

Unterschrift des Betreuers



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Herstellung von Aluminium- und Kupfergradienten in gesputterten Zirkoniumschichten zur Stabilisierung von tetragonalem Zirkoniumdioxid

Ausgeführt am

Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Ao. Univ. Prof. Dipl.- Ing. Dr. Christoph Eisenmenger-Sittner

In Zusammenarbeit mit dem

Jozef Stefan Institut der Universität Ljubljana

durchgeführt von

Christian Nöbauer

e1126868

Josefstädter Straße 105/11

1080 Wien

Wien, am 12. August 2017

Unterschrift des Studenten

Kurzfassung

Zirkoniumdioxid (ZrO_2) findet sich in vielen technischen Gebieten als Anwendung, wie zum Beispiel in Schutzschichten, in biokompatiblen Schichten oder in der Medizin. Es liegt in drei verschiedenen Modifikationen vor. Bei Raumtemperatur in monokliner Kristallstruktur, ab ungefähr $1170\text{ }^\circ\text{C}$ in tetragonaler Kristallstruktur und oberhalb von $2370\text{ }^\circ\text{C}$ in kubischer Kristallstruktur. Ziel dieser Arbeit ist es tetragonales ZrO_2 in dünnen Schichten bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Bekannte Methoden zur Stabilisierung sind zum einen die Stabilisierung durch einen sogenannten Volumensprung, zum Anderen durch Dotierung von ZrO_2 . Bei Ersterem nutzt man aus, dass die tetragonale Einheitszelle kleiner als jene der monoklinen Kristallstruktur ist. Durch einen gezielten Riss im Material zwingt man den Kristall durch innere Spannungen zur Ausbildung der kleineren tetragonalen Phase. Dies hat jedoch den Nachteil, dass der Volumensprung für technische Anwendungen störend ist. Bei Letzterem werden Sauerstofffehlstellen im Kristallgitter des Zirkoniums (Zr) erzeugt, wodurch sich eine achtfach-koordinierte Polyeder-Struktur bildet, welche sehr ähnlich der tetragonalen Symmetrie ist. Durch die starken Bindungsenergien der Dotierungsteilchen wird die Neuorientierung zu einer monoklinen Kristallstruktur bei Raumtemperatur unterdrückt. Wichtig zu erwähnen ist, dass für die Stabilisierung die Dotierungskonzentration entscheidend ist. Zur Dotierung werden zum Beispiel Y, Ca, Si, Ce, Ge, Nb, Ta oder deren Oxide verwendet.

In dieser Arbeit soll eine alternative Methode der Dotierung von ZrO_2 mit Aluminium und Kupfer erfolgen. Falls die Stabilisierung mit diesen Elementen möglich ist, soll die Dotierungskonzentration ermittelt werden. Dies erfolgt in zwei Schritten. Zuerst werden dotierte Zirkoniumschichten im Dünnschichtlabor der Technischen Universität Wien hergestellt und mittels verschiedener analytischer Messmethoden untersucht. Die Produktion der Schichten erfolgt mit einem Magnetron-Sputtergerät mit zwei Quellen. Durch eine spezielle Modifikation des Substrathalters, durch eine Wand in Richtung des Dotierungstargets, kann realisiert werden, dass sich beim Beschichtungsvorgang ein Zusammensetzungsgradient auf dem Substrat ausbildet. Dieser Zusammensetzungsgradient hat den Vorteil, dass mit wenigen Proben viele Dotierungskonzentrationen, welche entscheidend für die Stabilisierung des tetragonalen ZrO_2 ist, untersucht werden können. Anschließend werden diese Proben am Jozef Stefan Institut der Universität Ljubljana mit Sauerstoffplasma behandelt um ZrO_2 zu bilden. Danach werden die Proben auf Vorkommen des tetragonalen Zirkoniumdioxids untersucht.

Abstract

Zirconiumdioxide (ZrO_2) is well known in many technical fields, like protective coatings, biocompatible coatings or in medicine. There are three modifications of ZrO_2 . At room temperature in monoclinic crystallite structure, above 1170 °C in tetragonal and above 2370 °C in cubic crystallite structure. The aim of this work is to stabilize tetragonal ZrO_2 in thin coatings at room temperature. Well known methods to stabilize tetragonal ZrO_2 are on the one hand by a sudden volume change and on the other hand by doping. In the former case it is used that the volume of the unit cell of the tetragonal phase is smaller than that of the monoclinic one. With a specific crack the material is forced, because of internal tensions, to form the smaller tetragonal phase. The disadvantage of this method is that the crack in the material is disruptive for technical applications. In the latter case the doping leads to replacement of Zr ions by doping ions which leads to oxygen vacancies, which consequently force the solid in the formation of an eight coordinated polyhedron structure that is close to the symmetry of tetragonal ZrO_2 . The monoclinic phase of the solid is prohibited because of strong binding forces of the doping molecules. It is important to mention that the stabilization depends on the doping concentration. For doping Y, Ca, Si, Ce, Ge, Nb, Ta or their oxides are used. In this thesis an alternative method of doping ZrO_2 with Aluminium or Copper shall be investigated. If the stabilization with these elements as dopands is possible, the doping concentration should be determined. This is done in two steps. Firstly thin doped Zr coatings are produced in the Thin Film Laboratory of the Technical University of Vienna and are investigated by various analytical methods. The layers are produced with a magnetron sputtering device with two sources. As a special modification of the substrate holder, there is a wall in the direction of the doping target. So it can be realized that during the coating process a composition gradient forms on the substrate. The advantage of that compositional gradient is that with few samples many doping concentrations, which are decisive for the stabilization of the tetragonal ZrO_2 , can be investigated. Subsequently, these samples are treated with oxygen plasma to create ZrO_2 at the Jozef Stefan Institute of the University of Ljubljana and then examined for the presence of the tetragonal zirconium dioxide.

Danksagung

Ich möchte mich vor allem bei Herrn Prof. Christoph Eisenmenger-Sittner bedanken, der mich im Zeitraum der Diplomarbeit mit fachlichem Rat und Ideen unterstützt hat und als Arbeitsgruppenleiter in allen Belangen eine wichtige Ansprechperson war.

Weiters möchte ich mich bei meinen Projektpartnern am Jozef Stefan Institut, Herrn Prof. Miran Mozetic, Leiter der Plasmagruppe, sowie Dr. Rok Zaplotnik, zuständig für die Plasmabehandlung der Proben, bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe des Dünnschichtlabors, im speziellen Andreas Eder, Thomas Ernstbrunner, David Böhm, Christoph Mehofer sowie Lukas Belhadj-Merzoug, die eine äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre geschaffen haben und mir stets mit praktischen Tipps zur Seite gestanden haben.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn DI Werner Artner bedanken, der mir neben der Einschulung am Röntgeninstitut, mit besonders viel Rat bei der Interpretation der Röntgendiffraktogramme geholfen hat.

Zuletzt gebührt ein besonderer Dank meiner ganzen Familie, insbesondere meinen Eltern DI Christian und Sabine Nöbauer, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	2
2.1	Schichterzeugung durch Kathodenzerstäubung	2
2.1.1	Vakuumerzeugung	2
2.1.2	Druckmessung	3
2.1.3	Kathodenzerstäubung	4
2.1.4	Schichtwachstum	6
2.1.5	Strukturzonenmodelle	7
2.1.6	Innere Spannungen	9
2.1.7	Haftfestigkeit	10
2.1.8	Räumliche Verteilung der Dampfstromdichte	11
2.1.9	Änderung der Schichtdickenverteilung durch eine Wand	12
2.2	Grundlagen der Kristallographie	15
2.2.1	Das Kristallgitter	15
2.2.2	Bezeichnung von Punkten, Geraden und Ebenen im Kristallgitter	16
2.3	Plasmatechnik	19
2.3.1	Grundlagen	19
2.3.2	Anwendung zur Probenbehandlung	20
2.4	Selektive Oxidation von dotierten Zirkoniumsichten	21
3	Messmethoden	23
3.1	Stylusmethode	23
3.2	Atomare Kraftmikroskopie	23
3.3	Durchlichtscan	24
3.4	Rasterelektronenmikroskopie	24
3.5	Photoelektronenspektroskopie	26
3.6	Augerelektronenspektroskopie	28
3.7	Röntgendiffraktometrie	29
4	Experimente	33
4.1	Aufbau der Sputterkammer	33
4.2	Bestimmung der Beschichtungsraten und Schichtdickenverteilungen	35
4.2.1	Zirkonium	35
4.2.2	Aluminium	36
4.2.3	Kupfer	39
4.3	Phasendiagramme von ZrAl und ZrCu	41
5	Probenanalyse	47
5.1	Reine Zirkoniumproben	48
5.2	Aluminiumdotierte Zirkoniumproben	52
5.2.1	1. Probensatz	52
5.2.2	2. Probensatz	58
5.3	Kupferdotierte Zirkoniumproben	63
5.3.1	1. Probensatz	63
5.3.2	2. Probensatz	72

6 Zusammenfassung	79
A Anhang	80
A.1 Volumenprozentrechnung	80
A.2 Messergebnisse Atomares Kraft Mikroskop	82
A.3 Darstellung Substrathalterwand	89
A.4 Messprotokolle	91
Abbildungsverzeichnis	97
Tabellenverzeichnis	99
Literaturverzeichnis	100

1 Einleitung

Das Ziel der Arbeit ist es, tetragonales ZrO_2 in dünnen Schichten bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Dies soll dadurch gelingen, dass man dotierte Zirkoniumsichten mit Sauerstoffplasma behandelt und sich so das tetragonale ZrO_2 bildet.

Zuerst werden gesputterte Zr-Schichten mit einer Magnetronsputteranlage erzeugt. Als Dotierungsmaterial werden entweder Aluminium oder Kupfer verwendet. Da man davon ausgeht, dass die Stabilisierung von tet. ZrO_2 vom Dotierungsgrad abhängt, werden die Schichten mit einem Dotierungsgradienten erzeugt. Dadurch soll es möglich sein mit einer Probe viele verschiedene Zusammensetzungen zu untersuchen. Diese ZrAl- bzw. ZrCu-Schichten werden danach auf ihre Kristallstruktur, Oberflächentopologie sowie ihre Zusammensetzung untersucht.

Nachdem diese Messungen durchgeführt sind, werden die Proben mit Sauerstoffplasma behandelt. Da Zirkonium reaktionsfreudiger mit Sauerstoff ist, als die Dotierungselemente, erwartet man, dass nur dieses oxidiert. Danach werden die Proben wieder mit den gleichen Messmethoden untersucht.

Sollte die Stabilisierung des tet. ZrO_2 gelingen, soll mit Hilfe der Messungen vor der Probenbehandlung mit Sauerstoffplasma, die Reproduzierbarkeit ermöglicht werden und auch eine möglich Abhängigkeit von der Kristallstruktur des Zirkoniums nach dem Sputteringprozesses untersucht werden. Zusätzlich werden Proben mit gleichen Parameter mit erhöhter Substrattemperatur erzeugt, um auch diesen möglichen Aspekt zur Stabilisierung zu untersuchen.

Diese Arbeit bezieht sich vor allem auf den Abschnitt der Erzeugung der Schichten mit dem Sputteringprozesses. Die Erzeugung des Dotierungsgradienten soll mit einem speziellem Versuchsaufbau realisiert werden. Der Teil der Sauerstoffplasmabehandlung wird nur grundlegend erklärt werden, da dies von den Projektpartner am Jozef Stefan Institut durchgeführt werden soll.

2 Physikalische Grundlagen

Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen für diese Arbeit beschrieben. Zuerst wird die Schichterzeugung mittels Kathodenzerstäubung beschrieben, da es durch diese Methode möglich ist, Dotierungsgradienten in den Zirkoniumsichten zu erzeugen. Danach werden die wichtigsten Begriffe der Kristallographie erklärt, da Zirkoniumdioxid mit einer speziellen Kristallstruktur stabilisiert werden soll. Im Abschluss dieses Kapitels wird die Plasmatechnik bzw. die Anwendung der Plasmatechnik an den Proben. Dies ist wichtig, da so das Zirkonium in den Schichten oxidiert werden soll.

2.1 Schichterzeugung durch Kathodenzerstäubung

2.1.1 Vakuumerzeugung

Für die Erzeugung von dünnen Schichten mittels Kathodenzerstäubungs-Verfahren wird ein hohes Vakuum benötigt. Dies hat zwei wichtige Gründe. Zum einen steigt die mittlere freie Weglänge der Beschichtungsatome in der Vakuumkammer, da die Wahrscheinlichkeit für Stöße mit den Restgasatomen sinkt. Zum anderen ist dieses hohe Vakuum sehr wichtig für die Reinheit der zu erzeugenden Schicht. In Tab. 1 ist die Einteilung der Vakuumtypen nach Druck, die mittlere freie Weglänge, sowie die Bedeckungszeit dargestellt. Die Bedeckungszeit gibt an wie lange es bei bestimmten Druck dauert bis eine Oberfläche (mit Haftwahrscheinlichkeit 1) mit einer Monolage Restgasatome bedeckt ist. Dies sollte so gering wie möglich bei einem Beschichtungsprozess sein. Da jedoch in der Magnetronsputteranlage zur Beschichtung ein Arbeitsgas benötigt wird, wird der Druck so hoch wie nötig aber so niedrig wie möglich gewählt.

Vakuumtyp	Druck [Pa]	mittlere freie Weglänge [mm]	Bedeckungszeit [s]
Großvakuum	10^5 - 10^2	$5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-5}$
Feinvakuum	10^2 - 0.1	$5 \cdot 10^{-2}$ - 50	10^{-5} - 10^{-2}
Hochvakuum (HV)	0.1 - 10^{-5}	50 - $5 \cdot 10^5$	10^{-2} - 100
Ultrahochvakuum (UHV)	$< 10^{-5}$	$> 5 \cdot 10^5$	> 100

Tabelle 1: Einteilung Vakuumtypen, mittlere freie Weglänge, Bedeckungszeit [1]

Zur Vakuumerzeugung stehen viele Methoden zur Verfügung. Bei der Sputteranlage, welche in dieser Arbeit benutzt wird, nützt man eine Turbomolekularpumpe, welche zu der Gruppe der mechanischen Pumpen zählt. Diese besteht aus einer großen Anzahl von Rotoren. Durch eine sehr hohe Umdrehungszahl von bis zu 60000 Umdrehungen pro Minute wird den Gasteilchen Impuls übertragen, wodurch sie den zu evakuierenden Behälter verlassen. Durch Turbomolekularpumpen können Drücke von bis zu 10^{-7} mbar erreicht werden.

Außerdem ist vor der Turbomolekularpumpe eine Drehschiebepumpe montiert, welche zuerst ein Großvakuum von ungefähr 10^{-2} mbar erzeugt. In einer Drehschiebepumpe ist in einem zylindrischen Behälter ein Rotor exzentrisch gelagert. Durch Ventile und Drehungen des Rotors wird das Großvakuum hergestellt. [2]

2.1.2 Druckmessung

Um das erzeugte Vakuum zu messen stehen mehrere Druckmessgeräte, je nach Druckbereich und Genauigkeit zur Verfügung. Eine Übersicht der Messbereiche für bestimmte Manometer ist in Abb. 1 dargestellt.

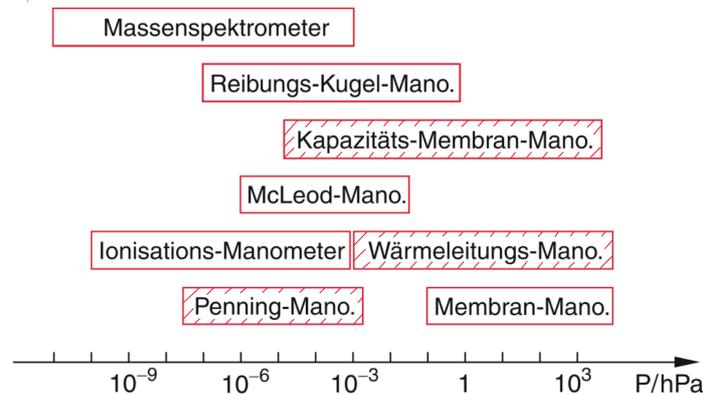


Abbildung 1: Übersicht der Druckbereiche für bestimmte Manometer [3]

- Kapazitäts-Membran Manometer nach Baratron
Die Druckmessung mit einem Kapazitäts-Membran Manometer erfolgt mittels einer Membran. An einer Seite der Membran liegt ein, im Idealfall, absolutes Vakuum an, dies dient als Referenzdruck und sollte so niedrig wie möglich sein. Auf der anderen Seite liegt der zu messende Druck, dieser sollte höher sein als der Druck auf der einen Seite. Durch den Druckunterschied wölbt sich diese Membran. Die Membran ist als eine Platte eines Kondensator konzipiert, durch die Wölbung ändert sich dessen Plattenabstand und dies kann als Kapazitätsänderung gemessen werden.
- Penning-Ionisationsmanometer
Das Penning-Ionisationsmanometer nutzt bereits vorhandene Elektronen im Gas. Durch eine angelegte Gleichspannung werden diese im elektrischen Feld beschleunigt und erzeugen durch Stoßionisation positive Ladungsträger. Dadurch entsteht ein druckabhängiger Ionisationsstrom welcher gemessen wird. Der Messbereich liegt zwischen 10^{-9} - 10^{-2} mbar.
- Pirani Wärmeleitungsmanometer
Bei einem Piraniwärmeleitungsmanometer wird ausgenutzt, dass die Wärmeleitfähigkeit von Gasen druckabhängig ist. Durch einen heizbaren Draht wird Wärme an das Gas abgegeben und gleichzeitig die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Der Messbereich einer Piranimesszelle liegt zwischen 10^{-2} - 10^3 mbar. [4]

In dieser Arbeit wurde ein Baratron-, ein Penning-Ionisations- sowie ein Pirani Wärmeleitungsmanometer verwendet um den gesamten betrachteten Druckbereich von 10^{-7} bis 10^3 mbar zu messen. Wobei das Penning-Ionisations- und das Piraniwärmeleitungsmanometer in Kombination als Pirani-Kaltkathode-Messröhre der Firma „Adixen“ des Typs „ACC 2009“ verwendet wurde. Unglücklicherweise erfolgt der automatische Umschaltvorgang zwischen den beiden Messzellen genau im Arbeitsgasdruckbereich. Deshalb musste man den Arbeitsgasdruck vor

dem Beschichtungsvorgang soweit erhöhen, dass das Gerät in die Piranimesszelle umschaltete. Danach konnte man den Druck erniedrigen, sodass der Arbeitsgasdruck noch über der unteren Grenze vor dem Zurückschalten auf das Penningmanometer lag.

2.1.3 Kathodenzerstäubung

Kathodenzerstäubung bzw. Sputtern zählt zur Gruppe der Physical Vapour Deposition Verfahren. Beim Auftreffen von Ionen mit hinreichend hoher Energie auf eine Festkörperoberfläche kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen (siehe Abb. 2):

- Ionisation
- Elektronenemission vom Target
- Elektronenemission von der Anode
- Neutralteilchenemission vom Target
- Umladung

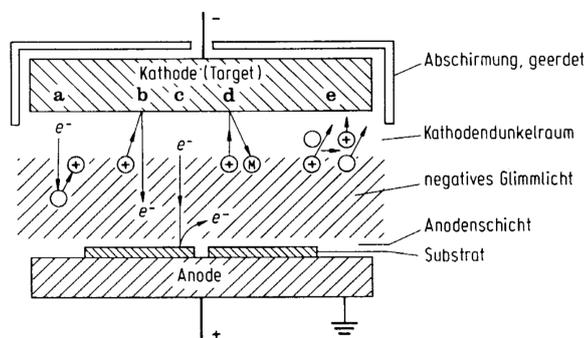
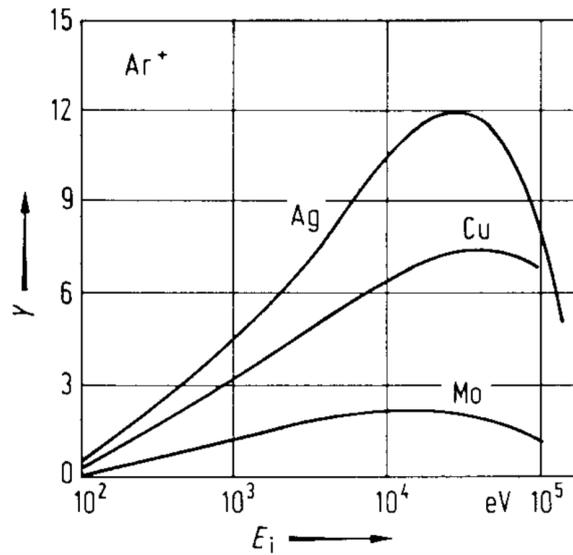


Abbildung 2: schematische Darstellung des Sputterprozesses [5]

Die Neutralteilchenemission vom Target ist relevant für den Beschichtungsvorgang. Dabei wird ein Target mit dem Substrat in eine Hochvakuumkammer gebracht. Durch eine anomale Glimmladung mit dem Target als Kathode und dem Substrat als Anode wird ein Ionenbombardement auf dem Target erzeugt. Ein großer Vorteil des Sputterprozesses ist es, dass das Targetmaterial nicht thermisch sondern durch Impulsübertrag in die Gasphase gebracht wird. Dadurch kann nahezu jede Substanz als Target genutzt werden.

Sehr wichtig für den Beschichtungsvorgang ist die Sputterausbeute Y (Sputter-Yield). Diese ist definiert als mittlere Anzahl der Targetatome, die pro auftreffendem Ion emittiert werden. Y hängt unter anderem vom Targetmaterial ab, von der Art und Energie der bombardierenden Ionen und deren Einfallswinkel. Explizit wichtig ist die Abhängigkeit von der Ionenenergie, da diese über die elektrische Leistung während des Beschichtungsvorganges gesteuert werden kann. Der Sputterprozess setzt ab einer Schwellenenergie E_{thres} ein, welche für die jeweilige Target-Ionen-Kombination charakteristisch ist. Die Ausbeute Y steigt bei senkrechtem Ioneneinfall zunächst linear mit der Ionenenergie E_{ion} an (siehe Gl. 1), erreicht dann ein Maximum und fällt danach mit steigendem E_{ion} wieder ab (siehe Abb. 3).

Abbildung 3: Sputterausbeute in Abhängigkeit von E_{ion} [5]

Der Mechanismus des Sputterprozesses wird durch stoßmechanische Wechselwirkungen zwischen den auftreffenden Ionen und den Gitteratomen des Targets beschrieben. Das einfallende Ion gibt seine Energie in Form von Stoßkaskaden an das Targetmaterial ab. Durch Stöße der Targetatome untereinander kommt es zu Impulsumkehr, welche zur Freisetzung von Targetatomen nahe der Oberfläche (≈ 1 nm) führt.

Zur Beschreibung wird dieser Prozesses in drei Regime, je nach Ionenenergie, unterteilt (siehe Abb. 4):

- Single-Knock-on-Regime
Ionenenergie klein und/oder Ionenmasse klein. Es gilt:

$$Y \propto \frac{E_i}{U_0} \quad (1)$$

U_0 ...Oberflächenenergie

Die Sputterausbeute steigt in diesem Bereich linear mit der Ionenenergie an.

- Lineare Stoßkaskade
Ionenenergie 0.1-10 keV Es gilt:

$$Y \propto \frac{4M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} \frac{E_i}{U_0} \quad (2)$$

M_t ...Masse der Targetatome

- Thermal Spike Regime
Ionenenergie > 10 keV

$$Y \propto e^{\frac{U_0}{k_B T}} \quad (3)$$

Dieses Regime folgt einer Verdampfungscharakteristik des Emissionsvolumens.

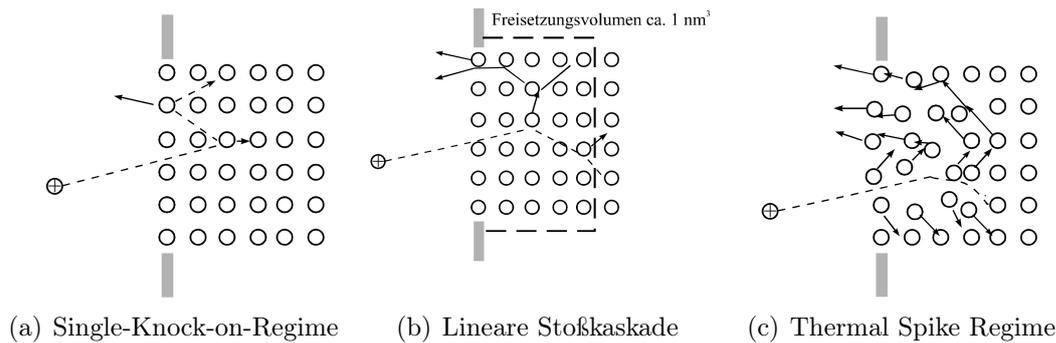


Abbildung 4: Übersicht der Sputterregime

Bei dieser Arbeit wird eine Magnetron-Sputteranlage verwendet. Durch Magnetron-Sputtersysteme können höhere Beschichtungsraten im niedrigen Druckbereich bei niedriger Substraterwärmung erreicht werden. Über dem Target wird zusätzlich zum elektrischen Feld ein transversales magnetisches Feld erzeugt. Dadurch entsteht durch die Lorentzkraft eine Elektronenfalle. Die Ionen werden aufgrund ihrer deutlich höheren Masse vom Magnetfeld nicht beeinflusst. Ein durch Ionenstoß befreites Elektron bewegt sich im elektrischen und magnetischen Feld auf einer Zykloidenbahn. Jedes mal wenn dieses Elektron durch einen Stoß Energie verliert, beginnt es eine neue Zykloidenbahn in Richtung Anode. Dadurch bleiben die Elektronen deutlich länger im Plasma und der Arbeitsgasdruck kann niedriger gewählt werden.

2.1.4 Schichtwachstum

Zur Beschreibung des Schichtwachstums auf einer Festkörperoberfläche unterteilt man den Beschichtungsvorgang vorerst in vier atomistische Elementarprozesse an der Oberfläche. [6]

1. Annäherung von Einzelatomen oder Molekülen an eine Oberfläche
Diese ist direkt abhängig von der Beschichtungsrate R . Bei der Annäherung kommt es zur Wechselwirkung der Atome oder Moleküle (Monomere) mit der kristallinen Festkörperoberfläche. In einem bestimmten vertikalen Abstand von der Oberfläche gibt es in jeder beliebigen lateralen Position ein energetisches Minimum im System Atom und Oberfläche. Meist treffen die Atome jedoch nicht gleich auf diese energetische Minima. Innerhalb von einigen Gitterschwingungen gibt das Atom seine Energie an das Festkörpergitter ab, in dieser Zeit findet das Atom ein energetisches Minimum.
2. Abgabe der Energie des Monomers an den Festkörper
Dieser Vorgang dauert einige Gitterschwingungen und aus dem freien Atom ist ein Ad-Atom geworden. Den Ad-Atomen wird thermische Energie aus dem Phononenspektrums des Festkörpers zugeführt. Dadurch sind die Ad-Atome auf der Festkörperoberfläche vertikal gebunden aber auf der Fläche leicht verschiebbar.
3. Oberflächendiffusion
Dieser Prozess beschreibt den Vorgang, dass ein Monomer durch unkorrelierte Sprünge von einem energetischen Minimum zum nächsten Springen kann. Die effektiv zurückgelegte Strecke kann mit der Theorie des Random Walk beschrieben werden und ist proportional zur Wurzel aus der Sprungzahl.

