

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Beschichtungsanlage

Alle IBAD- und Aufdampfschichten wurden mit Hilfe der Hochvakuum-Beschichtungsanlage B63D am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg hergestellt. Die Apparatur ist in [93] ausführlich beschrieben, wurde im Rahmen der Arbeit jedoch nochmals modifiziert und erweitert. Es soll hier deshalb eine kurze Beschreibung der modifizierten Anlage erfolgen.

Mit der Anlage können durch die erfolgte Installation eines zweiten Elektronenstrahl-Verdampfers zwei Materialien unabhängig voneinander verdampft werden. Durch die Erhöhung der Saugleistung des Pumpsystems kann der erforderliche Prozessdruck auch beim Einlass von Prozessgasen beibehalten werden. Weiterhin besitzt die Vakuumkammer an der Decke einen neu entworfenen, drehbaren Probenteller aus Aluminium, in den die in-situ-Messung der Substrattemperatur und der Ionenstromdichte integriert sind.

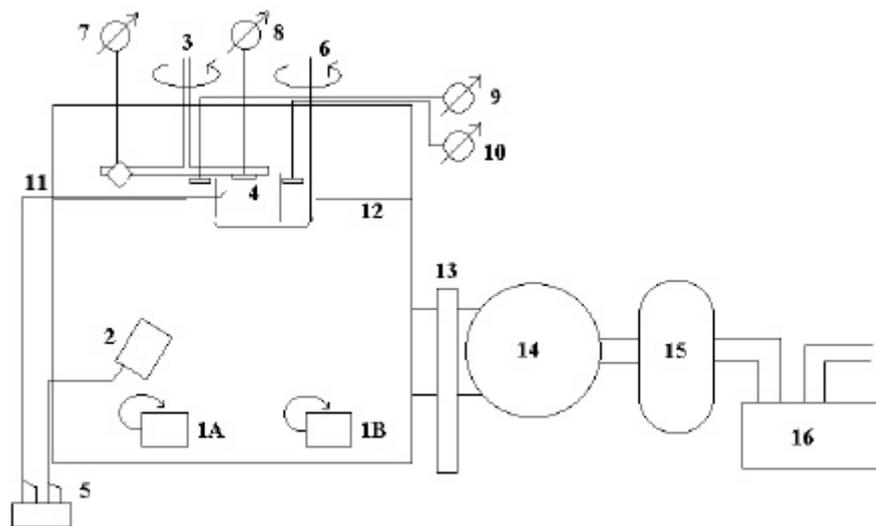


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der HV-Beschichtungsanlage B63D.

1A, 1B Elektronenstrahl-Verdampfer, 2 Ionenquelle, 3 Probenteller, 4 Substrat, 5 Gasflussregler, 6 Blende, 7 Faraday Cup, 8 Thermoelement, 9 u. 10 Schwingquarze, 11 Prozessgaseinlass, 12 Abschirmung, 13 Gateventil, 14 TMP, 15 Rootspumpe, 16 Drehschieberpumpe.

Eine schematische Darstellung der Beschichtungsanlage und die Positionen der zur Verfügung stehenden in-situ-Messeinrichtungen ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Abbildung 3.2 zeigt den Blick auf das Kammerinnere (Querschnitt) bei geöffneter Kammertür, Abbildung 3.3 zeigt eine Fotoaufnahme des Kammerinneren mit den beiden Elektronenstrahl-Verdampfern und der Ionenquelle.

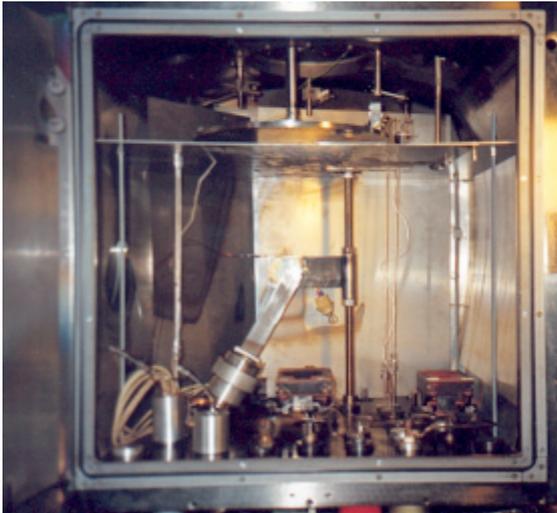


Abbildung 3.2: Blick in die Vakuumkammer der Beschichtungsanlage.



Abbildung 3.3: Elektronenstrahlverdampfer (vgl. Abbildung 3.1: 1A: ESV14, 1B: ESV6) und Ionenquelle (links).

### 3.1.1 Vakuumsystem

Das Volumen der Vakuumkammer von etwa  $0,32 \text{ m}^3$  wird von einer zweiflutigen Turbomolekularpumpe (TMP) mit einer maximalen Saugleistung von  $2200 \text{ l/s}$  auf unter  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar evakuiert. Die Saugleistung des Pumpsystems hängt stark vom Vorvakuumdruck am Ausgang der TMP ab [94]. Um die Prozessgase einleiten zu können, ohne die Obergrenze des Betriebsdruckes der in der Kammer installierten ES-Verdampfer und der Ionenquelle zu überschreiten ( $5 \cdot 10^{-4}$  mbar), wurde die Saugleistung des Pumpsystems erhöht. Durch die Installation einer zweiten Vorvakuumpumpe (Typ Roots) in Serie mit der vorhandenen Drehschieberpumpe konnte die notwendige Saugleistung der TMP erreicht und gleichzeitig der Enddruck auf unter  $8 \cdot 10^{-7}$  mbar verbessert werden.

### 3.1.2 Elektronenstrahlverdampfer

In der Anlage stehen ein 6-kW(ESV6)- und ein 14-kW(ESV14)- Elektronenstrahlverdampfer zur Verfügung. Beide Verdampfer besitzen einen wassergekühlten Cu-Tiegel, ihr Abstand zum Substrathalter beträgt  $45 \text{ cm}$ . Der ESV6 bzw. ESV14 besitzt ein Tiegelvolumen von  $8 (\text{Ø}2\text{cm})$  bzw.  $100 (\text{Ø}5\text{cm}) \text{ cm}^3$  und beide sind je mit einer 10-keV-Elektronenkanone ausgestattet. Ein statisches Magnetfeld lenkt deren Strahl auf das Verdampfungsgut und fokussiert ihn auf eine Fläche von einigen  $\text{mm}^2$ . Mit Hilfe von einem (ESV6) bzw. zwei (ESV14) elektromagnetischen Ablensystemen können sowohl die Position (durch Ablenkung) als auch die Größe des Strahlflecks (durch sog. Wobbelung) variiert werden. Der emittierte Elektronenstrahl kann so linear bzw. beliebig auf dem Tiegelgut bewegt werden, was ein Verdampfen von einer größeren Oberfläche ermöglicht. Dadurch und durch den relativ großen Abstand zum Substrat können in der Kammer planare Flächen bis zu  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  gleichmäßig beschichtet werden. Mit Vergrößerung des Abstands verringert sich allerdings die maximal erreichbare Schichtdicke, die bestimmt ist durch die (geringere) Materialmenge im ESV6. Homogene Legierungsschichten

sind, abhängig vom Legierungsgehalt, in einem Prozessschritt (ohne Nachfüllen der Tiegel) bis maximal  $2\ \mu\text{m}$  Schichtdicke möglich. Bei den ausgeführten Beschichtungsprozessen wurde mit ESV14 Graphit oder Titan, mit ESV6 Bor verdampft (siehe unten).

Die Substrate lassen sich mit einem Shutter abdecken, eventuell nachgelegtes Verdampfungsmaterial kann somit vor dem Beschichtungsprozess auf- und mit dem vorhandenen Material zusammengeschmolzen werden. Dadurch entsteht ein homogenes Verdampfungsgut, was sich beim Verdampfen von Bor und Titan positiv auf die Prozessstabilität auswirkt. Insbesondere im Fall von Bor ist eine sorgfältige Ausführung dieser Maßnahme unerlässlich für eine stabile Aufdampfrate im nachfolgenden Prozess (siehe Abschnitt 3.2.1.2). Zusätzlich werden dadurch Oberflächenverunreinigungen des Verdampferguts beseitigt.

### 3.1.3 Ionenquelle

Für das ionenstrahlgestützte Aufdampfen (IBAD) ist die Vakuumkammer mit einer Ionenstrahlquelle (Bezeichnung: ISQ40) ausgestattet. Dabei handelt sich um eine Niederenergie-Ionenquelle vom Typ Kaufman (hot filament broad-beam-ion source nach H. R. Kaufman [95][96][97]), die am Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) der Universität Leipzig entwickelt wurde.

Der Aufbau der Ionenquelle und die zugehörige Spannungsversorgung ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Die charakteristischen Kennzeichen der Kaufman-Quelle sind ein Wolframfilament zur Glühemission der das Arbeitsgas ionisierenden Elektronen, und ein Multipolmagnetfeld, das die Elektronen auf Spiralbahnen zwingt, um die Ionisierungswahrscheinlichkeit auf dem Weg zur Anode zu erhöhen. Ein Multiapertur-Extraktionssystem bestehend aus zwei Gittern dient zum Absaugen der Ionen aus dem Plasma und zur Strahlformation.

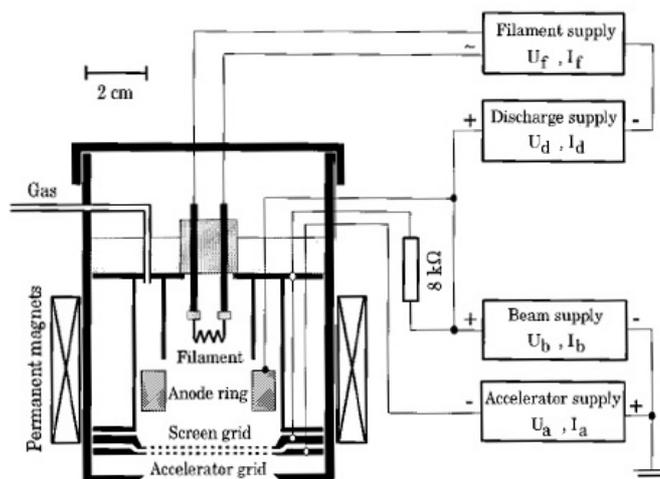


Abbildung 3.4: Kaufman-Ionenquelle ISQ40 mit Spannungsversorgung.

Die beiden gegenpolig vorgespannten (je auf positivem und negativem Potential befindlichen) Gitter bilden ein ionenoptisches System, das neben der Plasmagrenzschicht das Strahlprofil bestimmt. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Ionenstromdichteverteilung des Strahls so einzustellen, dass die zu beschichtende Fläche möglichst homogen von Ionen getroffen wird. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise und des Aufbaus der Ionenstrahlquelle findet man in [98][99].

Die angestrebte Beschichtungsfläche beträgt mindestens 40x40 mm. Um diesen Bereich mit einem homogenen Strahl bearbeiten zu können, wurde ein Abstand von 400 mm von den Extraktionsgittern der Quelle bis zum Substrat gewählt. Bedingt durch die Strahldivergenz überdeckt dann die nutzbare Fläche des Ionenstrahls (Inhomogenität der Ionenintensität kleiner 15%) vollständig das Gebiet der Substrate. Der Ionenstrahl trifft unter einem Neigungswinkel von 30° zur Substratnormalen auf die Proben auf. Dies wird aus Abbildung 3.2 deutlich, wo die Montage der Ionenquelle innerhalb der Vakuumkammer zu erkennen ist.

Als Arbeitsgas der Quelle wurde entweder Argon oder Stickstoff in Reinform verwendet, beide Gase sind hervorragend zum Betrieb der Ionenquelle geeignet. Unterschiede bei der Verwendung der beiden Gase ergeben sich in der Zusammensetzung des generierten Ionenstrahls. Da Stickstoff als Molekül  $N_2$  vorliegt, entstehen im Stickstoff-Plasma in der Entladungskammer der Ionenquelle mehrere Spezies von Ionen:  $N_2^+$ ,  $N_2^{2+}$  und  $N^+$ , während im Argonplasma  $Ar^+$  und  $Ar^{2+}$  entstehen. Welchen relativen Anteil die jeweilige Spezies besitzen, hängt von den Wirkungsquerschnitten für die Dissoziation und Ionisation des betreffenden Gases ab, und damit von der an der Quelle eingestellten Entladungsspannung (Discharge Voltage, Abbildung 3.4). Es ergibt sich für die Zusammensetzung des Stickstoffionenstrahls ein Verhältnis von  $N_2^+/(N_2^{2+} + N^+) \approx 160$  und für den Argonionenstrahl ein Verhältnis von  $Ar^+/Ar^{2+} \approx 25$ . Beide Werte liegen nahe bei dem erreichbaren Maximum des mit abnehmender Entladungsspannung zunehmenden Verhältnisses [99]. Dabei wurde die Entladungsspannung jeweils so niedrig gewählt, dass die Schwelle zur stabilen Gasentladung gerade überschritten war. Der Strahl besteht somit bei der Verwendung von Stickstoff bzw. Argon als Quellengas, zu über 99% aus einfach geladenen  $N_2^+$ -Molekülionen bzw. aus über 96%  $Ar^+$ -Ionen.

Detaillierte Untersuchungen der Ionenenergie-Verteilung zeigen ein annähernd monoenergetisches Spektrum dessen Peak durch die Extraktionsspannung (Beam Voltage, Abbildung 3.4) einstellbar ist und eine Halbwertsbreite (FWHM) von 3 bis 10 eV besitzt, abhängig von den am Extraktionssystem anliegenden Spannungen [99]. Der erhaltene Ionenstrahl besitzt beim Austritt aus dem Extraktionssystem einen Durchmesser von ca. 40 mm, was einer Strahlquerschnittsfläche von ca. 12,6 cm<sup>2</sup> entspricht. Die Strahldivergenz ist ohne Anlegen einer Spannung am äußeren Gitter kleiner als 5°. Die Ionenenergie kann zwischen 20 eV und 1200 eV eingestellt werden, Ionenstromdichten bis zu 2,5 mA/cm<sup>2</sup> (in 10 cm Abstand) sind möglich [99]. Der gesamte Ionenstrom der Quelle beträgt für Argon mit einer Energie von 1200 eV ca. 25 mA, ebenfalls anhängig von den Potenzialverhältnissen an den Gittern. Typische Betriebswerte für die Quelle sind Entladungsströme von 0,5-1 A, Strahlenergien von 500-1000 eV und Ionenstromdichten von 50-250  $\mu A/cm^2$  bei einem Gasdurchfluss von 2-4 sccm. In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, dass die Beschreibung der Abhängigkeit des totalen Ionenstroms der Ionenquelle von der Extraktionsspannung bei gegebener Ionenquellengeometrie durch die Child-Langmuir Gleichung [100] hier nicht korrekt ist, da eine von aussen herbeigeführte Änderung der Potenzialdifferenz zwischen den beiden Gittern darin nicht berücksichtigt wird [99][100].

Natürlich besteht eine starke Abhängigkeit des extrahierbaren Ionenstroms von der Extraktionsspannung bzw. den Potenzialverhältnissen an den Gittern. Messungen der Abhängigkeit der max. Stromdichten (im Strahlzentrum) von den Quellenparametern werden in Abschnitt 3.2.3.5 dargestellt.

### 3.1.4 In-situ-Messeinrichtungen

Als Messeinrichtungen zur Überwachung und Kontrolle der Prozessparameter dienen ein Faraday-Cup, ein Schwingquarz-System und ein Thermoelement.

Die Stromdichten des Ionenstrahls wurden mit einem Faraday-Cup gemessen, der zur elektrischen Messung der Ionenflussdichte dient. Der Faraday-Cup ist um den gleichen Winkel wie die Ionenquelle geneigt. Die Ionenstromdichten wurden vor der Sputterreinigung und vor dem Verdampfen gemessen und ggf. nachgeregelt. Es wurde jedoch beobachtet, dass das Verdampfen und der Reaktivgaseinlaß einen Einfluss auf die Ionenstromdichte haben. Da die Ionenströme bei hohen Aufdampfraten und Reaktivgasflüssen und entsprechend geringerem Kammerdruck abnehmen, kann dies auf Streu- und Umladungseffekte zurückgeführt werden. Bei einem Restgasdruck  $>10^{-5}$  mbar entstehen bei inelastischen Stößen von Ionen mit Restgas-Atomen oder Dampfteilchen durch Umladung Neutralteilchen. Die so entstandenen Neutralteilchen werden vom Faraday-Cup nicht erfasst und entziehen sich somit der elektrischen Messung der Ionenstromdichte (siehe Abschnitt 3.2.3.5), wirken jedoch im oben genannten Sinne auf das Substrat wie die niederenergetischen Ionen. Die Ionenstromdichte wurde deshalb vor dem Prozessgaseinlass eingeregelt und dieser Wert zur Berechnung des I/A Verhältnisses verwendet.

Mit Hilfe von zwei unabhängig voneinander arbeitenden Schwingquarzen werden während der Beschichtung in-situ die Schichtdicken und damit die Aufdampfraten gemessen. Diese Messanordnung erlaubt auch eine Steuerung der Verdampfer. Der mit Gold beschichtete Schwingquarz zeigt bei einer Frequenz von 6 MHz ein scharfes Resonanzverhalten. Durch Änderung der Masse des Schwingquarzes durch Beschichten der Oberfläche verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu niedrigeren Frequenzen. Da diese Veränderung proportional zu der Massenbelegung ist, kann man diesen Effekt nutzen, um über die Dichte die Schichtdickenzunahme zu bestimmen.

Die Aufdampfraten werden ohne Einfluss des Ionenstrahls (zur Vermeidung von Ausfällen und Überhitzung des Quarzes) 5-6 cm vom Substrat entfernt, aber auf gleicher Ebene gemessen. Der unterschiedlichen Entfernung zur Dampfquelle wird durch experimentell bestimmte Korrekturfaktoren Rechnung getragen, die bei der Schwingquarzmessung mit eingehen. Bei der Abscheiderate ist zwischen der Abscheiderate des rein aufgedampften Materials (Aufdampfrate, die zur Berechnung des Ionen-zu-Atom-Verhältnisses verwendet wird) und der des IBAD-Prozesses zu unterscheiden. Da der Schwingquarz nicht vom Ionenstrahl getroffen wird, und die Aufdampfrate vor dem Prozessgaseinlass eingeregelt wird, unterscheidet sich der Messwert von der eigentlichen Depositionsrate. Unter dem Einfluss des Ionenstrahls und des Prozessgases erhöht sich einerseits die Abscheiderate durch den Einbau von (reaktiven) Ionen oder Gasteilchen, andererseits wird sie aber auch durch Sputterverluste reduziert. Da die während des Beschichtungsprozesses mittels Schwingquarzmethode bestimmte Schichtdicke aus diesen Gründen von der tatsächlichen abweichen kann, wurden nach der Beschichtung an den Proben Schichtdickenmessungen mittels Profilometrie durchgeführt, um die tatsächliche Dicke zu ermitteln.

