielen bei diesen Messbedingungen kleinere Verunreinigungen und Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche z.B. feine Spritzer vom Verdampfungsmaterial oder Kohlenstoffabscheidungen (Fettrückstände) keine große Rolle und verfälschen die Messwerte kaum. Bei der Messung der Proben der anderen Schichtsysteme dieser Arbeit wurde ebenfalls mit 5N Auflagekraft und 0,03 m/s gearbeitet, bei einigen Proben musste aufgrund des geringeren Radius der Reibspur dazu jedoch eine höhere Rotationsfrequenz gewählt werden.

Tabelle 5.7: Versuchsparameter bei der Messung des Reibungskoeffizienten (BCN-Schichten)

Durchmesser der Kugel	6 mm
Radius der Reibspur	2 mm
Material des Gegenkörpers (Kugel)	100Cr6
Normalkraft	5 N
Reibgeschwindigkeit	0,03 m/s
Rel. Feuchte	50%
Rotationsfrequenz	144 U/min (2,4 Hz)
Temperatur	24 °C
Umgebungsmedium	Luft
Versuchsdauer	160-960 s
Zwischenstoff	–

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass der Kraftarm vor Beginn der Messung aufgelegt wurde, d.h. die Messung (die Rotation der Probe) wurde bei wirkender Auflagekraft gestartet. Dadurch ergibt sich zunächst ein etwas höherer Reibungskoeffizient, der nach einer kurzen Einlaufphase auf den für die Probe typischen Verlauf absinkt (siehe Abbildung 5.27).

Bei der Auswertung ist neben dem Reibungskoeffizienten  $\mu$  (Reibwert), der den Kontakt bzw. den Gleitvorgang zwischen den Reibpartnern beschreibt, die Dauer bis zum Versagen der Schicht interessant, da sie (abhängig von der Schichtdicke) Rückschlüsse auf das Verschleißverhalten insgesamt zulässt. Die entsprechende Zeitspanne kann aus der damit einhergehenden sprunghaften Veränderung des Reibwertes abgeleitet werden. Aus dem zeitlichen Verlauf von  $\mu$  kann man ebenfalls auf den Verschleiß der Schicht schließen.

In Abbildung 5.25 sind die aus der gemessenen Reibkraft berechneten Reibungskoeffizienten der BCN-Proben im Vergleich dargestellt. Der angegebene Wert für  $\mu$  entspricht dem durchschnittlichen (mittleren) Reibungskoeffizienten der jeweiligen Probe nach der anfänglichen Einlaufphase (vgl. Abbildung 5.27).

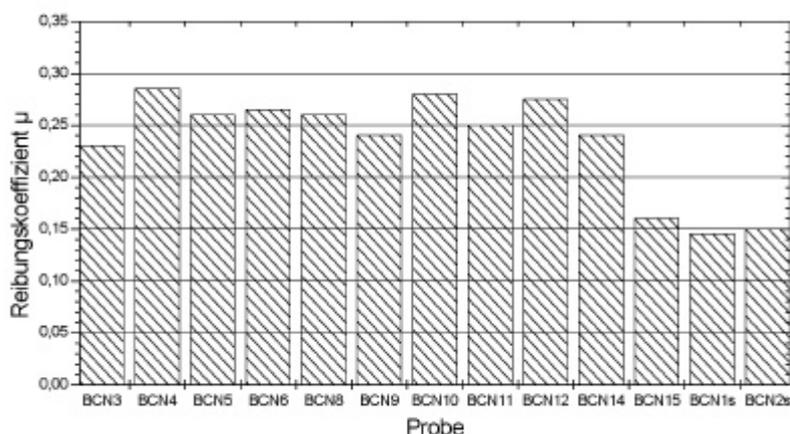


Abbildung 5.25: Mittlere Reibungskoeffizienten der BCN-Schichten (nach der Einlaufphase). Von den Proben BCN1, BCN2 und BCN7 konnte kein Wert bestimmt werden (siehe Text).