4. Desorption

Die Desorption beschreibt den Vorgang, dass ein Ad-Atom die Festkörperoberfläche wieder verlässt. Dafür muss dem Ad-Atom genügend Energie aus dem Phononenspektrum des Festkörpers übertragen werden. Für ein stabiles Schichtwachstum muss die Desorption klein im Vergleich zur Diffusion sein. Dieses Verhältnis ist Abhängig von der Aktivierungsenergie E_d und der Substrattemperatur T_S .

Für die weitere Beschreibung des Schichtwachstums unterteilt man den Vorgang in folgende Abschnitte, welche auf Grundlage von Beobachtung bzw. Keim- und Schichtwachstumstheorie basieren: [7]

1. Bildung von adsorbierten Monomeren
2. Bildung von unterkritischen Keimen (Embryos) verschiedener Größe
3. Bildung von kritischen Keimen (Nukleationsphase)
4. Wachstum der kritischen zu überkritischen Keimen unter Verarmung der Monomere in der Einfangzone
5. In Konkurrenz zu Punkt 4 tritt Nukleation von kritischen Keimen in Gebieten auf, die nicht an Monomeren verarmt sind
6. Keime berühren einander und Koaleszenz setzt ein (die entstehende Insel nimmt weniger Platz in Anspruch, sodass Nukleationspunkte wieder frei werden)
7. Monomere adsorbieren an diesen freien Plätzen (Sekundäre Nukleation)
8. Große Inseln wachsen zusammen (dabei entstehen Löcher und Kanäle zwischen diesen Gebieten)
9. Diese Löcher und Kanäle werden durch die sekundäre Nukleation aufgefüllt und eine durchgehende Schicht entsteht

2.1.5 Strukturzonenmodelle

Für das Wachstum der Schicht und ihrer Ausbildung sind drei Faktoren ausschlaggebend: [6]

- die Rauigkeit technischer Oberflächen
- die Aktivierungsenergien für die Oberflächen- und Volumendiffusion der Schichtatome
- Adatom/Substrat-Bindungsenergie

Die oben genannten Energien sind für viele reine Metalle proportional zu deren absoluten Schmelztemperaturen T_m (K). Movchan und Demchishin erstellten ein Modell welches die Mikrostruktur der Schichten nach dem Verhältnis T/T_m einteilt. In diesem Modell wird angenommen, dass in einem bestimmten Temperaturbereich einer von den drei oben genannten Effekten überwiegt und so die Mikrostruktur prägt. Es wird von drei verschiedenen Zonen ausgegangen, deshalb wird dieses Modell auch "Dreizonenmodell" genannt (Abb. 5).

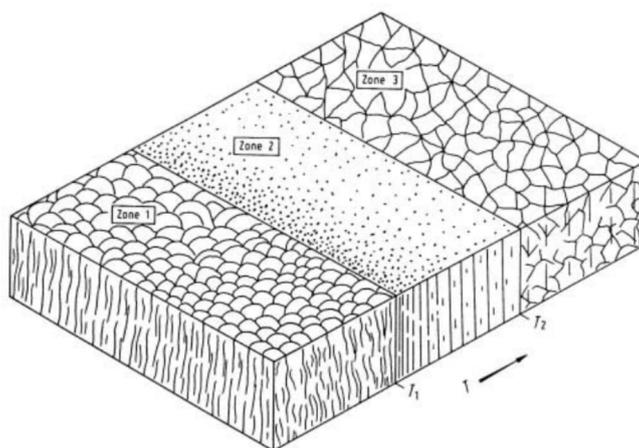


Abbildung 5: Drei-Zonen-Modell nach Movchan und Demchishin [8]

Das Modell von Movchan und Demchishin wurde für Schichtwachstum im Hochvakuum (10^{-4} bis 10^{-3} Pa) erstellt. Thornton führte Experimente mit einer Hohlkathode-Sputteranordnung bei Drücken von 0,1 bis 4 Pa mit Argon als Arbeitgas durch. [9] Thornton bemerkte, dass es zu den drei Zonen des „Dreizonenmodells“ noch eine zusätzliche Transition-Zone T gibt (Abb. 6). Diese Übergangszone ist vermehrt bei refraktären Verbindungen und mehrphasigen Legierungen ausgeprägt, und weniger bei reinen Metallen und einphasigen Legierungen.

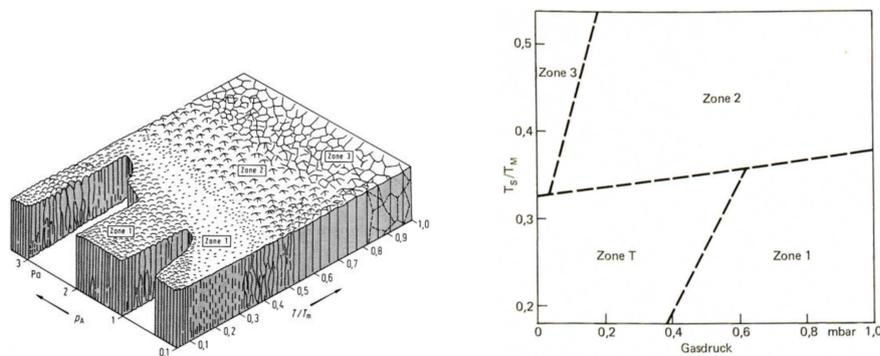


Abbildung 6: Strukturzonen nach dem Thorntonmodell in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

Im Drei-Zonen- und im Thornton-Modell stimmen die Zonen 1, 2 und 3 jeweils in ihren Merkmalen überein. Im folgenden wird genauer auf die Zonen eingegangen:

- **Zone 1**

Diese Zone befindet sich im niedrigen Temperaturbereich T/T_m . Die Adatom-Diffusion reicht nicht aus, um die Wirkung der Abschattung auszugleichen. Daher entstehen aus einer geringer Anzahl von Keimen nadelförmige Kristallite. Mit zunehmender Höhe

fangen diese mehr Schichtatome ein, werden breiter und bilden auf der Spitze stehende Kegeln mit gewölbter Basisfläche. Die Schicht ist porös, und die einzelnen Kristallite haben bei einer gegenseitigen Distanz von einigen 10 nm eine hohe Versetzungsdichte und haben aufgrund einer hohen Defektdichte, eine hohe innere Spannung. Generell stehen Schichten aus Zone 1 eher unter Zugspannungen, da es mit steigender Schichtdicke zur Koaleszenz benachbarter Kristallite kommen kann.

- **Zone T**

In dieser Zone nimmt die Adatom-Oberflächendiffusion zu und kann schon zum Teil die Abschattung ausgleichen. Außerdem ist, vor allem bei geringen Arbeitsgasdrücken, ein permanenter Strom energiereicher Teilchen vorhanden, welcher durch die Erzeugung von Oberflächendefekten die Keimdichte stark erhöhen. Es entsteht eine faserförmige und dichtere Struktur in Vergleich zu Zone 1.

- **Zone 2**

Der Temperaturbereich T/T_m nimmt weiter zu, die Oberflächendiffusion wird für das Schichtwachstum bestimmend. Es bildet sich eine kolumnare Struktur und die Porosität nimmt ab.

- **Zone 3**

Die Zone 3 beschreibt den Temperaturbereich in welchem die Volumendiffusion maßgebend für das Schichtwachstum verantwortlich ist. Es entsteht ein kristallines dichtes Gefüge aus dreidimensionalen Kristalliten. Dieser Bereich ist auch für das epitaktische Wachstum beim Sputtern sehr wichtig.

Weiters sei zu erwähnen, dass der Inertgasdruck einen Einfluss auf die Schichtstruktur hat -die Temperaturbereiche T/T_m ändern sich. Mit fallendem Inertgasdruck sinken die Temperaturen T_1 und T_2 . Dies liegt vor allem daran, dass ein permanenter Strom energiereicher Teilchen vorhanden ist. Grund dafür ist die geringere Anzahl von Kollisionen der Beschichtungsteilchen mit den Arbeitsgasatomen. Dies führt zu erhöhter Oberflächendefektdichte und dadurch zu einer erhöhten Keimdichte. Außerdem übertragen sie ihren Impuls an locker adsorbierte Adatome und erhöhen so ihre transiente Mobilität. Dies führt auch zur Erhöhung der Substrattemperatur. Diese Effekte führen vor allem zu einer T -Reduktion beim Übergang Zone 1 zu Zone T.

2.1.6 Innere Spannungen

Die inneren Spannungen in einer Schicht, auch Eigenspannungen genannt, sind wichtig für dessen Stabilität. Die innere Spannung σ lässt sich mit zwei Anteilen beschreiben:

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_i \quad (4)$$

σ_T ... thermische Spannung

σ_i ... intrinsische Spannung

Die thermische Spannung σ_T entsteht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und lässt sich theoretisch berechnen. Die intrinsische Spannung σ_i hingegen hängt von den Beschichtungsparametern ab und rührt von struktureller Unordnung her, d.h. von inkorporierten Fremdatomen und Schichtatomen, welche nicht in den Potentialminima liegen. Die intrinsischen Spannungen treten als Zug- oder Druckspannungen auf,

die Schicht versucht sich parallel zur Oberfläche auszudehnen (Druck) oder zu kontrahieren (Zug).

Bei relativ hoher Substrattemperatur im Vergleich zur Schmelztemperatur des Schichtmaterials ($T/T_m > 0,5$) bleiben die intrinsischen Spannungen wegen der erhöhten Diffusionsprozesse gering, die thermischen Spannungen dominieren. Ein Ausgleich für die thermischen Spannungen kann erfolgen indem die Schichten getempert werden. Das auftretende Fließen des Materials kann zur Bildung von Hügeln („Hillocks“) oder Löchern in der Schicht führen, je nachdem ob es Druck- oder Zugspannungen gibt. Diese Hillocks treten z.B. bei Al-Schichten auf, welche durch PVD-Verfahren hergestellt werden.

Im Vergleich zu den zuvor genannten hohen Substrattemperaturen, dominieren die intrinsischen Spannungen bei vergleichsweise geringen Substrattemperaturen ($(T/T_m < 0,5)$). Bei hinreichend dünnen Schichten ($d < 500$ nm) sind die intrinsischen Spannungen annähernd konstant. Bei Sputterschichten treten sie im Allgemeinen als Druckspannungen auf. Oft übersteigen die intrinsischen Spannungen die Zerreißfestigkeit des kompakten Schichtmaterials, was auf gewisse Verfestigungsmechanismen hinweist.

Die Bindungskräfte in der Interfacezone zwischen Substrat und Schicht müssen den Scherkräften, welche durch die innere Spannung entstehen widerstehen. Der Betrag der Scherkraft steigt mit steigender Schichtdicke, daraus folgt, dass nach Überschreiten einer kritischen Dicke sich die Schicht vom Substrat ablöst. Dies kann bereits ab einer Dicke $d=100$ nm geschehen.

2.1.7 Haftfestigkeit

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt kann es durch innere Spannungen zum Ablösen der Schicht vom Substrat kommen, vor allem bei dickeren Schichten. Eine hohe Haftfestigkeit der Schicht am Substrat ist also erwünscht, diese hängt aber auch noch von anderen Faktoren ab. Ein hohe Adhäsion wird nach Mattox durch folgende vier Punkte erreicht:

1. geringe innere Spannung in der Schicht
2. starke Atom-Atom-Bindung in der Interfacezone
3. keine leichte Deformations- oder Bruchmodus
4. keine Langzeit-Degradation im Schicht-Substrat-Verbund vorliegen

Die Haftfestigkeit hängt also von den Substrat-Schicht-Partnern, den Herstellungsbedingungen, der Mikrostruktur, dem Interfacetyp sowie der Vorbehandlung des Substrats ab.

Im folgenden wird genauer auf das Interface zwischen Substrat und Schicht eingegangen. Hierfür ist entscheidend die zuvor bereits behandelte Keimbildung und dem Schichtaufbau. Bei der Betrachtung des Interface spielt die Kontaktfläche eine entscheidende Rolle, welche wiederum von der Keimbildung und dem Schichtaufbau abhängt. Bei geringer Keimdichte ist die Haftfestigkeit wegen der geringen Kontaktfläche und der leichten Bruchfläche gering. Die Keimdichte kann durch Ionenbombardement, Oberflächendefekte, Verunreinigungen und die Beschichtungstechnik beeinflusst werden.

Laut Mattox gibt es fünf verschiedenen Interfacetype:

- **Monoschicht/Monoschicht-Übergang**

Hierbei kommt es zu einem abrupten Übergang zwischen Substrat und Schicht innerhalb weniger Atomlagen. Es gibt keine Diffusion bzw. chemische Reaktionen zwischen den Werkstoffpartnern.

- **Mechanischer Übergang**

Die Substratoberfläche ist aufgeraut und weist Poren auf, in denen das Schichtmaterial verankert wird. Dadurch kommt eine mechanische Haftung zustande. Die Rauigkeit des Substrat kann jedoch zu einer möglicherweise unerwünschten porösen Schicht führen.

- **Verbindungsübergang**

Dieser Übergangstyp kommt durch chemische Reaktion zwischen Schicht und Substrat zustande.

- **Diffusionsübergang**

Durch Löslichkeit der Werkstoffpartner und erhöhter Temperatur kommt es durch Interdiffusion zu einem kontinuierlichen Übergang.

- **Pseudodiffusionsübergang**

Der Pseudodiffusionsübergang tritt bei Materialien ein, welche nicht löslich sind, und unter großer Energieeinwirkung (z.B. Ionbombardement oder Ionenimplantation) entstehen. Hochenergetische Ionen treten in das Substrat ein und bleiben, ohne das Diffusion eintritt, dort stecken.

Bei dieser Arbeit wurde als Substrat Glas und Silizium verwendet, als Schichtmaterial Zirkonium, Aluminium und Kupfer. Da die Substrate sehr glatt waren, es keine chemische Reaktionen bzw. Diffusion zwischen den Schicht-Substrat-Materialien bei den Prozessparametern gab, trat ein Monoschicht/Monoschicht-Übergang auf.

2.1.8 Räumliche Verteilung der Dampfstromdichte

Wird von einer ebenen, kleinflächigen Quelle die Masse m_1 verdampft, so folgt für die Beschichtungsrates das Herz-Knudsen-Gesetz:

$$R = \frac{m_1}{\pi} \frac{\cos\alpha \cdot \cos\Theta}{r^2} \quad (5)$$

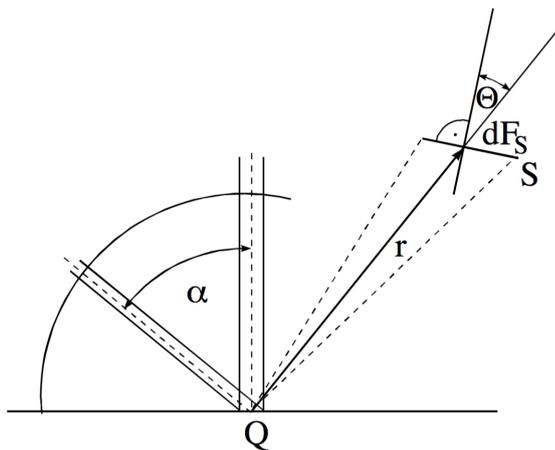


Abbildung 7: Geometrische Verhältnisse des Herz-Knudsen-Gesetzes

Beim seitlichen Target kann der Winkel θ verändert werden, da die Ausrichtung des Targets verstellbar ist.

Für ein unendlich ausgedehntes planes Substrat folgt:

$$R \propto \frac{\cos^4 \alpha}{a^2} \quad (6)$$

Wobei a der Normalabstand zwischen Target und Substrat ist. Gl. 6 ist relevant für das Zirkoniumtarget welches sich gegenüber dem Substrat befindet. Der Abstand r zwischen Substrat und Zirkoniumtarget kann verändert werden, wodurch die Beschichtungsrate R nicht nur durch die elektrische Leistung, sondern auch durch den Abstand verändert werden kann. Um eine möglichst gleichmäßige Schicht zu erhalten, ist es nötig den Abstand zwischen Target und Substrat so groß wie möglich zu wählen.

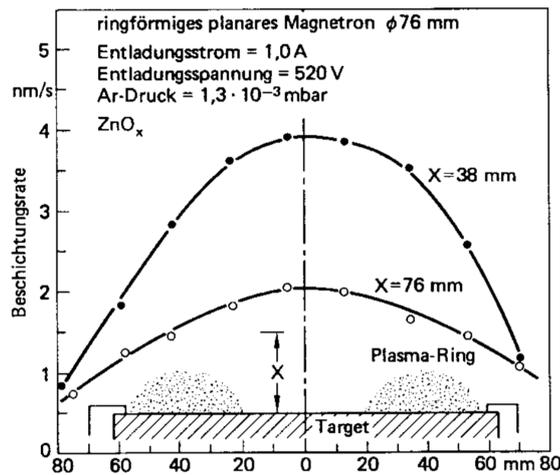


Abbildung 8: Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit vom Abstand [6]

Die zuvor genannten Beziehungen gelten für kleinflächige Quellen. Da diese Näherung für die Sputterkammer und dessen Targets nicht mehr gilt, muss bei einer theoretischen Berechnung über alle Emissionspunkte integriert werden:

$$R \propto \int f(E) R_0 dE \quad (7)$$

2.1.9 Änderung der Schichtdickenverteilung durch eine Wand

Die Motivation für die Herstellung des Dotierungsgradienten liegt darin, dass man an einer Probe mehrere Messungen mit verschiedenen Dotierungsgraden durchführen kann. Um den Zusammensetzungsgradienten auf der Probe zu erzeugen wird eine Wand am Substrathalter in Richtung zum Dotierungstarget montiert (siehe Abb. 9).

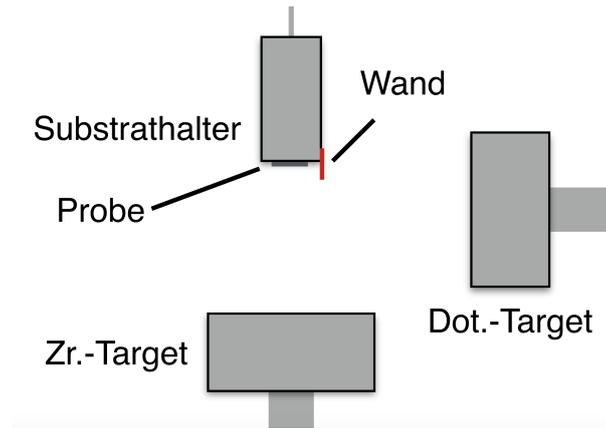


Abbildung 9: schematische Anordnung der Targets mit montierter Wand in der Sputterkammer

Dadurch wird ein Teil des Dampfstroms abgeschattet und es kommt am Substrat zu einer Beschichtungsrate von nahezu 0, direkt hinter der Wand, bis zu höheren Werten weiter weg von der Wand. Aufgrund der Gasphasenstreuung am Arbeitsgas gelangen Teilchen trotzdem hinter der Wand auf das Substrat, was zu einer deutlich veränderten Schichtdickenverteilung führt. Die Gasphasenstreuung ist abhängig vom Druck und der damit verbunden mittleren freien Weglänge der Beschichtungsteilchen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen den Weg x stoßfrei durchschreitet ist:

$$N(x) = N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (8)$$

Außerdem ist der effektive Streuwinkel abhängig vom Massenverhältnis der Beschichtungsteilchen M_T und des Arbeitsgases M_G . Der maximale Streuwinkel lautet:

$$\theta^{max} = \pm \arcsin \frac{M_G}{M_T} \quad (9)$$

Der mittlere Streuwinkel liegt zwischen $\theta = 0^\circ$ und θ^{max} . Die Anzahl der Stöße zwischen Beschichtungsteilchen und Arbeitsgasteilchen wird mit Gl. (8) bestimmt. Der effektive Streuwinkel wird dann als Mittelung aller möglicher Streuwinkel bestimmt. Der abgeschattete Bereich hinter der Wand wird mit steigendem Druck kleiner, da dadurch die Gasphasenstreuung verstärkt wird. Da durch die Gasphasenstreuung auch seitlich von der Wand Beschichtungsatome zum Substrat gelangen, wurde in dieser Arbeit eine zweite Wand angebracht welche auch noch zusätzlich seitlich das Substrat vor Beschichtungsatomen abschirmt. Dies hat den Grund, dass in einem kleinen Bereich hinter der Wand optimal keine Dotierungsatome in der Schicht auftreten sollten. Durch die seitliche Abdeckung ist diese Forderung besser erfüllt und man erkennt, dass die Beschichtungsrate hinter der Wand geringer ist (Abb.10). Alle relevanten Beschichtungsparameter sind im Anhang *Messprotokolle* illustriert.

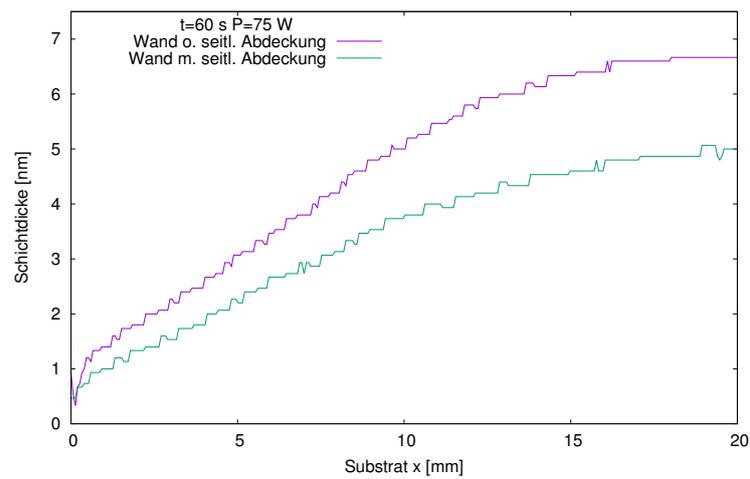


Abbildung 10:
Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit der Wand (mit oder ohne seitlicher
Abdeckung)
Aluminium auf Glas, Schichtdickenmessung mit Durchlichtscan (optische Absorbtion)

2.2 Grundlagen der Kristallographie

In dieser Arbeit wird versucht tetragonales Zirkoniumdioxid in dünnen Schichten bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Ein Festkörper versucht immer- sowie jedes andere physikalische System- den Zustand geringster Energie einzunehmen. Festes Zirkoniumdioxid ist normalerweise bei Raumtemperatur in monokliner Kristallstruktur vorzufinden. Da die Bezeichnung bzw. die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter eine essentielle Rolle in dieser Arbeit spielen, wird im folgenden auf die wichtigsten Begriffe der Kristallographie eingegangen. Ein idealer Kristall ist ein anisotroper, homogener Körper, der eine dreidimensional streng periodische Anordnung der Bausteine besitzt. Im Gegensatz dazu gibt es amorphe Körper, welche keine periodische Anordnung besitzen. Reale Kristalle sind meist nur eine Annäherung an einen idealen Kristall. Im Gegensatz zum Idealfall haben sie keine unendliche Translationsinvarianz, sondern weisen nur in gewissen Bereichen eine Periodizität auf. Zusätzlich haben reale Körper oft Gitterdefekte, das heißt einzelne Störungen im Kristallgitter treten auf. Für die Klassifikation von Kristallen verwendet man Symmetrioperationen, wie zum Beispiel der zuvor genannten Translation oder der Drehung um bestimmten Achsen. Dadurch ist es möglich dreidimensionale Kristalle in 230 Raumgruppen einzuteilen.

Außerdem sind reale, kristalline Körper meist polykristallin. Diese bestehen aus einem Gefüge von kleinen Einkristallen.

2.2.1 Das Kristallgitter

Ersetzt man in einem Kristall die Basis (Atom, Moleküle, Ionen usw.) durch Punkte, erhält man das Kristallgitter. Die Überlagerung von Basis und Kristallgitter ist die Kristallstruktur. Die Einteilung erfolgt nach den 14 Bravaisgittern (Abb. 11), welche alle möglichen Strukturen beschreiben. Grundlage ist wieder die Translationssymmetrie, das heißt die Struktur ist in jede Richtung invariant gegen Translationen. Zur mathematischen Beschreibung des Gitters wählt man drei nicht komplanare Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , die nach Betrag und Richtung die Translation von einem Gitterpunkt zum nächsten beschreiben. Zur Beschreibung jedes Gitterpunktes definiert man nun den Gittervektor \vec{r} :

$$\vec{r} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (10)$$

Das von den drei Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , auch Gitterkonstanten genannt, aufgespannte Parallelepipiped ist die sogenannte Elementarzelle des Gitters. Besitzt die Elementarzelle nur an ihren Eckpunkten Gitterpunkte, wird sie primitiv genannt. In Abb. 11 sind die 14 Bravaisgitter dargestellt. Die 7 primitiven Bravaisgitter werden übergeordnet als die 7 Kristallsysteme bezeichnet. Der Unterschied der 7 Kristallsystemen liegt in den unterschiedlichen Beträgen der Gitterkonstanten und den unterschiedlichen Winkeln zueinander. [10] Als Beispiel sind bei dem kubischen Kristallsystem alle drei Gitterkonstanten gleich lang und alle Winkel sind rechtwinklig. Die Elementarzelle hat die Form eines Würfels.

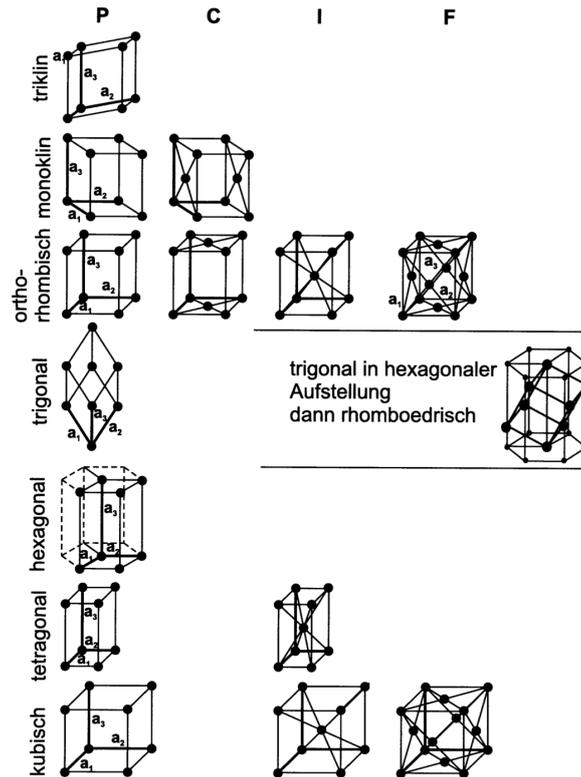


Abbildung 11: Darstellung der 14 Bravaisgitter (rhomboedrische Darstellung ist kein extra Bravaisgitter) [11]

In Abb. 11 sind in der ersten Spalte die 7 Kristallsysteme dargestellt (primitive Bravaisgitter; P entspricht primitiv). Die jeweiligen Abkürzungen sind C für Flächenzentriert, F für Innenzentriert, I für orthorhombisch-flächenzentriert.