Um die Aufdampfrate von Schichten aus zwei verdampften Materialien mit dem Schwingquarz zu kontrollieren, muss man zwei Quarze so positionieren, dass sie jeweils nur von einem Material getroffen werden. Die Schichtdicke lässt sich dann idealerweise mit einem auf die Legierung geeichten dritten Schwingquarz bestimmen.

Der Verlauf der Substrattemperatur während des Prozesses wurde mittels eines geeigneten Thermoelements gemessen, das direkt an der Rückseite der Proben kontaktiert wurde.

## 3.2 Schichtherstellung

Der Herstellungsprozess für die Schichten lässt sich in drei Abschnitte einteilen. Dies sind eine nasschemische Reinigung (1) und anschließendes in-situ-Ionenstrahlätzen (2) zur Vorbehandlung der Schichtsubstrate. Dann erfolgt die Synthese bzw. das Aufwachsen (3) der Schicht auf dem Substrat. Zunächst werden die zur Herstellung der Proben verwendeten Materialien und deren Eigenschaften beschrieben.

### 3.2.1 Werkstoffe und Ausgangsmaterialien

Es kamen drei Klassen von Substraten zum Einsatz: Metall-, Halbleiter- und Glassubstrate. Weiterhin wurden verschiedene Feststoffe und Gase zur Schichtsynthese verwendet.

#### 3.2.1.1 Substratmaterialien

Als Substratmaterialien dienten drei unterschiedliche Materialien, als Vertreter der jeweiligen Stoffklasse. Es sind dies:

- einseitig polierte Silizium(Si)-Wafer,  $\varnothing$  3“, (100) Orientierung, bezogen von der Firma CrysTec, Berlin,
- Stahlblech, hergestellt aus unlegiertem Baustahl der Sorte St37, aus den Beständen der Feinmechan. Werkstatt des Physikal.-Chem. Instituts,
- handelsübliches Objektträger-Glas der Firma Menzel-Gläser, Braunschweig.

Die Verwendung verschiedener Substratmaterialien hat mehrere Gründe. Zum einen kann damit geprüft werden, ob eine gute Adhäsion der abgeschiedenen Schicht(en) auf den verschiedenen Materialien möglich ist, zum anderen können dadurch vielfältige Analysemethoden an prozessidentischen Schichten angewendet werden (z.B. elektrochemische Messungen an den Stahlsubstraten, Bestimmung optischer Eigenschaften an den Glassubstraten). Alle Substrate wurden auf die identische Größe von 10 x 20 mm formatiert oder wurden maßgenau zugeschnitten geliefert (Si-Wafer). Die pro Substrat beschichtete Fläche betrug etwas weniger als 2 cm<sup>2</sup>, da die Substrate bei der Montage auf dem Substratträger mit einer Maske abgedeckt wurden, so dass sie an beiden Enden fixiert waren. Die unbeschichteten Randbereiche wurden zur späteren profilometrischen Schichtdickenbestimmung verwendet.

Die Zusammensetzung der verwendeten Stahlsorte ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Oberflächenrauigkeit des Stahlblechs ( $R_a$ ) liegt in der Größenordnung von 0,1  $\mu$ m.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung (Fremdelemente) des verwendeten Stahls St37 [101]

Element	C	Si	Mn	P	S	N
Anteil [%]	≤0,17	≤0,3	0,2-0,5	≤0,05	≤0,05	≤0,007

Die Dicke der beiden letztgenannten Substratmaterialien betrug 1mm, die Si-Wafer lagen in einer Dicke von 525 µm vor. Sie wurden bei der Montage auf dem Substrathalter mit passenden Aluminiumplättchen (Wärmeleitung, vakuumtauglich) unterlegt, um Abschattungseffekte auf diesen Substraten durch überstehende Kanten der anderen zu vermeiden.

Auf den konstruierten Substraträgern konnten maximal acht der oben beschriebenen Substrate montiert und beschichtet werden, wobei bei jedem Beschichtungsprozess jeweils alle drei Substratarten simultan verwendet wurden. Die Anzahl ergibt sich aus der erforderlichen Probengröße für die anschließenden analytischen Untersuchungen und der Fläche, die vom unterstützenden Ionenstrahl annähernd homogen getroffen wird.

### 3.2.1.2 Schichtmaterialien

Das zum Beschichten verwendete Titan wurde von der Firma Goodfellow in Form von 6mm dicken Stäben mit einer Reinheit von 99,7% geliefert und anschließend tiegelgerecht in Stücke von 10-20 mm Länge zerteilt. In der vorliegenden Form ist das Ti-Verdampfungsmaterial gut zur ES-Verdampfung geeignet.

Als Quelle für Kohlenstoff wurde reiner Graphit als Verdampfungsgut verwendet, der als Stangenmaterial (Ø 4 cm) vorlag. Es wurden 5 mm dicke Scheiben abgetrennt, von denen jeweils vier im Tiegel aufgestapelt wurden, so dass sich nur die unterste Scheibe in direktem Kontakt mit dem wassergekühlten Tiegel befand. Das Material im Tiegel besitzt dadurch eine verminderte Wärmeleitfähigkeit, d.h. Wärmeabgabe an den Tiegel, und kann sich dadurch schneller aufheizen.

Bor wurde ebenfalls als Reinstoff in den Prozess eingebracht. Das verwendete Bor-Ausgangsmaterial bestand aus kristallinen Stücken von 1-20 mm Größe der Reinheit >99% und wurde von der Fa. Chempur bezogen. Das letztlich verdampfte Tiegelgut musste zunächst jedoch aus diesem Material in mehreren Schritten sorgfältig zusammenschmolzen werden, bevor es im Beschichtungsprozess weiter verwendet werden konnte. Die Borstücke neigen sonst zum Ausgasen und Spritzen. Die daraus erhaltenen tiegelgerechten Stücke konnten dann, wie oben beschrieben, mit eventuell noch im Tiegel befindlichen Resten vor Prozessbeginn verschmolzen werden. Einige Eigenschaften der für die Beschichtung verwendeten Materialien sind in Tabelle 3.2 genannt. Zu bemerken ist, dass Kohlenstoff unter Vakuumbedingungen bei  $3367 \pm 25$  °C sublimiert, d.h. also vor Erreichen des Schmelzpunktes in die Gasphase übergeht.

Neben den beschriebenen Feststoffen wurden verschiedene Gase zur Schichtherstellung verwendet. Zum einen als Quellengase zur Versorgung der Ionenstrahlquelle, d.h. zur Erzeugung der Ionen, zum anderen als reaktive Gase, die in die Vakuumkammer eingeleitet werden, um zur Schichtbildung beizutragen.

Als Arbeitsgas für die Ionenquelle wurden Stickstoff (N<sub>2</sub>) oder Argon (Ar), für den Reaktivgasfluss Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und Stickstoff (N<sub>2</sub>) verwendet. Alle Gase wurden bei der Fa. Messer Griesheim erworben und hatten folgende Reinheitsgrade: Ethen 99,95%, Argon

99,998%, Stickstoff 99,996%. In Tabelle 3.3 sind einige Eigenschaften der gasförmigen Stoffe zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Eigenschaften bei der Schichtsynthese verwendeter Feststoffe

Eigenschaft	Titan ( $^{22}\text{Ti}$ )	Bor ( $^5\text{B}$ )	Kohlenstoff ( $^{12}\text{C}$ )
Atomgewicht (Isotopengew.)	47,87 amu	10,81 amu	12,01 amu
Dichte bei 20 °C	4,51 g/cm <sup>3</sup>	2,37 g/cm <sup>3</sup>	2,24 g/cm <sup>3</sup>
Schmelzpunkt	1668 °C	2180 °C	3650 °C
Siedepunkt	3287 °C	3700 °C	4800 °C
Atomradius	147 pm	97 pm	77 pm

Tabelle 3.3 Eigenschaften beim Herstellungsprozess verwendeter Gase

Eigenschaft	Ethen (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	Stickstoff (N <sub>2</sub> )	Argon ( $^{40}\text{Ar}$ )
Molekülmasse (Ar: Atomgewicht)	28,05 amu	28,01 amu	39,95 amu
Dichte bei 20 °C	1,1739 g/l	1,2506 g/l	1,7837 g/l
Schmelzpunkt	-169 °C	-210 °C	-189 °C
Siedepunkt	-103 °C	-196 °C	-186 °C
Moleküldurchmesser (Ar: Atomradius)	390 pm	311 pm	174 pm
Dissoziationsenergie	710 kJ/mol	945 kJ/mol	-
Bindungslänge	134 pm	110 pm	-

Die angegebenen Daten der Materialien sind aus [12] [102] [103] [104] [105] [106] entnommen.

### 3.2.2 Vorbereitung der Substrate

Grundlegende Voraussetzung für eine gute Adhäsion der abgeschiedenen Schicht auf dem Substrat ist eine möglichst saubere Oberfläche. Alle Substrate wurden deshalb zur gründlichen Reinigung einer kombinierten Vorbehandlung unterzogen. Dabei wurden in geeigneter Weise nasschemische Reinigungsmethoden und anschließendes in-situ-Ionenstrahlätzen (Sputter-Reinigung) eingesetzt.

Neben einem zur Beschichtung des Substrats geeigneten Reinheitsgrad der Oberfläche, ist das Ziel der Vorbehandlung der Substrate identische Voraussetzungen für das Schichtwachstum zu schaffen. Der Einfluss von Verunreinigungen auf das Schichtwachstum und damit auf die Schichteigenschaften soll weitgehend ausgeschlossen werden, identische Substrate sollen möglichst alle den gleichen (sauberen) Oberflächenzustand haben. Denn nur dann ist ein sinnvoller Vergleich der Schichten in bezug auf die Beschichtungsparameter möglich, und die Veränderungen der Schichteigenschaften können qualitativ oder quantitativ ausgewertet werden. Alle Substrate (einer Klasse) wurden deshalb einer einheitlichen Vorbehandlung unterzogen. Oben genannte Punkte spielen auch bei der Wahl der Substrate eine Rolle. Si-Substrate eignen sich gerade deshalb hervorragend zur Probenherstellung, weil durch deren glatte, annähernd defektfreie Oberfläche einheitliche Voraussetzungen vorliegen.

### 3.2.2.1 Chemische Vorbehandlung

Die Vorbereitung der Substrate für den Beschichtungsprozess hängt vom jeweiligen Material ab. Die Metallsubstrate wurden mit einem speziellen Metallreiniger behandelt, die Si- und Glassubstrate mit Alkohol. Durch diesen Schritt sollen zunächst Staubpartikel, Fettschichten, Oxidschichten und andere herstellungsbedingte Oberflächenverunreinigungen entfernt werden.

Als chemische Vorreinigung des stark geölt gelieferten Stahlblechs erwies sich eine 30-minütige Reinigung im Ultraschallbad mit einer 40 °C warmem alkalischen Reinigungslösung als geeignet [107] [108]. Es wurde eine 10%ige wässr. Lösung des stark alkalischen Metall-Reinigungskonzentrates Hakupur 50/380 der Firma Kluthe, Heidelberg, verwendet. Danach wurden die Proben mit entionisiertem Wasser gespült und mit einem fusselfarmen Zellstofftuch abgetrocknet.

Die Si- und Glassubstrate wurden 0,5 h lang im 40 °C warmen Ultraschallbad in 99,9%igem iso-Propanol (techn. Qualität) gereinigt und dann mit fusselfarmen Zellstofftuch abgetrocknet.

Üblicherweise ist eine gründliche chemische Glasreinigung sehr aufwändig. Der zur Beschichtung notwendige Reinheitsgrad einer Glasoberfläche wird in der Industrie durch die Anwendung mehrerer, aufeinanderfolgender Reinigungsschritte erreicht. Diese chemische Vorreinigung ist jedoch nie vollständig, denn Glasoberflächen besitzen selbst bei günstigsten Bedingungen (Vakuum, Ausheizen) eine chemisch gebundene „permanente“ Wasserhaut von etwa 10 nm Dicke [47]. Sie lässt sich allerdings sehr gut durch Sputterreinigung entfernen. Da prinzipiell alle Substrate genügend vorgesputtert wurden (s.u.), wurde auf eine spezielle, chemische Vorreinigung der Glassubstrate verzichtet. Eine Substratvorbehandlung mit iso-Propanol im Ultraschallbad gehört zu den konventionellen Entfettungsmethoden im Labor und sollte nach Möglichkeit im Zusammenwirken mit dem anschließenden Ionenstrahl-Ätzvorgang auch für die Glassubstrate eine ausreichende Vorreinigungswirkung ergeben und damit gute Adhäsionsvoraussetzungen sicherstellen.

Alle Proben wurden direkt nach der chemischen Reinigung auf die Substrathalter montiert und in die Vakuumkammer überführt. Nach dem Evakuieren des Rezipienten erfolgte dann der zweite Vorbehandlungsschritt, der zugleich als Beginn des Beschichtungsprozesses angesehen werden kann.

### 3.2.2.2 In-situ-Vakuumvorbehandlung

Nachdem ein Kammerdruck besser als  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar erreicht war, wurden die Substrate mit einer Dosis zwischen  $2 \cdot 10^{17}$  und  $10^{18}$  Ionen pro  $\text{cm}^2$  bei Energien von 500-1000 eV (je nach Parameter des nachfolgenden Beschichtungsprozesses) gesputtert. Durch diese Vorbehandlung werden circa 5 bis 10 nm der Randschicht des Substrats durch Zerstäubung von Fremdschichten und Substratmaterial abgetragen und somit eine eventuell bestehende dünne Deckschicht aus Wasserdampf (s.o.), natürlichen Oxiden (Eisenoxid, Siliziumoxid), Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen (iso-Propanol-Reste) und anderen adsorbierten Stoffen beseitigt. Außerdem kann sich durch den Ionenbeschuss die Desorption schwach auf der Oberfläche gebundener Teilchen (z.B. adsorbierte Restgasmoleküle) infolge eines Temperaturanstiegs in der oberflächenahen Zone des Substrats erhöhen.

Die Ionendosen wurden in dieser Größenordnung gewählt, um eine nach der Erfahrung gründliche Sputterreinigung sicherzustellen. Wesentlich geringere Dosen erwiesen sich als unzureichend, da die Beschichtungen dann nicht die notwendige Haftung besaßen.

Das Ionenbombardement besitzt neben der intensiven Reinigung weitere positive Einflüsse auf die Substratoberfläche. Die Erzeugung von Defekten und die Erwärmung der Substratoberfläche unmittelbar vor der Beschichtung führen zu einer energetischen Aktivierung der zu beschichtenden Fläche. Diese energetische Aktivierung ist auch bei der Kondensation des Schichtmaterials wirksam, soweit diese unter Ioneneinwirkung erfolgt. Somit erhält man durch die Sputterreinigung optimale Substratoberflächen für eine PVD-Beschichtung.

### 3.2.3 Schichtsynthese

Mit Hilfe der modifizierten Beschichtungsanlage wurden mittels des IBAD-Verfahrens und durch Aufdampfen dünne Schichten (Dicke  $\approx 1 \mu\text{m}$ ) in unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auf den oben genannten Substraten abgeschieden.

Die chemische Zusammensetzung der Schichten ist durch die Grenzwerte des entsprechenden ternären Phasendiagramms begrenzt und bewegt sich in den ternären Systemen Bor-Kohlenstoff-Stickstoff (B-C-N), Titan-Kohlenstoff-Stickstoff (Ti-C-N) und Titan-Bor-Kohlenstoff(-Stickstoff) (Ti-B-C(-N)).

Tabelle 3.4: Übersicht der allgemeinen Prozessparameter für die Schichtsynthese

Grunddruck	$< 2 \cdot 10^{-6}$ mbar
Prozessdruck p	$< 4 \cdot 10^{-5}$ mbar (bei Betrieb der Ionenquelle, sputtering)
Prozessgasfluss	$10^{-5} \dots 4 \cdot 10^{-4}$ mbar (bei Beschichtung in reaktiver Atmosphäre)
Substrattemperatur	4...16 sccm $\text{C}_2\text{H}_4$ und/oder $\text{N}_2$
Ionenart	$\text{N}_2^+$ oder $\text{Ar}^+$
Ionenstromdichte j	$29 \dots 376 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Ionenenergie $E_{\text{ion}}$	500...1000 eV
I/A-Verhältnis	0,03...0,6
Ionenauffreffwinkel	$30^\circ$
Aufdampftrate R	0,5 nm/s (1 Material) oder je 0,3 nm/s (2 Materialien) bzw. je 0,1 nm/s oder 0,2 nm/s (abh. v. Schichtsystem)
Beschichtungszeit $t_{\text{Besch}}$	$< 1$ h
Vorreinigung	Ionendosis $> 2 \times 10^{17}$ Ionen/ $\text{cm}^2$

Zur Bildung der Schichtmaterialien auf den Substraten wurden verschiedene IBAD-Prozesse angewendet. Zum einen IBAD durch Edelgasionen-Bombardement in Gegenwart reaktiver Gase ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2$ ), zum anderen die ionenstrahl-unterstützte Verdampfung unter Stickstoffionenbeschuss (RIBAD) mit und ohne zusätzlichen Reaktivgaseinlass. Tabelle 3.4 gibt eine Zusammenfassung der wichtigsten Herstellungsparameter, die entweder unabhängig vom System oder im jeweiligen System konstant waren. Auf nicht aufgeführte Einzelheiten der Beschichtung wie z.B. den verwendeten Ionenstrom, wird bei der Besprechung der unterschiedlichen Schichtsysteme selbst eingegangen.

Die Substrattemperatur wurde, um möglichst nur die Effekte der Ionenbestrahlung zu erfassen, durch Kühlen der Substrate niedrig gehalten und scheidet als variabler Prozessparameter aus. Der Verlauf der Substrattemperatur während des Prozesses wird in Abschnitt 3.2.3.4 untersucht.

## 3.2.3.1 B/C/N-Schichten

Für die Herstellung der Schichten im System B-C-N („BCN-Schichten“) wurde Bor im ESV verdampft und das Kondensat simultan entweder mit Argon- oder Stickstoffionen (RIBAD) beschossen. Zusätzlich wurde bei beiden Varianten ein Ethen-Stickstoff-Gasgemisch als Reaktivgas in die Vakuumkammer eingelassen. Die Gase  $C_2H_4$  bzw.  $N_2$  sollen dabei als Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Lieferant für die aufwachsende Schicht dienen. Des Weiteren wurden Bor und Kohlenstoff in den beiden ESV unabhängig voneinander verdampft und das auf dem Substrat entstehende Kondensat simultan mit Argon-Ionen beschossen, während Stickstoff als Reaktivgas in die Kammer eingelassen wurde. Tabelle 3.5 gibt einen Überblick auf die hergestellten Proben und die dabei verwendeten Prozessparameter.