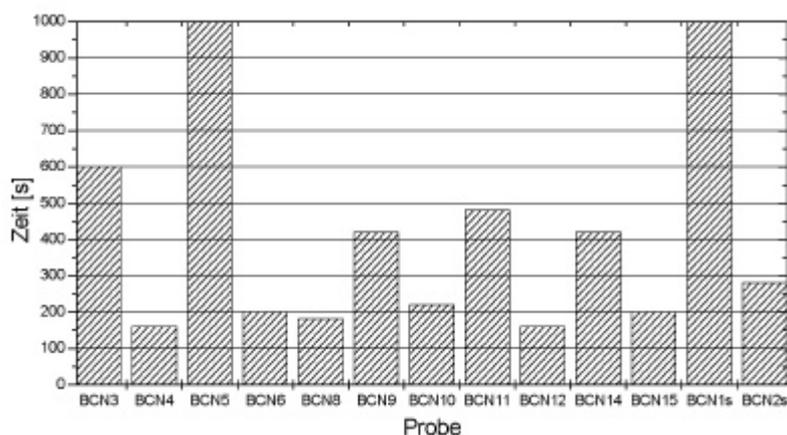


Abbildung 5.26:  
Testzeit bis zum Versagen der BCN-Schichten (Zeitpunkt, nach dem keine Schutzwirkung mehr vorhanden ist).

Bezüglich des Reibungskoeffizienten ergibt sich aus Abbildung 5.25 eine grobe Einteilung der Proben in zwei Gruppen: die erste Gruppe besitzt einen Reibungskoeffizienten von ungefähr 0,23-0,28, die zweite von ca. 0,15.

Die Proben der zweiten Gruppe (BCN15, BCN1s, BCN2s) zeigen mit deutlichem Abstand die niedrigsten Reibungskoeffizienten der BCN-Proben.

Sie unterscheiden sich von den Proben der anderen Gruppe darin, dass in den Schichten „weiche“ (hexagonale) Phasen vorliegen, die als Festschmierstoffe wirken können. Dies sind vor allem h-BN, h-BCN (BCN15, BCN1s) und auch h-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BCN2s).

Eine Korrelation mit den Härtewerten besteht darin, dass die genannten Proben auch relativ niedrige Härtewerte besitzen. Daraus lässt sich schließen, dass die geringe Härte dieser Schichten keine negativen Auswirkungen auf den Wert von  $\mu$  besitzt und das Verhalten bei mechanischer Beanspruchung von den weichen Phasen dominiert wird, was durch deren Schmierstoffeffekt erklärt werden kann.

In Abbildung 5.26 ist die Testzeit bis zum Versagen der Schicht für die gemessenen Proben im Vergleich dargestellt.

Die angegebene Zeit steht für den Zeitpunkt, bei dem ein Schichtversagen deutlich eintritt. Dies kann auf unterschiedliche Art und Weise geschehen. Entweder dadurch, dass sämtliches Schichtmaterial abgerieben ist und somit die Reibung gegen das Silizium die übergeordnete Rolle spielt oder durch Abplatzen der Schicht (im Bereich der Reibspur bzw. der beanspruchten Schicht) zu Beginn oder während der Messung.

Bei den in den Abbildungen nicht genannten Proben (BCN1, BCN2, BCN7) konnte aufgrund von Adhäsionsproblemen keine zuverlässige Messung von  $\mu$  erfolgen. Die Schichten platzen kurze Zeit nach Versuchsbeginn infolge der Beanspruchung ab und die Reibspur verläuft auf dem Substratmaterial (Silizium), was von einem lauten Kratzgeräusch begleitet wird. Der Grund dafür ist eine unzureichende Adhäsion am Interface bedingt durch fehlendes bzw. zu geringes Ionenstrahlmischen zu Beginn der Beschichtung dieser Proben (BCN1, BCN2: I/A=0, BCN7: I/A=0,03).

Die Proben BCN5 und BCN1s weisen die längste Standzeit im durchgeführten Test auf (max. Testzeit 960s, ca. 2300 Umdrehungen). Dies lässt sich mit dem hohen Kohlenstoff-Anteil im Schichtmaterial dieser Proben in Verbindung bringen, der ca. 35 at.% (BCN5) und ca. 42 at.%

(BCN1s) beträgt, was die höchsten Werte der BCN-Proben sind. Dieser hohe Kohlenstoff-Anteil wirkt in diesen Schichten während der mechanischen Beanspruchung verschleißmindernd und zwar relativ unabhängig von der vorliegenden Belastung der Oberfläche. Die Probe BCN5 besitzt einen deutlich höheren Reibungskoeffizienten als BCN1s ( $\mu_{\text{BCN5}} > \mu_{\text{BCN1s}}$ ), weist aber eine über die Testdauer ebenso intakte Schicht auf wie diese.