2.2.2 Bezeichnung von Punkten, Geraden und Ebenen im Kristallgitter

Gitterpunkt

Jeder Gitterpunkt kann durch den zuvor erwähnten Gittervektor $\vec{r} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ erreicht werden. Zur Beschreibung verwendet man die Koeffizienten und die folgenden Schreibweisen:

$$uvw \text{ oder } \cdot uvw \cdot \text{ oder } [[uvw]] \quad (11)$$

Gittergerade

Eine Gittergerade wird wieder mit Hilfe des Gittervektors $\vec{r} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ dargestellt. Für eine Geradengleichung benötigt man einen Punkt und einen Vektor. Als Punkt dient der Ursprung und als Vektor eben der Gittervektor \vec{r} . Negative Vorzeichen der Koeffizienten u, v und w werden durch Überstreichen berücksichtigt. Die Notation gilt wie folgt:

$$[uvw] \text{ oder als Beispiel für negatives } u \text{ } [\overline{u}vw] \quad (12)$$

Weiters wichtig ist, dass das Zahlentripel uvw nicht für eine einzige Gerade steht, sondern für eine unendliche Schar von Geraden, welche parallel zur Gerade durch den 0-Punkt und

den Gitterpunkt uvw gehen. Also entspricht $[uvw]$ einer Richtung und nicht einer speziellen Geraden.[12]

Netzebene

Die Netzebenenbeschreibung ist vor allem für die spätere Betrachtung der Röntgendiffraktogramme wichtig, da die auftretenden Peaks mit einzelnen Netzebenen bezeichnet werden. Eine Netzebene ist durch drei Gitterpunkte charakterisiert. Diese drei Gitterpunkte beschreiben die drei Schnittpunkte der Netzebene mit den Achsen des kristallographischen Koordinatensystems (siehe Abb. 12):

$$a_1 - \text{Achse} : m00 \quad a_2 - \text{Achse} : 0n0 \quad a_3 - \text{Achse} : 00p \quad (13)$$

Zur Beschreibung der Netzebene verwendet man jedoch die reziproken Achsenabschnitte, also die reziproken Abstände der Schnittpunkte zum Ursprung:

$$a_1 - \text{Achse} : H \propto \frac{1}{m} \quad a_2 - \text{Achse} : K \propto \frac{1}{n} \quad a_3 - \text{Achse} : L \propto \frac{1}{p} \quad (14)$$

Für H , K und L sucht man den größten gemeinsamen Teiler q und bildet die sogenannten Miller Indizes:

$$h = \frac{H}{q} \quad k = \frac{K}{q} \quad l = \frac{L}{q} \quad (15)$$

Die Beschreibung der Netzebene hat die Form:

$$(hkl) \quad (16)$$

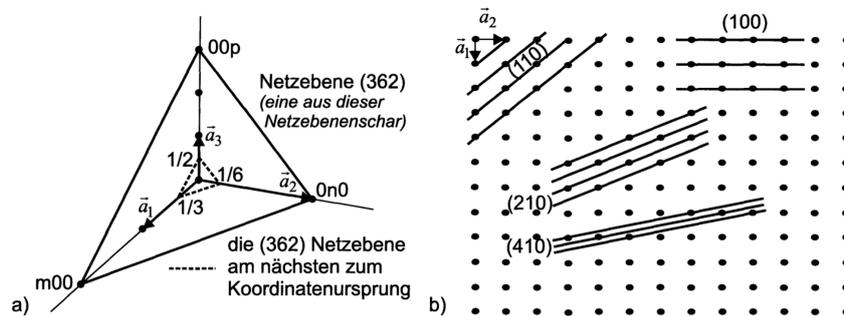


Abbildung 12: (a) Geometrische Darstellung der Netzebenenbezeichnungen; (b) verschiedene Parallelscharen [13]

Wie schon zuvor bei den Gittergeraden bezeichnet auch ein Miller-Indizes-Tripel nicht eine bestimmte Netzebene sondern eine unendlich Schar paralleler Netzebenen. Durch Rechenvorschrift nach Gleichung 15 erhält man immer jene Netzebene, welche der Koordinatenursprung am nächsten liegt. Da (hkl) den reziproken Abständen der Schnittpunkte Netzebene und Koordinatenachsen entspricht, bedeutet ein Millerindex mit 0, dass die Netzebene diese Koordinatenachse nicht schneidet. Für eine Schar von Netzebenen in einem bestimmten Kristallsystem, gibt es einen bestimmten Netzebenenabstand d_{hkl} welcher trigonometrische hergeleitet werden kann. Dadurch ist es möglich durch Ermittlung der Abstände d_{hkl} die Kristallstruktur einer Probe zu bestimmen. Genau dies wird in der Röntgendiffraktometrie gemacht. [14]

Anmerkung

Zur genaueren Einteilung der Kristalle werden noch zusätzlich zu den Bravaisgittern die Symmetrieeigenschaften berücksichtigt. Ist nach bestimmter Bewegungen, wie zum Beispiel Drehung um einen gewissen Winkel, der Kristall wieder in seiner ursprünglichen Form, spricht man von Symmetrie. Neben 3 Punktsymmetrieelemente gibt es noch translationsbehaftete Symmetrieelemente, sowie Kopplung der einzelnen Symmetrien. Dadurch kommt man zu der Einteilung in 230 Raumgruppen welche normalerweise in der Hermann-Marguin-Symbolik dargestellt werden. In dieser Arbeit genügte die Einteilung der Materialien nach den 7 Kristallsystemen.

2.3 Plasmatechnik

2.3.1 Grundlagen

Die Plasmatechnik spielt in der Beschichtungstechnologie eine wichtige Rolle. Kathodenzerstäubung, Ionenplattieren oder Plasmaätzen sind nur einige Beispiele. Zum Anderen ist die Nutzung eines Plasmas in dieser Arbeit sehr wichtig, da die erzeugten Schichten nach der Produktion mit Sauerstoffplasma behandelt werden, um diese zu oxidieren, und im erhofften Fall tetragonales Zirkoniumdioxid zu erzeugen.

Materie ist je nach Verhältnis von kinetischer zu potentieller Energie in den drei Aggregatzuständen fest, flüssig oder gasförmig vorzufinden. Führt man einem Gas weiter Energie zu, sodass die kinetische Energie des Gases steigt, kommt es zum Übergang in den vierten Aggregatzustand, dem Plasmazustand. Durch Stöße im neutralen Gas kann es ab einer gewissen kinetischen Energie der Atome oder Moleküle zur Ionisation kommen. Das Neutralgas ist nun ein ionisiertes Gas, welches aus geladenen Teilchen besteht. Dies hat zur Folge, dass ein ionisiertes Gas durch elektrische und magnetische Felder beeinflusst werden kann, zusätzlich hat es eine hohe Leitfähigkeit.

Zur Kennzeichnung von Plasmen werden folgende Kriterien benutzt: [15]

- **Debye Länge λ_D**

Zur Beschreibung der Debye-Länge verwendet man den Ansatz, dass man eine punktförmige Testteilchen mit Ladung q in das Plasma bringt. Allgemein soll gelten, dass das Plasma die Quasineutralität erfüllt, das heißt dass das Verhältnis von negativen und positiven Ladungsträger gegen 1 geht. Daraus folgt, dass die Quasineutralität um dieses Testteilchen gestört ist. Würde man die Testladung in ein neutrales Gas bringen, wäre die Feldverteilung nicht wesentlich gestört. Es gilt das Coulombfeld mit dem Potential:

$$\Phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (17)$$

Dies gilt im Plasma nicht, da die Gasteilchen, selbst geladen sind. In einer gewissen Entfernung vom Testteilchen, wird dessen Ladung von den geladenen Teilchen abgeschirmt, und sozusagen kompensiert. Für die Feldverteilung eines Testteilchens in einem Plasma gilt

$$\Phi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot e^{-\frac{r}{\lambda_D}} \quad (18)$$

mit der Debyelänge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (19)$$

Das heißt ab einer Entfernung λ_D vom Testteilchen fällt dessen Potential exponentiell ab. Die Debye-Länge λ_D gibt also die Distanz an, über welche das Feld abgeschirmt wird.

Dieses Kriterium für ein Plasma ist dann erfüllt, wenn die Systemdimensionen deutlich größer als die Debye-Länge sind. Die Debye-Abschirmung hat zur Folge, dass sich Raumladungen, welche sich zum Beispiel durch thermische Schwingungen bilden können, sich für längere Zeit nicht wesentlich über die Debye-Länge erstrecken können, da die Abschirmung rasch wirksam wird.

- **Plasmaparamter N_D**

Der Plasmaparamter beschreibt die Anzahl der Teilchen, welche sich in der Debyekugel

(Kugel mit Radius λ_D) befinden. Zur Herleitung des Potentials (Gl. 18) wurde Näherung angenommen welche nur gelten für:

$$N_D \gg 1 \quad (20)$$

N_D beschreibt die Anzahl der Teilchen in der Debye-Kugel.

- **Verhältnis der Teilchenstöße zur Plasmafrequenz ω_D**

Das dritte Kriterium beschreibt die Stoßzeiten der Plasmateilchen. Aus Gl. 20 und stoßmechanischer Rechnung folgt:

$$t_c \gg \omega_D \quad (21)$$

wobei t_c die Stoßzeit ist. ω_D steht für die Plasmafrequenz. Die Plasmaschwingungen beruhen darauf, dass auf die Plasmateilchen bei jeder Abweichung der Ladungsneutralität starke Coulombkräfte wirken, welche versucht eine homogene Ladungsverteilung herzustellen. Durch die Trägheit bewegen sich die Teilchen an der neutralen Lage vorbei und ein neuer Ladungsüberschuss entsteht. $1/\omega_p$ gibt an in welcher Zeit ein Plasma auf eine Störung reagiert, d.h. in der eine Störung abgeschirmt wird.

Gl. 21 gibt an ab welchen Zeitskalen Coulombstöße wichtig werden. Für Phänomene welche in kürzeren oder ähnlichen Zeitskalen wie $1/\omega_p$ stattfinden (z.B. Plasmaschwingungen), sind Coulombstöße vernachlässigbar. Für Leitfähigkeit, Diffusionsprozesse und andere Transportprozesse finden in Zeitskalen laut Gl. 21 statt. [16]

2.3.2 Anwendung zur Probenbehandlung

Nachdem die dünnen Schichten durch Kathodenzerstäubung erzeugt werden, werden diese mit Sauerstoffplasma in Ljubljana behandelt.

Im einfachsten Fall verwendet man zwei Elektroden mit Gleichstrom, zwischen welchen sich ein Gas befindet (Abb. 13). Bei genügend hoher Spannung (und durch äußere Einflüsse) kann sich nun bei genügend hoher Energie der Elektronen ein Plasma entzünden (DC-Entladung). Je nach Strom-Spannungs-Charakteristik lässt sich das Plasma einteilen.

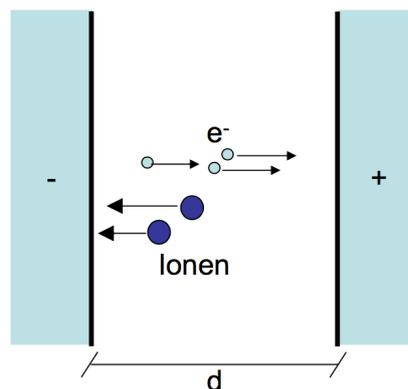


Abbildung 13: einfache DC-Entladung [17]

Um die Ladungsträgerdichte im Plasma zu erhöhen verwendet man anstatt der Gleichspannung eine Wechselspannung. Im Gegensatz zur DC-Entladung ist bei der RF-Entladung der

Verschiebungsstrom (nicht der Ohmsche Strom) der Hauptanteil des Stroms. Da die Wechselstromfrequenz typisch im Radiofrequenzbereich ($f= 13,56$ MHz) liegt, spricht man von kapazitiv gekoppelten Radiofrequenz Plasma bzw. „E-Mode“. Um die Ladungsträgerdichte weiter zu erhöhen verwendet man ein induktiv gekoppeltes RF-Plasma bzw. „H-Mode“. Dabei verwendet man ein Spule und ein Dielektrikum um ein elektrisches Feld im Plasma zu induzieren. Das Plasma stellt dabei eine einfache Sekundärwicklung eines Transformator dar. Der Verschiebungsstrom fließt im induktiven Fall im wesentlichen parallel zum Dielektrikum, während er im kapazitiven Fall normal zum Dielektrikum verläuft (siehe Abb. 14). [18]

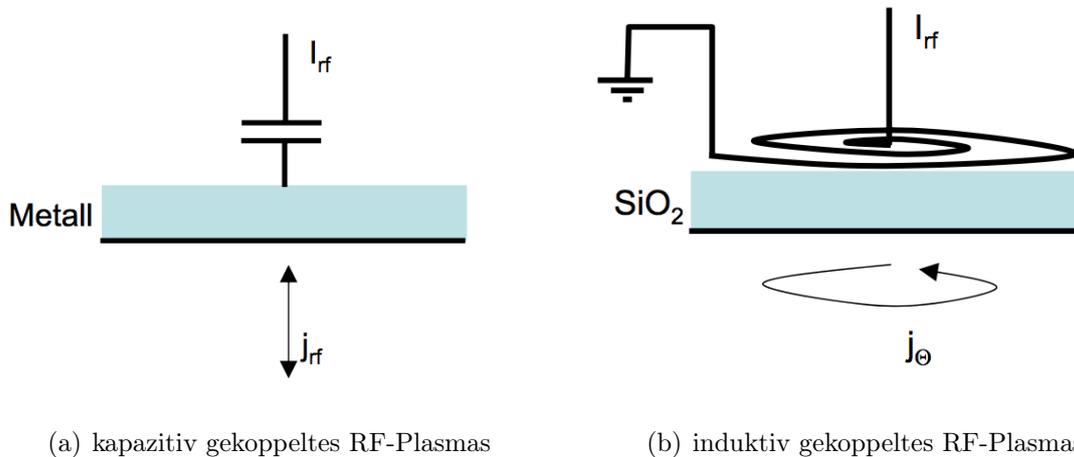


Abbildung 14: Vergleich der Stromdichten in gekoppelten RF-Plasmen [19]

In Abb. (15) ist der Kammeraufbau der Anlage in Ljubljana dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Konfiguration, welche ein induktiv gekoppeltes RF-Sauerstoff-Plasma verwendet.

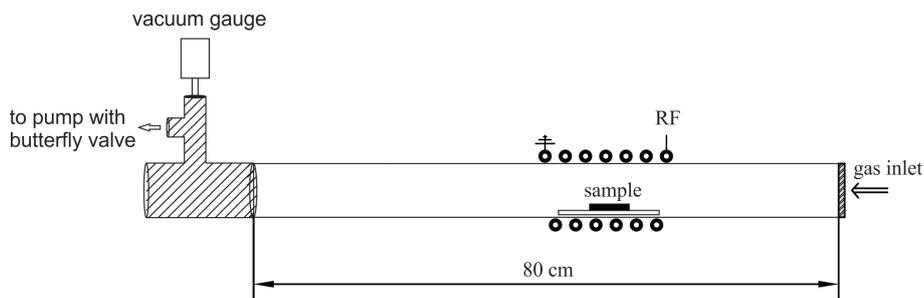


Abbildung 15: schematischer Plasmakammeraufbau in Ljubljana

2.4 Selektive Oxidation von dotierten Zirkoniumsichten

In dieser Arbeit werden dotierte Zirkoniumsichten durch Sauerstoffplasmabehandlung zur Oxidation gebracht. Die maximale Dotierungskonzentration sollte bei 35 At.% liegen, das heißt das Zirkonium in allen zu untersuchenden Schichten als großer Anteil vorliegt, dies ist für die folgenden Beschreibungen wichtig.

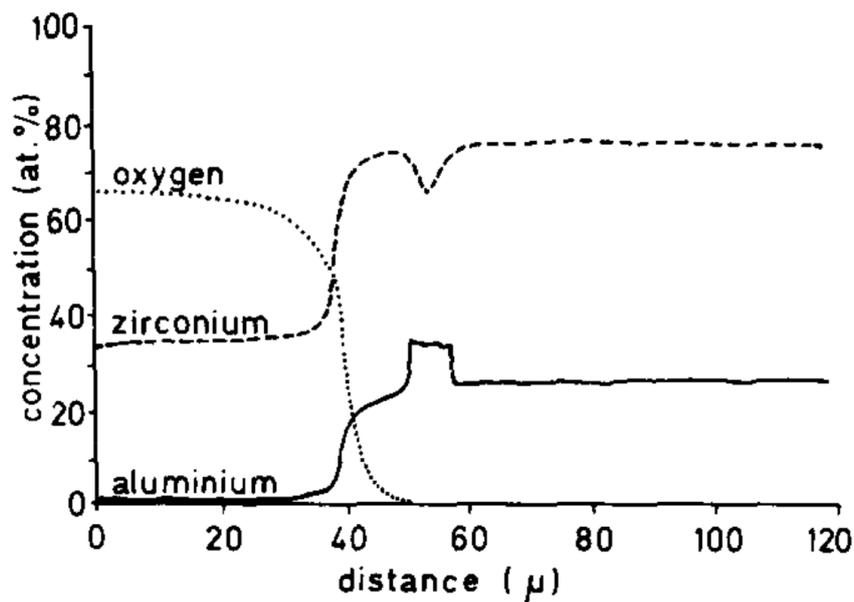


Abbildung 16: Darstellung einer oxidierten Zirkonium-Aluminium-Schicht zur Beschreibung der selektiven Oxidation [20]

In Abb. 16 ist eine Tiefenprofil-Quantifizierungsmessung einer oxidierten Zr_3Al -Schicht dargestellt. Wie zu erkennen ist kam es an der Oberfläche bis zu einer Tiefe von ungefähr $35 \mu m$ zur Oxidation von Zr. Auffallend ist, dass Al in diesem Bereich nahezu komplett in tiefere Schichten verdrängt wurde. An der Grenzfläche Oxid-Schicht steigt der Al-Anteil stark an und sinkt danach auf den normal Schichtanteil ab. Dieser Vorgang wird Selektive Oxidation genannt. Dies tritt ein wenn die Oxide der Schichtelemente nicht löslich sind, dies tritt sowohl bei Zr-Oxid und Al-Oxid, sowie bei Zr-Oxid und Cu-Oxid ein. Das weniger edle Elemente (Zr) oxidiert von der Oberfläche weg in tiefere Lagen, es bildet sich kein Oxid des edleren Dotierungsmaterials. Dieses wird aus der Oxidschicht verdrängt, dadurch kommt es an der Grenzfläche Oxid und Schicht zu einer Erhöhung des Dotierungsmaterials. Dieser Vorgang der selektiven Oxidation tritt jedoch nur ein wenn die Konzentration des edleren Material nicht unter einem kritischer Wert liegt. [21] [22]

3 Messmethoden

3.1 Stylusmethode

Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mit einem Profilometer. Ein Profilometer tastet taktil mit einer kleinen Diamantnadel über die Oberfläche. Durch teilweises Abdecken der Probe während des Beschichtungsvorganges entsteht eine Kante über die man mit dem Profilometer misst und so die Schichtdicke bestimmen kann.

Die Messungen wurden mit einem Profilometer der Firma „Taylor-Hobson“ (Typ „Subtronic 3+“) durchgeführt.

3.2 Atomare Kraftmikroskopie

Bei der Atomaren Kraftmikroskopie werden Probenoberflächen mechanisch abgetastet. Es gehört zur Gruppe der Rastersondenmikroskopie, es können örtliche Auflösungen im Nanometerbereich erreicht werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Proben nicht leitend sein müssen.

Bei einer Messung wird an einem Hebel, sogenannter Cantilever, befestigte kleine Nadel (Nanometerbereich) in einem Raster über die Probenoberfläche geführt. Durch die Probenoberfläche wird der Cantilever ausgelenkt, durch kapazitive oder optische Sensoren kann dies gemessen werden. Zu diesen Auslenkungen kommt es durch atomare Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche. Für die hohe örtliche Auflösung ist hauptsächlich der Krümmungsradius der Spitze verantwortlich, dieser beträgt meist 10-20 nm. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen zwei Betriebsmoden:

- Kontaktmodus

Hierbei steht die Nadel im direkten mechanischen Kontakt mit der Probenoberfläche. Hauptsächlich kommt es durch elektrostatische Kräfte zur Abstoßung der Nadel. Im Kontaktmodus unterscheidet man wiederum zwischen konstantem Höhen- und konstantem Kraftmodus. Beim konstantem Höhenmodus wird die Nadel ungerichtet über die Oberfläche geführt und die Auslenkung gemessen. Dieser Modus wird für glatte und harte Oberflächen verwendet und hat den Vorteil, dass eine sehr schnelle Messung möglich ist.

Beim konstanten Kraftmodus wird die Auslenkung des Cantilever geregelt konstant gehalten.

- Nicht-Kontaktmodus

Im Nicht-Kontakt-Modus ist die Spitze nicht im direkten mechanische Kontakt mit der Probe. Der Cantilever wird zur Schwingung gebracht und durch elektrische Steuerung tut er dies in Resonanzfrequenz. Kommt es nun zu atomaren Kräften zwischen Spitze und Oberfläche, kommt es zur Änderung der Resonanzfrequenz. Diese Änderung ist ein Maß für die Oberflächenbeschaffenheit der Probe. Durch diese Messmethode werden die höchsten örtliche Auflösungen des AFM erreicht. Damit können einzelne Atome oder Moleküle dargestellt werden. [23]

In dieser Arbeit wurde ein Atomares Kraftmikroskop der Marke „Veeco“ (Typ „diCaliber“) verwendet.

3.3 Durchlichtscan

Zur Bestimmung des Beschichtungsratengradienten von Aluminium bzw. Kupfer wurde ein Glasplättchen sehr dünn beschichtet (abhängig vom Transmissionskoeffizienten des Beschichtungsmaterials). Durch die Lichttransmission durch die Schicht kann man auf die Schichtdicke schließen. Die gemessenen Werte sind danach mit dem Elektronenmikroskop überprüft worden.

Die Proben wurden mit einem Gerät der Marke „Epson“ (Typ „Perfection V750 Pro“) gescannt und mit dem Programm „Diamondview“ weiterverarbeitet und die Schichtdicken bestimmt. Für die Messung ist zu beachten, dass die Proben mit dem Scan-Programm „Silver Fast Epson“ im „48 BIT HDR FARBE“-Modus durchgeführt wurden. Im Programm „Diamondview“ wurden vor der Messung mit „Dielectric Calc“ zuerst ein Dunkelreferenz-Wert ($T=0$) und ein Referenzwert für das unbeschichtete Glasplättchen (Substrat: Glas (einfach beschichtet); Substrat Dicke: $1000 \mu\text{m}$) bestimmt.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Messung der Schichtzusammensetzung wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope) mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet. Die Elektronenmikroskopie ist zur Identifikation aller Elemente des Periodensystems mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium geeignet.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein fokussierter Elektronenstrahl über eine Oberfläche gerastert. Durch den hochenergetischen Elektronenstrahl kommt es in der Probe zu Stoßionisation von Innerschalenelektronen. Darauf folgt Auffüllen des Elektronenlochs von äußeren Elektronen und Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung. Durch Messung der emittierten Röntgenstrahlung kann die Zusammensetzung der Probe bestimmt werden.[24] In Abb. 17 ist ein schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops dargestellt. Die Abbildung zeigt ein kombiniertes System, welches zum einen einen Elektronen-, als zum anderen auch einen Röntgenstrahldetektor besitzt. Zur Realisierung werden neben Hochvakuum einige wichtige Bauteile benötigt, welche im folgenden kurz beschrieben werden.

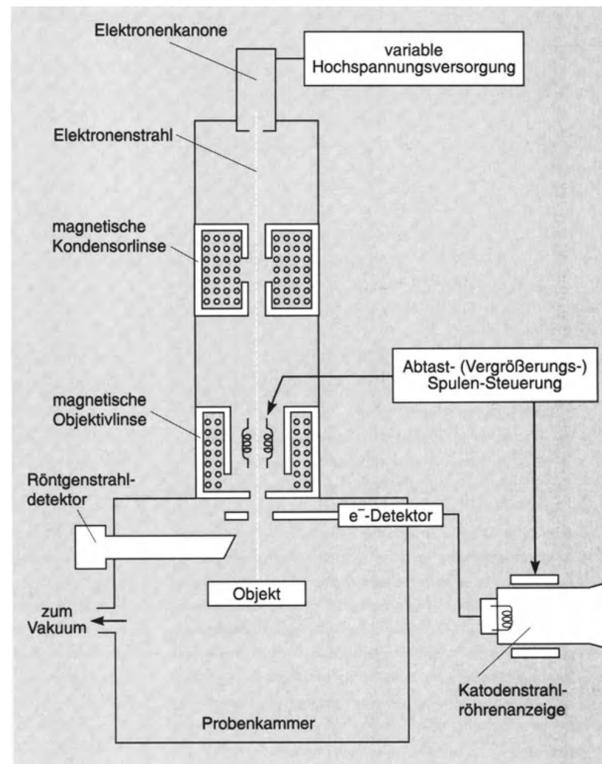


Abbildung 17: schematischer Aufbau Rasterelektronenmikroskop (SEM) [25]

Der energiereiche Elektronenstrahl wird mit Hilfe einer Elektronenkanone in das System injiziert. Das am meisten verwendete Prinzip ist in Abb. 18 dargestellt. Es besteht aus einem geheiztem Wolframdraht, welcher haarnadelförmig gebogen ist. An diesem Draht wird ein Potential von 1-50 kV angelegt, darüber befindet sich der sogenannte Wehnelt-Zylinder, welcher negativ dazu geladen ist. Durch das erzeugte elektrische Feld konvergieren die Elektronen an den Kreuzungspunkt d_0 .