Tabelle 3.5: Auflistung der hergestellten BCN-Proben und ihrer Herstellungsparameter

Probe	Energie der Ionen [eV], Ionenart	Ionenstromdichte [ $\mu A/cm^2$ ]	Aufdampf-rate [nm/s]	I/A	Schichtdicke [ $\mu m$ ]	Partialdruck [ $10^{-4}$ mbar]	
						$C_2H_4$	$N_2$
BCN1*	800 $Ar^+$	122	0,5	0,1	1,56 ( $\pm 0,01$ )	-	-
BCN2*	800 $Ar^+$	61	0,5	0,05	1,34 ( $\pm 0,03$ )	1,0	1,0
BCN3	800 $Ar^+$	61	0,5	0,05	1,08 ( $\pm 0,01$ )	1,0	1,0
BCN4	800 $Ar^+$	61	0,5	0,05	1,20 ( $\pm 0,02$ )	0,5	0,5
BCN5	800 $Ar^+$	122	0,5	0,1	0,95 ( $\pm 0,05$ )	1,0	1,0
BCN6	800 $Ar^+$	122	0,5	0,1	1,41 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
BCN7	600 $Ar^+$	35	0,5	0,03	1,59 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
BCN8	800 $Ar^+$	61	0,5	0,05	1,48 ( $\pm 0,02$ )	0,3	0,3
BCN9	1000 $Ar^+$	242	0,5	0,2	0,94 ( $\pm 0,02$ )	1,0	1,0
BCN10	1000 $Ar^+$	242	0,5	0,2	1,27 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
BCN11	800 $Ar^+$	122	0,5	0,1	1,13 ( $\pm 0,05$ )	1,0	0,5
BCN12	800 $Ar^+$	122	0,5	0,1	1,49 ( $\pm 0,01$ )	0,5	1,0
BCN14	800 $N_2^+$	122	0,5	0,1	1,29 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
BCN15	800 $N_2^+$	122	0,5	0,1	1,25 ( $\pm 0,04$ )	1,0	1,0
BCN1s	800 $Ar^+$	136	0,3	0,1	1,16 ( $\pm 0,02$ )	-	1,0
BCN2s	800 $Ar^+$	136	0,3	0,1	0,81 ( $\pm 0,03$ )	-	0,5

## Bemerkungen:

In allen Fällen von zwei zu verdampfenden Materialien (Proben mit den Bezeichnungen BCNXs, TiCNXs und TiBCX, X: laufende Probennummer) wurde die Aufdampftrate für beide Stoffe identisch gewählt.

Die Probenamen ergeben sich aus dem Schichtsystem und der laufenden Probennummer. Proben, bei denen zur Herstellung Bor (bzw. Titan) zusammen mit Graphit verdampft wurde, enthalten im Namen den Zusatz „s“ (bedeutet: Kohlenstoff elementar aus verdampftem Feststoff, engl. *solid*, dem Prozess zugeführt).

Bei den in den Tabellen mit ‘\*\*‘ gekennzeichneten Schichten wurde nach Erreichen einer Schichtdicke von ca. 100 nm (lt. Schwingquarz) die Ionenbestrahlung abgestellt, ionenstrahlunterstütztes Wachstum erfolgte somit bei diesen Schichten nur im Anfangsstadium der Beschichtung (sog. Grenzschicht- oder Interfacemischen). Diese Schichten liegen somit eher als Aufdampfschichten vor, bei denen durch den anfänglichen Ionenbeschuss lediglich die Adhäsionseigenschaften verbessert wurden.

Alle aufgeführten Werte für die Schichtdicke stellen das Ergebnis der profilometrischen Schichtdickenmessung dar (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung aus mindestens 4 Messungen pro Probe).

### 3.2.3.2 Ti/C/N-Schichten

Die Herstellung der Schichten im System Ti-C-N („TiCN-Schichten“) erfolgte analog zu denen im BCN-System. An die Stelle des zu verdampfenden Bors tritt Titan, dessen Kondensat während einer Ethen-Stickstoff-Zuführung mit Argonionen beschossen wurde. In einer weiteren Variante wurden Titan und Kohlenstoff unabhängig voneinander verdampft und das Kondensat simultan mit Stickstoffionen bestrahlt, ohne Reaktivgase in die Kammer einzuleiten. Bei den TiCNXs-Schichten wurde ohne zusätzlichen Einlass von Prozessgas gearbeitet.

Tabelle 3.6 Auflistung der hergestellten TiCN-Proben und ihrer Herstellungsparameter

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]	
						C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
TiCN1*	500 Ar <sup>+</sup>	45	0,2	0,2	0,2 ( $\pm 0,04$ )	0,5	0,5
TiCN2*	600 Ar <sup>+</sup>	54	0,5	0,1	1,37 ( $\pm 0,06$ )	0,5	0,5
TiCN3	600 Ar <sup>+</sup>	54	0,5	0,1	1,25 ( $\pm 0,01$ )	0,5	0,5
TiCN4	600 Ar <sup>+</sup>	54	0,5	0,1	1,29 ( $\pm 0,01$ )	0,3	0,3
TiCN5	500 Ar <sup>+</sup>	29	0,5	0,05	1,39 ( $\pm 0,01$ )	0,3	0,3
TiCN6	600 Ar <sup>+</sup>	74	0,5	0,14	1,25 ( $\pm 0,03$ )	0,3	0,3
TiCN7	500 Ar <sup>+</sup>	29	0,5	0,05	1,29 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
TiCN8	600 Ar <sup>+</sup>	74	0,5	0,14	1,15 ( $\pm 0,02$ )	0,5	0,5
TiCN9	600 Ar <sup>+</sup>	54	0,5	0,1	1,22 ( $\pm 0,03$ )	1,0	1,0
TiCN10	500 Ar <sup>+</sup>	29	0,5	0,05	1,30 ( $\pm 0,02$ )	1,0	1,0
TiCN11	600 Ar <sup>+</sup>	74	0,5	0,14	1,13 ( $\pm 0,02$ )	1,0	1,0
TiCN1s	600 N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	94	0,1	0,2	0,56 ( $\pm 0,03$ )	-	-
TiCN2s	900 N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	376	0,2	0,4	0,65 ( $\pm 0,02$ )	-	-
TiCN3s	900 N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	282	0,1	0,6	0,08 ( $\pm 0,01$ )	-	-

### 3.2.3.3 Ti/B/C(N)-Schichten

Bei der Herstellung der Schichten im quarternären System Ti-B-C(-N) („TiBC-Schichten“) wurden die Materialien Titan und Bor jeweils im ESV verdampft, während das Kondensat unter einem Reaktivgasfluss eines Ethen-Stickstoff-Gasgemisches mit Argon-Ionen beschossen wurde. Bei diesem Schicht-System wurde ausschließlich diese IBAD-Technik angewendet.

Tabelle 3.7: Auflistung der hergestellten TiBC-Proben und ihrer Herstellungsparameter

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]	
						$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{N}_2$
TiBC1	850 $\text{Ar}^+$	156	0,3	0,1	0,65 ( $\pm 0,04$ )	0,5	0,5
TiBC2	850 $\text{Ar}^+$	156	0,3	0,1	0,76 ( $\pm 0,04$ )	1,0	1,0
TiBC3	800 $\text{Ar}^+$	78	0,3	0,05	0,62 ( $\pm 0,03$ )	1,0	1,0
TiBC4	800 $\text{Ar}^+$	78	0,3	0,05	0,82 ( $\pm 0,03$ )	0,5	0,5
TiBC5	800 $\text{Ar}^+$	78	0,3	0,05	0,72 ( $\pm 0,03$ )	0,5	1,0
TiBC6	800 $\text{Ar}^+$	78	0,3	0,05	0,53 ( $\pm 0,05$ )	1,0	0,5
TiBC7	800 $\text{Ar}^+$	78	0,3	0,05	0,57 ( $\pm 0,02$ )	0,3	0,3
TiBC8	1000 $\text{Ar}^+$	234	0,3	0,15	nicht mögl.	0,5	0,5
TiBC9	1000 $\text{Ar}^+$	234	0,3	0,15	0,17 ( $\pm 0,02$ )	1,0	1,0
TiBC10	800 $\text{Ar}^+$	44	0,3	0,03	0,78 ( $\pm 0,02$ )	0,5	0,5
TiBC11	800 $\text{Ar}^+$	44	0,3	0,03	0,69 ( $\pm 0,02$ )	1,0	1,0
TiBC12*	800 $\text{Ar}^+$	78	0,3	0,05	1,04 ( $\pm 0,01$ )	0,5	0,5

### 3.2.3.4 Substrattemperatur

Infolge des Energieeintrags durch die auftreffenden Ionen und Dampfteilchen findet eine geringe Erwärmung statt, zu einem kleineren Teil auch durch Strahlungswärme ausgehend vom erhitzten Tiegelgut in den ESV.

Die Proben sind zur Kühlung thermisch leitend mit einem Aluminium-Kühlkörper außerhalb des Rezipienten verbunden. Unterstützend wirkt dabei, dass die Vakuumkammer allseitig von Kühlwasserschlangen umgeben ist.

Als typisches Beispiel zeigt Abbildung 3.5 den Temperaturverlauf während der Herstellung einer BCN-Schicht.

Bei einem Wärmeeintrag von ca. 0,1 W (122  $\mu\text{A}$   $\text{Ar}^+$  bei 800 eV, I/A=0,1) erhöht sich die Substrattemperatur beim Vorsputtern nicht über 30 °C. Beim nachfolgenden IBAD-Beschichtungsprozess kommt zu der durch den Ionenstrahl eingebrachten Wärmeleistung noch die Aufheizung durch die Strahlung des Tiegelguts der Elektronenstrahl-Verdampfer und die Kondensationswärme des Beschichtungsmaterials hinzu. Trotzdem blieb bei einer typischen Aufdampftrate von 0,5 nm/s, und auch bei einem Betrieb beider ESV und einem gleichzeitigen Ionenbombardement die gemessene Proben temperatur immer unter 100 °C.

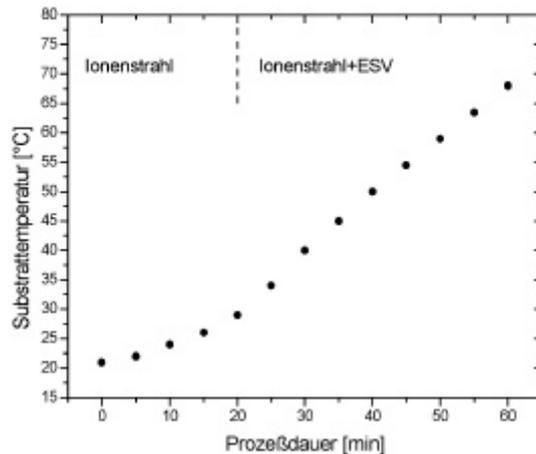


Abbildung 3.5:  
Temperaturverlauf während des  
Beschichtungsprozesses, verursacht  
durch Wärmeeintrag.

### 3.2.3.5 Ionenstromdichte

Wie bereits erwähnt (Abschnitt 3.1.3) ist das Child-Langmuir-Gesetz für den extrahierbaren Ionenstrom der Ionenquelle nicht streng gültig. Aber dennoch ist eine starke Abhängigkeit des Ionenstroms von der am Gittersystem angelegten Spannung, bei sonst gleichbleibenden Entladungsparametern, vorhanden. Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf der maximalen Ionenstromdichte (im Strahlzentrum) in Abhängigkeit von der Strahlenergie (eingestellt über die Spannung, zweites Gitter auf Null-Potential). Der qualitative Kurvenverlauf ist vergleichbar mit den durchgeführten Messungen in [99]. Auffallend ist der Sprung zu höheren Stromdichten im Bereich von 600-1000 eV. Die Beamspannung musste aufgrund dieser Abhängigkeit zum Erreichen der gewünschten I/A-Verhältnisse für die Ionenstrahlgestützte Beschichtung zwischen 500 V und 1000 V variiert werden, um die Ionenstromdichte auf die dafür notwendigen Werte zu bringen. Die Ionenstromdichte hängt nicht nur von der Extraktionsspannung, sondern auch vom Filamentheizstrom ab, der direkt die Ionendichte im Plasma beeinflusst und durch dessen Variation sich der extrahierte Ionenstrom in einem gewissen Rahmen ebenfalls beeinflussen lässt. Eine eventuell noch notwendige Feinabstimmung kann dann durch Variation der Spannung am zweiten Gitter erfolgen, um den dem gewünschten I/A entsprechenden Ionenstrom genau einzustellen, ohne jedoch das Strahlprofil insgesamt durch Defokussierung signifikant zu verändern.

Durch die Einleitung von Prozessgasen in die Kammer erhöht sich aufgrund kleiner werdender mittlerer freier Weglängen die Wahrscheinlichkeit von Umladungseffekten zwischen den Ionen des Strahls auf ihrem Weg zum Substrat und den Gasmolekülen im Rezipienten.

Da die entstehenden (energiereichen) Neutralteilchen nicht vom Faraday-Cup registriert werden können, resultiert daraus eine Verringerung des gemessenen Ionenstroms. Abbildung 3.7 zeigt den Einfluss des Kammerdruckes auf den messbaren Ar-Ionenstrom bei einer Strahlenergie von 1000 eV (Spannung=1000 V). Der erste Messpunkt ganz links entspricht dem Betriebsdruck der Ionenquelle von  $3 \times 10^{-5}$  mbar, wo kein Reaktivgaseinfluss vorliegt (siehe auch Abbildung 3.6).

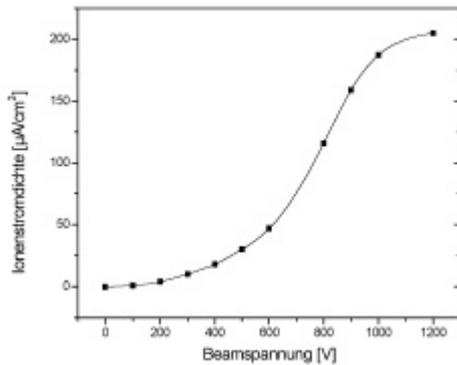


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Ionenstromdichte von der Extraktionsspannung (ISQ40).

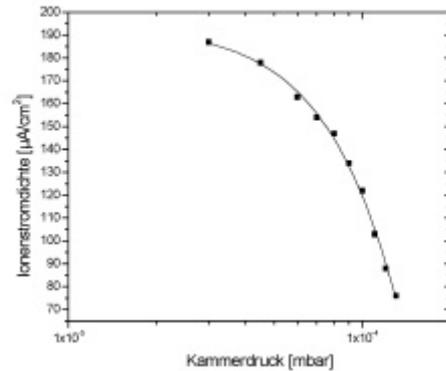


Abbildung 3.7: Gemessene Ionenstromdichte in Abhängigkeit vom Restgasdruck ( $E_{ion}=1$  keV).

Der Kammerdruck bei einem Stickstoff-Partialdruck von  $10^{-4}$  mbar beträgt  $1,3 \cdot 10^{-4}$  mbar und der gemessene Ionenstrom reduziert sich um ca. 60%. Bei niedrigeren Energien findet der Umladungsprozess häufiger statt. Wie erwähnt werden alle beschleunigten Teilchen, also auch die Neutralteilchen im Strahl, aufgrund der ähnlichen Wirkungsweise zu den Ionen hinzugerechnet. Dies ist für das effektive Verhältnis  $I/A$ , das sich durch den Neutralteilchenanteil im Strahl nicht ändert, wichtig. Die Berechnung erfolgt deshalb mit dem Wert der Ionenstromdichte, der ohne Prozessgasfluss bestimmt wurde. Ein geringer Fehler im Vergleich zum effektiven  $I/A$  entsteht durch Streuung der Neutralteilchen an Gasmolekülen, wobei kleinere Verluste von Neutralteilchen durch Mehrfach-Streuung auftreten können. Durch die Streuung besitzen die Neutralteilchen möglicherweise weniger Energie, was zu einer Verbreiterung der Energieverteilung zu niedrigeren Energien führt.

### 3.2.3.6 Elektronenstrahlverdampfung von Kohlenstoff

Die Elektronenstrahlverdampfung von Kohlenstoff (in Form von Graphit) stellt sich im Gegensatz zu den beiden anderen verwendeten Materialien als besonders schwierig dar. Im Allgemeinen wird das Elektronenstrahlverdampfen für Materialien angewendet, die bei Energiezufuhr aus der festen über die flüssige in die gasförmige Phase übergehen (z.B. Al). Da Kohlenstoff bei Erwärmung unter Vakuumbedingungen direkt aus der festen in die gasförmige Phase gelangt, d.h. sublimiert, entsteht eine unregelmäßige, Dampf abgebende Oberfläche, die durch Kraterbildung im Verdampfungsgut gekennzeichnet ist. Sie verursacht eine schwer zu reproduzierende Verdampfungscharakteristik. Versuche zeigten, dass es erforderlich ist, eine in-situ-Überwachung der Aufdampftrate (Schwingquarzmethode) verbunden mit optimaler zeitlicher und örtlicher Elektronenstrahlableitung (Wobbelung) zur Vergrößerung der geheizten Verdampfungsgutoberfläche anzuwenden. Außerdem darf die Kontaktfläche des Materials mit dem Tiegel nicht beliebig groß sein, da sich sonst, bedingt durch die sehr hohe Wärmeleitfähigkeit des Graphits, das im Tiegel befindliche Material nicht bis zum Sublimationspunkt aufheizt und die gewünschte Aufdampftrate schlecht erreicht wird. Probleme können auch bei einem unsicheren Kontakt des festen Verdampfungsgutes mit dem Tiegel auftreten. Nichtplane Kontaktflächen und/oder Materialpartikel zwischen Tiegel und Verdampfungsgut sind hierfür verantwortlich.

Der Grund für eine weitere Schwierigkeit, die sich leider nicht umgehen lässt, liegt an einer unangenehmen Eigenschaft des Graphits. Beim Erhitzen des Graphits diffundieren in der Gitterstruktur eingeschlossene Gase aus dem Gittervolumen in das Vakuum. Die dadurch entstehenden Gasmengen müssen vom Vakuumsystem abgeführt werden. Das kann mehrere Minuten in Anspruch nehmen, da der Effekt des Ausgasens mit zunehmender Erhitzung des Graphits zunimmt und nur langsam von statten geht. Es kann dabei zu einer starken Druckerhöhung kommen, so dass die Betriebsobergrenze der installierten Geräte in der Kammer überschritten wird.