Die übrigen Schichten versagen früher, weil im Verlauf des Tribotests das Schichtmaterial aufgrund des höheren Verschleißes allmählich abgerieben wird und dann das Substratmaterial beansprucht wird, was z.B. am zeitlichen Verlauf des Reibungskoeffizienten der Probe BCN14 zu sehen ist (Abbildung 5.27), der zu diesem Zeitpunkt stark ansteigt.

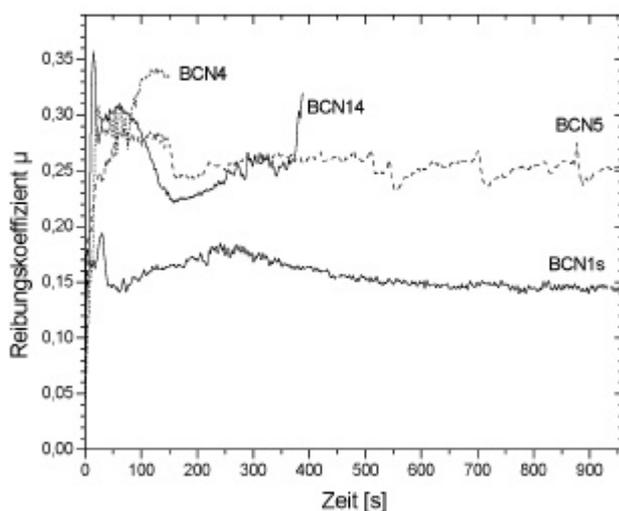


Abbildung 5.27:  
Verlauf des  
Reibungskoeffizienten der  
BCN-Schichten bei  
zunehmendem Verschleiß am  
Beispiel der Proben BCN4,  
BCN5, BCN14 und BCN1s  
(siehe Bemerkungen im Text).

In Abbildung 5.27 ist die Veränderung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Testzeit gezeigt. Als Beispiele dienen die Messungen der bereits besprochenen Proben BCN5, BCN14, BCN1s und Probe BCN4 (Abplatzen der Schicht).

Die härtesten Proben BCN4 und BCN14 (vgl. Abschnitt 5.1.5.1) zeigen ein unerwartet frühes Versagen der Beschichtung im Tribotest, wobei die Probe BCN14 bei einem etwas niedrigeren  $\mu$  die längere Standzeit aufweist, was eventuell auf die h-BCN-Phase und deren Wirkung als Festschmierstoff (vgl. BCN15 und BCN1s) hindeuten könnte.

Der plötzlich starke Anstieg der Reibungskoeffizienten der Schicht BCN14 lässt vermuten, dass sämtliches Schichtmaterial abgerieben ist und dadurch die Reibung gegen das Substratmaterial eine übergeordnete Rolle spielt. Die Schicht BCN4 versagt deutlich nach ca. 80 s (ca. 190 Umdr.). Man kann annehmen, dass diese Schicht durch Abplatzen versagt hat, da im kurzen Verlauf der Messung keine ausgeprägte Einreibphase zu Beginn zu erkennen ist. Anstelle der Einlaufphase fand eine Ablösung des Schichtmaterials statt. In beiden Fällen könnte es während des Tests auch zum punktuellen Versagen wegen hoher Eigenspannungen gekommen sein.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das Verschleißverhalten der BCN-Schichten maßgeblich von weichen, hexagonalen Phasen im Schichtmaterial und dem Kohlenstoffgehalt bestimmt wird. Insbesondere der Kohlenstoff wirkt dabei als Festschmierstoff

verschleißmindernd, während die hexagonalen, weichen Phasen durch niedrigere Reibungskoeffizienten zu einer niedrigeren Belastung des Materials führen.

### 5.1.5.3 Leitfähigkeit

Die BCN-Schichten hatten bis auf die Proben BCN5 und BCN14 alle isolierende Eigenschaften. Die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand waren aufgrund ihrer geringen bzw. großen Werte mit der verwendeten Methode nicht zu erfassen. Die beiden genannten Proben zeigten als einzige messbare Widerstandswerte im Bereich von  $M\Omega$ .

### 5.1.5.4 Optische Bandlücke

Die Bestimmung der optischen Bandlücke  $E_0$  erfolgte nach der in Kapitel 4 vorgestellten Berechnungsvorschrift von O. Stenzel. Es wurden die Daten der UV-VIS Messung verwendet. In Abbildung 5.28 ist das Ergebnis der Berechnungen von  $E_0$  für die BCN-Schichten angegeben.