Ein weiterer Typ beruht auf dem Feldemissionsprozess. Hierbei dient eine stabförmige Wolfram- oder Kohlenstoffkathode als Quelle (FEG; Field Emission Gun). Durch ein sehr hoch angelegtes Potential entsteht an der Spitze ein so hohes elektrische Feld, dass Elektronen aus der Spitze „heraustunneln“. Durch diese Methode entstehen Strahlendurchmesser von nur 10 nm (vgl. Wolfram-Filament 50 nm).[26]

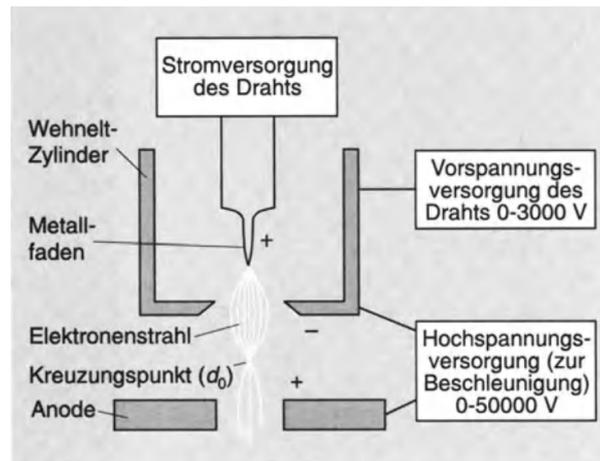


Abbildung 18: schematischer Aufbau Haarnadelförmige Elektronenkanone [25]

Die in Abb. 17 gezeigten magnetische Kondensator und Objektivlinsen dienen dazu, das Bild am Konvergenzpunkt ($d_0 = 10\text{-}50\ \mu\text{m}$) auf eine endgültige Punktgröße von $5\text{-}200\ \text{nm}$ auf der Probe zu reduzieren. Die Kondensatorlinse (eine oder mehrere Linsen) bestimmt die Durchflußstärke des Elektronenstrahls, welcher die Objektivlinse erreicht. Diese ist wiederum für die Größe des Elektronenstrahls zuständig, welcher die Objektfläche erreicht. Das Abrastern des Objekts wird mittels zweier Paare (x- u. y- Richtung) elektromagnetischer Spulen erreicht, welche innerhalb der Objektivlinse liegen. [27]

Der Detektor kann wie in Abb. 17 gezeigt, entweder Elektronen oder Elektromagnetische Strahlung messen. Zur Elektronenmessung ist der Röntgenzintillationsdetektor am weitesten verbreitet. Der Detektor besteht aus einem dotierten Glas- oder Plastiktarget, welches bei Elektronenkontakt eine Kaskade sichtbarer Photonen aussendet. Diese werden über einen Lichtleiter zu einer Photomultiplier-Röhre geschickt, dadurch verstärkt und gemessen. Zur Messung von Röntgenstrahlung gibt es Wellenlängendispersive (WDX) und Energiedispersive (EDX) Messmethoden. Ersterer nutzt Beugung der charakteristischen Röntgenstrahlung durch einen natürlichen oder synthetischen Kristall um die einfallende Strahlung wellenlängenspezifisch aufzuspalten. Letzterer misst die Energie jedes einzelnen einfallenden Photons. Durch Absorption entstehen in einem Halbleitermaterial im Detektor Elektronen-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des Photons ist. Vorteil des EDX gegenüber des WDX ist die simultane Messung des gesamten Röntgenspektrums, jedoch hat EDX eine geringere Nachweisempfindlichkeit. [28]

Die Untersuchungen wurden an der TU Wien auf einem Elektronenmikroskop der Firma „FEI“ (Typ „Quanta FEG 250“) durchgeführt.

3.5 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) wird im Gegensatz zum Rasterelektronenmikroskop das Objekt mit Röntgenstrahlung angeregt. Durch den Photoeffekt werden Elektronen aus der Atomhülle befördert, die kinetische Energie des Photoelektrons wird gemessen. In Abb. 19 (a) ist die Energiegleichung dargestellt.

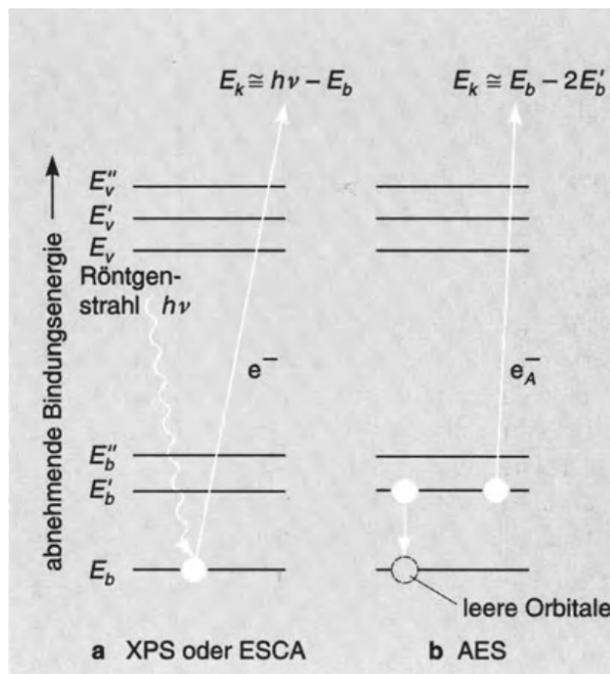


Abbildung 19: schematischer Vergleich von XPS (a) und AES (b) [29]

Ein Photon des monochromatischen Röntgenstrahls (Energie $h \cdot \nu$) schlägt ein Elektron e^- aus dem K-Orbital mit Bindungsenergie E_B . Die kinetische Energie des ausgesandten Elektrons E_k wird mit einem Elektronenspektrometer gemessen. Die Bindungsenergie kann mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$E_b = h \cdot \nu - E_k - w \quad (22)$$

w ist in diesem Fall ein Korrekturterm für das Elektronenspektrometers, welcher festgelegt werden kann.

Gl. 22 beschreibt den großen Vorteil der Photoelektronenspektroskopie gegenüber der Rasterelektronenmikroskopie: die Oxidationsstufe sowie der Bindungstyp des Moleküls kann bestimmt werden, da die Bindungsenergie des Elektrons gemessen werden kann. Auch hier ist die Identifizierung jedes Elements des Periodensystems, bis auf Helium und Wasserstoff, möglich. Zusätzlich kann noch durch geeignete Instrumentierung des Geräts, ein Objekt durch Tiefen-XPS-Profilung untersucht werden. Hierbei wird abwechselnd die Oberfläche der Probe durch XPS untersucht und danach durch Sputtern die Oberfläche abgetragen. Nachteil dieser Methode ist, dass die Probe nach der Messung teilweise unbrauchbar ist.

Zur Realisierung eines XPS-Geräts benötigt es grundsätzlich eine monochromatische Röntgenquelle, einen Analysator, einen Probenhalter sowie einen Elektronendetektor (siehe Abb.20).

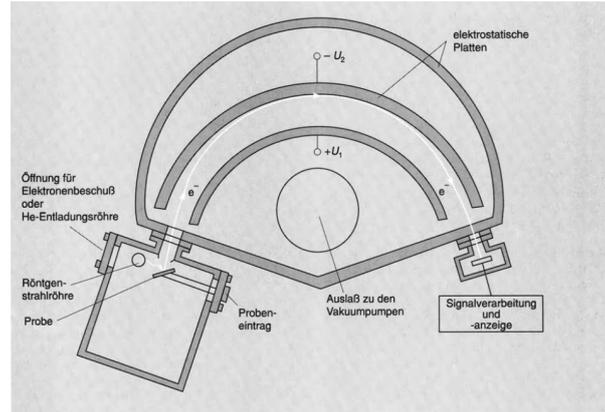


Abbildung 20: schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektroskops mit Halbkugelanalysator [30]

Als monochromatische Röntgenquellen werden meistens Magnesium- oder Aluminiumtargets als Röntgenquellen verwendet. Die K_{α} -Linien dieser beiden Elemente besitzt eine vergleichsweise sehr geringe Bandbreite, was zu einer höheren Auflösung führt. Durch Kristallmonochromatoren kann die Bandbreite noch weiter verringert werden. Zur Messung der ausgesandten Elektronen benötigt es Analysatoren, zur Selektion von Elektronen bestimmter Energie, und Detektoren welche diese dann nachweisen können. Als Elektronenanalysator wird meist ein Halbkugelanalysator verwendet (Abb. 20). Die ausgesandten Elektronen werden zwischen zwei Halbkugeln, zwischen welchen ein elektrisches Feld verläuft, je nach ihrer kinetischen Energie abgelenkt. Durch Veränderung des elektrischen Feldes kann der Ablenkwinkel verändert werden.

Als Detektoren werden in den meisten Fällen Festkörper-Kanal-Elektronenvervielfacher verwendet. Ein einfallendes Elektron erzeugt dabei eine Kaskade von vielen Elektronen, dessen Impuls gemessen werden kann. [31]

3.6 Augerelektronenspektroskopie

Im Gegensatz zur Photonenelektronenspektroskopie beruht die Auger-Elektronenspektroskopie auf einem 2-Stufen-Prozess (Abb. 19): Im ersten Schritt wird durch einen Röntgen- oder Elektronenstrahl ein Atom A, durch Herausschlagen eines Innerschalen-Elektrons e_A^- , angeregt. Für die Anregung durch einen Elektronenstrahl lautet die Reaktionsgleichung wie folgt:



In dieser Gleichung entspricht A^{+*} dem angeregten Atom, e_i^- dem Elektron aus dem Elektronenstrahl und $e_i'^-$ dem selben Elektron nach der Wechselwirkung mit dem Atom. Der zweite Teilschritt des Auger-Prozesses ist wie folgt:



Das Elektronenloch, welches zuvor entstanden ist, wird von einem äußeren Elektron gefüllt. Jene Energie die hierbei frei wird, löst das Auger-Elektron e_A^- mit der Energie E_k aus dem Atom. Wichtig zu erwähnen ist, dass die Energie zum Herauslösen des ursprünglichen Elektrons e_A^- unwichtig für die Auger-Elektronen-Energie ist. Es ist also keine monochromatische

Energiequelle als Einstrahlung nötig. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ist die Differenz zwischen der Energie, die bei der Relaxation des angeregten Ions ($E_b - E'_b$) abgegeben wird und der Bindungsenergie des zweiten Elektrons (E'_b). Daher gilt:

$$E_k = (E_b - E'_b) - E'_b = E_b - 2E'_b \quad (25)$$

Auger-Prozesse werden in Form von Orbitalübergängen beschrieben. So bedeutet ein KLL-Auger-Übergang zunächst die Entfernung eines K-Elektrons, gefolgt vom Auffüllen des Lochs durch ein L-Elektrons und einer simultanen Freisetzung eines L-Elektrons. Als Quellen, Analysatoren und Detektoren dienen ähnliche Typen wie bei den beiden zuvor genannten Messmethoden. [32] AES und XPS liefern ähnlich Ergebnisse haben jedoch in gewissen Bereichen ihrer Stärken. AES ist vor allem bei Elementen mit niedriger Ordnungszahl sehr empfindlich und hat eine sehr hohe räumliche Auflösung.

3.7 Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur der erzeugten Schichten wurde mit Röntgendiffraktometrie untersucht. Hierbei nutzt man Beugungsphänomene von Röntgenstrahlung an geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen.

Zur geometrischen Veranschaulichung der Beugungsbedingungen, wird oft die Interpretation nach W.L. Bragg verwendet. Dabei führt man die Röntgenbeugung auf eine selektive Reflexion an einer Netzebenenschar zurück.

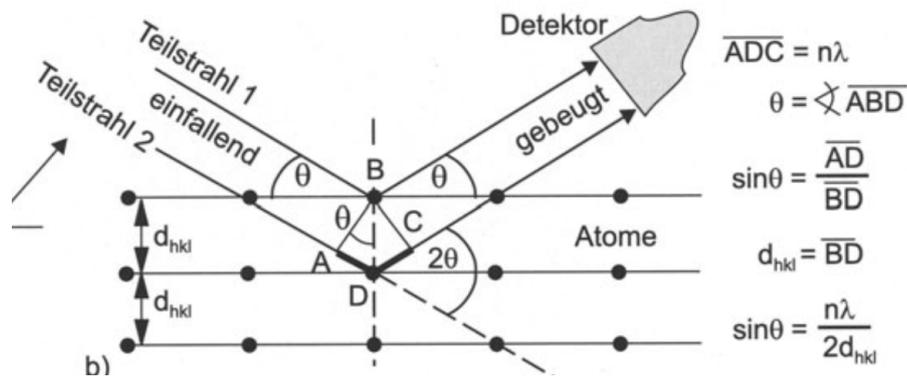


Abbildung 21: schematische Darstellung zur Herleitung der Bragg'schen Gleichung [33]

Hat man eine Atomanordnung in einem Kristall, bei der eine betrachtete Netzebenenschar mit ihrem Netzebenenabstand d_{hkl} parallel zu Oberfläche liegt, und bestrahlt man diesen Kristall mit monochromatischer Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ , so werden Strahlungsanteile des Teilstrahles 1 reflektiert (Abb. 21). Die Reflexion findet an den kernnahen Bereichen der Atome der Netzebene statt. Die Röntgenstrahlung dringt in den Kristallit ein und der Teilstrahl 2 wird in gleicher Weise wie Teilstrahl 1 reflektiert, aber an einer tieferen liegenden Netzebene. Dieser legt einen etwas längeren Weg zurück als Teilstrahl 1, die Strecke ADC. Die beiden Teilstrahlen überlagern sich, ist die Strecke ADC ein Vielfaches der Wellenlänge λ , dann interferieren die beiden Teilstrahlen konstruktiv. Das heißt es gibt nur Reflexionen für bestimmte Winkel θ . Dieser Winkel θ hängt vom Netzebenenabstand d_{hkl} und der Wellenlänge λ ab. Dies führt zur Bragg'schen Gleichung:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (26)$$

Der Faktor n gibt die Ordnung der Interferenz an. [34]

Es steht eine Vielzahl von Methoden der Röntgendiffraktometrie zur Verfügung, im Folgenden wird nur auf die Bragg-Brentano-Messmethode eingegangen, da diese in dieser Arbeit genutzt wurde.

Die Versuchsanordnung ist in Abb.22 dargestellt. Der monochromatische Röntgenstrahl wird von der Röntgenquelle mit dem Einfallswinkel θ auf die Probe gestrahlt. Unter dem Ausfallwinkel θ wird der Strahl reflektiert und dessen Intensität vom Detektor gemessen. Die Röntgenquelle und der Detektor befinden sich im gleichen Strahlenabstand R von der Probe um Divergenzeffekte zu minimieren. Das heißt sie befinden sich auf einem Kreis, dem sogenannten Goniometerkreis. Die fortlaufende Messung startet von kleinen zu immer größeren θ -Winkeln. Zur Auswertung werden die Zählraten auf der Koordinate zu $2\cdot\theta$ auf der Ordinate dargestellt. In Abb. 22 sind noch Blenden und Spiegel im Strahlengang dargestellt. Für die Versuchsanordnung in dieser Arbeit wurde eine Röntgenröhre mit Kupfer als Anodenmaterial verwendet. Damit der Einstrahlwinkel möglichst scharf war, wurde zum Parallelisieren des Röntgenstrahls Parallelspiegel und zusätzlich eine Divergenzblende, um Störstrahlung auf der Probe zu verhindern, verwendet. Analog wurde vor dem Flächendetektor eine Streublende, verwendet. [35]

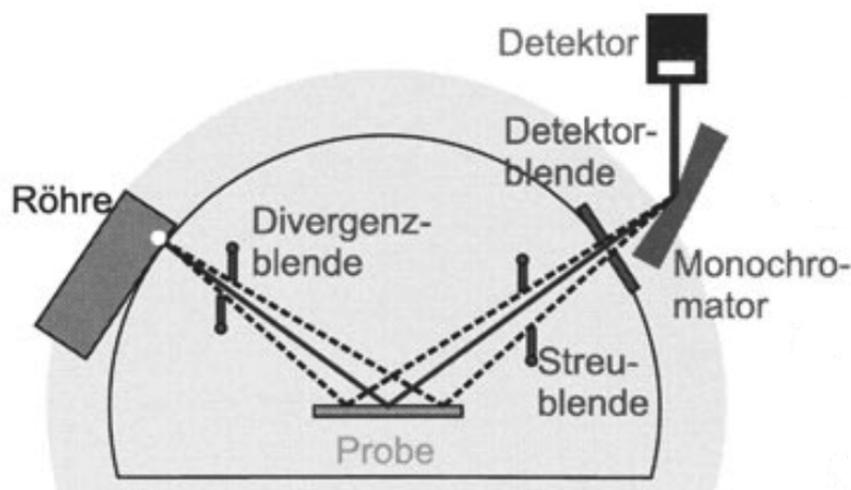


Abbildung 22: schematische Darstellung einer Bragg-Brentano-Anordnung [36]

Bei gesputterten, dünnen Schichten kommt es noch zu einigen Besonderheiten bei der Untersuchung mit Röntgendiffraktometrie. Durch den Beschichtungsprozess kommt es oft zu wesentlich höheren inneren Spannungen im Schicht- als im Bulkmaterial. Vielfach werden die Schichten als epitaktische Schichten aufgebracht, die dabei sich vollziehenden Verwachsungsprozesse und eventuelle Kristallstrukturfehlanspassungen sind von großem messtechnischen Interesse, da sie die Schichteigenschaften wesentlich verändern und sich auch die Messergebnisse im Vergleich zum Bulkmaterial abändern.

In Abb. 23 sind typische Netzebenenorientierungen von Schichten schematisch dargestellt. Liegt eine epitaktische Schicht wie in Abb. 23 (a) vor, so kommt es zu Beugungsdiagrammen mit meist nur einem oder mehreren Beugungspeaks höherer Ordnung. In Abb. 23 (b) ist eine epitaktische Schicht mit einer Fehlorientierung zur Oberfläche dargestellt. Bei größerer Fehlorien-

tierung (ab 3° zur Oberfläche) kommt es zum Beispiel bei einer Bragg-Brentano-Anordnung zu einem sogenannten vorgetäuschten amorphen Beugungsdiagramm, röntgenamorph genannt. Durch die Fehlorientierung ist die Bragg-Bedingung nicht erfüllt und es sind keine Beugungsmaxima bei den erwarteten 2θ -Winkeln messbar. Durch eine zweidimensionale Beugungsanalyse ist es möglich das Beugungsdiagramm zu verbessern. Dabei beugt man die Probe in verschiedene Richtung um die beiden Oberflächenachsen um die Fehlorientierung zu "kompensieren".

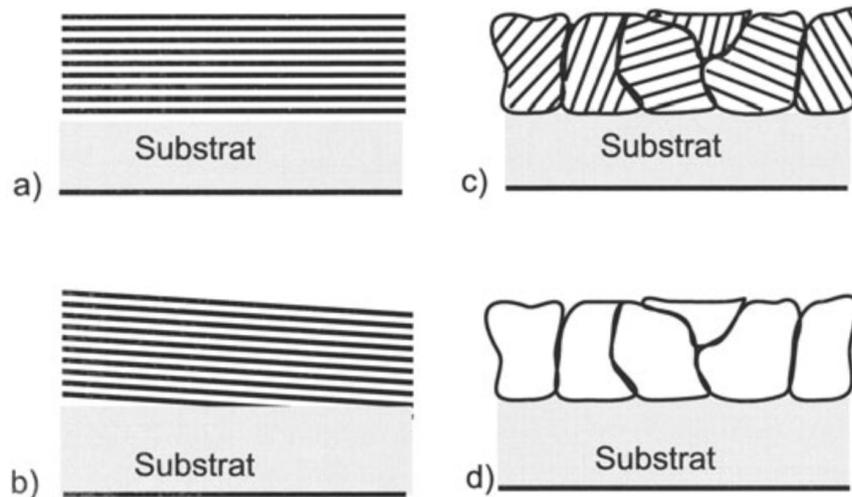


Abbildung 23: Möglichkeiten der Schichtausbildung (a) epitaktisch, (b) epitaktisch fehlorientiert, (c) polykristalline Schicht, (d) amorphe Schicht [37]

Außerdem kann es sich um ein polykristalline Probe handeln, Abb. 23 (c). Die einzelnen Kristallite werden durch eine Kristallorientierung zur Oberfläche und Probenkante gekennzeichnet. Zur Beschreibung werden Netzebenennormalen, welche mit den Richtungen der reziproken Gittervektoren übereinstimmen, benutzt. In einem polykristallinen Material sind alle Orientierungen regellos gleichmäßig verteilt, die Beugungsdiagramme sollten mit den Werten des Bulkmaterials übereinstimmen. Nutzt man eine Bragg-Brentano-Anordnung kann es zu einem röntgenamorphem Beugungsdiagramm kommen, da nur jeweils wenige der möglichen Netzebenennormalen senkrecht zur Werkstoffoberfläche ausgerichtet sind. Als Beispiel sind in Abb. 24 drei verschiedene Kornarten, mit verschiedenen Netzebenenabständen, dargestellt. Kornart 1,2 und 3 erfüllen die Braggsche-Bedingung und führen zu Intensitätsmaxima im Detektor. Die mit 0 gekennzeichneten Körner erfüllen dies nicht und erzeugen so keine Reflexe.

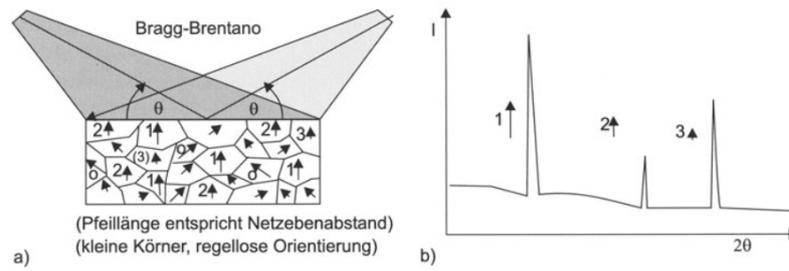


Abbildung 24: schematische Darstellung der Kornstruktur eines Werkstoffs und seiner Netzebenenorientierung und mögliches Diffraktogramm[38]

Zum Abschluss ist noch eine amorphe Schicht in Abb. 23 (d) dargestellt, es liegt keine geordnete Schicht vor. [39]

4 Experimente

4.1 Aufbau der Sputterkammer

In dieser Arbeit sollte die Stabilisierung von tetragonalem ZrO_2 mit Hilfe von Aluminium- bzw. Kupferdotierung untersucht werden. Hierfür sollten Zirkoniumsichten mit Aluminium oder Kupfer produziert werden, um danach mit Sauerstoffplasma behandelt zu werden und das entstehende ZrO_2 auf dessen Kristallstruktur zu untersuchen. Es wurde erwartet, dass die Kristallstruktur von ZrO_2 von der Dotierungskonzentration abhängt. Aus diesem Grund war das Ziel eine Zr-Schicht mit einem Dotierungskonzentrations-Gradienten zu produzieren, um anhand weniger Proben viele Dotierungskonzentrationen und der daraus folgenden Kristallstruktur von ZrO_2 zu untersuchen. Deshalb wurde eine spezielle Sputterkammer verwendet, welche aus zwei Targets besteht. In Abb. (25) ist der Geräteaufbau schematisch dargestellt. Als Target 1, gegenüber vom Substrat, wurde Zirkonium verwendet damit die Anzahl von Zr möglichst konstant in der Schicht ist. Als Target 2 wurde das Dotierungsmaterial (Al oder Cu) verwendet. Da sich dieses an der Seite befand, kam es, wie zuvor erwähnt, durch zwei Effekte zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Dotierungsteilchen am Substrat. Zum einen durch die radiale Abhängigkeit (Gl. 6) und zum anderen durch die montierte Wand am Substrahalter zwischen Target 2 und Substrat (Abb. 26(a) und 26(b)). Durch die Wand und die Gasphasenstreuung kommt es zur Ausbildung des erwünschten Beschichtungsgradienten in der Schicht. Die eingezeichneten Abstände in Abb. 25, sowie die Höhe der Wand sind verstellbar.

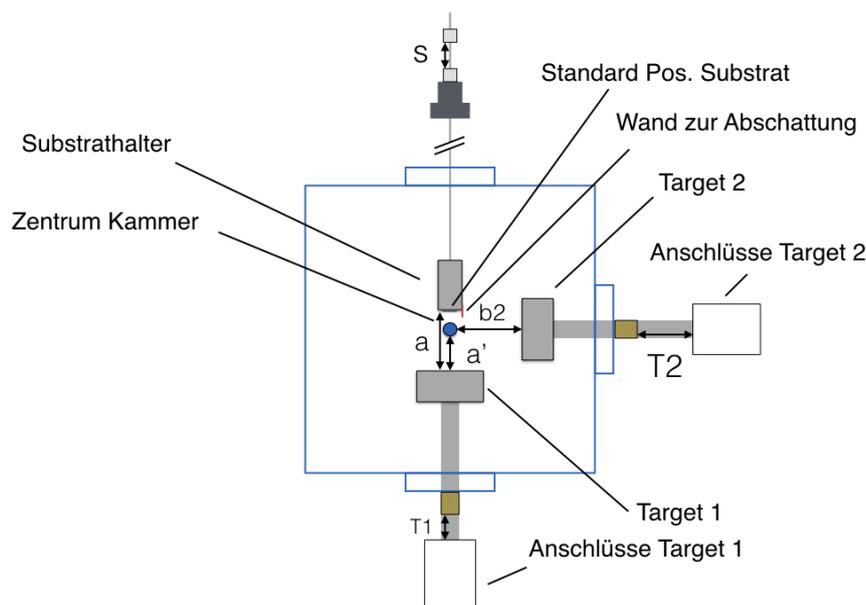
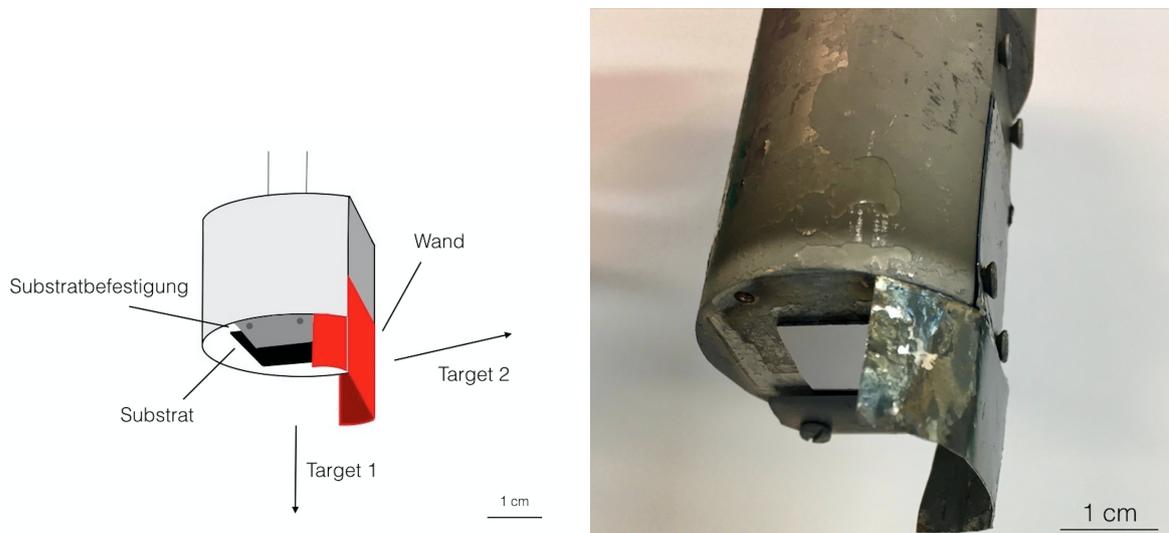


Abbildung 25: Sputterkammeraufbau

Target 1 entspricht Zirkoniumtarget, Target 2 entspricht Dotierungstarget

Um einen gleichmäßigen Zusammensetzungsgradienten zu erzeugen wurde eine Wand mit seitlicher Abdeckung verwendet. Diese seitliche Abdeckung wird benötigt damit Beschichtungsteilchen vom Dotierungstarget nicht seitlich an der Wand und durch Gasphasenstreuung an

das Substrat gelangen können.