### 3.2.4 Prozessführung

Die Vakuumkammer ist bis zu einem Basisdruck von  $8 \cdot 10^{-7}$  mbar evakuiert, während ein Prozessdruck von unter  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar für einen stabilen Betrieb der Ionenquelle und der Elektronenstrahlverdampfer erforderlich ist. Die nachfolgend beschriebenen Schritte für die Schichtsynthese sind in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Die Beschreibung ist möglichst allgemein gehalten, die Unterschiede zwischen den verschiedenen Techniken und Schichtsystemen sind aus den oben dargestellten Tabellen (Tabelle 3.5 - Tabelle 3.7) und Erläuterungen ersichtlich.

Vor Beginn des IBAD-Prozesses wird/werden bei geschlossenem Shutter (d.h. abgedecktem Substrat) der/die Verdampfer angefahren und das Verdampfungsgut aufgeheizt. Das zu verdampfende Material wird dadurch im Vorfeld homogen zusammenschmolzen und vorhandene Oberflächenverunreinigungen beseitigt. Im Fall von Graphit erfolgt dadurch das beschriebene Ausgasen.

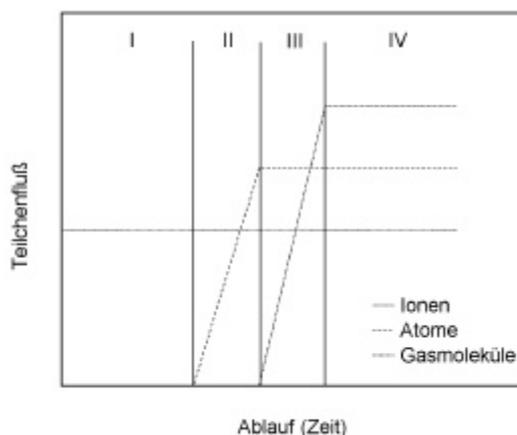


Abbildung 3.8:  
Schematische Darstellung der IBAD-Prozessführung zur Schichtabscheidung.  
I Sputterreinigung der Substrate,  
II Einstellen der Aufdampfrate,  
Gradientenschicht,  
III Einstellen des Gaseinlassflusses,  
Gradientenschicht,  
IV Schichtwachstum.

Die genannten Maßnahmen ermöglichen später einen unterbrechungsfreien Übergang zwischen Vor-Sputtern und Beschichten. Die Verdampfer werden anschließend auf minimale Leistung zurückgeregelt und der Shutter geöffnet. Vor der eigentlichen Schichtabscheidung erfolgt die Reinigung der Substrate durch Vorsputtern (Schritt I). Im Anschluss daran wird/werden der/die Verdampfer hochgefahren und das Verdampfungsgut zum Sublimationspunkt gebracht, es beginnt die Schichtabscheidung. Die gewünschte Aufdampfrate wird eingestellt (Schritt II) und danach werden mittels eines Gasflussreglers die Prozessgase nahe bei den zu beschichtenden Substraten in die Vakuumkammer eingelassen (Schritt III) bis der jeweils vorgesehene Gasfluss

bzw. Partialdruck erreicht ist. Vor dem Wachstum der eigentlichen Schicht (Schritt IV) bildet sich in Abhängigkeit der Prozessparameter bei der beschriebenen Prozessführung während der Schritte II und III eine dünne Gradientenschicht auf dem Substrat aus.

Die erforderlichen Flussraten für die vorgesehenen Partialdrücke der beiden Gase Stickstoff und Ethen wurden mittels eines Massenspektrometers (Residual Gas Analyzer, Inficon Quadrex200) in Vorversuchen bestimmt. Unsicherheiten können sich aus den verwendeten, von der Art des zu untersuchenden Gases abhängenden Korrekturfaktoren zur Kalibrierung des Spektrometers ergeben.

Die eingestellten Betriebsparameter der Ionenquelle entsprechen den für die Schichtsynthese gewünschten Werten (I/A) des Ionenstrahls und bleiben während des gesamten Prozesses konstant. Die gemessene Aufdampftrate wurde durch Nachregeln der Verdampferleistung möglichst konstant gehalten.

Die Prozessdauer lag bei allen Schichten unter einer Stunde, die Beschichtungszeit unter 40 Minuten. Beim Beenden des Beschichtungsprozesses wurden die Proben aus dem Ionenstrahl heraus in den abgeschirmten Bereich gedreht, die Prozessgaszufuhr und die Extraktionsspannung der Ionenquelle abgestellt und bei geschlossenem Shutter die Verdampferleistung auf null heruntergeregelt (im Falle von Bor muss dies langsam geschehen, da das rekristallisierende Verdampfungsgut sonst zerplatzt und dadurch aus dem Verdampfertiegel gelangen kann).

Die Proben wurden nach ihrer Herstellung noch mindestens 30 Minuten in der Vakuumkammer belassen. Dies diente zum Abkühlen der Substrate vor allem aber der Verdampfer und der Ionenquelle. Erst danach wurde der Rezipient belüftet.

Alle Proben wurden nach der Entnahme aus der Beschichtungskammer bis zur weiteren Verwendung in PE-Flachbeutel verpackt und im evakuierten Exsikkator über Blaugel gelagert. Nach Abschluss der anschließenden einzelnen Untersuchungen wurde mit den Proben ebenso verfahren.

## **4 Untersuchung der Schichteigenschaften: Analyse- und Charakterisierungsmethoden**

Die Untersuchung der abgeschiedenen Schichten erfolgte mit Hilfe verschiedener Analyse- und Charakterisierungsmethoden. In diesem Abschnitt werden die verwendeten Untersuchungsverfahren im Hinblick auf das zugrunde liegende Prinzip und ihre Anwendung erläutert.

### **4.1 Optische Untersuchungen**

#### **4.1.1 Mikroskopie**

Für eine erste, qualitative Beurteilung der abgeschiedenen dünnen Schichten, wurde ein optisches Durchlichtmikroskop verwendet.

Die auf den Glassubstraten abgeschiedenen Schichten wurden bei 50- bis 200-facher Vergrößerung betrachtet. Auf diese Weise lassen sich bereits einige Eigenschaften der Schichten einfach erkennen. Die Intensität des durch das Schichtmaterial gelangten Lichts deutet auf eine vorhandene optische Transparenz der Schichten hin. Schlechte Adhäsion (Abplatzungen, Risse) der Schichten lässt sich hierbei ebenso leicht erkennen, wie die Porosität oder eventuelle Wachstumsfehler des Schichtmaterials.

#### **4.1.2 UV-VIS-Spektroskopie**

Die UV-VIS-Spektroskopie stellt eine der verbreitetsten spektroskopischen Arbeitsmethoden der analytischen Chemie dar. Ihre Bedeutung verdankt sie den überaus vielfältigen Anwendungen, die sie als Molekülspektroskopie bietet [111]. Im Allgemeinen werden Absorptionsspektren gemessen, die primär auf die Anregung von Elektronen in Atomen oder Molekülen infolge einer Lichtabsorption zurückzuführen sind. Dabei werden stoffspezifische Wechselwirkungen (Absorption und Emission) elektromagnetischer Strahlung mit den Atomen oder Molekülen der Probe für die Untersuchungen ausgenutzt. Der Spektralbereich reicht bei den meisten Anwendungen von 200 bis 800 nm (200-380 nm UV, ultraviolett, 380-700 nm VIS, visible) bzw. 50000 bis 12500  $\text{cm}^{-1}$ . Eine ausführliche Behandlung der Anwendungen und der theoretischen Grundlagen der UV-VIS-Spektroskopie ist in zahlreichen Publikationen, u.a. in [109] [110] [111], gegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde die UV-VIS-Spektroskopie zur Ermittlung der Transmissionseigenschaften der Schichten im sichtbaren Wellenlängenbereich angewendet.

##### **4.1.2.1 Messung der Transmission**

Um die bei einem Teil der abgeschiedenen Schichten vorhandene optische Transparenz zu untersuchen, wurde mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie die Lichtdurchlässigkeit der Schichten bestimmt. Dazu wurde die Transmission der beschichteten Glassubstrate im Vergleich zum unbeschichteten Glassubstrat, das als Referenz dient, in Abhängigkeit von der Wellenlänge des

eingestrahlt Lichts gemessen (Transmissionsspektrum). Zur Messung wurde ein Zweistrahl-Spektralphotometer (der Firma Zeiss, Modell DM 4, Phys.-Chem. Institut, Universität Heidelberg) verwendet, dessen Prinzip in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Der Wellenlängenbereich betrug 300-850 nm.

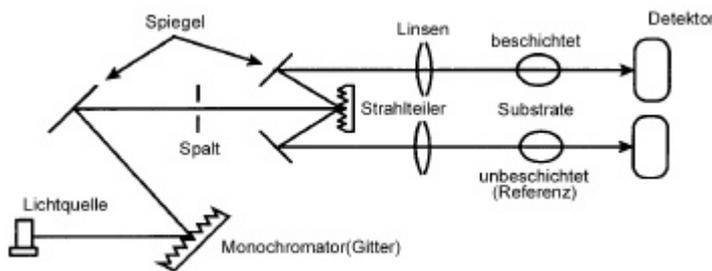


Abbildung 4.1:  
Vereinfachtes Schema eines  
Zweistrahl-Spektralphotometers.

Die Abnahme der Lichtintensität ist durch das Lambert-Beersche-Gesetz (Gleichung 4.1) bestimmt [112]. Durchquert ein Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  eine (homogene) Schicht der Dicke  $d$ , so wird die Intensität des Strahls nach Gleichung 4.1 abnehmen.  $\alpha$  ist der Absorptionskoeffizient des Schichtmaterials und eine Funktion der Wellenlänge. Das Verhältnis von gemessener zu eingestrahelter Intensität  $I/I_0$  wird als Transmissionsgrad oder kurz Transmission  $T$  bezeichnet (Gleichung 4.2) und stellt die letztlich ermittelte experimentelle Größe dar.

Aus praktischen Gründen wird die Transmission oft in die ebenfalls wellenlängenabhängige logarithmische Größe Extinktion  $E$  (Gleichung 4.3) umgerechnet, da sie der durchstrahlten Schichtdicke des absorbierenden Stoffes proportional ist.

Außer der Lichtdurchlässigkeit (bzw. dem Transmissionsgrad) lässt sich aus dem gemessenen Spektrum als weitere Größe die optische Bandlücke zur Beschreibung der Schicht gewinnen.

$$I(\lambda) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot d} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0} \quad T\% = \frac{I(\lambda)}{I_0} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 4.2}$$

$$E(\lambda) = \ln \frac{1}{T(\lambda)} = \ln \frac{I_0}{I(\lambda)} = \alpha(\lambda) \cdot d \quad \text{Gleichung 4.3}$$

#### 4.1.2.2 Bestimmung der optischen Bandlücke

Die optische Bandlücke ist zu den in Abschnitt 4.5 aufgeführten Eigenschaften und Untersuchungen zu zählen. Aufgrund des engen Zusammenhangs mit der Bestimmung der Transmission  $T(\lambda)$  soll schon hier näher auf diese Größe eingegangen werden.

Aus den experimentell erhaltenen Werten  $T(\lambda)$  kann die optische Bandlücke  $E_0$  (engl. optical band gap) bestimmt werden. Diese Größe stellt den energetischen Abstand zwischen dem obersten besetzten Valenzband und dem untersten unbesetzten Zustand des Leitungsbandes

eines (amorphen) Festkörpers dar [113]. Die Kenntnis der optischen Bandlücke erlaubt somit eine Bewertung des Schichtmaterials hinsichtlich des Leitercharakters. Metalle besitzen keine Bandlücke ( $E_0 = 0$  eV), hier überlappen Valenz- und Leitungsband und sie sind deshalb elektrisch leitend. Isolatoren besitzen eine große Bandlücke  $E_0 \geq 3,5$  eV. Intrinsische Halbleiter wie z.B. Silizium bzw. Germanium besitzen bei 300 °K eine Bandlücke von 1,21 bzw. 0,67 eV [114]. Mit Hilfe der Größe der Bandlücke lässt sich das Schichtmaterial in die Gliederung Metall-Halbleiter-Isolator einordnen.

$E_0$  wird in der Literatur nicht nur wegen seiner physikalischen Bedeutung häufig zur Charakterisierung von amorphen Halbleitern verwendet, ein Grund dafür ist auch die Tatsache, dass sich die Lücke verhältnismäßig einfach abschätzen lässt. O. Stenzel stellt in [113] mehrere Methoden zur Bestimmung der opt. Bandlücke aus den experimentell bestimmten Werten für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  oder die Transmission  $T(\lambda)$  vor. Mit Hilfe der von Stenzel aufgestellten Gleichung 4.4 kann eine (näherungsweise) Berechnung der Bandlücke direkt aus den ermittelten Werten für den Transmissionsgrad erfolgen.  $v_1$  bzw.  $v_2$  sind über den bekannten Zusammenhang  $v = c/\lambda$  ( $c$ : Lichtgeschw.) zugänglich und müssen für die Gültigkeit der Gleichung 4.4 die Bedingungen in Gleichung 4.5 bzw. Gleichung 4.6 erfüllen.

$$E_0 = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{cm} \frac{v_1 - 0,8767 \sqrt{v_1 v_2}}{1 - 0,8767 \sqrt{\frac{v_1}{v_2}}} \quad \text{Gleichung 4.4}$$

$$T(v_1) = 0,1 \quad (=10\%) \quad \text{Gleichung 4.5}$$

$$T(v_2) = 0,05 \quad (=5\%) \quad \text{Gleichung 4.6}$$

Erfahrungsgemäß weichen die mit Gleichung 4.4 bestimmten Werte für die optische Bandlücke um weniger als 5% von denen aus dem zwar genaueren, aber wesentlich umfangreicheren Verfahren über die Absorptionskoeffizienten  $\alpha(\lambda)$  und den sog. Tauc-Plot ab [115] [113]. Für eine Abschätzung der Werte von  $E_0$  ist die Genauigkeit jedoch ausreichend. Zum festkörperphysikalischen und theoretischen Hintergrund der Abschätzung sei auf [113] [116] [117] [118] verwiesen.

## 4.2 Elementanalyse

### 4.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS)

Die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) dient zur zerstörungsfreien Identifizierung und Tiefenprofilierung von chemischen Elementen in Festkörpern.

Das Prinzip der Rutherford Rückstreuung beruht auf der elastischen Streuung von hochenergetischen Projektilteilchen am Coloumb-Potential der Atomkerne des Substrats.

Meistens werden dabei Protonen oder  $\alpha$ -Teilchen verwendet. Die reflektierten Projektile werden anschließend energieselektiv detektiert (Abbildung 4.2).

Die Energie eines rückgestreuten Teilchens, das unter einem bestimmten Winkel detektiert wird, hängt hierbei von zwei Energieverlustprozessen ab (Abbildung 4.2). Bei der Streuung an der Probenoberfläche wird nur beim Impulsübertrag an das Targetatom Energie abgegeben. Das Verhältnis der Projektilenergie vor der Kollision zu der nach der Kollision ( $E/E_0$ ) ist als kinematischer Faktor  $K$  definiert. (Gleichung 4.7).  $K$  nimmt unabhängig von der Energie unter vorgegebenen Rückstreuwinkeln für bestimmte Projektil-Target-Kombinationen elementcharakteristische Werte an.

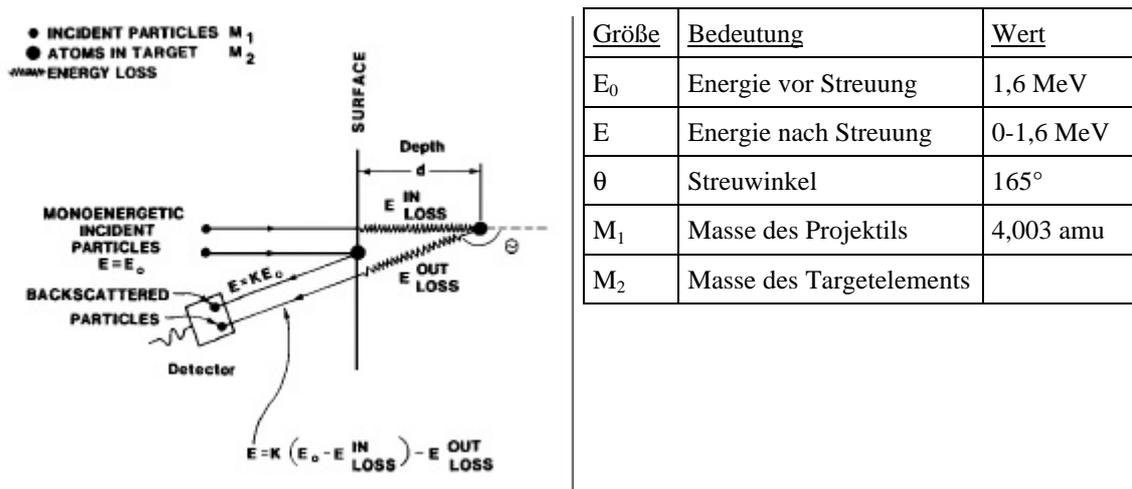


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung von RBS-Messungen bzw. der Energieverlustprozesse für die Rückstreuung aus einer gegebenen Tiefe der Probe [119]. Die Energie wird beim Impulsübertrag vom Projektilteilchen zum Targetteilchen und beim Durchqueren des Probenmaterials vor und nach der Streuung abgegeben. Die Tabelle enthält die hier zur Anwendung gekommenen Versuchsbedingungen (rechte Spalte). Als Projektile wurden  $\alpha$ -Teilchen verwendet.

Da die Energien  $E$  der rückgestreuten und detektierten Projektile von den Atommassen der Targetatome abhängen, an denen sie gestreut wurden, erhält man so zunächst qualitative Informationen über die Elementzusammensetzung der Schicht (Gleichung 4.8).

$$K = \left( \frac{\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right)^2 \quad \text{Gleichung 4.7}$$

$$E = K \cdot E_0 \quad \text{Gleichung 4.8}$$

Aus Abbildung 4.2 wird deutlich, dass die Energie der rückgestreuten Projektile aufgrund ihres Energieverlusts im Probenmaterial von der Eindringtiefe abhängt. Auf diese Weise erlaubt RBS die Bestimmung der Tiefenverteilung detektierter Elemente, so dass man bei Kenntnis des Energieverlusts (stopping power) auch tiefenselektive Informationen erhalten kann.