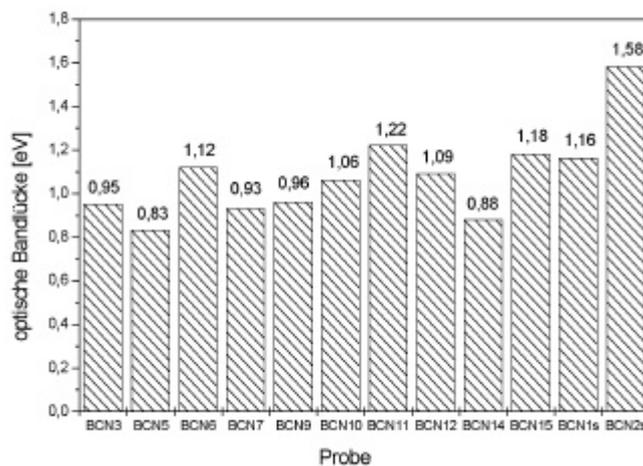


Abbildung 5.28:  
Optische Bandlücke der BCN-Schichtmaterialien.

Die Werte liegen im Bereich der für Halbleiter bzw. Halbmetalle typischen Größen und bewegen sich zwischen ca. 0,8 und 1,2 eV. Der deutlich höchste Wert von ca. 1,6 eV bei der Probe BCN2s lässt sich durch den niedrigen Kohlenstoff- bzw. hohen Borgehalt dieser Schicht erklären. Kohlenstoff kommt als „leitende“ Phase in Betracht, so dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt die Bandlücke kleiner werden sollte.

Die Abhängigkeit der optischen Bandlücke von der C-Konzentration ist in Abbildung 5.29 zu sehen. Die gestrichelte Linie stellt einen linearen Fit der Punkte BCN2s, BCN6, BCN12, BCN10, BCN3, BCN9 und BCN5 dar. Die lineare Abhängigkeit ist nicht streng gültig, zudem ist es schwierig Zusammenhänge zwischen der Schichtzusammensetzung und den Werten für  $E_0$  festzustellen. Die Proben BCN15 und BCN1s besitzen ein Verhältnis B/C von ungefähr 1 bei vergleichbarem Sauerstoffgehalt (18% bzw. 13%), beide weisen etwa die gleiche Bandlücke auf. Der große Abstand des Punktes BCN1s von der Fitgeraden kann durch den niedrigeren Stickstoffgehalt (3%) im Vergleich zur Probe BCN15 (17%) herrühren. Ein höherer Stickstoffgehalt kann zu einer Verkleinerung der Bandlücke führen, wie ein Vergleich mit

Probe BCN14 zeigt, die bei niedrigem Kohlenstoffgehalt ( $B/C \approx 2,5$ ) und hohem Sauerstoffgehalt (28%) deutlich unter der Fitgeraden liegt. Für BCN7 ist der Abstand trotz des Stickstoffdefizits aufgrund des höheren Kohlenstoffgehalts geringer.

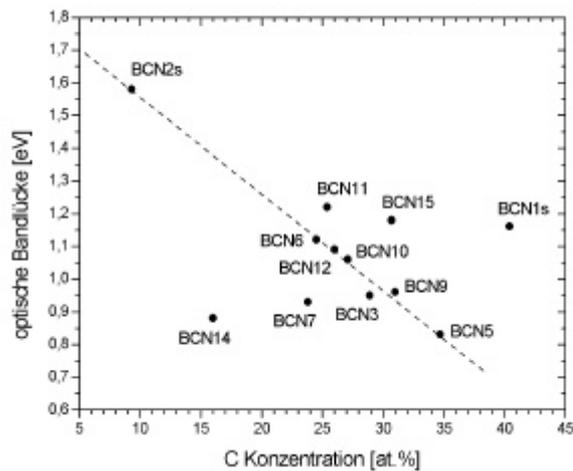


Abbildung 5.29:  
Verlauf der optischen Bandlücke in  
Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

Vergleicht man das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung mit den Werten der optischen Bandlücke so stellt man fest, dass die Proben BCN5 und BCN14 die niedrigsten Werte für die Bandlücke besitzen und sich die geringe aber messbare Leitfähigkeit dieser Proben damit erklären lässt.