(a) schematische Darstellung Substrathalter mit montierter Wand

(b) Substrathalter mit montierter Wand

Die Substrate für die Proben waren dotierte Siliziumplättchen mit einer Dicke von $625 \pm 25 \mu\text{m}$. Für die Bestimmung der Beschichtungsrate wurden ebenfalls Siliziumplättchen als Substrat verwendet, da diese sehr glatt sind, was für die Messung mit dem Profilometer sehr wichtig ist. Für die Messung der Schichtdicke bzw. den Schichtdickenverlauf der Dotierungsmaterialien mit dem Durchlichtscanner wurden Mikroskopprobenträger aus Glas verwendet, da für die Messung ein Substrat mit einem hohen Transmissionskoeffizienten benötigt wird. In Abb. 26 ist je ein unbeschichtetes Substrat, aus Silizium und Glas, dargestellt.

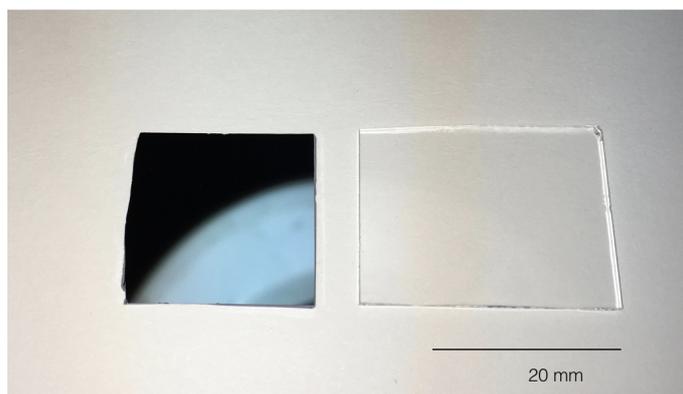
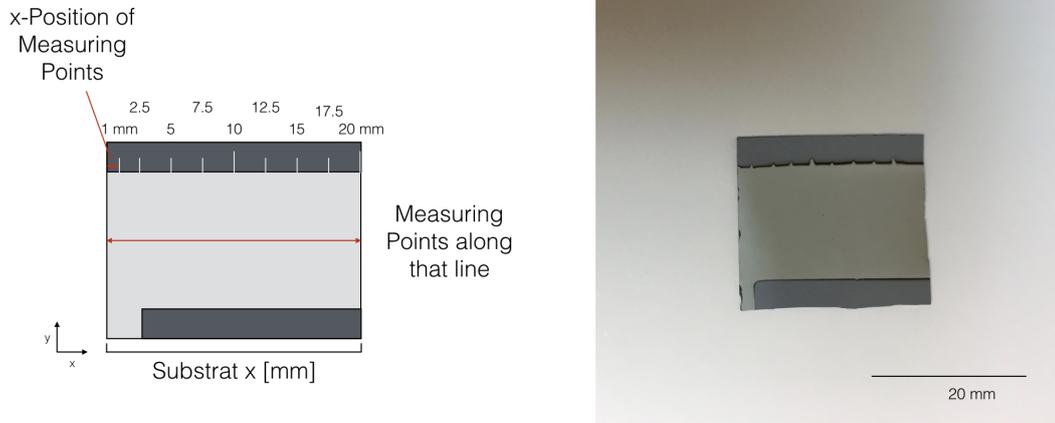


Abbildung 26: Siliziumsubstrat links, Glassubstrat rechts

Da die Zusammensetzungen der Schichten positions-abhängig sind, wurde eine Maske aus Aluminiumblech verwendet, welche Markierungen in den Schichten hinterließ. Durch diese

Markierungen sollten die Messpunkte mit den verschiedenen Messgeräten leichter erkannt werden. In Abb. 27(a) ist eine schematische Abbildung, sowie in Abb. 27(b) eine tatsächliche Probe dargestellt.



(a) schematische Darstellung der Probe nach Beschichtung

(b) Probe nach Beschichtung

Abbildung 27: Markierungen auf Probe für spätere Messungen

4.2 Bestimmung der Beschichtungsraten und Schichtdickenverteilungen

4.2.1 Zirkonium

Da die Anzahl von Zirkoniumteilchen in der Schicht konstant sein sollte, war bei Zirkonium nur die Beschichtungsrate zu bestimmen. Das Zirkoniumtarget befand sich gegenüber dem Substrat, die montierte Wand hatte also keinen Einfluss auf die Beschichtung. Wie zuvor beschrieben war das Ziel einer Schichtdicke von $d \approx 300$ nm. Nach mehreren Messungen mit dem Profilometer bei verschiedenen Proben mit verschiedenen Sputterleistungen konnte die Beschichtungsrate bei einem Abstand von $a = 63$ mm (Abstand Zirkoniumtarget-Substrat) bestimmt werden. Da die elektrischen Leistungen im niederenergetischen Bereich liegen, konnte die Beschichtungsrate linear mit der elektrischen Leistung interpoliert werden (Abb. 28). Alle relevanten Beschichtungsparameter finden sich im Anhang *Messprotokolle* illustriert. Anstatt der Änderung durch die elektrische Leistung wäre es auch möglich gewesen den Abstand a zu ändern.

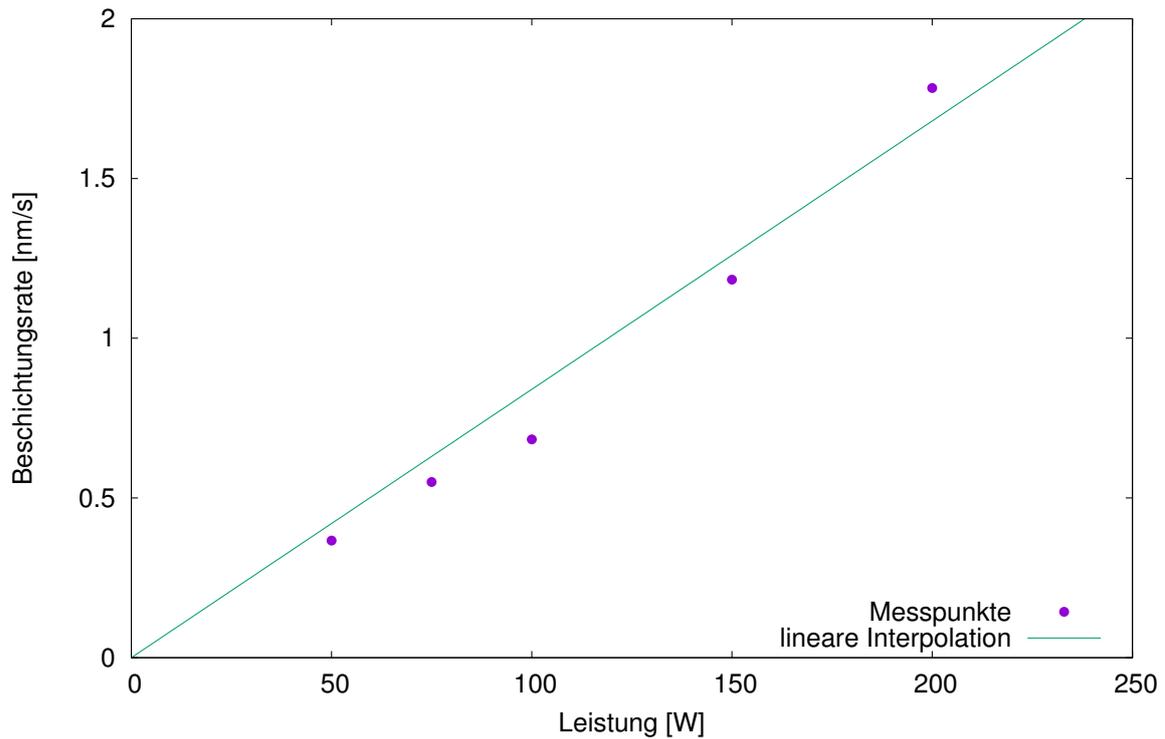


Abbildung 28: Beschichtungsrate Zirkonium, Messung mit Profilometer

Mit dem Profilometer wurden pro Probe mehrere Messungen durchgeführt und die Ergebnisse wurden gemittelt. In Abb. 28 ist erkennbar, dass die Beschichtungsrate linear mit der elektrischen Leistung ansteigt und die lineare Interpolation der Messwerte gut übereinstimmt.

Die Beschichtungsrate für Zirkonium beträgt:

$$R_{Zr} = 8.4 \cdot 10^{-3} \frac{nm}{Ws} \quad (27)$$

4.2.2 Aluminium

Um einen Gradienten in der Zusammensetzung der Schicht zu erreichen wurde das Substrat von der Seite mit Aluminium beschichtet. Der Gradient der Beschichtungsrate wurde mit dem Durchlichtscan festgestellt. Da der Schichtdickengradient auch von der Wandhöhe abhängt, wurden Beschichtungen mit gleicher elektrischer Leistung (75 W) bei verschiedenen Wandhöhen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 29 dargestellt.

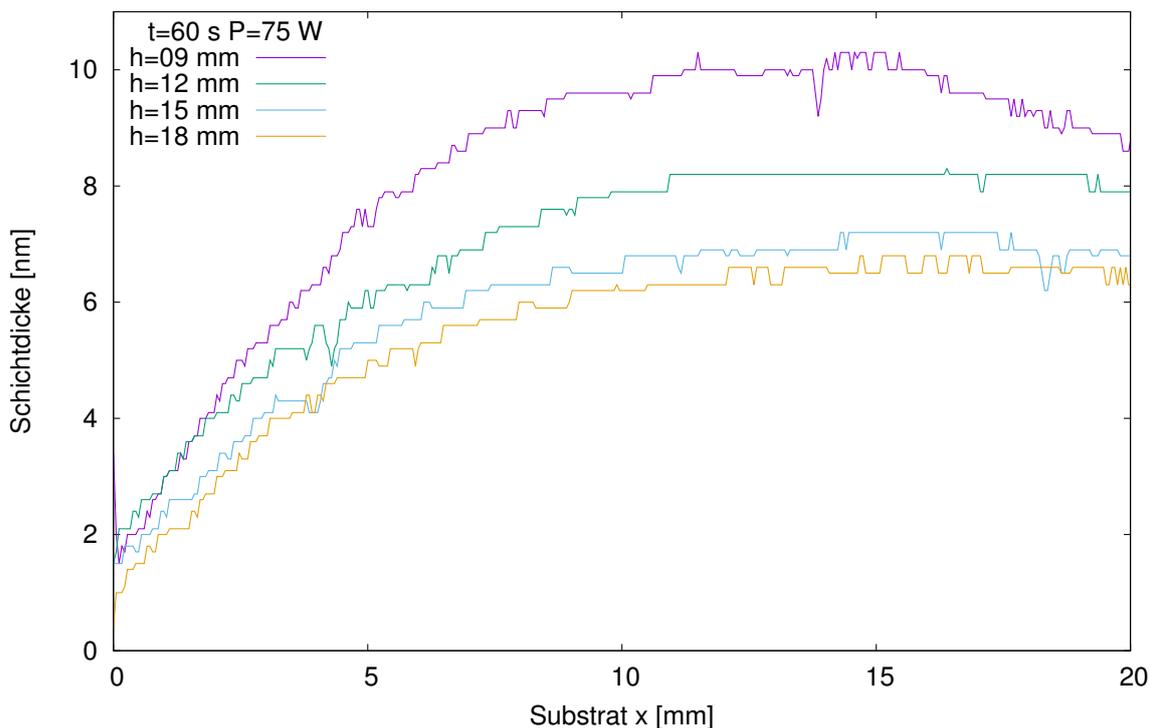


Abbildung 29: Schichtdickenverteilung Aluminium, mit verschiedenen Wandhöhen
Messung mit Durchlichtscan; Wandposition bei $x=0$

In Abb. 29 ist erkennbar, dass die Beschichtungsrate mit steigender Wandhöhe abnimmt und der Gradient zunimmt. Als Wandhöhe wurden danach $h=15$ mm ausgewählt, da bei diesem Wert der Gradient und die Beschichtungsrate hoch genug sind.

Anschließend wurden verschiedene Proben, welche mit verschiedenen Leistungen beschichtet wurden, untersucht. In Abb. 30 sind die Ergebnisse des Durchlichtscans bei Proben mit verschiedenen elektrischen Leistungen dargestellt. Die Position der Wand war bei Substrat $x=0$ mm. Es ist erkennbar, dass die Beschichtungsrate wieder mit steigender elektrischer Leistung ansteigt.

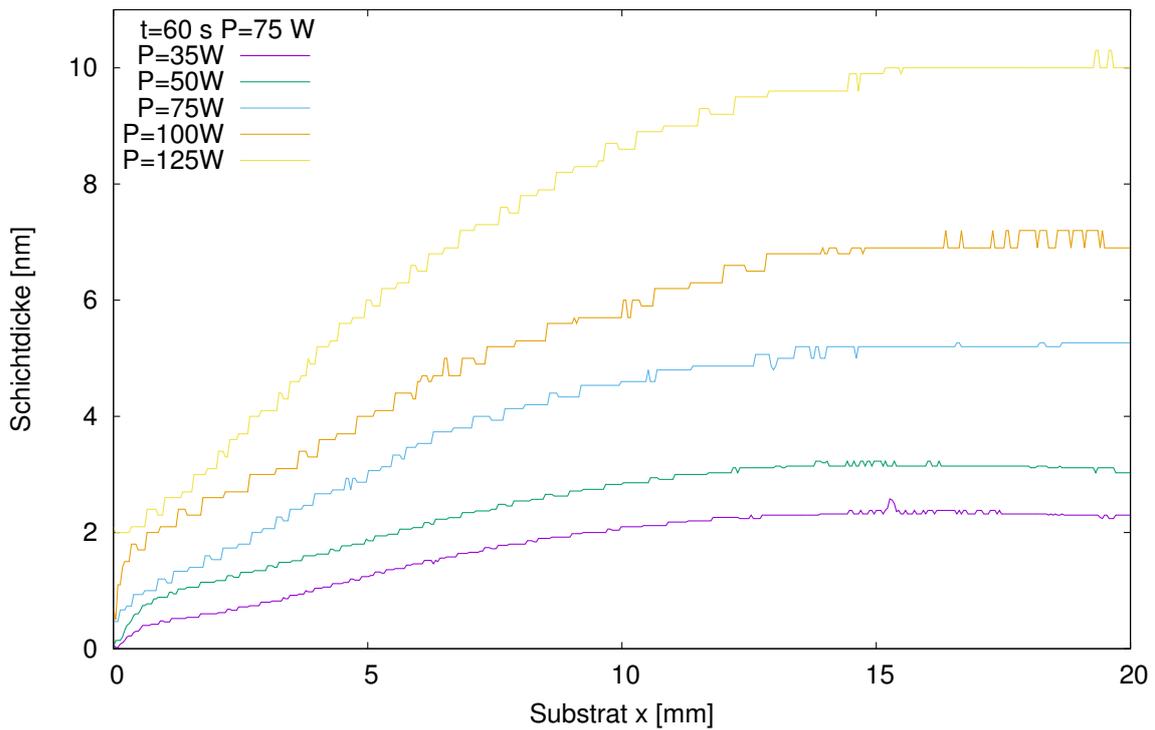


Abbildung 30: Schichtdickenverteilung Aluminium auf Glas mit verschiedenen elektrischen Leistungen

Messung mit Durchlichtscan; Wandposition bei $x = 0$

Abschließend wurde noch die maximale Beschichtungsrate des Aluminiums bei verschiedenen elektrischen Leistungen bestimmt. Dabei wurden nach der Beschichtung, mit einer Wandhöhe $h=15\text{ mm}$, die maximale Werte (bei $x \approx 18\text{ mm}$ aus Abb. 30) mit dem Durchlichtscan gemessen. Wieder ist eine lineare Interpolation der Messwerte mit der elektrischen Leistung eine gute Näherung.

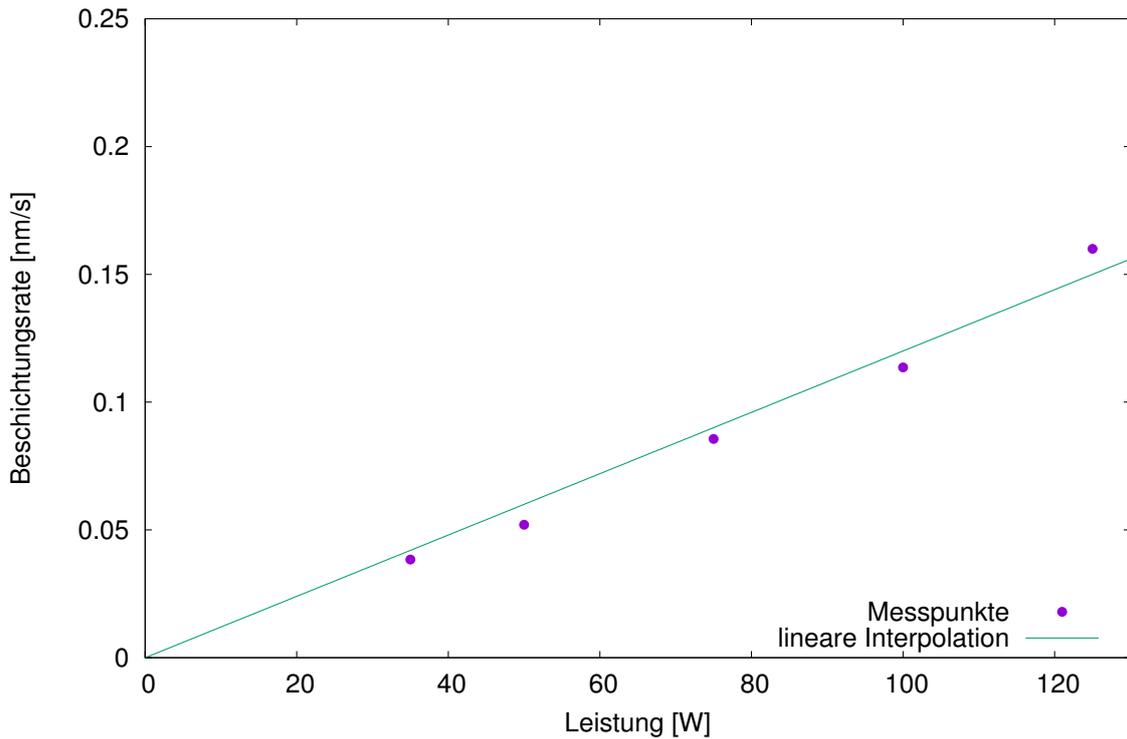


Abbildung 31: maximale Beschichtungsrate Aluminium
Messung mit Durchlichtscan und Profilometer

Die maximale Beschichtungsrate für Aluminium beträgt:

$$R_{Al} = 1.2 \cdot 10^{-3} \frac{nm}{Ws} \quad (28)$$

Die Abstände laut Abb. 25 waren $b_2 = 69$ cm, $a_2 = 27$ cm und die Wandhöhe (wenn nicht anders beschrieben) $h = 15$ mm.

4.2.3 Kupfer

Analog wie bei Aluminium erfolgte der Vorgang bei Kupfer. Anstatt des Aluminiumtargets wurde nun ein Kupfertarget verwendet. In Abb. 32 ist die Schichtdickenverteilung von Kupfer bei verschiedenen elektrischen Leistungen dargestellt. Gemessen wurde mit dem Durchlichtscan.

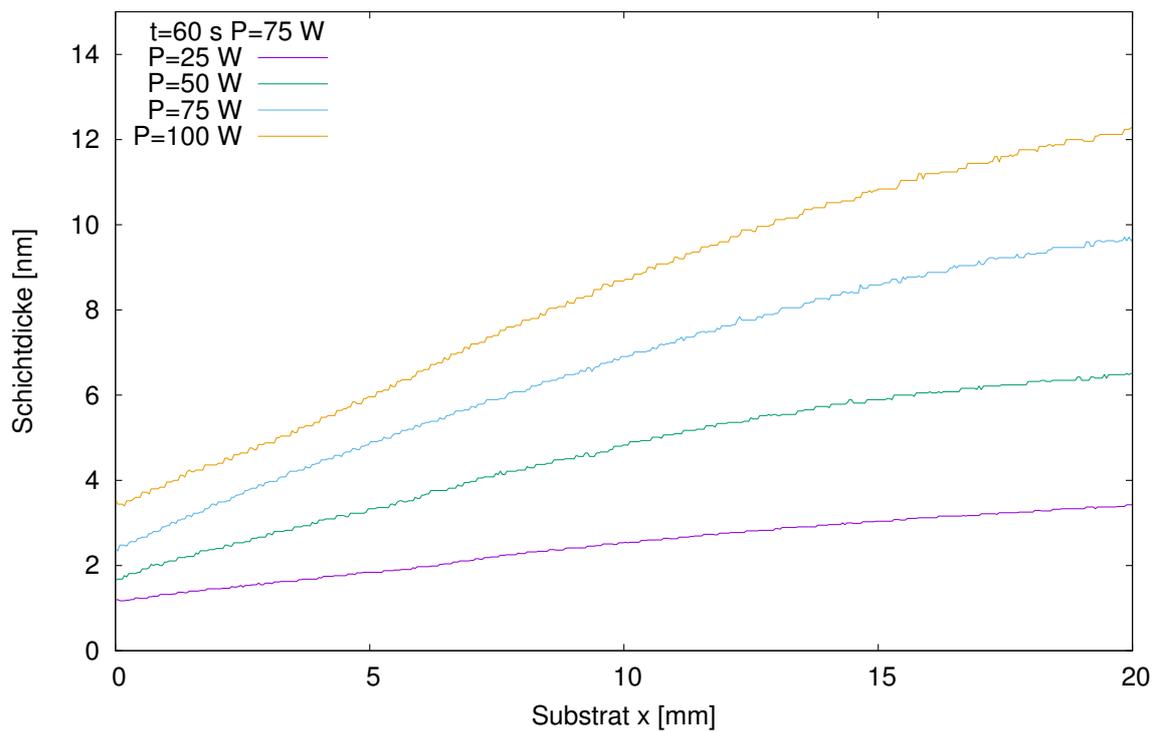


Abbildung 32: Schichtdickenverteilung Kupfer auf Glas mit verschiedenen elektrischen Leistungen, Wand mit Höhe $h=15$ mm

Messung mit Durchlichtscan; Wandposition bei $x=0$

Die maximale Beschichungsrate von Kupfer ist in Abb. 33 dargestellt, gemessen wurde ungefähr bei Substrat $x \approx 20$ mm. Die lineare Interpolation mit der elektrische Leistung ist auch hier eine gute Näherung.

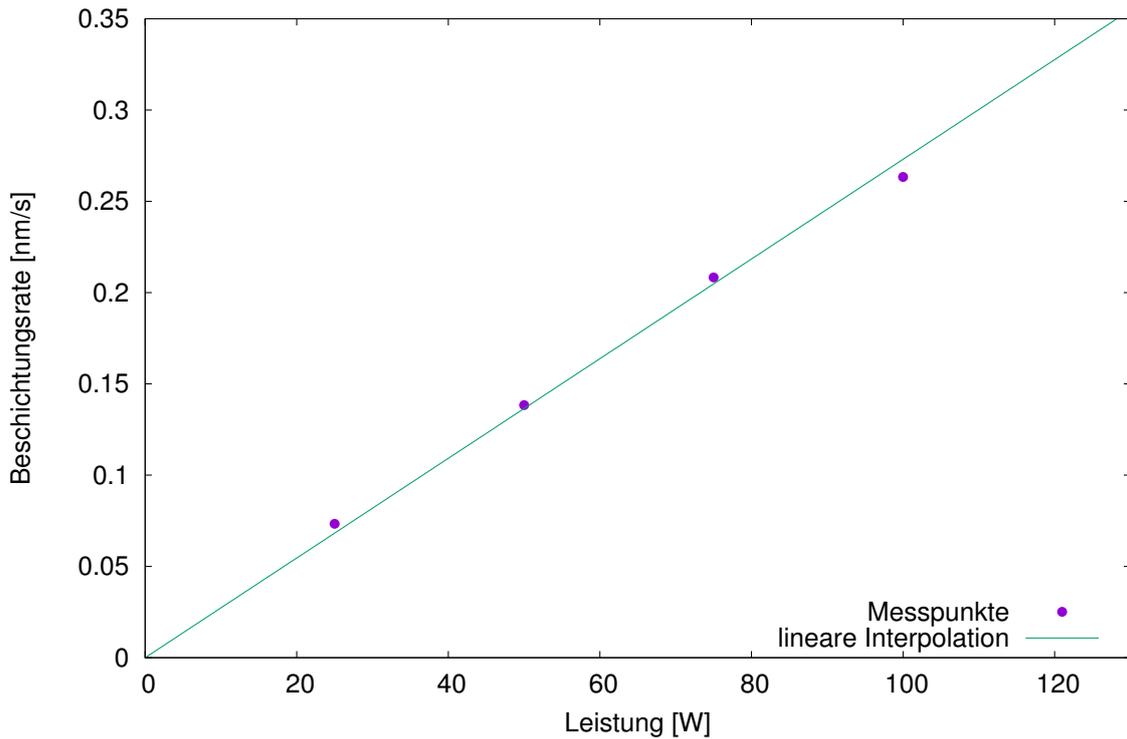


Abbildung 33: maximale Beschichtungsrate Kupfer, Wand mit Höhe $h=15$ mm
Messung mit Durchlichtscan

Die maximale Beschichtungsrate für Kupfer beträgt:

$$R_{Cu} = 2.16 \cdot 10^{-3} \frac{nm}{Ws} \quad (29)$$

Die Abstände laut Abb. 25 waren $b_2=69$ mm, $a_2=27$ mm und die Wandhöhe $h=15$ mm.

4.3 Phasendiagramme von ZrAl und ZrCu

Im Folgenden sind die Phasendiagramme für ZrAl (siehe Abb. 34 u. 36) und ZrCu (siehe Abb. 37 u. 38) dargestellt. Es wurden jeweils für Al bzw. Cu jene Konzentrationen ausgewählt, welche maximal bzw. minimal in dieser Arbeit vorkommen ausgewählt. Als Temperatur wurde 300 °C bzw. 573 K gewählt, da dies die Substrattemperaturen während des Beschichtungsprozess waren.