Mit der Anzahl der detektierten Ereignisse und den differentiellen Wirkungsquerschnitten  $d\sigma/d\Omega$  der Elemente (Gleichung 4.9) lassen sich auch Aussagen über die quantitative Elementzusammensetzung machen [120].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 (\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2} + \cos \theta)^2}{\sin^4 \theta \sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2}} \quad \text{Gleichung 4.9}$$

mit:  $d\sigma/d\Omega$  Wirkungsquerschnitt für in ein Raumwinkelement  $d\Omega$   
gestreutes Projektil  
 $Z_{1,2}$  Kernladungszahl des Projektils bzw. Targetatoms  
 $E$  Projektilenergie beim Streuprozess  
 $e$  Elementarladung

Aus Gleichung 4.9 und Gleichung 4.7 folgen charakteristische Eigenschaften der RBS. RBS ist für schwere Elemente (z.B. Ti) um mehr als den Faktor 100 sensitiver als für leichte, wie N oder C. Die Massenauflösung ist für leichte Elemente gut, für schwere Elemente jedoch relativ schlecht. Die Rutherford-Rückstreu-Methode ist deshalb besonders geeignet, schwere Elemente in einem aus leichten Elementen bestehenden Substrat zu erfassen.

Weitere Eigenschaften der RBS sind: sie ist eine zerstörungsfreie Methode, es treten keine Matrixeffekte auf (reine Information über die Elementverteilung in der Probe, nicht über die Bindungsverhältnisse), die Nachweisgrenze für schwere Elemente liegt im ppm-Bereich, und beträgt einige Prozent für leichte Elemente, die Tiefenauflösung beträgt standardmäßig einige 10 nm und bis zu 2-3 nm nahe an der Probenoberfläche, die typische Untersuchungstiefe beträgt bis zu 2  $\mu\text{m}$ , die laterale Auflösung ist 1-2 mm, abhängig vom Strahldurchmesser der Projektile [119] [120].

#### 4.2.2 Kernreaktionsanalyse (NRA)

Die Kernreaktionsanalyse (Nuclear Reaction Analysis, NRA) beruht auf dem Nachweis von Kernreaktionen, die durch den Beschuss der zu analysierenden Probe mit Projektilen ausgelöst werden. Es kommt dabei zur Abstrahlung von  $\alpha$ -Teilchen, Protonen, Neutronen, Deuteronen oder  $\gamma$ -Quanten mit Energien von typischerweise bis zu 5 MeV, die mit einem Detektor energieselektiv nachgewiesen werden (Abbildung 4.3).

Mit der Kernreaktionsanalyse können die Tiefenverteilung und die absolute Konzentration leichter Elemente ( $Z < 15$ ) in oberflächennahen Bereichen untersucht werden. Die Methode der Kernreaktionsanalyse steht in Ergänzung zur Rutherford-Rückstreu-Analyse, da die letztere nur schwere Elemente in einer Matrix leichter Elemente gut auflösen kann. Die Kernreaktionsanalyse ist eine Absolutmethode und zeigt daher keine Matrixabhängigkeit.

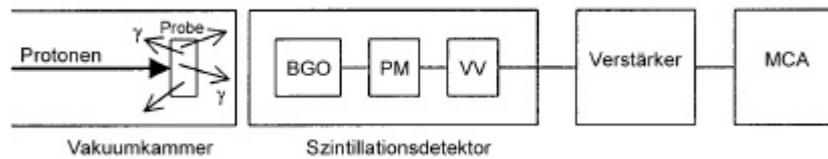


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung der NRA-Messungen. Als Projektile wurden Protonen verwendet. Die abgestrahlten  $\gamma$ -Quanten wurden mit einem BGO ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ )-Szintillationsdetektor nachgewiesen. PM: Photomultiplier, VV: Vorverstärker, MCA: Multi Channel Analyser.

Für NRA sind die Kernreaktionen zwischen Projektilen und Schichtelementen am besten geeignet, die nur bei definierten Energien, den so genannten Resonanzenergien, stattfinden. Wenn die Projektilenergie einer solchen Resonanzenergie entspricht, kommt es zu Kernreaktionen mit den Elementen, die sich direkt auf der Probenoberfläche befinden. Um eine Tiefenauflösung zu erhalten, erhöht man die Projektilenergie  $E_p$  über die Resonanzenergie  $E_R$  hinaus. An der Oberfläche finden dann keine Kernreaktionen mehr statt, sondern die Projektile dringen in das Substrat ein, wo sie abgebremst werden und Energie verlieren. Wenn sie so tief eingedrungen sind, dass ihre Energie wieder der Resonanzenergie entspricht, kommt es erneut zu Kernreaktionen. Die Zusammensetzung in der Tiefe lässt sich so schrittweise abtasten.

Unter der Voraussetzung, dass der Bremsquerschnitt  $dE/dx$  des Projektils im untersuchten Material bekannt und konstant ist, kann die Energieskala des Projektils direkt in eine Tiefenskala für das an der Kernreaktion beteiligte Element umgerechnet werden. Die Rate der erfassten Teilchen (Produkte der Kernreaktion, hier:  $\gamma$ -Quanten) ist proportional der Elementkonzentration.

Die Tiefenauflösung ist durch die Resonanzbreite der Kernreaktion, die Energieverteilung des Protonenstrahls, die „stopping power“ und die Energieauflösung des Detektorsystems festgelegt. Die Empfindlichkeit und Informationstiefe kann durch die Existenz weiterer Resonanzen begrenzt werden (s.u.).

Speziell bei der Verwendung von Protonen ist die Bestimmung von Konzentrationsprofilen schwierig. Dies liegt daran, dass  $dE/dx$  klein ist und daher Effekte durch die Streuung der Protonen um die mittlere Reichweite nicht vernachlässigt werden dürfen. Das beobachtete Spektrum stellt eine Überlagerung des vorhandenen Stickstoffprofils und einer Tiefenauflösungsfunktion (abhängig von der Tiefe  $x$  und der Resonanzenergie  $E_R$ ) dar, die sich mit wachsendem  $x$  näherungsweise proportional  $\sqrt{x}$  verbreitert. Die Tiefenauflösung verschlechtert sich daher mit zunehmender Tiefe. Nahe der Oberfläche ist die Tiefenauflösung in der Größenordnung von einigen nm, tiefer beträgt sie einige 10 nm. Der exakte Wert der Tiefenauflösung in einem bestimmten Material hängt von der „stopping power“ und damit von der Zusammensetzung und Dichte ab [119].

Weitere charakteristische Merkmale der Methode sind: die laterale Auflösung liegt in der Größenordnung mm (abhängig vom Strahlquerschnitt), NRA ist nur sensitiv gegenüber den Kernen der Atome in der Probe, man erhält keine Informationen über chemische Bindungen oder die Mikrostruktur.

Beim Nachweis von im Schichtmaterial vorhandenem Stickstoff stehen einem bei der Wahl der günstigsten Resonanzreaktion mehrere Optionen zur Verfügung (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Mögliche Nachweisreaktionen für Stickstoff mit  $E_R$  Resonanzenergie,  $E_g$  Energie der abgestrahlten Gammaquanten,  $\sigma$  Wirkungsquerschnitt ( $1b=10^{-24} \text{ cm}^2$ ),  $\Gamma$  Resonanzbreite. Die Resonanzreaktionen werden von den Störreaktionen bei  $E_p > E_{Stör}$  überlagert. Erklärung der Reaktionsabkürzungen: Links steht das nachzuweisende Element (N), rechts das Element nach der Kernreaktion (O), in der Klammer das Projektil (p) und die abgestrahlten Teilchen (g).

Reaktion	$E_R$ [keV]	$E_g$ [MeV]	$\sigma$ [mb]	$\Gamma$ [keV]	Störreaktion	$E_{Stör}$ [keV]
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	278	6,82; 6,14; 1,47	$\ll 1$	1,6	$^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$	340
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	1544	6,18; 5,18	0,09	34	$^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$	1607
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	1807	8,98	0,52	4,2	$^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$	1945

Der Vorteil der  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$ -Reaktion bei 278 keV besteht in der relativ niedrigen Energie, die zu einem geringen Stragging führt. Allerdings wird diese Resonanzreaktion bereits bei 340 keV von der  $^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ -Reaktion überlagert. Da Fluor als Verunreinigung immer vorhanden ist und die Störreaktion mit 160 mb einen sehr großen Wirkungsquerschnitt hat, kann die  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$ -Reaktion zum Nachweis von Stickstoff bei Energien von über 340 keV nicht mehr verwendet werden. Dies begrenzt die Tiefe, bis zu der die Profile aufgenommen werden können, auf ca. 700 nm bei den hier untersuchten Schichten. Bei den anderen beiden  $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$ -Reaktionen ist das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte zwischen der Resonanzreaktion und der Störreaktion zwar günstiger, aber durch die wesentlich größere Resonanzbreite verschlechtert sich die Tiefenauflösung erheblich. Die Wahl fiel somit auf die in Tabelle 4.1 zuerst genannte Reaktion.

Die Kernreaktionsanalyse und die Rutherford-Rückstreu-Analyse bezeichnet man als nicht destruktive Messverfahren. Im Bereich des Messflecks kann es jedoch durchaus zu Änderungen des Materials aufgrund von Strahlenschäden, teilchenstrahlinduzierter Diffusion und Blisterbildung kommen.

Sowohl die RBS- als auch die NRA-Analyse wurden mit Hilfe von Beschleunigern (Van-de-Graaff- und Tandembeschleuniger) am Instituto de Fisica an der Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) in Porto Alegre, Brasilien durchgeführt.

### 4.2.3 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) hat den photoelektrischen Effekt, kurz Photoeffekt, zur Grundlage. Darunter versteht man die Emission von Elektronen aus einem Festkörper unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung (Abbildung 4.4).

Diese Methode erlaubt eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von dünnen Schichten nahe der Oberfläche. Des Weiteren gibt sie Aufschluß über vorliegende Bindungszustände der Elemente in der Schicht.

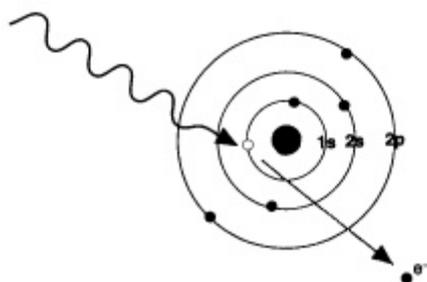


Abbildung 4.4:  
 Grundlegend für XPS ist der photoelektrische Effekt:  
 Das Röntgenphoton überträgt seine Energie auf ein  
 Rumpfelektron und das Elektron besitzt genügend Energie,  
 um das Atom (hier:  ${}^0C$ ) zu verlassen.

Elektronen, die in Schalen auf verschiedenen Energieniveaus liegen, werden aus dem Atomverband emittiert, wenn sie mit Quanten bekannter Energie (z.B. der charakteristischen Röntgenstrahlung des Aluminiums,  $K_{\alpha}$ -Linie: 1486,6 eV) bestrahlt werden. Die kinetische Energie  $E_{\text{Kin}}$  dieser Elektronen entspricht dann der Differenz zwischen der Quantenenergie der elektromagnetischen Strahlung ( $h \cdot \nu$ ) und der Bindungsenergie  $E_{\text{Bind}}$  des Elektrons im Atom (Gleichung 4.10).

$$E_{\text{Kin}} = h \cdot \nu - E_{\text{Bind}}$$

Gleichung 4.10

Die emittierten Photoelektronen werden nach ihrer kinetischen Energie analysiert und mit Hilfe der Relation in Gleichung 4.10 wird deren Bindungsenergie im Festkörper bestimmt.

Die Bindungsenergien sind zum einen elementspezifisch und zum anderen weisen sie eine von der chemischen Bindung abhängige geringe Verschiebung (chemical shift) auf. Dieser chemical shift ist vereinfacht so zu erklären, dass chemische Bindungen eine gewisse Umverteilung der Valenzelektronen zur Folge haben und sich dadurch die Bindungsenergien der Elektronen im Festkörperatom verschieben. Der so verursachte chemical shift ist meist in der Größenordnung von 1-3 eV.

Aufgrund dieser Tatsachen erhält man aus den gemessenen Spektren sowohl Kenntnis über die in der Schicht vorhandenen chemischen Elemente als im Prinzip auch darüber, welche chemischen Verbindungen zwischen den Elementen bestehen. Aus der Bestimmung der Flächenverhältnisse der jeweiligen Element-Peaks kann die Zusammensetzung der Probe ( $\pm <10\%$ ) bestimmt werden. Dabei müssen allerdings verschiedene physikalische Aspekte wie z.B. die Wirkungsquerschnitte für die Photoelektronenemission der Schichtatome in Abhängigkeit der Ordnungszahlen, die Energie der Röntgenstrahlung sowie das Elektronenorbital (1s, 2s, 2p ...) und apparative Gegebenheiten, z.B. die Energiesensitivität des Elektronendetektors und die Geometrie der UHV-Messkammer, berücksichtigt werden. Für eine genauere Darstellung sei auf [121] [122] verwiesen.

Da die Energieniveaus eines Atoms quantisiert sind, erhält man für die Energieverteilung  $N(E)$  eine ganze Reihe diskreter Energiebanden, die die Schalenstruktur der betreffenden Atome der Probe widerspiegeln. In der Praxis erscheinen im Spektrum neben den Photoemissionspeaks jedoch noch weitere Peaks und Strukturen, deren Ursachen unterschiedlicher physikalischer Natur sind und die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind. Die physikalischen Ursachen und eine detaillierte Beschreibung der resultierenden Merkmale in den Spektren sowie weitere Abhandlungen über XPS findet man z.B. in [122] [123] [124] [125].

Tabelle 4.2: Detektierbare charakteristische Merkmale in XPS-Spektren. Die in der rechten Spalte genannten Punkte haben ihre Ursache im Energieverlust emittierter Photoelektronen im Probenmaterial

Photoemissionspeaks	Röntgen-Satellitenpeaks („Ghostpeaks“)	Shake-up- und Shake-off-Satellitenpeaks
Augerelektronen-Linien	Valenzbandeinflüsse	Untergrund (durch inelastische Streuung)
Spin-Bahn-Kopplung	Multiplett-Aufspaltung	Plasmonenanregung

Zu beachten ist noch, dass nicht alle Photoelektronen die Oberfläche der Probe erreichen. Teilweise werden sie auch abgebremst und/oder rückgestreut und sind somit nicht detektierbar. Die bestimmende Größe hierbei ist die mittlere freie Weglänge der emittierten Photoelektronen im Material der untersuchten Probe. In Materie beträgt die mittlere freie Weglänge für die eingestrahlten weichen Röntgenphotonen etwa 50 nm, für die austretenden Photoelektronen jedoch nur etwa 1-5 nm. Während also die Röntgenstrahlung eine Probe im Nanometermaßstab nahezu ungehindert durchdringt, werden die austretenden Photoelektronen stark abgeschwächt. Diese begrenzte Ausdringtiefe der Elektronen macht die XPS-Messung zu einer sehr oberflächenempfindlichen Methode. Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ist schwach abhängig vom Material, aber stark abhängig von ihrer  $E_{\text{Kin}}$  [122] [123]. Eine für die Praxis wichtige Konsequenz ist, dass die zu untersuchende Oberfläche möglichst frei von Kontaminationen und Adsorbaten sein muss. Aus diesem Grund finden die Messungen im UHV statt und sind XPS-Spektrometer mit einer Ionenkanone ausgestattet, die zur Sputter-Reinigung der Schichtoberfläche vor Beginn der Messung dient (hier: mittels 3 keV Ar-Ionen). Präferentielles Sputtern der Oberfläche durch den Ionenstrahl kann allerdings zu einer Konzentrationsverschiebung führen. Der Sputter-Prozess kann außer der Änderung der Zusammensetzung auch eine Mikroaufrauung der Probe bewirken.

In Abbildung 4.5 ist der Aufbau eines Röntgen-Photoelektronen-Spektrometers schematisch dargestellt. Die Funktionsweise des Spektrometers ergibt sich aus oben Gesagtem: Die Röntgen-Röhre bestrahlt die Probe und schlägt aus ihr Photoelektronen heraus. Diese laufen durch ein elektrostatisches Linsensystem in den Energieanalysator. Wird dieser durchgestimmt, ergibt sich ein variierender Elektronenstrom auf den Detektor (Elektronenmultiplier). Die Intensität wird von der Auswerteelektronik der jeweiligen kinetischen Energie zugeordnet, ein Computer berechnet dann das Spektrum.

Die Spektren dieser Arbeit wurden an einem XPS-Spektrometer „Escascope“ der Firma VG Scientific Ltd. (am Phys.-Chem. Institut der Universität Heidelberg) gemessen. Der Arbeitsdruck lag bei  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar, angeregt wurde durch  $\text{Al-K}_{\alpha}$ -Strahlung. Die Energieskala wurde auf  $\text{Au}_{4f_{7/2}}$  (83,8 eV) kalibriert.

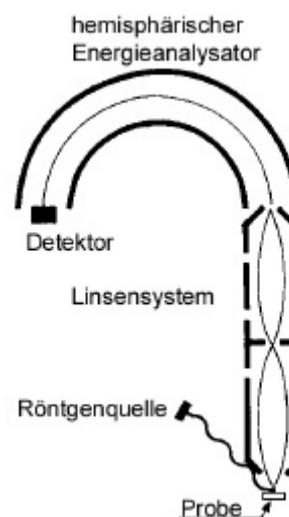


Abbildung 4.5:  
Schematische Darstellung  
eines XPS-Spektrometers.

### 4.3 Untersuchung der Bindungsverhältnisse: Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie ist eine der wichtigsten Methode zur Identifizierung und zur Strukturaufklärung von chemischen Verbindungen und Molekülen.

#### 4.3.1 Grundprinzipien und Auswahlregeln

In der Schwingungsspektroskopie misst man die Frequenzen, mit welchen Atome - gekoppelt durch die zwischen ihnen bestehende chemische Bindung - relativ zueinander schwingen. Die gemessenen Frequenzen sind charakteristisch für die Schwingungsmoden bestimmter Bindungen oder Molekülgruppen (z. B. der Streckschwingung oder Biegeschwingung einer B–N-Bindung oder einer CH<sub>2</sub>-Gruppe). Näheres zu Schwingungsmoden und charakteristischen Gruppenfrequenzen findet man in der Literatur, z.B. in [126] [127] [128].

Bei Festkörpern lässt sie sich als Gitterspektroskopie einsetzen, insbesondere zur Identifizierung unterschiedlicher Modifikationen einer Verbindung (z.B. h-BN und c-BN oder die Modifikationen des Kohlenstoffs). Mit den Atom- bzw. Molekülabständen ändern sich Bindungen (die interatomaren bzw. intermolekularen Kräfte) und dadurch die Frequenzen der Gitterschwingungen (Phononen). Es können aber auch amorphe Feststoffe untersucht werden [119].