- $\text{Zr}_{0,90}\text{Al}_{0,10}$

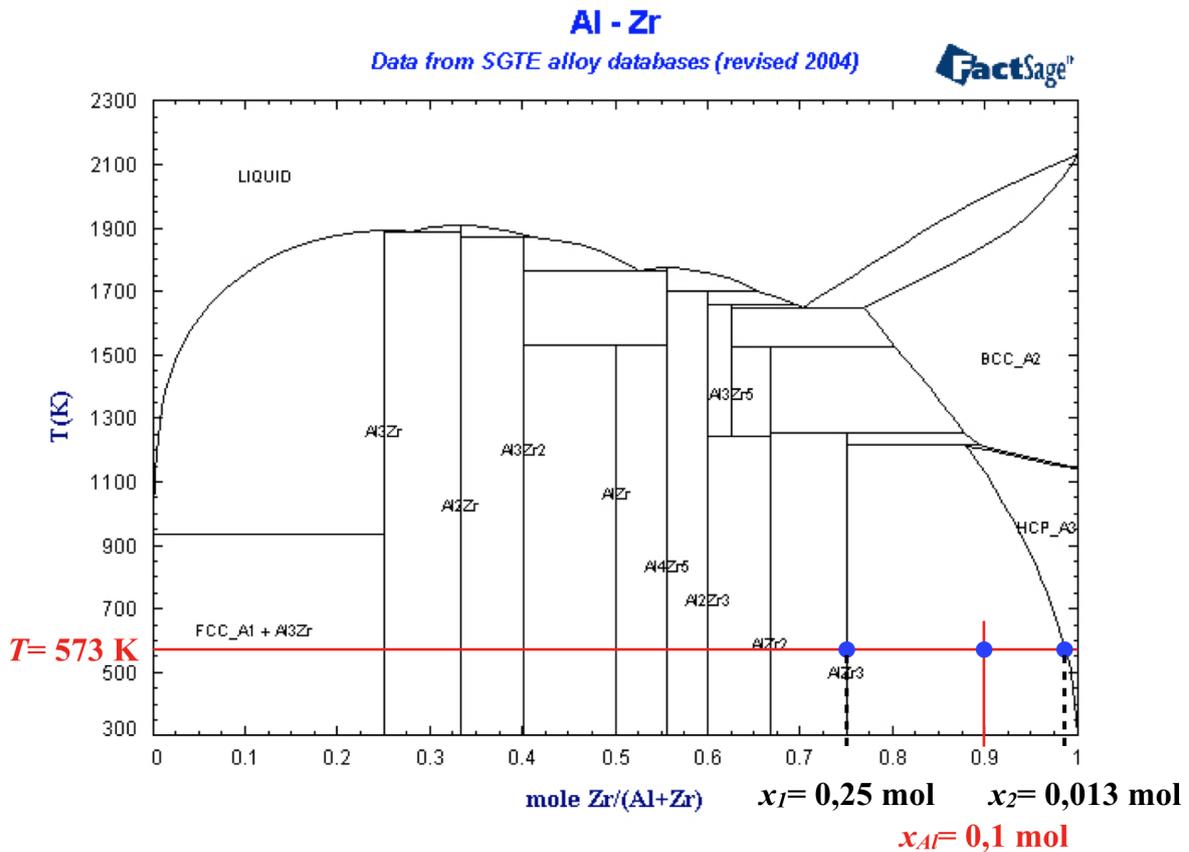


Abbildung 34: Phasendiagramm von Zr und Al, eingezeichnet mit der, in dieser Arbeit, geringsten Al-Konzentration [40]

In Abb. 34 sind die Konzentrationen für eine ZrAl-Probe mit 10 At.% Aluminium eingezeichnet.

Es gilt:

$$x_B = 0,1 \text{ mol}$$

$$x_1 = 0,25 \text{ mol}$$

$$x_2 = 0,013 \text{ mol}$$

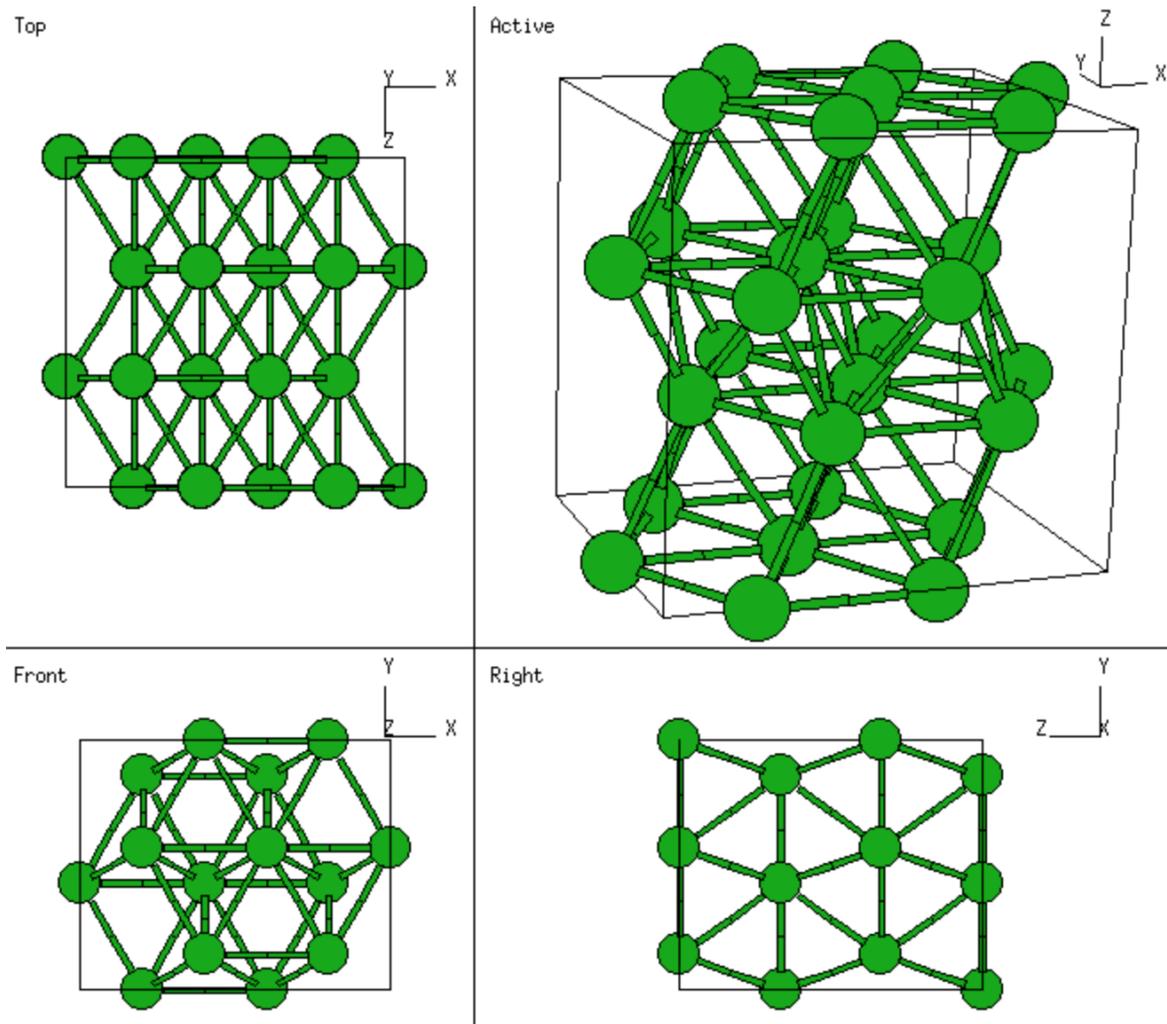
$$T = 573 \text{ K}$$

weitere gilt laut Hebelgesetz:

$$m_1 = \frac{x_2 - x_B}{x_2 - x_1} = 0,37 \quad (30)$$

$$m_2 = \frac{x_B - x_1}{x_2 - x_1} = 0,63 \quad (31)$$

Daraus folgt, dass in der Schicht nach der Produktion im Gleichgewicht zu 37% die Phase Zr_3Al und zu 63% die Phase HCP_{A3} (siehe Abb. 35) vorliegen.

Abbildung 35: Phase HCP_{A3} aus verschiedenen Ansichten [43]

- $\text{Zr}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$

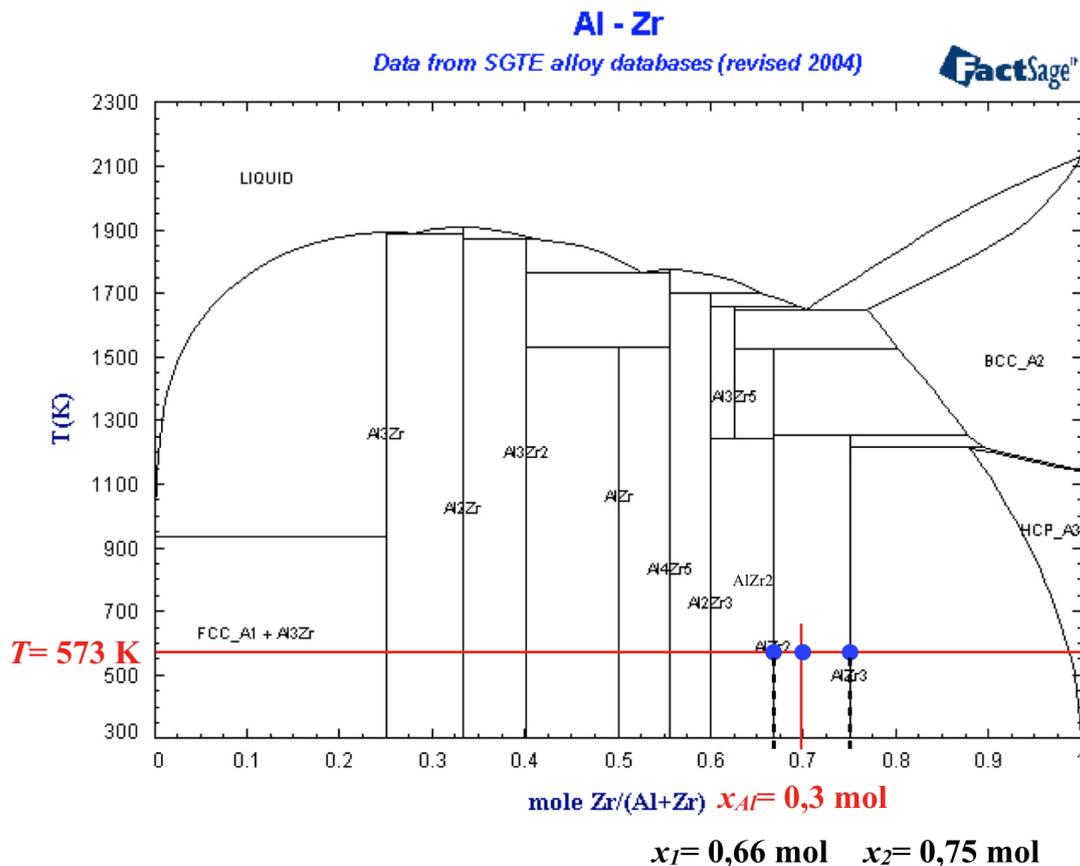


Abbildung 36: Phasendiagramm von Zr und Al, eingezeichnet mit der, in dieser Arbeit, höchsten Al-Konzentration [40]

Analog erfolgte die Rechnung für die maximale Al-Konzentration von 30 At.% (eingezeichnete Konzentrationen in Abb. 36).

Es gilt:

$$x_B = 0,30 \text{ mol}$$

$$x_1 = 0,25 \text{ mol}$$

$$x_2 = 0,66 \text{ mol}$$

$$T = 573 \text{ K}$$

weilers gilt laut Hebelgesetz:

$$m_1 = \frac{x_2 - x_B}{x_2 - x_1} = 0,88 \quad (32)$$

$$m_2 = \frac{x_B - x_1}{x_2 - x_1} = 0,12 \quad (33)$$

Daraus folgt, dass in der Schicht nach der Produktion im Gleichgewicht zu 88% die Phase Zr_3Al und zu 12% die Phase Zr_2Al vorliegen.

- $\text{Zr}_{0.94}\text{Cu}_{0.06}$

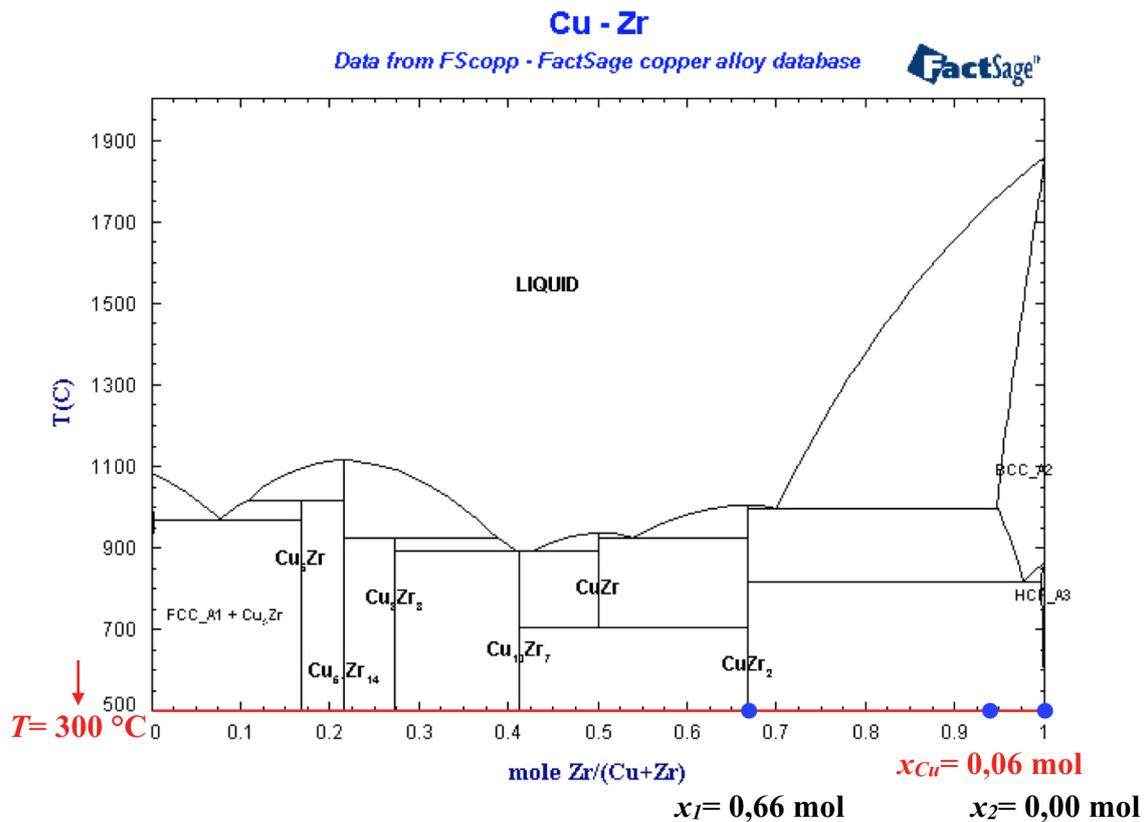


Abbildung 37: Phasendiagramm von Zr und Cu, eingezeichnet mit der, in dieser Arbeit, höchsten Cu-Konzentration [41]

Wie bei Aluminium wurden die Rechnung zuerst mit der geringsten Cu-Konzentration (6 At.%) durchgeführt (eingezeichnete Konzentrationen in Abb. 37).

Es gilt:

$$x_B = 0,06\text{ mol}$$

$$x_1 = 0,33\text{ mol}$$

$$x_2 = 0,00\text{ mol}$$

$$T = 300\text{ °C}$$

weitere gilt laut Hebelgesetz:

$$m_1 = \frac{x_2 - x_B}{x_2 - x_1} = 0,18 \quad (34)$$

$$m_2 = \frac{x_B - x_1}{x_2 - x_1} = 0,82 \quad (35)$$

Es liegen also im Gleichgewicht zu 82% reines Zr vor und zu 18% Zr_2Cu .

- $\text{Zr}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}$

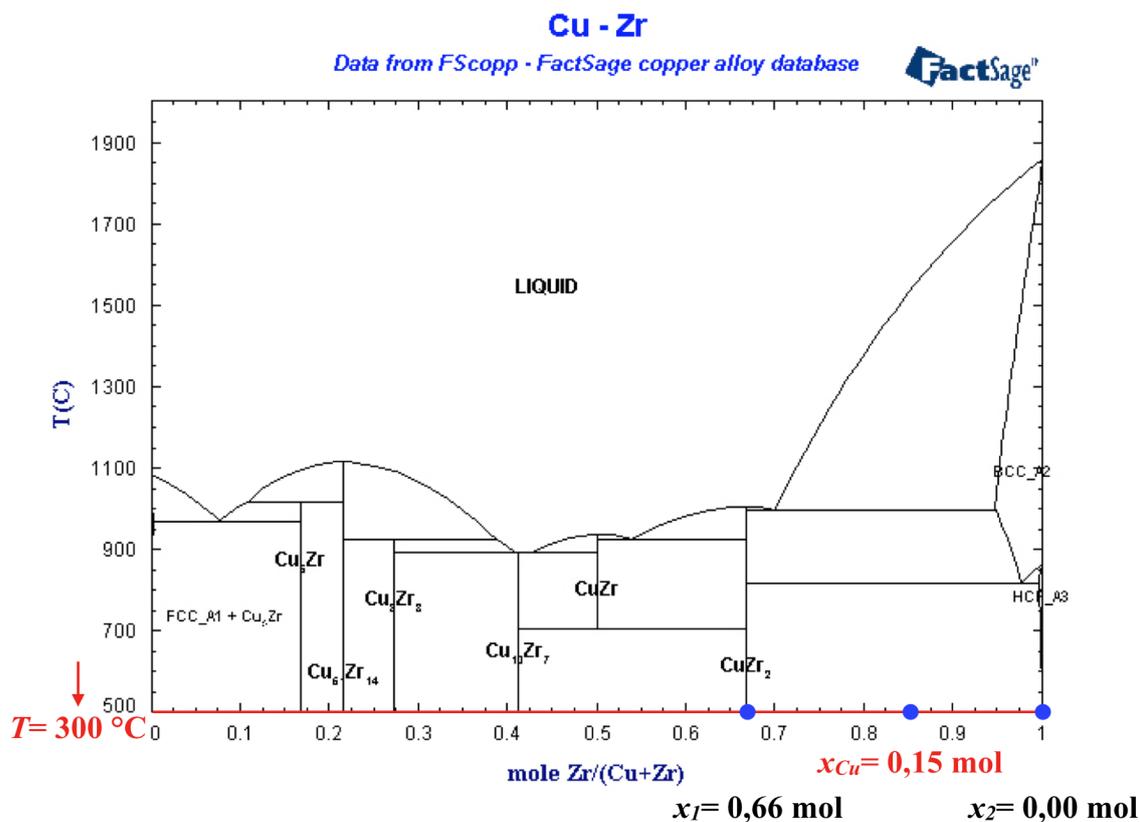


Abbildung 38: Phasendiagramm von Zr und Cu, eingezeichnet mit der, in dieser Arbeit, höchsten Cu-Konzentration [41]

Analog für 15 At.% Cu (eingezeichnete Konzentrationen in Abb. 38):

$$x_B = 0,15\text{ mol}$$

$$x_1 = 0,33\text{ mol}$$

$$x_2 = 0,00\text{ mol}$$

$$T = 300\text{ °C}$$

weilers gilt laut Hebelgesetz:

$$m_1 = \frac{x_2 - x_B}{x_2 - x_1} = 0,45 \quad (36)$$

$$m_2 = \frac{x_B - x_1}{x_2 - x_1} = 0,54 \quad (37)$$

Es liegen also im Gleichgewicht zu 45% reines Zr vor und zu 55% Zr_2Cu .

5 Probenanalyse

Die Probenanalyse erfolgte jeweils für einen Probensatz, welcher aus zwei Proben bestand. Bei den zwei Proben handelte es sich um je zwei aluminium- bzw. kupferdotierte Proben, welche sich nur in der Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses unterschieden. Dies hatte zum einen den Grund, da sich bei höheren Substrattemperaturen die inneren Spannungen im Material ändern (siehe Abschnitt Physikalische Grundlagen) und es zum anderen zu einer veränderten Kristallstruktur der gesputterten Schicht kommen kann. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass die Stabilisierung des tetragonalen ZrO_2 von der Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses abhängt. Da die Produktion und die darauffolgende Sauerstoffbehandlung bzw. die Analysen sehr viel Zeit beanspruchten, wurden bis zum Abschluss dieser Arbeit nur die Proben mit einer Substrattemperatur von 300 °C untersucht. Nach der vollen Analyse eines Probensatzes wurden zur Optimierung weitere Probensätze produziert und wieder untersucht. Ein volle Probenanalyse bestand vor der Plasmabehandlung aus zyklischer Quantifizierung, Kristallstrukturanalyse, Tiefenprofilmessung und Oberflächenmorphologieuntersuchung, sowie nach der Plasmabehandlung aus Tiefenprofilquantifizierung (v.a. der Kontrolle wie weit die Sauerstoffradikale in die Schicht eingetreten sind und das Zirkonium oxidiert ist) und erneuter Kristallstrukturanalyse (Untersuchung ob sich tetragonales ZrO_2 gebildet hat). In den Röntgendiffraktogrammen sind jeweils alle für diese Arbeit relevanten 2Θ -Positionen der Kristallstrukturpeaks eingezeichnet. Einheitlich wurde dies für die Diffraktogramme vor und nach der Plasmabehandlung durchgeführt. Das heißt, dass auch die Positionen jener Peaks für die oxidierten Phasen in den Diffraktogrammen vor der Plasmabehandlung eingetragen sind, obwohl diese im Normalfall nicht auftreten können.

Da, wie zuvor erwähnt, die Zusammensetzung der Schichten positionsabhängig ist, wurden die verschiedenen Messungen an bestimmten markierten Punkten auf den Proben durchgeführt. Die Tiefenprofilquantifizierungen erfolgten durch AES-Messungen (oder XPS-Messungen) im Wechsel mit dem Abtragen der Schichten durch Sputtern.

Vor der Plasmabehandlung wurden Proben in Ljubljana in kleinere Stücke zerteilt, da die ganze Probe zu groß für die Plasmakammer waren. In Abb. 39 ist ein Beispiel für eine zerteilte Probe dargestellt. In Abb. 39(b) sind die beiden verwendeten Möglichkeiten zum Brechen der Probe vor der Plasmabehandlung dargestellt. Entweder wurden Bruchstücke 1 verwendet, wobei vier kleine Stücke der Probe nacheinander behandelt wurden, oder Bruchstück 2, wo ein größeres Stück verwendet wurde. Die kleineren Proben erhitzen während der Sauerstoffplasmabehandlung schneller im Verhältnis zu Bruchstück 2. Welche der beiden Möglichkeiten für die einzelnen Proben verwendet wurden, sowie die Dauer und die Leistung der Plasmabehandlung, ist dann jeweils bei den Proben angeführt.

Im vorigen Abschnitt befinden sich die Phasendiagramme der binären Systeme ZrAl und ZrCu , sowie Berechnungen für Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht mit den während des Beschichtungsprozesses auftretenden Parametern.

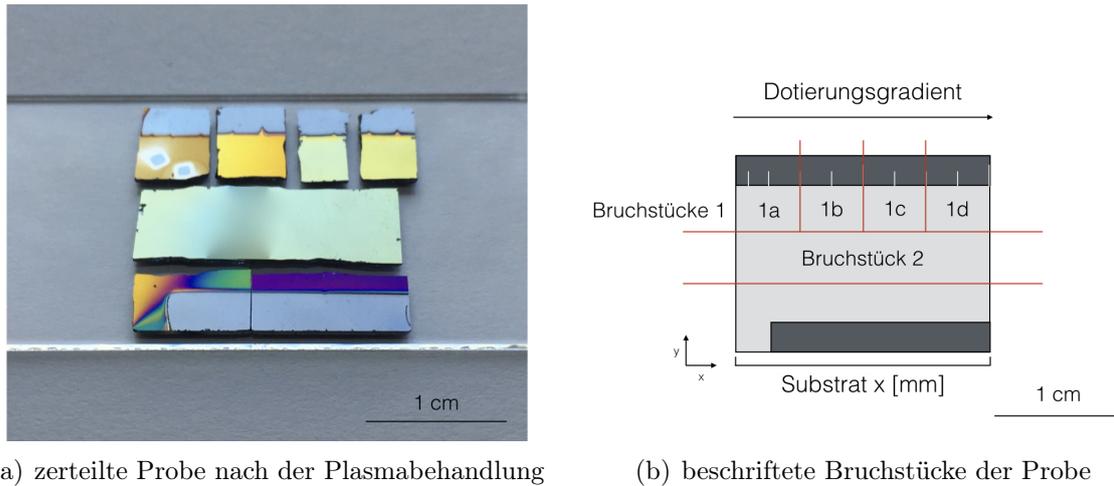


Abbildung 39: systematische Darstellung der möglichen Bruchstücke einer Probe für die Plasmabehandlung

Anmerkung Abb. 39 ist nur eine systematische Darstellung einer Probe zur Beschreibung der möglichen Bruchstücke. Bei den einzelnen Proben kam es nicht wie in der Darstellung Abb. 39(a) zur Zerteilung in 7 kleinere Bruchstücke.

5.1 Reine Zirkoniumproben

Zu Beginn wurde eine reine Zirkoniumprobe produziert, mit Sauerstoffplasma behandelt und mit den gleichen Messmethoden wie bei den dotierten Proben analysiert. Dies sollte zeigen, dass die Stabilisierung von tetragonalem ZrO_2 , mit einer reinen Zirkoniumprobe vor der Plasmabehandlung nicht funktioniert.

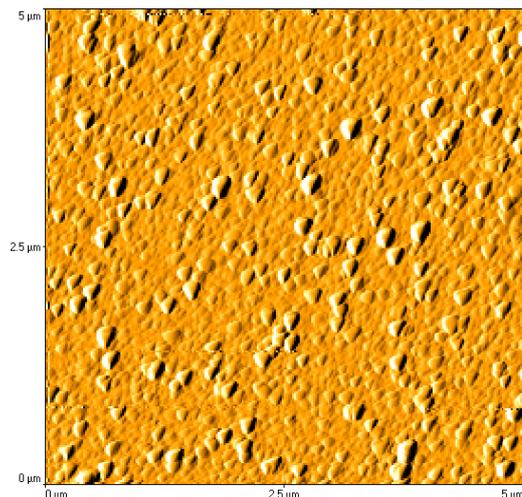
In Tab. 2 sind die Parameter während des Sputterprozesses eingetragen.

Sample	$T_{Sub.}$	t	$P(Zr)$	$P(Dop.)$	p	$d(Zr)$	$d(Dop.)$
	[°C]	[s]	[W]	[W]	[mbar]	[mm]	[mm]
Zr021	30	600	75	-	$7.1 \cdot 10^{-3}$	63	-

Tabelle 2: Messprotokoll für die reine Zirkonium-Probe
 $d(Zr)$ u. $d(Dop)$ stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat

Die Probe hatte eine Schichtdicke von ungefähr 280 nm.

Vor der Plasmabehandlung wurde die Oberflächenmorphologie der Probe Zr021 mit einem Atomaren Kraftmikroskop untersucht. In Abb. 40 ist die Messung ungefähr in der Mitte der Probe mit einer Messlänge von $5 \times 5 \mu m$ dargestellt. Da die Probe eine konstante Zusammensetzung und Dicke aufweist, wurde vermutet, dass sich die Rauheit in verschiedenen Bereichen kaum ändert. Deshalb wurde die Morphologie nur an einer Stelle überprüft. Die mittlere Rauheit in diesem Bereich betrug $R_a = 3,2$ nm. Zusätzlich wurde mit einem Messbereich von $1 \times 1 \mu m$ und $10 \times 10 \mu m$ ungefähr am gleichen Punkt gemessen. Diese Messergebnisse befinden sich im Anhang.

Abbildung 40: AFM-Messung der Probe Zr021, $R_a = 3,2$ nm

Von der Probe Zr021 wurde vor und nach der Plasmabehandlung mit Augerelektronenspektroskopie ein Tiefenprofil angelegt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 41 u. 42 dargestellt.

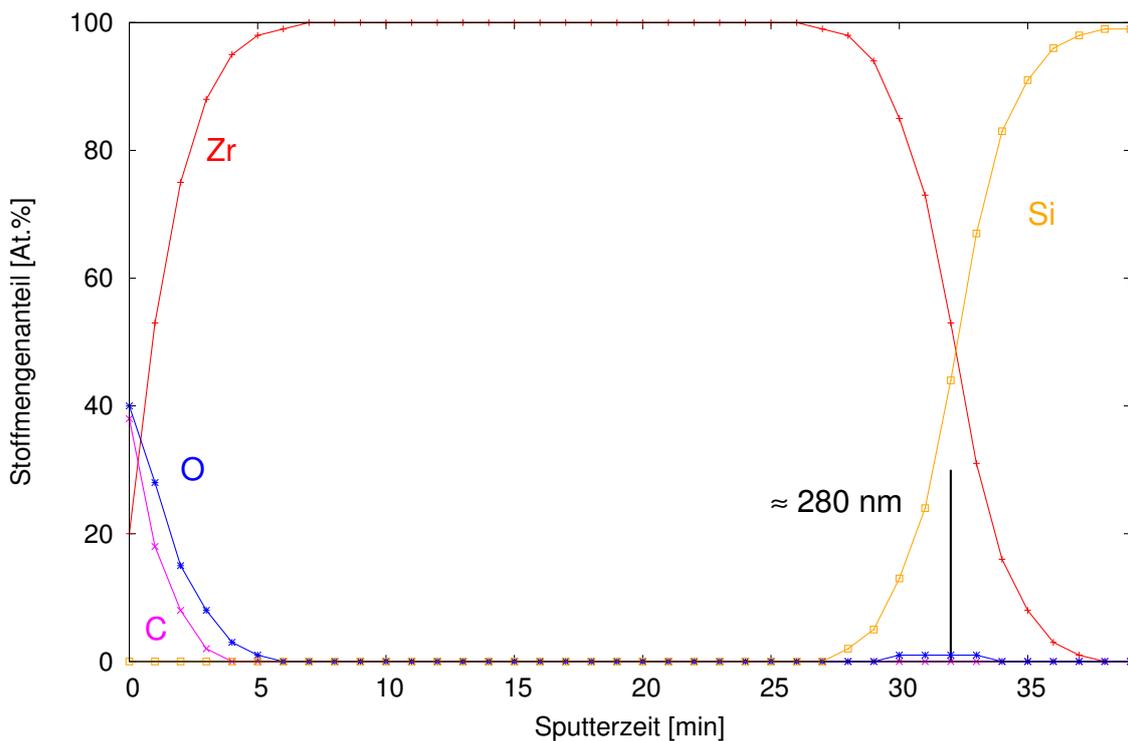


Abbildung 41: AES-Tiefenprofil der Probe Zr021 vor der Plasmabehandlung

Beim Tiefenprofil vor der Plasmabehandlung (Abb. 41) ist zu erkennen, dass der C- und O-Gehalt schnell nach der Oberfläche abnimmt und in der Schicht praktisch kein O vorkommt. Nach ungefähr 32 min Sputterzeit ist die Schicht (Schichtdicke ca. 280 nm) abgetragen, das Si-

Substrat, sowie natives O, welches sich wahrscheinlich vor der Beschichtung auf dem Substrat befand, sind zu erkennen.

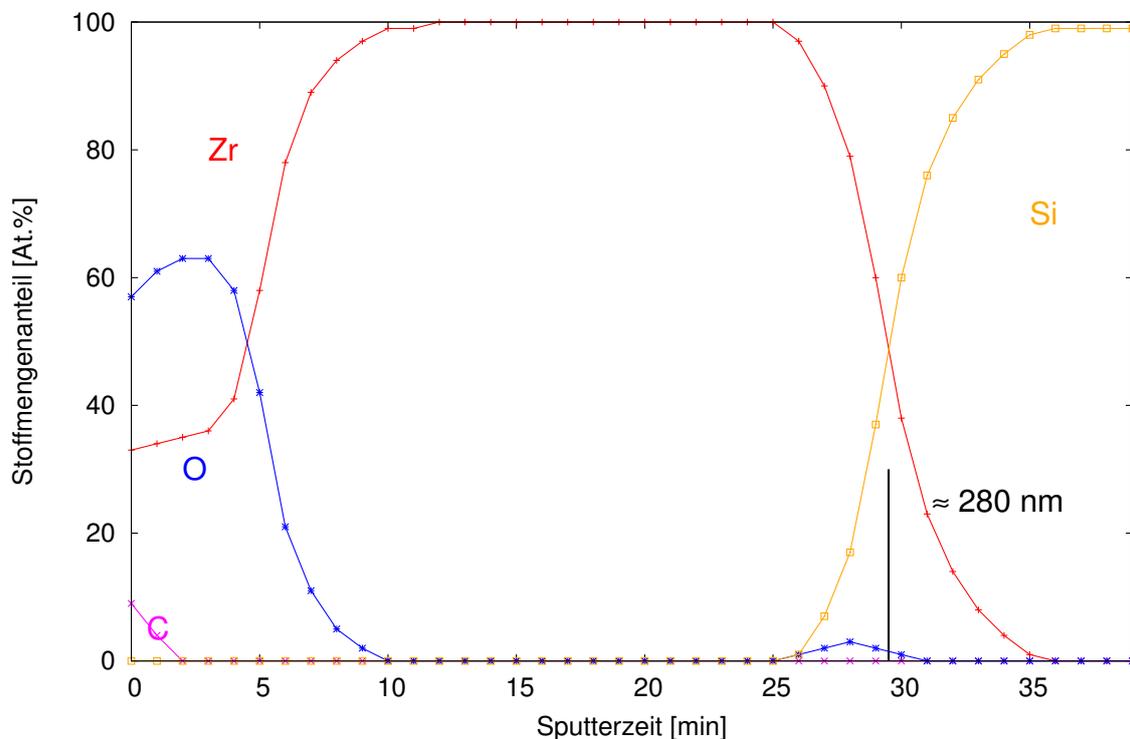


Abbildung 42: AES-Tiefenprofil der Probe Zr021 nach der Plasmabehandlung

Die Sauerstoffplasmabehandlungsdauer betrug 5 s, bei einer Leistung von 600 W und einem Druck von 0,5 mbar. Die Probe wurde nach Abb. 39 mit Bruchstück 2 plasmabehandelt. Nachdem nach den ersten 5 s optisch keine Änderung an der Probe festgestellt werden konnte, wurde die Probe nochmals 5 s mit den gleichen Parametern behandelt. Die Gesamtdauer betrug also 10s.

Im Gegensatz zum Tiefenprofil vor der Plasmabehandlung ist bei jenem danach in der Nähe der Oberfläche zu erkennen, dass es zur Oxidation gekommen ist. Nachdem die Schicht ungefähr 280 nm dick ist und die Sputterzeit bis zur vollständigen Abtragung ungefähr 30 min beträgt, kann man abschätzen bis zu welcher Tiefe die Oxidation funktioniert hat. Das Ende der Oxidationsschicht ist ungefähr nach 5 min Sputterzeit erreicht, dies entspricht einer Schichtdicke von ca. 50 nm. O und Zr sind in dieser Oxidationsschicht im Verhältnis von 2:1 vorhanden, es ist also davon auszugehen, dass sich ZrO_2 gebildet hat.

Zur Überprüfung in welcher Kristallstruktur ZrO_2 vorkommt wurde nach der Plasmabehandlung ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Als Referenz wurde dies auch vor der Plasmabehandlung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 43 u. 44 dargestellt.

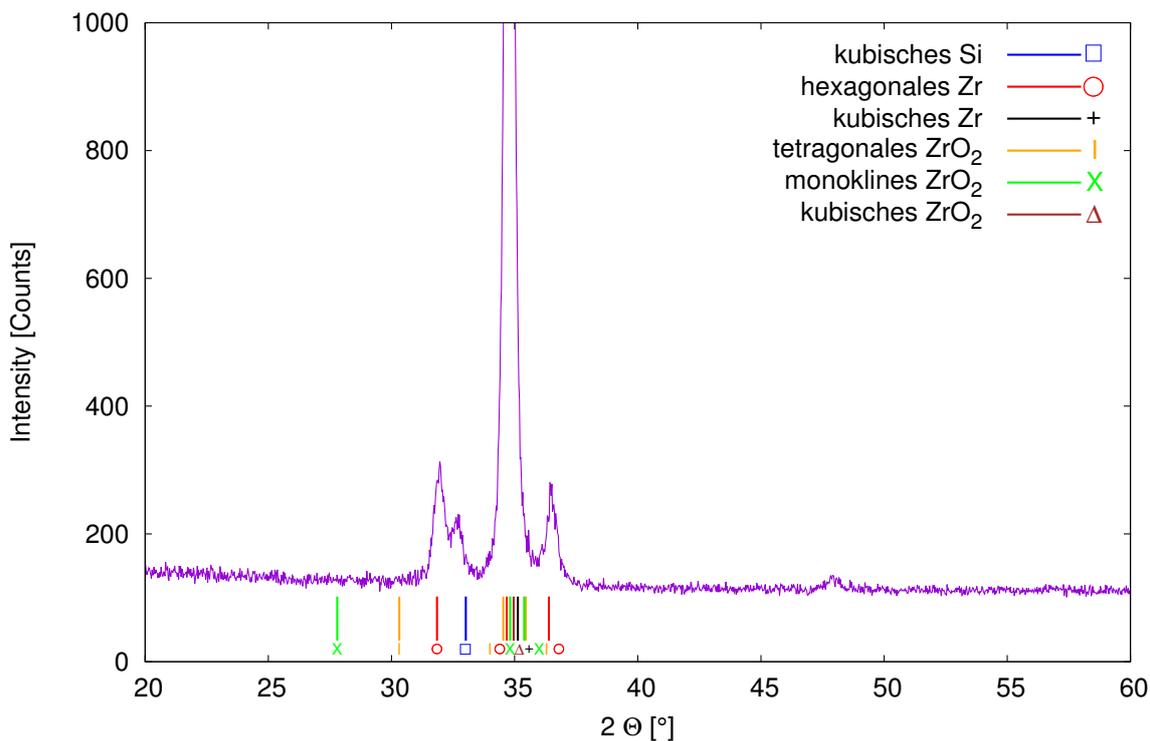


Abbildung 43: Röntgendiffraktogramm der Probe Zr021 vor der Plasmabehandlung

In Abb. 43 ist die Messung bei der Markierung $x = 10$ mm (ungefähr in der Mitte der Probe) dargestellt. In Abb. 43 sind alle für diese Arbeit relevanten Peaks dargestellt. Man erkennt zwei Peaks, welche mit hexagonalem Zr übereinstimmen. Der große Peak bei $2\theta \approx 35^\circ$ ist nicht eindeutig zuordbar, entspricht aber am ehesten einem dritten hexagonalem Zr-Peak ($2\theta = 34,68^\circ$). Es ist also davon auszugehen, dass sich in der unbehandelten Probe hexagonales Zr gebildet hat. Dies stimmt auch gut mit der Betrachtung der Phasendiagramme (siehe Abschnitt 4.3) überein, wo sich zeigt, dass sich bei geringen Temperaturen Zirkonium in der Phase HCP_{A3} bildet. Weiters entspricht der Peak bei $2\theta \approx 33^\circ$ jenem des Si-Substrates.

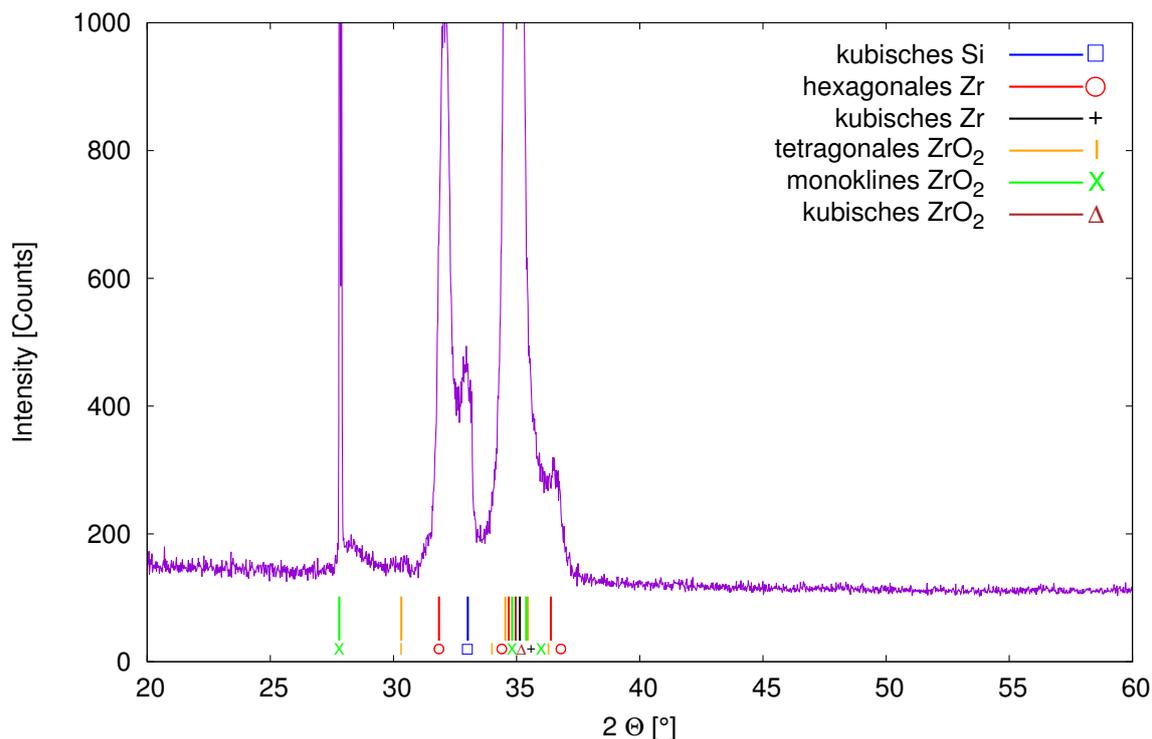


Abbildung 44: Röntgendiffraktogramm der Probe Zr021 nach der Plasmabehandlung

Im Vergleich dazu erkennt man im Diffraktogramm nach der Plasmabehandlung (Abb. 44), dass sich zusätzlich zu den bereits vorhanden Peaks ein großer monokliner ZrO_2 -Peak bei $2\Theta = 27,8^\circ$ gebildet hat. Da es einen zweiten monoklinen ZrO_2 -Peak bei $2\Theta \approx 35^\circ$ gibt, sich dieser jedoch mit dem hexagonalem Zr-Peak überschneidet, lässt sich dieser nicht eindeutig zuordnen. Auf jeden Fall ist kein tetragonales ZrO_2 -Peak im Diffraktogramm nach der Plasmabehandlung erkennbar. Eher hat sich monoklines ZrO_2 gebildet.

Wie erwartet, ist es mit reinem Zr, mit den verwendeten Methoden, nicht möglich tetragonales ZrO_2 bei Raumtemperatur zu stabilisieren.

5.2 Aluminiumdotierte Zirkoniumproben

5.2.1 1. Probensatz

Als Schichtdicke wurden 300 bis 400 nm festgelegt. Davon sollte die Dotierungskonzentration von optimal 0 At.% bis 10 At.% reichen. Die vorgegebene Schichtdicke sollte nicht zu hoch sein, um mögliche Probleme mit der Haftfestigkeit zu vermeiden und trotzdem dick genug, um bei den verschiedenen Messungen klare Ergebnisse zu erlangen. Nach Bestimmung der Beschichtungsraten und der Vorgaben wurde mit Hilfe der Volumenprozentrechnung (siehe Anhang A Volumenprozentrechnung) eine Abschätzung für die Sputterprozessparameter berechnet. Die Prozessparameter für den ersten Probensatz wurden wie folgt gewählt:

Sample	$T_{Sub.}$	t	$P (Zr)$	$P (Dop.)$	p	$d (Zr)$	$d (Dop.)$
	[°C]	[s]	[W]	[W]	[mbar]	[mm]	[mm]
ZrAl003	30	600	70	75	$7.1 \cdot 10^{-3}$	63	27
ZrAl004	300	600	70	75	$7.0 \cdot 10^{-3}$	63	27

Tabelle 3: Messprotokoll für den ersten Zirkonium-Aluminium-Probensatz
 $d (Zr)$ u. $d (Dop)$ stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat

Die Schichtdicken der Proben betragen ungefähr 300 nm.

Anmerkung Die vollständigen Messprotokolle befinden sich im Anhang.

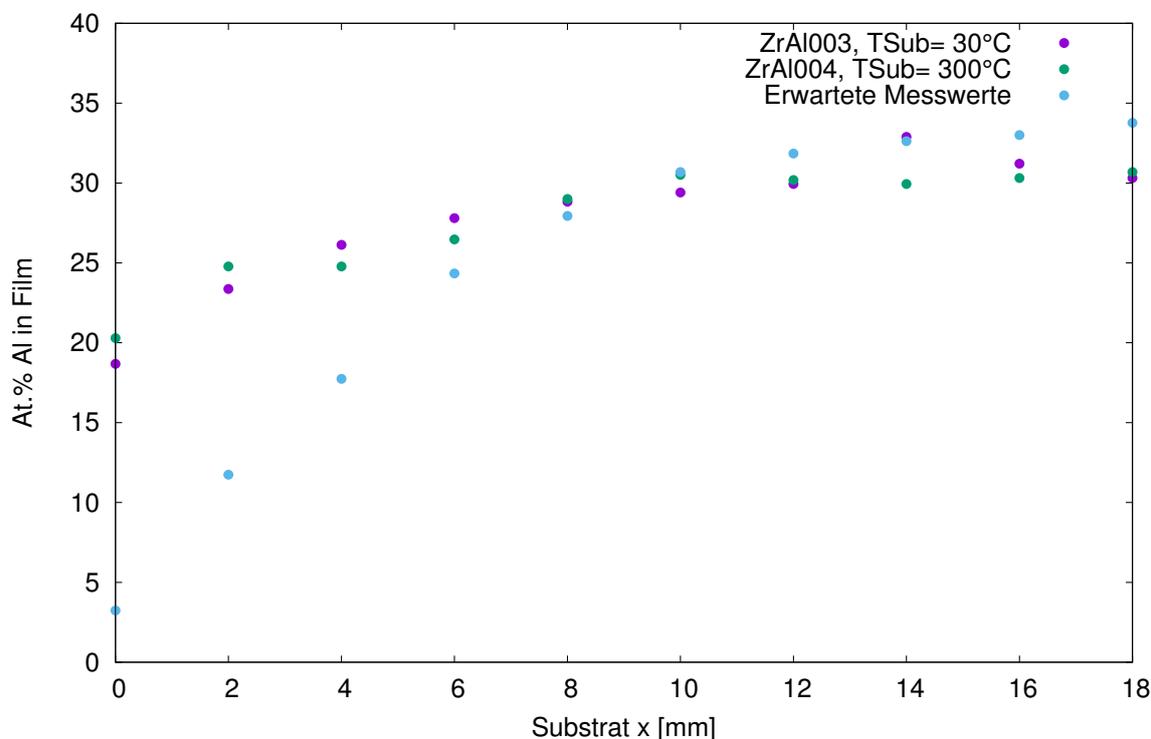


Abbildung 45: Probenzusammensetzung des ersten Zirkonium-Aluminium-Probensatzes

In Abb. 45 sind die EDX-Messwerte der Probe ZrAl003, ZrAl004 und die erwarteten Messwerte eingetragen. Allgemein ist der Dotierungsgrad höher als die Vorgabe. Die mittels Volumenzrechnung berechnete Erwartung stimmt, bis auf den Bereich der Probe direkt hinter der Wand ($x=0$ mm), gut mit den tatsächlichen Messwerten überein. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei zu geringen Schichtdicken nicht mehr mit dem Durchlichtscanner gemessen werden kann und so in dem Bereich direkt hinter der Wand die DLS-Messwerte fehlerhaft sind.

Zur Untersuchung der Oberfläche wurden wieder Messungen mit dem AFM durchgeführt. Im Gegensatz zur reinen Zirkoniumprobe, wurden Messungen an drei verschiedenen Stellen ($x=$

1 mm, $x = 8$ mm, $x = 15$ mm) an der Probe durchgeführt. Die Messpunkte wurden gleich gewählt wie jene Messpunkte der AES-Tiefenprofilmessungen, sowie jene der Röntgendiffraktogramme. Die AFM-Messresultate, die jeweiligen Probenzusammensetzungen sowie die mittleren Rauheiten R_a sind in Abb. 46 dargestellt.

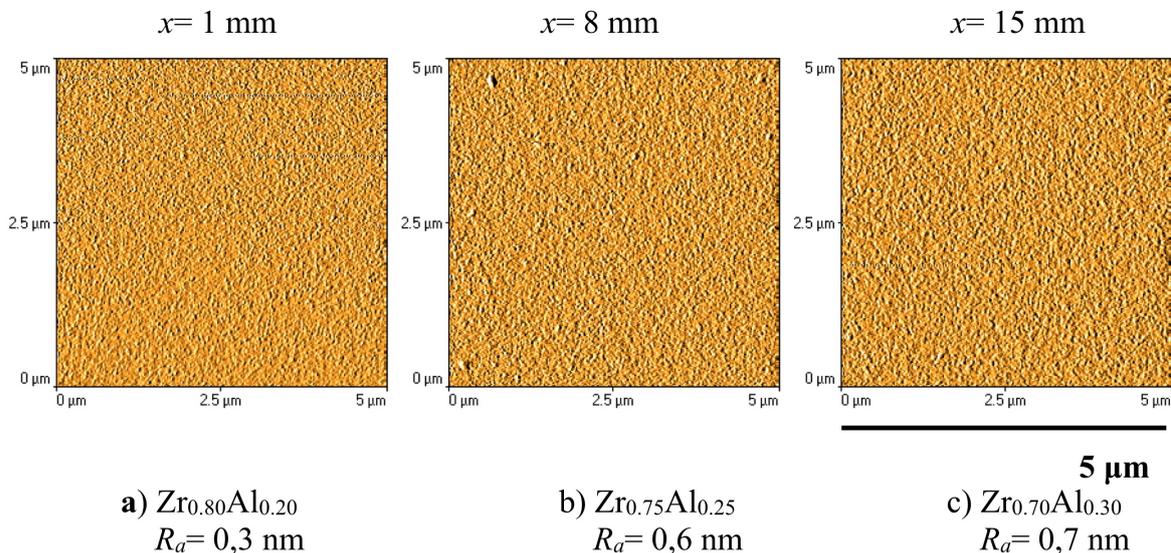


Abbildung 46: AFM-Resultate der Probe ZrAl004 vor der Plasmabehandlung

Man erkennt in den Abb. 46 a-c, dass die Schichten wesentlich feinkörniger sind als die reine Zirkoniumprobe ($R_a = 3,2$ nm).

In den Abb. 47 u. 48 sind die Tiefenprofil-Quantifizierungen der ersten Zirkonium-Aluminium-Probe ZrAl004 vor und nach der Sauerstoffplasmabehandlung dargestellt. Die Messungen erfolgten wieder mit Augerelektrospektroskopie. Vor der Plasmabehandlung wurde eine Messung an nur einem Bereich der Probe durchgeführt, da dies, als Vergleich zum Tiefenprofil nach der Plasmabehandlung ausreicht.

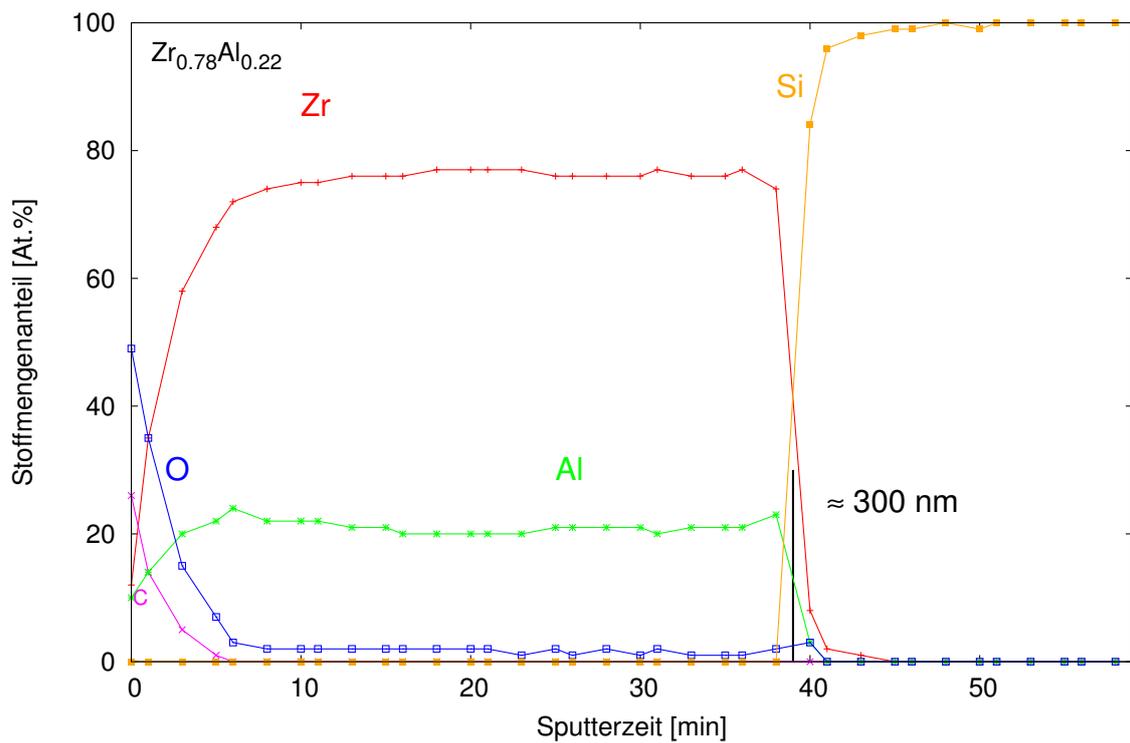


Abbildung 47: AES-Tiefenprofil der Probe $ZrAl_{0.22}$ vor der Plasmabehandlung

Bei der Tiefenprofilmessung der Probe $ZrAl_{0.22}$ vor der Plasmabehandlung (Abb. 47) sind die zu erwartenden Ergebnisse aufgetreten. Der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt nimmt unter der Oberfläche rasch ab. Nach ungefähr 40 min Sputterzeit wurde die Schicht im Messbereich abgetragen und das Siliziumsubstrat ist sichtbar.