Die Schwingungsfrequenzen der meisten Moleküle liegen im Bereich von  $10^{12}$  bis  $3 \cdot 10^{14}$  Hz, also im infraroten Spektralbereich. Die zugehörigen Schwingungsenergien liegen bei 0,4 bis 120 kJ/mol. Es ist üblich, nicht die Frequenzen selbst anzugeben, sondern die Wellenzahlen  $\nu$  ( $=1/\lambda$ ,  $\lambda$  Wellenlänge). Für die Wellenzahl ist die Einheit  $\text{cm}^{-1}$  gebräuchlich.

Das Schwingungsspektrum von Molekülen ist vor allem mit zwei Methoden experimentell zugänglich: die Infrarot- (IR-) und die Raman-Spektroskopie. Bei der ersteren wird die Probe mit infraroter Strahlung bestrahlt und die Absorption als Funktion der Wellenzahl gemessen (Abschnitt 4.3.2). Bei der Raman-Spektroskopie wird die Energie mit monochromatischem, sichtbarem Licht zugeführt; man misst die Intensität des von der Probe gestreuten Lichtes als Funktion von der Wellenzahl (Abschnitt 4.3.3).

Aufgrund der unterschiedlichen Anregungsmechanismen und daher unterschiedlicher Auswahlregeln sind IR- und Raman-Spektroskopie weniger konkurrierende als vielmehr sich gegenseitig ergänzende Methoden.

Die Auswahlregeln sind entscheidend für die Beobachtbarkeit der Schwingungsübergänge [127] [129] [130] [131]. Ein Schwingungszustand ist IR-aktiv (d.h. ist mit IR-Spektroskopie beobachtbar), wenn die Schwingung mit einer Änderung des Dipolmoments des Moleküls verbunden ist. Ein Schwingungszustand ist Raman-aktiv, wenn eine Änderung der Polarisierbarkeit (Fähigkeit zur Bildung eines durch die Strahlung induzierten Dipols) während der Schwingung vorhanden ist. Qualitativ lässt sich daraus Folgendes ableiten: Antisymmetrische Schwingungsmoden und Schwingungen polarer Gruppen zeigen meist IR-Absorption, während symmetrische Schwingungsmoden oft starke Raman-Streuung aufweisen. Von besonderer Bedeutung ist das Alternativverbot: Bei einem Molekül mit Symmetriezentrum sind die Raman-aktiven Schwingungen Infrarot-inaktiv und umgekehrt, keine Schwingungsbande tritt also in beiden Spektren gleichzeitig auf. Ist kein Symmetriezentrum vorhanden, dann können einige (aber nicht unbedingt alle) Schwingungen sowohl Raman- wie auch Infrarot-aktiv sein.

Für die Praxis bedeutet dies, dass die Schwingungsspektren nicht-polarer Bindungen - wie Kristallgitterschwingungen (Phononen) und Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen, bei denen kein Dipolmoment vorhanden ist - mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gemessen werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reflektions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy, RAIRS) und die Mikro-Ramanspektroskopie zur Schichtuntersuchung eingesetzt.

### 4.3.2 Reflektions-Absorptions-IR-Spektroskopie (RAIRS)

In der IR-Spektroskopie wird die Schwingungsanregung dadurch erreicht, dass man die Probe mit einer Breitbandquelle im infraroten Spektralbereich bestrahlt, der meistens bei 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda=2,5\text{-}50 \mu\text{m}$ ) liegt. Wie in Abbildung 4.7 dargestellt, wird das Molekül durch direkte Absorption der IR-Strahlung in einen höheren Schwingungszustand angeregt. Sei  $I_0$  die Intensität der einfallenden Strahlung und  $I$  die Intensität der Strahlung nach der Wechselwirkung mit der Probe, dann kann der Absorptionsgrad bei einer gegebenen Wellenlänge nach Gleichung 4.11 berechnet werden. Das IR-Absorptionsspektrum erhält man, indem  $A$  über der Wellenzahl  $\nu$  aufgetragen wird.

$$A = -\log \frac{I_0}{I} \quad \text{Gleichung 4.11}$$

Die spezielle Technik der RAIRS wurde aus mehreren Gründen verwendet. Zum einen sind die verwendeten Silizium-Substrate undurchlässig für Infrarotstrahlung, so dass Transmissionsmessungen nicht möglich sind, zum anderen lässt sich die Sensitivität bei RAIRS gegenüber Messungen in Transmission steigern. Dazu lässt man die Messung bei streifendem Einfall stattfinden, womit sich die Weglänge der Strahlung in der Schicht erhöht. Zusätzlich wird die Schicht durch Reflexion am Substrat vom einfallenden Strahl zweimal durchlaufen.

Abb 1.7 illustriert den typischen experimentellen Aufbau für eine RAIRS-Messung. Die Erzeugung des Spektrums erfolgt nach dem Prinzip der FTIR-Spektroskopie (Fourier-Transformations IR-Spektroskopie) [130] [131]. Die Infrarotstrahlung wird bei streifendem Einfall auf die Probe fokussiert. Die Probe reflektiert den Strahl, der zur Messung der verbliebenen Intensität wieder auf einen Detektor (Halbleiter) kollimiert wird.

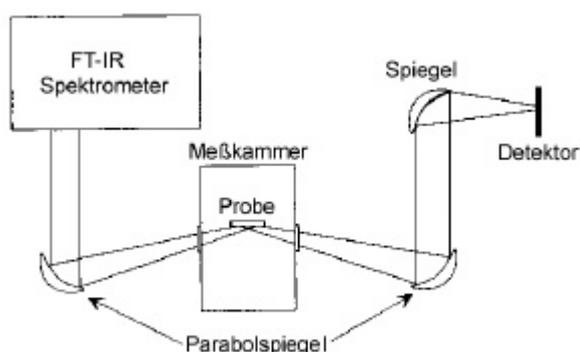


Abbildung 4.6:  
Schematisches Diagramm der experimentellen Konfiguration bei der Reflektions-Absorptions-Infrarotspektroskopie (RAIRS).

Die IR-Spektren der Schichten wurden am Phys.-Chem. Institut der Universität Heidelberg mit einem FT-IR Spektrometer FTS 175C der Firma BIORAD aufgenommen. Der Spektralbereich betrug  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.3.3 Mikro-Raman-Spektroskopie

Das Grundprinzip der Raman-Spektroskopie beruht auf einem inelastischen Streueffekt („Ramaneffekt“). Dabei ist die anregende Strahlung monochromatisch, sehr viel intensiver (üblicherweise benutzt man einen Laser) und besitzt eine höhere Energie (sichtbarer Spektralbereich) als die Infrarotstrahlung. Betrachtet man den Ramaneffekt quantenmechanisch, d.h. das einfallende Licht als monoenergetische Photonen, so kommt es zur elastischen und inelastischen Streuung der Photonen an den Molekülen der Probe. Bei der elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) wird das Molekül in einen virtuellen Schwingungszustand angeregt und relaxiert dann in den Ausgangszustand, wobei es zur Re-Emission eines Photons der gleichen Energie wie die der Anregungsstrahlung kommt (Abbildung 4.7). Das Molekül absorbiert in diesem Fall keine Energie aus der einfallenden Strahlung.

Nur an einem kleinen Bruchteil der Moleküle kommt es zur inelastischen Streuung („Ramanstreuung“). Das Intensitätsverhältnis der beiden Prozesse  $I_{\text{Rayleigh}}/I_{\text{Raman}}$  liegt im Bereich von etwa  $10^4$ . Wenn Raman-Streuung auftritt, relaxiert das angeregte Molekül nicht in den Ausgangszustand (den Zustand den das Molekül vor dem Streuprozess hatte) zurück, sondern in ein anderes Schwingungsniveau.

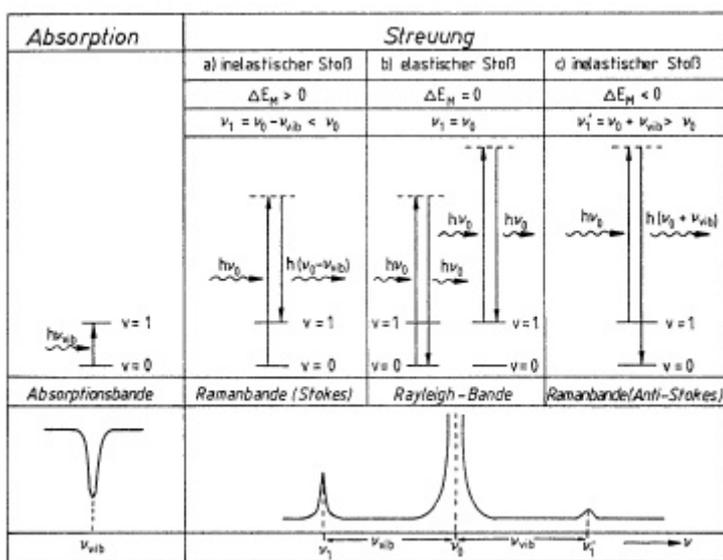


Abbildung 4.7:  
Zur Erläuterung der  
Infrarotabsorption und des  
Raman-Effekts bei den Methoden  
der Schwingungsspektroskopie  
[130].

Die Energie des inelastisch gestreuten Photons unterscheidet sich von der des eingestrahnten Lichts. In einem Raman-Spektrum erscheint die Energiedifferenz zwischen eingestrahlt und gestreuten Photonen als eine Frequenz-Verschiebung zwischen den gestreuten Photonen (der Energie  $E_1 = h \cdot \nu_1$ ) und der Anregungsfrequenz ( $E_0 = h \cdot \nu_0$ ). Diese beiden Frequenzen sind mit der Schwingungsenergie des Moleküls  $E_M$  über Gleichung 4.12 verknüpft (dazu und auch zum Weiteren siehe Abbildung 4.7).

$$E_1 = E_0 + \Delta E_M$$

Gleichung 4.12

Es soll angemerkt werden, dass der Schwingungszustand des Moleküls nach der inelastischen Streuung entweder energetisch höher ( $\Delta E_M > 0$ ,  $|\Delta E_M| = h \cdot \nu_{\text{vib}}$ ) oder niedriger ( $\Delta E_M < 0$ ) liegt als der Ausgangszustand. Im Fall, dass der Endzustand eine niedrigere Energie besitzt als der Ausgangszustand (der Ausgangszustand also ein angeregter Zustand war), wird das gestreute Photon eine höhere Energie besitzen als das eingestrahle. Folglich wird eine Blauverschiebung der Anregungsfrequenz beobachtet. Raman-Banden diesen Typs werden „Anti-Stokes“-Linien genannt. Entsprechend wird eine Rotverschiebung der Anregungsfrequenz beobachtet, wenn der Endzustand energetisch höher als der Ausgangszustand liegt. Diese Raman-Banden heißen dann „Stokes“-Linien. Weil sich die meisten Moleküle bei Zimmertemperatur im Grund(schwingungs)zustand ( $\nu=0$ ) befinden, zeigen die Stokes-Linien eine höhere Raman-Intensität als die korrespondierenden Anti-Stokes-Linien, die von einem höheren Schwingungszustand ( $\nu=1$ ) stammen. Daher werden meist (auch in dieser Arbeit) die Stokes-Linien zur Charakterisierung der Moleküle herangezogen.

Für die Untersuchung von dünnen Schichten hat sich die so genannte Mikro-Raman-Technik etabliert (Abbildung 4.8). Dabei wird die Raman-Analyse-Optik mit einem Mikroskop gekoppelt.

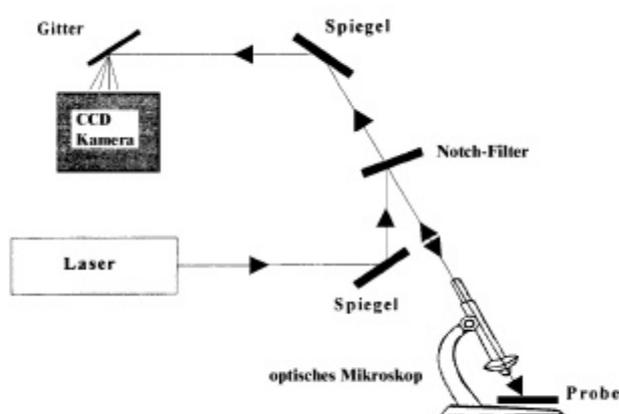


Abbildung 4.8:  
Schematischer Aufbau eines  
Mikro-Ramanspektrometers.

Ein Laserstrahl wird dadurch auf einen kleinen Oberflächenbereich fokussiert, durch die Rückstreu-Geometrie gelangt das Streulicht auf dem selben Weg zurück. Mittels eines Notch-Filters wird das Raman-Signal vom Rayleigh-Streulicht getrennt, es wird dann an einem Gitter gestreut und in Abhängigkeit von der Wellenlänge mittels eines CCD-Sensorchips aufgezeichnet. Die Vorteile liegen auf der Hand: durch die Messung der rückgestreuten Photonen können Schichten auf nicht-transparenten Substraten untersucht werden; man kann lateral orts aufgelöste Raman-Spektren von der Oberfläche erhalten, was bei anisotropen Schichten wichtige Informationen liefert; durch eine Konfokal-Technik erhält man auch eine Auflösung vertikal zur Oberfläche, Tiefenprofile sind möglich; insbesondere erhält man deutlich höhere detektierbare Intensitäten, da die Eingangsintensität des anregenden

Laserstrahls auf einen kleinen Raumbereich konzentriert ist und das über alle Raumrichtungen gleichmäßig gestreute Raman-Signal durch das sich nahe an der Oberfläche befindliche Objektiv über einen relativ großen Winkelbereich aufgefangen wird.

Die Raman-Spektren wurden am Phys.-Chem. Institut der Universität Heidelberg mittels eines Mikro-Raman-Spektrometers LABRAM der Firma Dilor erstellt. Der untersuchte Spektralbereich der Ramanverschiebung betrug  $100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ . Es wurde ein Ar-Ionen-Laser bei einer Wellenlänge von  $514,4\text{ nm}$  verwendet.

## 4.4 Mikrostruktur und Morphologie

### 4.4.1 Profilometrie

Die Profilometrie ist eine Methode zur mechanischen Bestimmung der Oberflächenrauigkeit. Das Messprinzip eines Profilometers ist in Abbildung 4.9 skizziert. Eine feine Diamantnadel wird dazu mit frei wählbarer, konstant gehaltener Auflagekraft und Geschwindigkeit über die Oberfläche geführt. Dabei wird die vertikale Auslenkung der Nadel über ein elektromechanisches System aufgenommen und die x-y-Position im Computer ausgewertet. Die erreichbare Höhenauflösung des erhaltenen Profils liegt bei etwa  $10\text{ nm}$ , die laterale Auflösung bei  $0,1\text{ }\mu\text{m}$ .

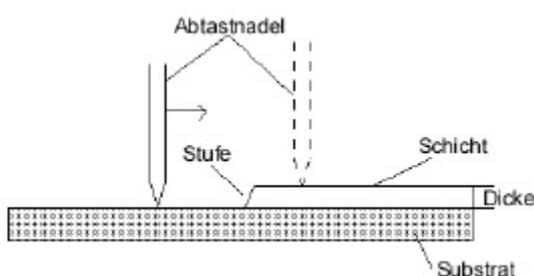


Abbildung 4.9:  
Prinzip der Profilometriemessung.

Dieses Messprinzip kann auch zur Messung der Schichtdicke verwendet werden. Zur Schichtdickenmessung ist es notwendig, dass eine Stufe (Schicht-Substrat-Kante) vorhanden ist, um eine eindeutig definierte Bezugsebene für die gemessene Höhe zu erhalten. Dazu ist ein Teil der Probe während der Beschichtung abzudecken (Kap. 3.2.1.1), so dass eine entsprechende Höhendifferenz gemessen werden kann. Man kann so Schichtdicken von ca.  $10\text{ nm}$  bis zu  $100\text{ }\mu\text{m}$  bestimmen.

Die Schichtdicke und das Profil der Schichten auf den Si-Substraten wurden mit dem Tiefenprofilmessgerät Dektak 8000 der Firma Veeco Instr. GmbH an der GSI, Darmstadt, gemessen. Die Auflagekraft betrug  $0,49\text{ mN}$  ( $50\text{ mg}$ ).

#### 4.4.2 Röntgendiffraktometrie (GIXRD)

Zur Untersuchung der Struktur und zur Identifikation unterschiedlicher (kristalliner) Phasen der Schichten eignet sich die Röntgenstrahldiffraktometrie (Röntgenstrahlbeugung, engl. X-ray Diffraction, XRD), insbesondere GIXRD.

Die Strukturanalyse mittels der Röntgendiffraktometrie basiert auf der Reflexion und Interferenz von Röntgenstrahlen, mit denen die zu untersuchende Schicht bestrahlt wird. Die Reflexionsbedingung für konstruktive Interferenz hängt gemäß der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 4.13) in kristallinen Stoffen vom Gitterabstand der Netzebenen ab. Da die Netzebenenabstände für die Struktur der Schicht charakteristisch sind, lassen sich ihnen bestimmte Phasen- bzw. Gitterkonfigurationen zuordnen.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Gleichung 4.13

mit:	$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung [nm]
	$d$	Gitterabstand der Netzebenen [nm]
	$\theta$	Beugungswinkel [°]
	$n$	Ordnung der konstruktiven Interferenz

In einem Röntgendiffraktometer wird die Intensität und der Beugungswinkel der an den Netzebenen des Probenmaterials gebeugten, monochromatischen Röntgen-Strahlung gemessen. Dafür wurden verschiedene Mess-Verfahren bzw. -Geometrien entwickelt, abhängig von den gewünschten Erkenntnissen und der Beschaffenheit der Probe. Da die Beugungswahrscheinlichkeit hauptsächlich von der Dichte der Elektronen und somit von der Ordnungszahl abhängt [112], können für dünne Schichten oder Schichten mit leichten Elementen Probleme wegen zu geringer Intensität der gebeugten Strahlung entstehen.

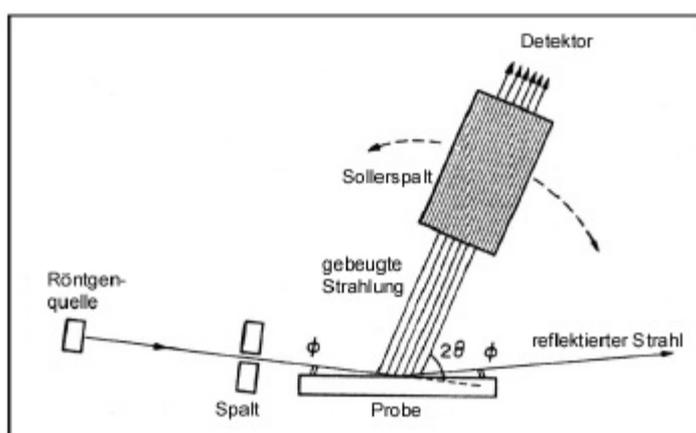


Abbildung 4.10.:  
Schematischer Aufbau der GIXRD Messungen. Die einfallende monochromatische Röntgenstrahlung wird an der Probe gebeugt, im Soller-spalt parallelisiert und anschließend im Detektor die zu  $2\theta$  gehörende Strahlung registriert.

Die Schichten wurden daher mit Hilfe von XRD-Messungen unter streifendem Einfall der Röntgenstrahlung (Glancing Incidence XRD, GIXRD) untersucht (Abbildung 4.10). Bei dünnen Schichten überdecken die Reflexe des Substrates leicht die der Schicht. Für die Untersuchung unter streifendem Einfall der Röntgenstrahlung verbessert sich das Intensitätsverhältnis Schicht-zu-Substrat. Der Grund liegt in der Oberflächensensitivität dieser Methode. Bedingt durch den kleinen Einfallswinkel und den langen Weg des Röntgenstrahls in der Schicht, liefert GIXRD

Informationen aus dem oberflächennahen Bereich der Probe. Die Gesamtintensität erhöht sich dadurch ebenfalls.

Bei GIXRD werden die Röntgenstrahlen unter kleinen, konstanten Einfallswinkeln  $\alpha$ , die typischerweise bei  $0,5^\circ$ - $3^\circ$  liegen, auf die Probe gelenkt. In dieser Geometrie wird nur der Detektor bewegt. Die Intensität der Reflexe wird gegen den  $2\theta$  Winkel zwischen Einfallsstrahl und Detektor aufgetragen. Die Reflexe stammen von den im Winkel  $\gamma = \theta - \alpha$  (Abbildung 4.11) gegen die Oberfläche geneigten Ebenen. Daher können die relativen Intensitäten bei GIXRD-Spektren von texturierten Materialien nicht mehr miteinander verglichen werden. Durch Variation des Winkels  $\alpha$  können allerdings Informationen über bevorzugte Kristallorientierungen (Texturen) erhalten werden.

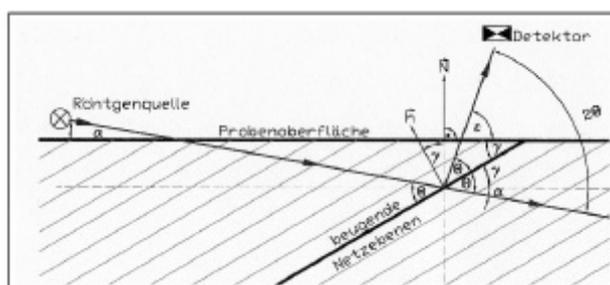


Abbildung 4.11:  
Geometrie der Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall.

**a:** Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Probenoberfläche,  
**g:** Winkel zwischen Netzebenen, die die Bragg-Bedingung erfüllen, und der Probenoberfläche,  
**e:** Winkel zwischen gebeugtem Röntgenstrahl und der Probenoberfläche,  
**q:** Winkel zwischen Röntgenstrahl und den beugenden Netzebenen,  
**N, h:** Oberflächennormale, Normale der beugenden Netzebenen.

Bei polykristallinen Substanzen hängt die (gemessene) Häufigkeit bestimmter Netzebenen von der Verteilung der Kristallorientierungen ab. Da nur Netzebenen mit der richtigen Orientierung Röntgenstrahlen beugen, ist die GIXRD Methode am besten für polykristalline Schichten geeignet, die zufällig verteilte oder annähernd zufällige Kristall-Orientierungen besitzen.

Bei der Wahl des verwendeten Einfallswinkels muss beachtet werden, dass der Winkel nicht beliebig klein gewählt werden kann, da sonst die Messzeiten zu lang werden oder man in den Bereich der Totalreflexion gerät. Hier wurde mit Einfallswinkeln von  $\alpha=1^\circ$  und  $\alpha=2^\circ$  gearbeitet.

Aus der Lage der Beugungswinkel kann durch Vergleich mit Referenz-Dateien die Phasenzusammensetzung und Gitterstruktur bestimmt werden (s.u.). Aus der Form, d.h. Intensität und Breite der Reflexe kann qualitativ die kristalline Struktur ermittelt werden. Infolge der geringen Größe der Kristallite von PVD-Schichten (im nm-Bereich) kommt es zu Linienverbreiterungen. Diese Interferenzlinien-Verbreiterungen werden nach Scheerer [134] [135] durch kleine Kristallite und Gitterverzerrungen verursacht.

Für die Phasenidentifizierung werden aus den gemessenen Beugungswinkeln der Interferenzmaxima über die Bragg'sche Gleichung zusammen mit der bekannten Wellenlänge der Röntgenstrahlung die dazugehörigen Abstände der Netzebenen bestimmt. Bei bekannten Stoffen/Verbindungen liegen phasenspezifische Beugungsinterferenzen katalogisiert vor (Datenbank JCPDS [136]), so dass das Kristallsystem durch Vergleich der Messung mit Referenzen folgt.

Die Röntgenbeugungsanalysen (GIXRD) wurden am Institut für Werstoffkunde der TU Darmstadt und am Instituto de Fisica an der Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) in Porto Alegre, Brasilien durchgeführt. An erstgenannter Einrichtung erfolgten die Untersuchungen an einem Röntgendiffraktometer D5000 der Fa. Siemens an zweitgenannter mit einem Diffraktometer Kristalloflex 810 ebenfalls von der Fa. Siemens. Es wurde in allen Fällen die Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=0,15418$  nm) verwendet.

#### 4.4.3 Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)

Die Oberflächentopographie und die Morphologie der abgeschiedenen Schichten wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. Scanning Electron Microscope, SEM) untersucht.

Mit diesem Verfahren können die Form, Aufwachsrichtung und Größe der einzelnen Kristallite (Mikroaufbau der Schicht) untersucht und morphologische Größen wie Dichte bzw. Kompaktheit der Schicht, und eventuell Wachstumsfehler sichtbar gemacht werden.

Bei einem REM tastet ein fein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Energie von typischerweise 5-20 keV rasterförmig die zu untersuchende Oberfläche ab. Die hochenergetischen Elektronen regen die Atome durch inelastische Stoßprozesse zur Emission von Sekundärelektronen (Elektronen mit weniger als 50 eV Energie) an, die zusammen mit den rückgestreuten Elektronen in einem Detektor nachgewiesen werden, um daraus ein Abbild der Oberfläche zu erstellen. Die erreichbaren lateralen Auflösungen werden durch die vertikalen Austrittstiefen der Elektronen begrenzt und liegen bei den Sekundärelektronen bei ca. 10 nm. Das Auflösungsvermögen beim REM hängt weiterhin von dem Elektronenstrahldurchmesser und der elektrischen Leitfähigkeit des zu analysierenden Materials ab. Die elektrische Leitfähigkeit ist eine notwendige Voraussetzung dieser Methode, da die Primärelektronen das Substrat sonst negativ aufladen, wodurch der Elektronenstrahl aufgrund der abstoßenden elektrischen Kräfte nicht mehr in das Substrat eindringen kann. Elektrisch nichtleitende Substrate werden daher vor der Untersuchung mit Gold oder Kohlenstoff beschichtet. In dieser Arbeit wurden alle zu untersuchenden Proben mit einer 50 nm dünnen Goldschicht versehen.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Sekundärelektronen-Bilder) wurden mit einem LEO 1530 (Phys.-Chem. Institut der Universität Heidelberg) und einem JEOL 5800 (Instituto de Fisica an der Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) in Porto Alegre, Brasilien) Raster-Elektronenmikroskop gemacht.

Um die Morphologie der Schichten zu untersuchen, wurden durch Brechen der Substrate senkrecht zur Oberfläche Bruchkanten-Querschnitte hergestellt. Die Probenpräparation von Schichten auf Silizium-Wafern ist einfach, da sich das dünne Wafermaterial sehr leicht brechen lässt. Nach der Goldbeschichtung wurden dann von den Bruchflächen der so präparierten Proben im Elektronenmikroskop Aufnahmen gemacht. Die Längsbalken auf den REM Bildern sind in der horizontalen Richtung maßstabsgetreu. In vertikaler Richtung kann es aufgrund geneigter Proben oder schräger Bruchkanten zu Verzerrungen kommen.

#### 4.4.4 Rasterkraft-Mikroskopie (AFM)

Das Rasterkraft-Mikroskop (Scanning Force Microscope, SFM, oder Atomic Force Microscope, AFM) wird zur experimentellen Feinst-Aufklärung der Oberflächentopographie verwendet. Mit dieser Methode ist es möglich, die Oberfläche von elektrisch leitenden (metallischen) und auch nichtleitenden Materialien berührungslos, d.h. zerstörungsfrei, zu untersuchen und abzubilden.

Das Prinzip der Rasterkraft-Mikroskopie (Abbildung 4.12) beruht auf der Messung von Kräften ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  N) zwischen den Oberflächenatomen bzw. den Atomen der aufgetragenen Schicht und denen einer Messspitze. Bei den Kräften kann es sich u.a. um van-der-Waals Kräfte, Kohäsionskräfte, elektrostatische und, je nach Spitzen-Material, auch um magnetische Kräfte handeln. Dabei berührt die Sonde die Probenoberfläche oder befindet sich in einem sehr geringen Abstand zu ihr. Hier wurde mit der letzteren Methode gearbeitet.

Für die AFM-Aufnahme wird die Oberfläche mit einer feinen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Spitze, die sich an einem beweglichen Ausleger befindet, abgetastet. Ein piezoelektrischer Scanner übernimmt das Bewegen der Probe in x-y-Richtung. Ein weiterer piezoelektrischer Wandler bewegt die Probe in vertikaler Richtung, so dass unabhängig von den Oberflächenunebenheiten die Kraft zwischen Spitze und Probe stets konstant ist (Abbildung 4.12). Aus den z- Verschiebungen des Scanners, die notwendig sind, um den Ausleger in seiner Stellung zu belassen, kann die jeweilige Höhe der Probe ermittelt werden. Die exakte Position der Spitze wird durch die Reflexion eines Laserstrahls, der auf eine positionsempfindliche Fotodiode trifft, bestimmt. Die z-Verschiebung des Scanners wird der aktuellen x-y-Position zugeordnet und als dreidimensionaler Bildpunkt gespeichert.

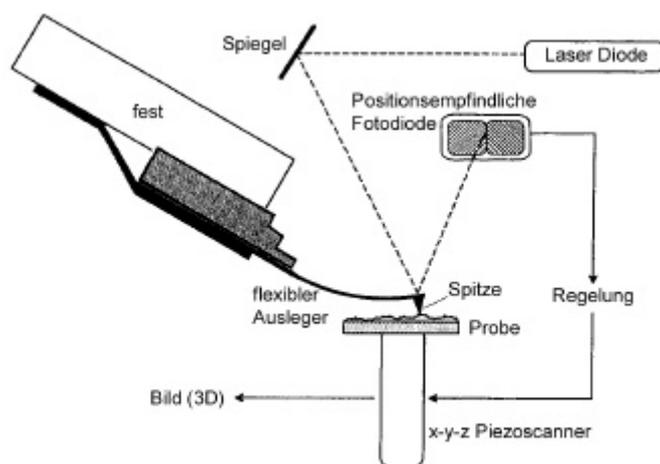


Abbildung 4.12:  
Das Prinzip der Rasterkraft-  
Mikroskopie [119].

Man erhält so indirekt eine geometrische Abbildung der räumlichen Struktur der Oberfläche. Zusätzlich ist es möglich, daraus ein zweidimensionales Höhenprofil entlang einer Linie über die Oberfläche zu erstellen. Dies erlaubt, Aussagen über die Mikrorauigkeit der Probe zu machen. Es werden laterale Auflösungen im Bereich von 1 nm und vertikale im sub-nm-Bereich (0,1 nm) erreicht.

Die AFM-Untersuchung (ausgewählter Proben) wurde mittels eines Gerätes Nanoscope IIIa der Firma Digital Instruments am Instituto de Fisica an der Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) in Porto Alegre, Brasilien durchgeführt.

## 4.5 Anwendungsorientierte Untersuchungen

### 4.5.1 Tribologische Eigenschaften

Der Begriff Tribologie (aus dem Griechischen abgeleitet) bedeutet die Wissenschaft, die sich mit den Phänomenen Reibung, Verschleiß und Schmierung befasst.

Alle Bauteile, in deren Oberfläche durch Berührung mit anderen Körpern Kräfte eingeleitet werden und die dabei Relativbewegungen ausführen unterliegen einer tribologischen Beanspruchung, bei der Verschleißerscheinungen auftreten können.

Nach DIN 50320 ist der Verschleiß definiert als „fortschreitender Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers.“ [46]

Verschleißerscheinungen an einem Bauteil hängen generell vom gesamten vorliegenden Tribosystem ab, das aus Körper, Gegenkörper, Zwischenmedium, Umgebungsmedium und Beanspruchungskollektiv besteht [46] [139].

Hieraus folgt bereits, dass durch Verändern der Oberfläche, etwa Schmierung oder Beschichten mit Hartstoffschichten, das Verschleißverhalten verändert werden kann.

Die resultierenden Verschleißerscheinungsformen hängen vom Verschleißmechanismus ab, der für die Verschleißbildung bestimmend ist. Die Vielfalt der verschiedenen Vorgänge kann dabei auf vier Grundmechanismen reduziert werden:

- Adhäsion (adhäsiver Verschleiß): Bildung und Trennung von vorhandenen Grenzflächen-Haftverbindungen,
- Abrasion (abrasiver Verschleiß): Mikrozerspannung durch beanspruchende Spitzen oder herausgelöste Verschleißpartikel des Materials,
- Oberflächenermüdung (Ermüdungsvererschleiß): Wechselbeanspruchung der Randschicht unter Rissbildung bzw. Gefügezerrüttung,
- Tribooxidation (Verschleiß durch tribochemische Reaktionen): chemische Reaktionen der Reibpartner entweder untereinander oder mit dem Zwischenstoff- oder Umgebungsmedium.

Bezüglich der einzelnen Verschleißmechanismen hat eine Oberflächenbeschichtung im Wesentlichen die folgenden Aufgaben a)-d) zu erfüllen:

- a) Adhäsion – Trennung der metallischen Reibpartner durch eine Schicht mit geringerer Adhäsionsneigung,
- b) Abrasion – Verminderung des Härtegefälles zwischen dem beanspruchten Bauteil und dem abrasiv wirkenden Körper durch Hartstoffschichten oder Oberflächenhärtung,
- c) Oberflächenermüdung – Steigerung der Dauerwählfestigkeit z.B. durch günstigen Eigenspannungszustand oder verändertes Gefüge,
- d) Tribooxidation – Verminderung der Reaktionsfähigkeit zwischen den beiden tribologisch beanspruchten Reibpartnern und den umgebenden Medien (z.B. Gasatmosphäre, Schmierstoffe und Zusätze).

So zahlreich wie die Tribosysteme in der Technik, sind auch die Analyse- und Prüfverfahren, die entwickelt wurden, um das tribologische Verhalten von Werkstoff- oder Bauteilpaarungen zu untersuchen. Neben dem direkten Betriebsversuch, bei dem das Werkstück unter seinen späteren Einsatzbedingungen untersucht wird, stehen meist Modellversuche zur Verfügung, deren Übertragbarkeit auf den praktischen Fall jedoch begrenzt ist. Sie liefern aber Anhaltspunkte und bieten die Möglichkeit zu Vergleichen untereinander und mit anderen Materialien.

Zur Bewertung der hier untersuchten Schichten hinsichtlich ihrer tribologischen Eigenschaften wurden sie bezüglich der unter a) und b) genannten Aspekte untersucht. Dazu wurden Reibungskoeffizienten bestimmt und Härtemessungen durchgeführt. Das Verschleißverhalten des Materials hängt häufig direkt mit der Härte und dem Reibungskoeffizienten zusammen. Es nimmt oft mit höheren Härtewerten und niedrigeren Reibungskoeffizienten ab. Die Härte bzw. der Reibungskoeffizient können daher als Anhaltswert für den abrasiven bzw. adhäsiven Verschleißwiderstand herangezogen werden.

#### 4.5.1.1 Härtemessung

Die Härte wurde von A. Martens als Eindringwiderstand eines Körpers gegenüber einem härteren (Prüf)körper definiert [140].

Sie hängt von der Elementzusammensetzung des Materials, vom Bindungscharakter, seiner mikrostrukturellen Beschaffenheit und der Eigenspannungsbildung ab.

Die Härte wird mit einem harten Prüfkörper (meist Diamant) bekannter Geometrie (der sog. Indenter) gemessen, den man mit einer definierten Kraft in das Material eindrückt und die dabei erreichte Eindringtiefe ermittelt.

Je nach Höhe der Eindringkraft unterscheidet man zwischen der Makrohärte (50-1000N), der Kleinlasthärte (2-50N), der Mikrohärt (0,01-2N) und der Ultramikrohärte (<0,01N).

Bei der Messung der Härte von dünnen Schichten (einige 100 nm bis 1  $\mu$ m) muss man mit sehr geringen Prüfkraften ( $\leq 10$ mN) arbeiten. Denn aufgrund der geringen Schichtdicken ist es notwendig, die zulässigen Eindringtiefen in die Schichtoberfläche auf 1/10 der Schichtdicke zu begrenzen, da sonst Einflüsse der Substrathärte auf das Prüfergebnis zu erwarten sind [141].

Diese Mikro- bzw. Ultramikrohärtewerte können mit dem konventionellen Härteprüfverfahren nach Vickers nur ungenau bestimmt werden, was vorwiegend auf Schwierigkeiten bei der präzisen optischen Auswertung der Prüfeindrücke zurückzuführen ist. Dies führte zur Entwicklung eines Mikrohärtprüfverfahrens, bei dem die Eindringtiefe des Prüfdiamanten (Eindringkörper: Vickers- oder Berkovichpyramide) messtechnisch erfasst und daraus die Härte berechnet wird. Das Prinzip besteht darin, dass die Eindringkraft sowohl kontinuierlich erhöht und vermindert und die jeweilige Eindringtiefe bei wirkender Prüfkraft gemessen wird. Der erhaltene Mikrohärtewert ist neben den oben genannten Punkten immer von den elastisch-plastischen Eigenschaften des Werkstoffes abhängig. Mit dem beschriebenen Verfahren kann daher beim Vermindern der Prüfkraft auch der plastische Anteil bestimmt werden. Bei einer ideal plastischen Verformung ändert sich die Eindringtiefe mit abnehmender Prüfkraft nicht, es findet keine Rückfederung statt, die plastische Härte ist identisch mit dem aus der maximalen Prüfkraft und der Eindringtiefe berechneten Härtewert.

Ein solches (sog. dynamisches) Verfahren wurde auch in dieser Arbeit verwendet. Es standen dafür zwei Härteprüfgeräte zur Verfügung. Ein Gerät zur Bestimmung der Universalhärte HU (entspricht Terminologie der Fa. Fischer) und ein weiteres zur Messung der Martenshärte HM. Dabei lagen die Prüfkraften im Bereich von Mikro- bzw. Ultramikrohärte (10 mN bzw. 5 mN).

Die beiden Härtemessverfahren arbeiten nach dem selben Prinzip unterscheiden sich allerdings in der geometrischen Form des Indenters. Bei der Messung der Universalhärten HU bzw. Martenshärten HM wurde ein Vickersdiamant (pyramidenförmig) bzw. ein Berkovichdiamant (tetraedrisch) verwendet, deren Geometrie bei der Härteberechnung mitberücksichtigt werden muss (Gleichung 4.14, Gleichung 4.15).

Ein direkter Vergleich der beiden Härtewerte HU und HM ist zulässig [142], ein Normverfahren zur DIN ist im Gange. Ein Vergleich der plastischen Härtewerte ( $HU_{\text{plast}}$  und  $HM_{\text{plast}}$ ) ist jedoch nicht möglich. Dies liegt daran, dass die Eindringtiefe und Kantenlänge des Härteeindrucks der beiden unterschiedlichen Indenter geometrisch unähnlich rückfedern.

$$HU = \frac{F}{26,43 \cdot h^2} \quad \text{Gleichung 4.14}$$

$$HM = \frac{F}{26,44 \cdot h^2} \quad \text{Gleichung 4.15}$$

mit	HU	Universalhärte unter der Last F [N/m <sup>2</sup> ]
	HM	Martenshärte unter der Last F [N/m <sup>2</sup> ]
	F	Eindringkraft [N]
	h	Eindringtiefe [m]

Aufgrund der vielen sich überlagernden Einflüsse und Fehlerquellen auf die Mikrohärtprüfung [143] [144] können bei der Ermittlung der Messwerte hohe Abweichungen auftreten. Wegen der teilweise großen Streuung ist nur eine statistische Härteprüfung möglich.

Zur Ermittlung der Härtewerte werden an einer Probe mindestens je 6 ausmessbare Eindrücke bei gleicher Last gemessen. Von den Härtewerten wird der höchste und der niedrigste Wert verworfen und aus den vier verbleibenden Werten der arithmetische Mittelwert gebildet, der dann das Ergebnis der Härtemessung darstellt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Prüfergebnisse wurden alle Härtemessungen an den untersuchten Schichten innerhalb eines Schichtsystems jeweils mit gleicher Prüfkraft durchgeführt.

Die in dieser Arbeit ausgeführten Härtemessungen wurden mit den Härteprüfgeräten Fischerscope H100 der Fa. Fischer an der GSI in Darmstadt und DUH202 der Fa. Shimadzu am Institut für Werkstoffkunde der TU Darmstadt durchgeführt. Erstgenanntes Gerät arbeitet mit einem Vickers- letztgenanntes mit einem Berkovich-Indenter. Mit diesen Geräten können die Eindruckkraft bzw. die Eindringtiefe und die Verweildauer frei bestimmt werden. Die Messung selbst ist computergesteuert und erfolgt in gleichmäßigen Zeitabständen, ebenso der Entlastungsvorgang.

#### 4.5.1.2 Bestimmung des Reibungskoeffizienten

Bei der Bestimmung des Reibungskoeffizienten der Schichten lässt man einen Gegenkörper mit einer konstanten Kraft über die beschichtete Probe gleiten.

Als Gegenkörper verwendet man üblicherweise einen Stift (pin-on-disc) oder eine Kugel (ball-on-disc), unter der sich die Probe mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit dreht. Dabei misst man am Gegenkörper die Tangentialkraft, die aufgewendet werden muss, um die Gleitgeschwindigkeit konstant zu halten (=Reibungskraft).

In dieser Arbeit wurde die ball-on-disc-Methode verwendet. Die zu untersuchende Probe wird dazu in einen rotierenden Substrathalter eingespannt und über eine Kugel aus (standardmäßig) 100Cr6 Lagerstahl ( $\varnothing$  6mm) mit einer definierten Normalkraft beansprucht, so dass bei Versuchsbeginn ein punktförmiger Kontakt gegeben ist. Mit zunehmender Messdauer und Eindringtiefe des Prüfkörpers vergrößert sich zunächst die Reibungsfläche, was bei einem homogenen Material zu einem größeren Reibungswiderstand führt. Dies wiederum führt zu einer Vergrößerung des Reibungskoeffizienten, woraus man z. T. Rückschlüsse auf die Härte und das Verschleißverhalten des Materials ziehen kann. Steigt der Reibungskoeffizient während der Messung sprunghaft an, so kennzeichnet dies bei beschichteten Proben meist ein Versagen der Schicht, d.h. die aufgebrachte Schicht ist durchgerieben und die Reibspur verläuft auf dem Substratmaterial. Die Zahl, der bei konstanter Normalkraft ertragenen Umdrehungen bis zum Versagen der Schicht stellt ein Maß für deren Güte dar. Der Reibungskoeffizient  $\mu$  lässt sich aus der gemessenen Reibungskraft und der beanspruchenden Normalkraft bestimmen (Gleichung 4.16).

$$\mu = \frac{F_R}{F_N}$$

*Gleichung 4.16*

mit:  $\mu$  Reibungskoeffizient  
 $F_R$  Reibungskraft [N]  
 $F_N$  Normalkraft [N]

Für diese Messungen sind gut bekannte und reproduzierbare Umgebungsverhältnisse wichtig (insbesondere die Luftfeuchtigkeit kann einen stark einflussnehmenden Faktor darstellen). Die Kugel ist so eingespannt, dass sie sich nicht drehen kann. Bei der Verschleißmessung spielt der Gegenkörper eine große Rolle. Ist er zu weich, dann wird das System durch den Abrieb dieses Körpers eventuell geschmiert und die gemessenen Werte werden zu positiv beurteilt. Es sind oft auch chemische Effekte für den Verschleiß verantwortlich. Bildet sich beim Test ein Oxid, welches deutlich härter als das zugehörige Metall ist, wirkt dieses als Abrasivum und ist für den Verschleiß maßgebend. Eine Messung des Verschleißes hängt deshalb stark vom gewählten Tribosystem (Reibpartner, Zwischenstoff, Umgebungsmedium) ab und ist nur mit Vorsicht mit den Ergebnissen ähnlicher Tests zu vergleichen. Innerhalb der Messreihen der untersuchten Schichtsysteme sind Vergleiche natürlich möglich.

Die Messungen wurden an einem Multi-Axis Tribometer TE79 der Fa. PLINT und mit einem Tribometer der Fa. CSEM (Schweiz) durchgeführt. Erstgenanntes Gerät stand am Instituto de Fisica an der Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) in Porto Alegre, Brasilien zur Verfügung, das zweitgenannte am Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (FEM), Schwäbisch Gmünd. Die Werte der Prüfungsparameter für die einzelnen Messreihen werden zusammen mit den Ergebnissen angegeben.

#### 4.5.2 Elektrochemische Korrosionsmessungen (Cyclovoltammetrie)

Nach DIN 50900 bezeichnet man als Korrosion „die Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes (Korrosionserscheinung) bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder eines ganzen Systems (Korrosionsschaden) führen kann. In den meisten Fällen ist die Reaktion bei Metallen elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie chemischer oder metallphysikalischer Natur sein.“ [145]

Verhalten sich Materialien in einem gegebenen Medium nicht spontan passiv, kann das Abtragen der Oberfläche durch fortschreitende Korrosion das Substrat oder Werkzeug vollständig zerstören. Korrosion, bei der elektrochemische Vorgänge stattfinden, läuft ausschließlich in Gegenwart einer ionenleitenden Phase (Elektrolyt) ab. Chemisch betrachtet handelt es sich bei elektrochemischer Korrosion um eine Redoxreaktion, die sich aus anodischen und kathodischen Teilreaktionen zusammensetzt. Eine ausführliche Darstellung dieser Vorgänge findet man in der speziellen Literatur [145] und in Werken der Elektrochemie [146].

Korrosion kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen. Entscheidend für den Korrosionsmechanismus und die Korrosionsgeschwindigkeit einer Probe ist die Element- und Phasenzusammensetzung, Mikrostruktur, die Temperatur und die Art des Korrosionsmediums (z.B. pH-Wert). Im Folgenden sollen kurz die häufigsten Erscheinungsformen der Korrosion aufgezählt werden [147]: gleichmäßige Korrosion, interkristalline Korrosion, selektive Korrosion, Spannungsrisskorrosion, Spaltkorrosion, Lochfraß, Spongiose, Korrosionsermüdung, Ablagerungskorrosion und Hochtemperatur-Korrosion. Da in dieser Arbeit vorwiegend die Aspekte der gleichmäßigen Korrosion und z.T. Lochfraß untersucht wurden, wird auf eine ausführliche Diskussion der weiteren Erscheinungsformen verzichtet und auf die Literatur verwiesen [147] [148]. Das Rosten von Eisen gehört zur gleichmäßigen Korrosion oder Lochfraß und ist hier daher von besonderem Interesse.

Die gleichmäßige Korrosion stellt einen Idealfall dar, bei dem ein weitgehend homogener elektrochemischer Potentialabfall an der Oberfläche zu einem gleichmäßigen Abtrag des Materials führt. Lokale Potentialunterschiede, die durch Gitterfehler und Fremdelemente leicht entstehen können, beeinträchtigen jedoch meistens den homogenen Korrosionsabtrag. In niedrig legierten Stählen (wie z.B. St37) kann aber trotz der Fremdelementanteile der Korrosionsabtrag in sauren Medien als weitgehend gleichmäßig betrachtet werden.

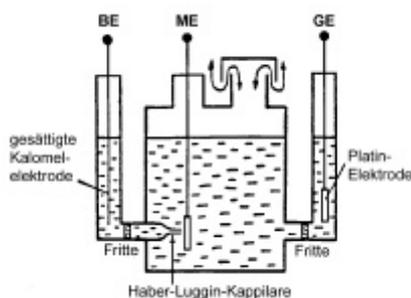
Hartstoffschichten müssen in der Praxis neben der Verbesserung des Verschleißverhaltens noch weitere Aufgaben übernehmen, insbesondere bei der Beschichtung von Teilen aus Eisen, Stahl oder Aluminiumlegierungen. Im besonderen Maß gilt dies für das Korrosionsverhalten, falls die beschichteten Teile in feuchter Umgebung oder wässrigen Medien Verwendung finden sollen. Da sich Korrosion immer an der Grenzschicht zum Korrosionsmedium abspielt, ist gleichzeitig ein Korrosionsschutz durch die aufgebraute Schicht möglich.

Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen kathodischem und anodischem Verhalten einer Schicht gegenüber dem Substrat. Anodische Schutzschichten (z.B. Cadmium, Zink) fungieren als Opferanode und lösen sich aufgrund ihres unedleren Charakters verglichen mit dem Substrat bevorzugt im Korrosionsmedium auf. Das Substrat, das hierbei die Kathode darstellt, wird so lange geschützt, bis sich die Schicht weitgehend aufgelöst hat. Kathodische Schichten bestehen aus einem edleren Material als das Substrat (dieses bildet jetzt die Anode) und korrodieren unter normalen Umständen mit erheblich verminderter Geschwindigkeit. Eine solche Schicht kann

auch eine Passivschicht sein: die Ausbildung einer dünnen dichten Oxidschicht auf dem Schichtmaterial verhindert über einen weiten Potentialbereich hinweg die Auflösung der darunterliegenden Schicht. Derartig beschichtete Teile korrodieren durch die Passivierung der Korrosionsschutzschicht ebenfalls mit erheblich verminderter Geschwindigkeit. Bei Schichtverletzung oder Lochfraß kommt es zu beschleunigten Reaktionen und somit schnellerer Korrosion, da die Anodenfläche viel kleiner als die Kathodenfläche ist.

Titan gehört zu den Refraktärmetallen. Die Nitride, Karbide und Oxide dieser Elementklasse verhalten sich in nicht zu stark sauren Korrosionsmedien inert oder passiv, d.h. es findet keine Auflösung der Schutzschicht statt. Der Korrosionsangriff läuft aber durch die in den meisten realen Schichten vorhandenen Schichtfehlern ab, durch die das Korrosionsmedium an bestimmten Stellen Zugang zum Grundmaterial besitzt. Schichtfehler sind z.B. Kratzer, nichtbeschichtete Stellen durch Selbstabschattung oder Schattenbildung von Staubkörnern ( $\sim 1\mu\text{m}$   $\varnothing$ ) und insbesondere (Mikro-)Poren, die durch Fehlstellen zu Beginn der Beschichtung verursacht werden. Die Probenpräparation und die Güte der Beschichtung bestimmen demnach in großem Maß das Korrosionsschutzverhalten einer Schicht bzw. die Korrosionsgeschwindigkeit des Grundmaterials.

Um das Verhalten der Schichten zu charakterisieren, wurden in dieser Arbeit Cyclovoltammetriemessungen durchgeführt. In Abbildung 4.13 ist die Messzelle eines solchen elektrochemischen Korrosionsexperiments dargestellt. Die beschichtete Stahlprobe wird hier als Messelektrode verwendet und in einen Elektrolyten eingetaucht. Zwischen ihr und einer Gegenelektrode wird dann eine Spannung angelegt und ein bestimmter Potentialbereich mit einer bestimmten Geschwindigkeit beliebig häufig abgefahren. Eine geeichte Bezugslektrode dient dabei zur Bestimmung des an der Oberfläche der Messelektrode anliegenden Potentials. Häufig wird dafür eine Kalomelektrode verwendet. Von einem Zyklus spricht man, wenn der eingestellte Potentialbereich einmal in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung durchlaufen wurde.



Versuchsparameter	Versuchsbedingung
Messelektrode ME	beschichteter Stahl St37
Gegenelektrode GE	Platinelektrode
Bezugslektrode BE	Kalomelektrode
Elektrolyt	Essigsäure-Acetat-Puffer, pH 5,6
Potentialbereich	-1500 – 1500 mV
Potentialvorschub	10 mV/s
Zyklenzahl	50-120
gemessene Probenfläche	0,283 cm <sup>2</sup> ( $\varnothing$ 6 mm)
Temperatur	22 °C

Abbildung 4.13: Schematischer Aufbau einer Korrosionsmesszelle für die Cyclovoltammetrie. Die Messelektrode befindet sich direkt vor einer Haber-Luggin-Kapillare, alle drei Elektroden sind dabei durch Glasfritten voneinander getrennt. Die Tabelle gibt die hier durchgeführten Versuchsbedingungen an. Der Elektrolyt besteht aus 1 Mol  $\text{CH}_3\text{COONa}$  und 0,1 Mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  auf 1l deionisiertes Wasser.

Die zwischen der Mess- und der Gegenelektrode fließenden Ströme werden auf die Probenoberfläche normiert und in Abhängigkeit vom anliegenden Potenzial aufgezeichnet (Cyclovoltammogramm Abbildung 4.14).

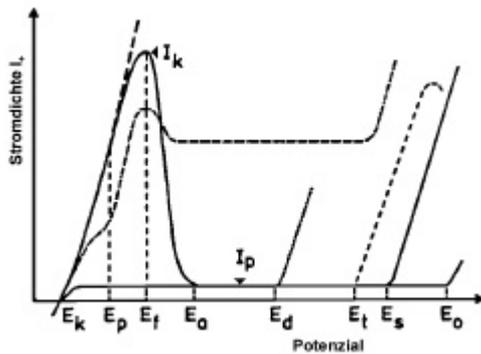


Abbildung 4.14: Anodischer Bereich eines Cyclovoltammogramms. Die Stromdichte am Flade-Potenzial bezeichnet man als kritische Stromdichte der Eisenauflösung.  $I_k$  kritische Stromdichte,  $E_k$  Korrosionspotenzial,  $E_p$  Passivierungspotenzial,  $E_f$  Flade-Potenzial,  $E_a$  Aktivierungspotenzial,  $E_d$  Durchbruchpotenzial,  $I_p$  Passivstromdichte,  $E_t$  Transpassivitätspotenzial,  $E_s$  Sauerstoffentwicklungspotenzial,  $E_o$  Oxidbildungspotenzial.

Die resultierenden Stromdichte-Potenzial-Kurven setzen sich aus allen an der Messelektrode elektrochemisch ablaufenden Reaktionen zusammen. Von besonderem Interesse ist die Reaktion der Eisenauflösung am Korrosionspotenzial und die der maximalen aktiven Auflösung des Eisens am so genannten Flade-Potenzial (Abbildung 4.14). Die maximale Stromdichte der Eisenauflösung (auch kritische Stromdichte genannt) stellt ein Maß für den maximal möglichen Korrosionsabtrag dar. Bei Erhöhung des Potenzials in positiver Richtung fällt die Stromdichte um mehrere Größenordnungen bis auf die Passivstromdichte ab, oberhalb des Passivbereiches kommt es zur Sauerstoffentwicklung. Bei verschiedenen Metallen, die lösliche Oxide bilden können, findet auch eine Auflösung des Metalls statt (Transpassivität). Beim Überschreiten des Durchbruchpotenzials dominiert der Lochfraß die Korrosion.

Wie erwähnt findet die Korrosion beschichteter Metalle vornehmlich an Schichtfehlern (Poren) statt. Eine lokale Änderung der Korrosionsbedingungen, wie z.B. des pH-Wertes, sind oft die Folge und bewirken einen beschleunigten Abtrag des Grundmaterials. Der hierbei entstehende Wasserstoff kann zu einem Druckaufbau und zu einem Versagen der Schicht führen.

Die Einrichtungen zur Durchführung der cyclovoltametrischen Messungen standen am Phys.-Chem. Institut der Universität Heidelberg zur Verfügung.

### 4.5.3 Elektrische Leitfähigkeit (Widerstandsmessung)

Die elektrische Leitfähigkeit der Proben wurde qualitativ und quantitativ auf einfache Art und Weise bestimmt. Die Messspitzen eines Leitfähigkeitsprüfgerätes (Ohmmeter) wurden im Abstand von ca. 1 cm mit der Schichtoberfläche in Kontakt gebracht und der Stromdurchgang über die Schicht gemessen. Dabei kann festgestellt werden, ob der offene Stromkreis durch das Schichtmaterial geschlossen wird, und wenn ja, welche Größenordnung hierbei der elektrische Widerstand (in Ohm) des zwischen den Messspitzen liegenden Schichtabschnitts besitzt. Das Ergebnis dieser Messung dient zur Einordnung der Schichten in das Schema Metall-Halbleiter-Isolator und ergänzt somit die Bestimmung der optischen Bandlücke des Schichtmaterials mittels der UV-VIS-Spektroskopie (Abschnitt 4.1.2.2).