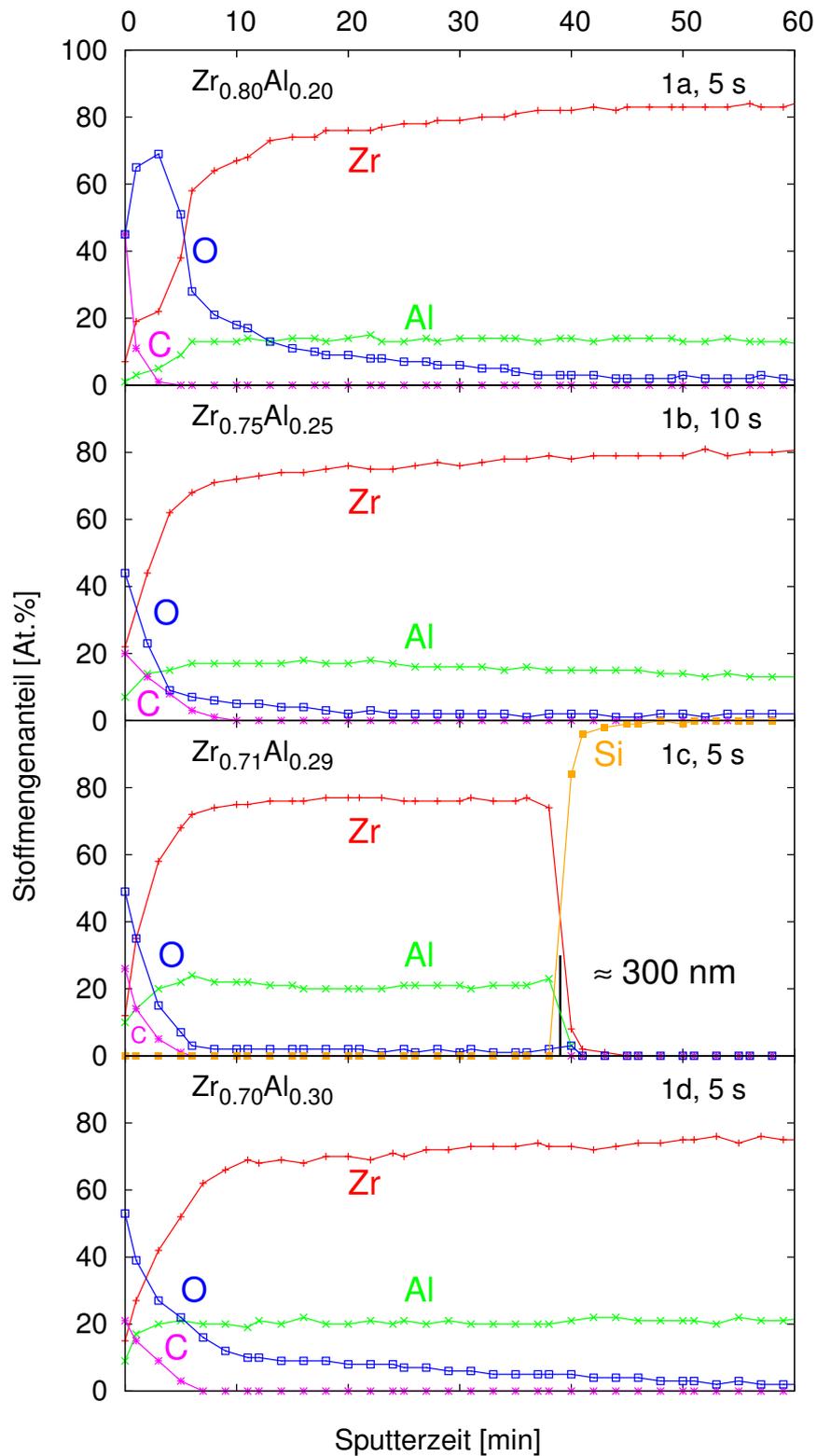


Abbildung 48: AES-Tiefenprofil der Probe ZrAl1004 nach der Plasmabehandlung. Zusätzlich sind die Probenbezeichnungen (laut Abb. 27(b)) sowie die jeweilige Plasmabehandlungsdauer eingetragen.

Die Probe wurde nach Abb. 39 mit Bruchstücken 1 (also in vier kleinere Stücke zerteilt) plasmabehandelt. Da es vier Stücke der Probe gab, wurden vier statt drei Tiefenprofile erstellt. Die Sauerstoffplasmabehandlungsdauer betrug für drei Stücke (1a, 1c, 1d) 5 s, bei einer Leistung von 600 W und einem Druck von 0,5 mbar. Ein Stück (1b) wurde bei gleicher Leistung und gleichem Druck 10 s behandelt.

Nach der Plasmabehandlung wurde in vier Bereichen eine Tiefenprofilmessung durchgeführt. Die jeweiligen Aluminiumkonzentrationen sind in den Abb. 48 eingetragen. In den Bereichen der Probe erfolgte entgegen den Erwartungen keine Oxidation der Zirkoniumatome bis tief in die Schicht. Es scheint als wäre die Probe größtenteils resistent gegen die Sauerstoffplasmabehandlung. Im ersten Bereich mit der geringsten Aluminiumkonzentration (20,3- 24,8 At.%) erkennt man oberflächennah (< 5 min Sputterzeit) Oxidation. Außerdem erkennt man bei Bruchstück 1c, dass nach ungefähr 38 min Sputterzeit die Schicht abgetragen ist und das Silizium vom Substrat gemessen wurde. Eigentlich sollte bei allen vier Bereichen ungefähr nach der gleichen Sputterzeit die Schicht abgetragen sein. Vermutlich ist dem nicht so, da es zum Ausfall einer Sputterkanone im AES kam.

In Abb. 49 u. 50 sind die Diffraktogramme vor und nach der Plasmabehandlung an zwei verschiedenen Punkten der Probe dargestellt. Der eine Messpunkt entspricht jenem Bereich mit der geringsten Aluminiumkonzentration, in welchem es oberflächennah zur Oxidation gekommen ist. Da es in den anderen Bereichen nicht zur Oxidation gekommen ist, wurde nur in einem dieser Bereiche ein Diffraktogramm erstellt.

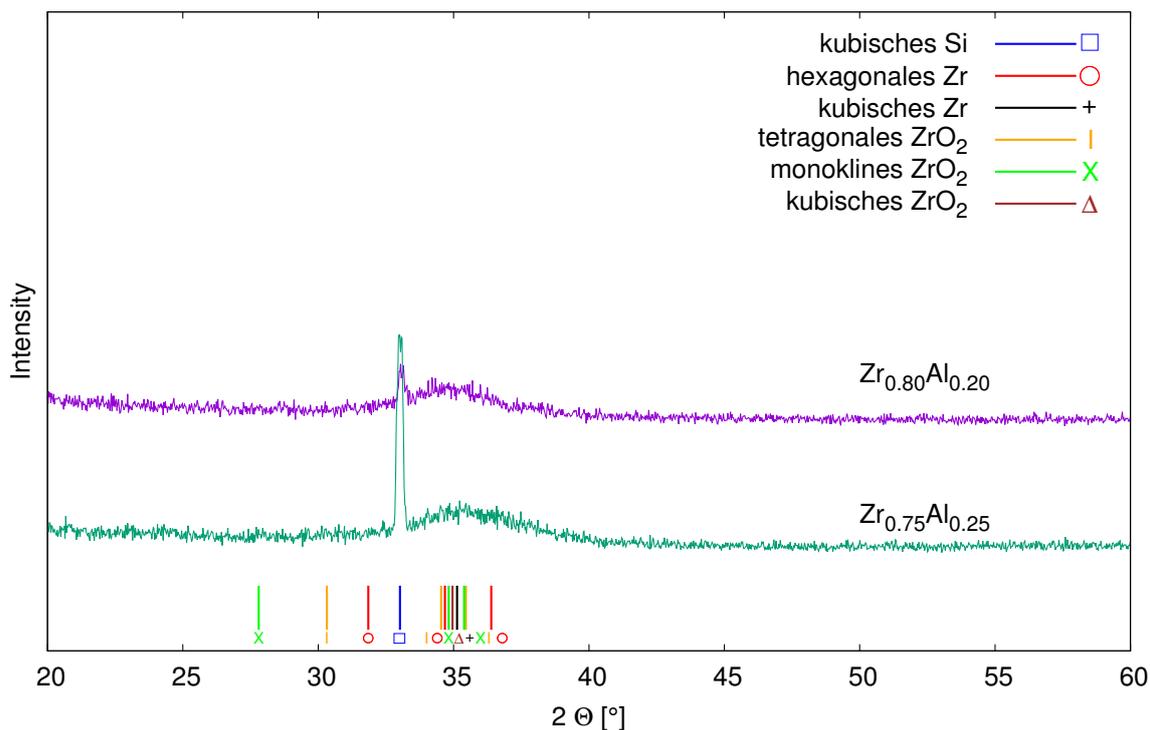


Abbildung 49: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrAl1004 vor der Plasmabehandlung

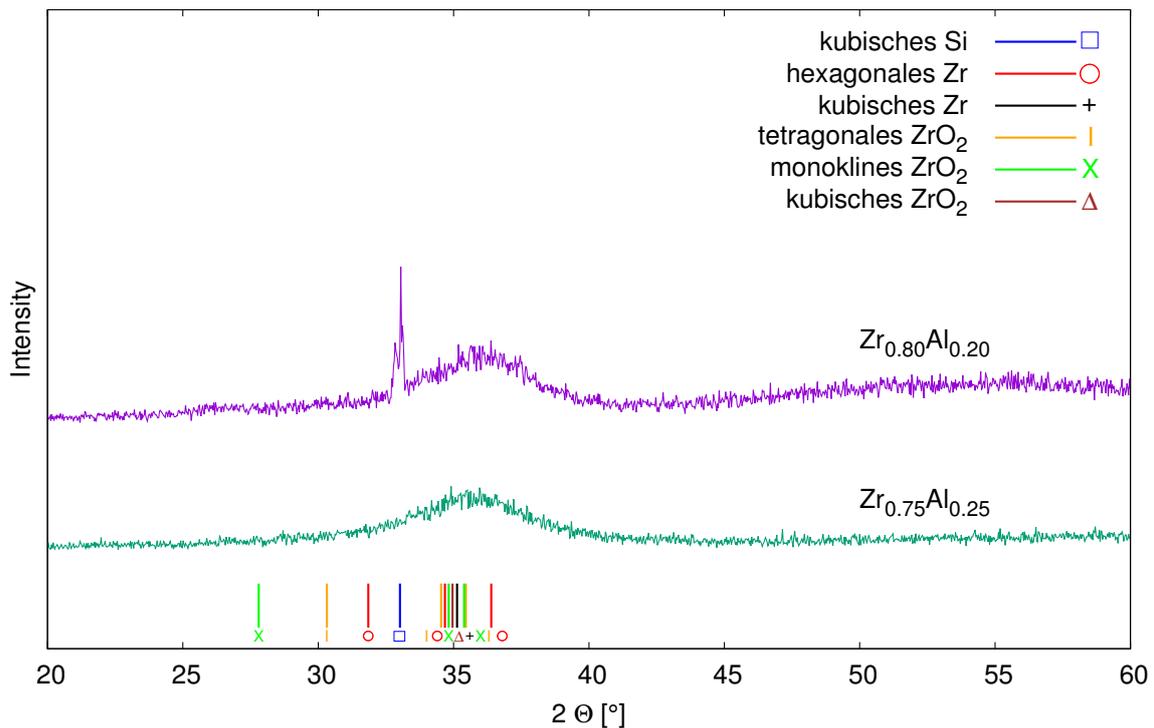


Abbildung 50: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrAl004 nach der Plasmabehandlung

Sowohl bei den Diffraktogrammen vor, als auch bei jenen nach der Plasmabehandlung, wurden ähnliche Messergebnisse festgestellt. Die Schicht scheint nach den Röntgendiffraktogrammen amorph zu sein. Dies stimmt auch mit den Messwerten des AFM überein, wonach die Schichtoberflächen sehr feinkörnig sind, was auf eine amorphe Schicht hindeutet.

Es ist möglich, dass für den Oxidationsprozess entweder die Leistung oder die Plasmabehandlungszeit zu gering gewählt wurde. Nachdem die Messungen durchgeführt wurden, erfolgte ein weiterer Behandlungsversuch mit höherer Behandlungsdauer. Dabei erhitze die Probe zu stark und die Schicht löste sich vom Substrat, wodurch die Probe vollständig zerstört wurde.

5.2.2 2. Probensatz

Sample	$T_{Sub.}$ [°C]	t [s]	$P(Zr)$ [W]	$P(Dop.)$ [W]	p [mbar]	$d(Zr)$ [mm]	$d(Dop.)$ [mm]
ZrAl007	30	600	70	35	$7.0 \cdot 10^{-3}$	63	27
ZrAl008	300	600	70	35	$7.0 \cdot 10^{-3}$	63	27

Tabelle 4: Messprotokoll für den zweiten Zirkonium-Aluminium-Probensatz
 $d(Zr)$ u. $d(Dop)$ stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat

Die Schichtdicken der beiden Proben betragen wieder ungefähr 300 nm.

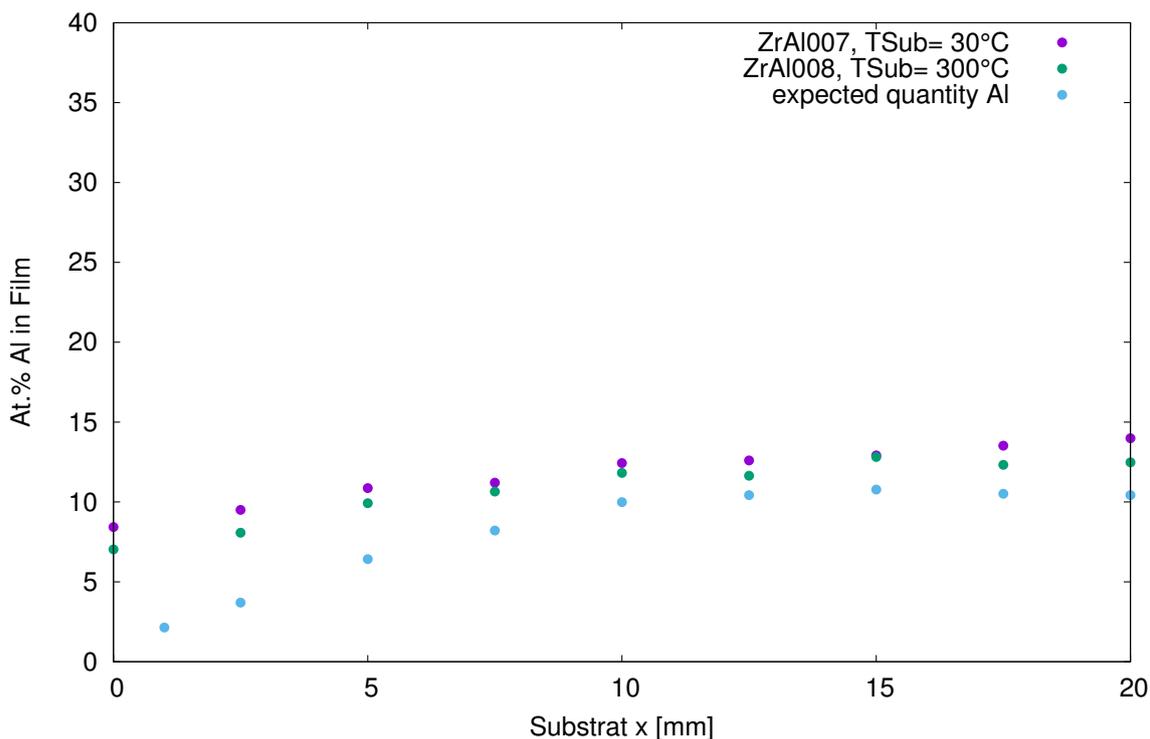


Abbildung 51: Probenzusammensetzung des zweiten Zirkonium-Aluminium-Probensatzes

In Abb. 51 sind die EDX-Messwerte des zweiten ZrAl-Probensatzes dargestellt. Nun sind die Dotierungskonzentrationen niedriger als bei dem ersten Probensatz und stimmen wieder gut mit den Erwartungen der Volumenprozentrechnung überein.

Wieder wurden Oberflächenmorphologiemessungen mit dem AFM an verschiedenen Stellen ($x=1$ mm, $x=8$ mm, $x=15$ mm) der Probe durchgeführt. Die Resultate mit dem Messbereich $5 \times 5 \mu\text{m}$ sind in Abb. 52 dargestellt.

Man erkennt in den Abb. 52 a-c, dass die mittlere Rauheit mit geringerem Al-Anteil gegen die grobkörnige Morphologie der reinen Zirkoniumprobe (siehe Abb. 40) geht, während steigender Al-Anteil zu feinkörnigeren Schichten führt. Wie schon zuvor wurde von der Schicht vor (eine Messung) und nach der Plasmabehandlung eine Tiefenprofilquantifizierung mittels AES gemacht. Anders als bei der ersten Probe wurden nur drei Messungen nach der Plasmabehandlung durchgeführt, da es zu keinen deutlichen Zusammensetzungsänderungen in der Schicht kam. Die Tiefenprofile sind in Abb. 53 u. 54 dargestellt.

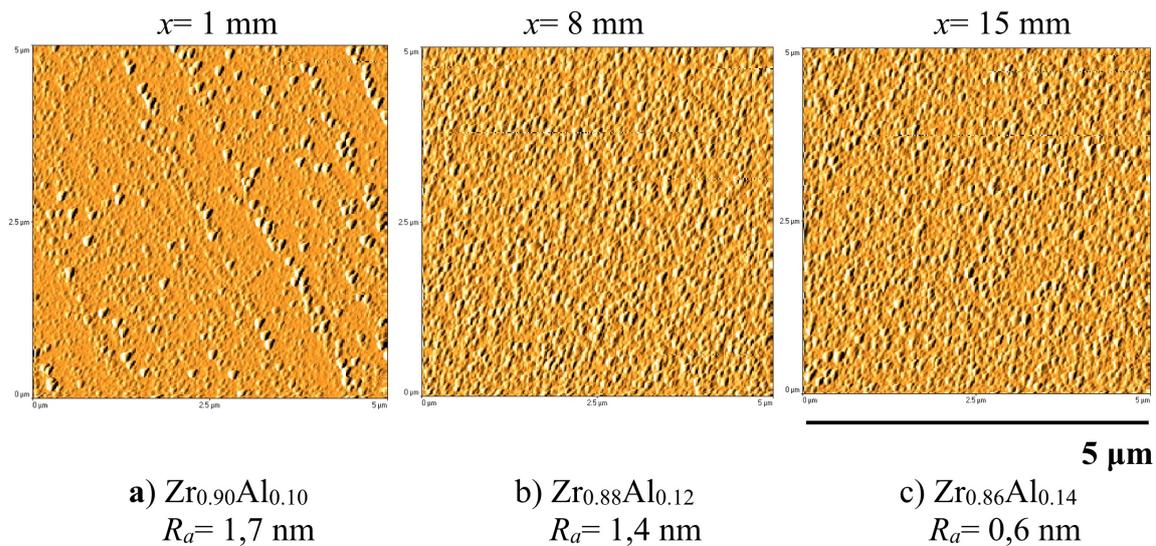


Abbildung 52: AFM-Resultate der Probe ZrAl008 vor der Plasmabehandlung

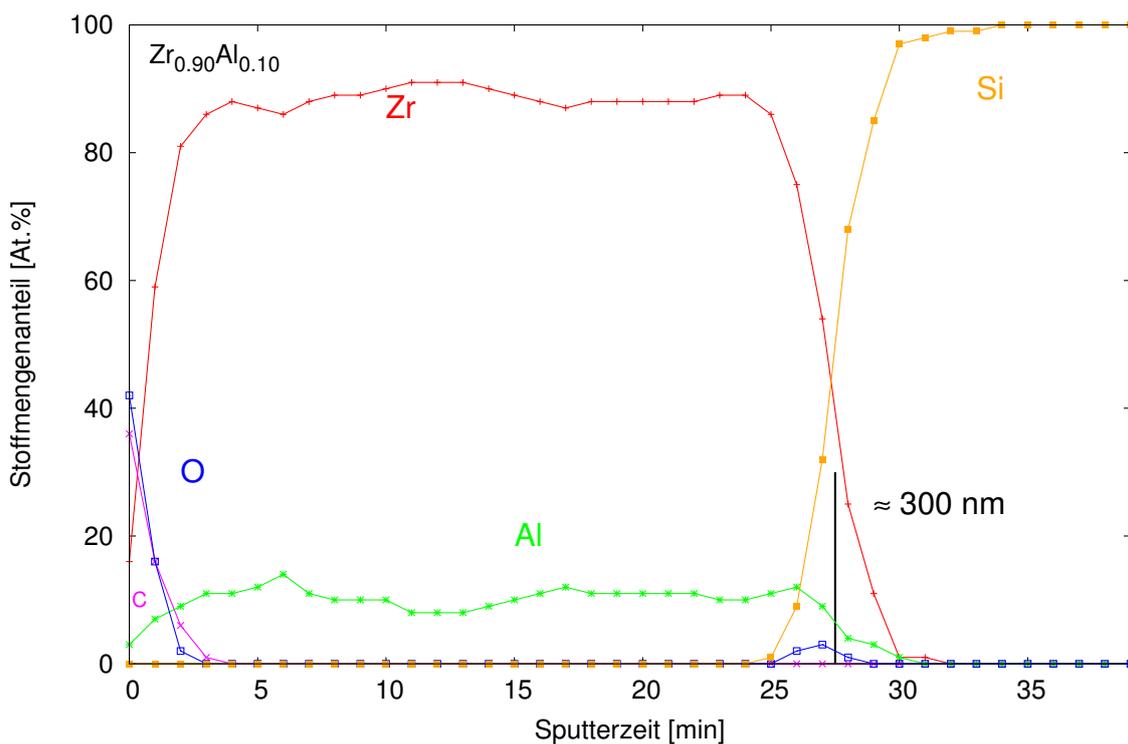


Abbildung 53: AES-Tiefenprofil der Probe ZrAl008 vor der Plasmabehandlung

In Abb. 53 ist das Tiefenprofil der Probe ZrAl008 vor der Plasmabehandlung dargestellt. Wieder erkennt man, dass der O- und C-Gehalt nach der Schichtoberfläche rasch abnimmt. In der Schicht beträgt die Al-Konzentration ungefähr 10 At.%, was gut mit der EDX-Messung übereinstimmt. Nach ca. 25 min Sputterzeit wurde die Schicht abgetragen und das Silizium-

substrat ist zu erkennen.

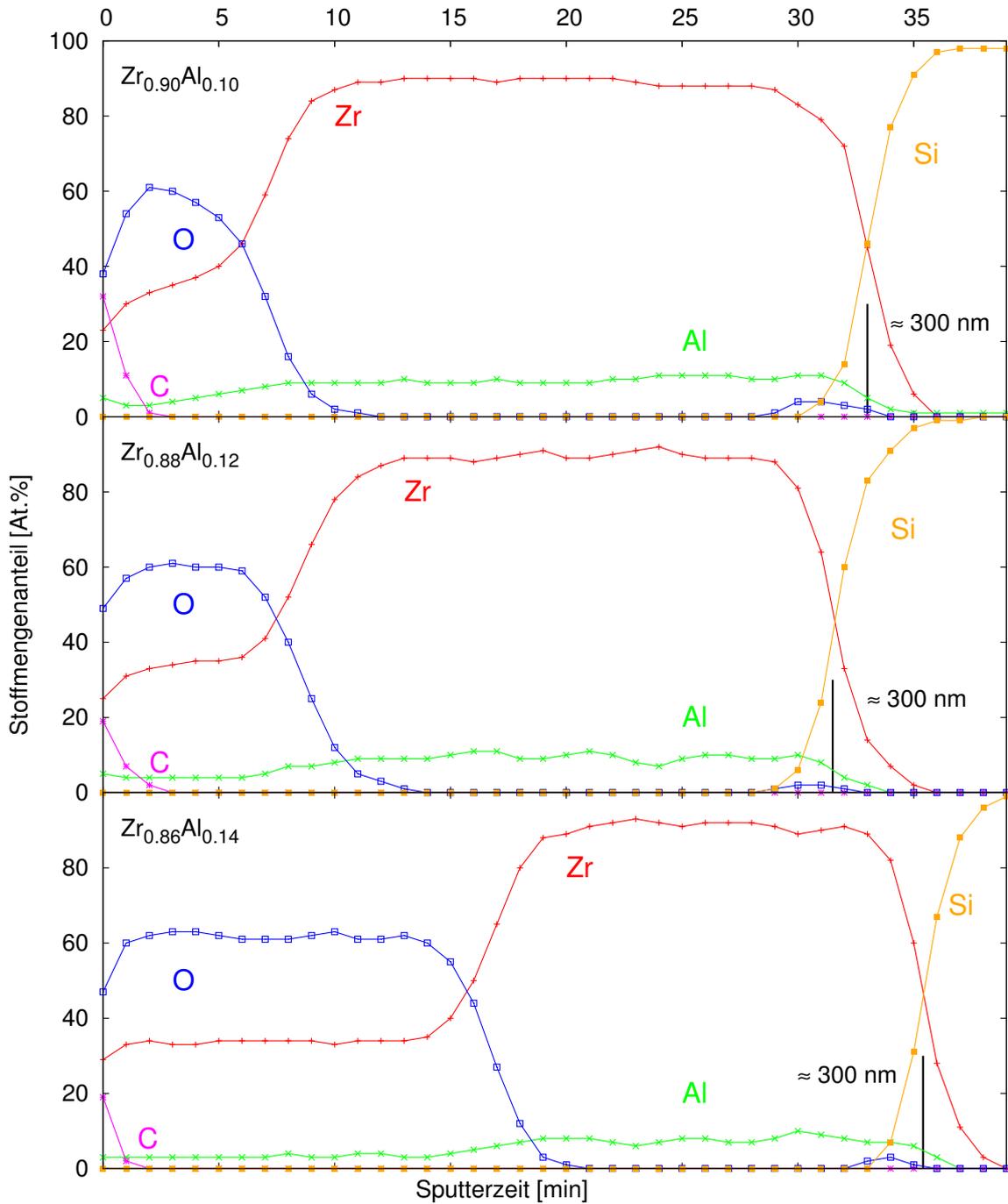


Abbildung 54: AES-Tiefenprofil der Probe ZrAl008 nach der Plasmabehandlung

Die Probe wurde nach Abb. 39 mit Bruchstück 2 zerteilt und plasmabehandelt. Die Dauer der Sauerstoffplasmabehandlung betrug 5 s, bei einer Leistung von 600 W und einem Druck von 0,5 mbar. Dieser Vorgang wurde mit den gleichen Parametern wiederholt, da die Probe unverändert schien. Die Gesamtbehandlungszeit der Probe betrug also 10 s.

In Abb. 54 sind die Tiefenprofile nach der Plasmabehandlung in den drei verschiedenen Bereichen dargestellt. In allen drei gemessenen Bereichen hat die Oxidation der Schicht funktioniert. Gut zu erkennen ist, dass in den oxidierten Bereichen, Al herausdiffundiert ist, erkennbar durch den verminderten Al-Gehalt. Der Sauerstoff ist mit dem weniger edlen Zr Bindungen eingegangen, und ZrO_2 hat sich wahrscheinlich gebildet. Davon ist auszugehen, da O und Zr im Verhältnis 2:1 auftreten. Durch die Messung vom Siliziumsubstrat nach einer gewissen Sputterzeit kann man die Abtragrate bestimmen und dadurch festlegen, dass die Oxidation in den ersten beiden Bereichen bis zu einer Tiefe von ungefähr 75 nm unter der Oberfläche stattgefunden hat. Bei jenem Messpunkt mit der höchsten Aluminiumkonzentration erfolgte die Oxidation sogar bis zu einer Tiefe von ungefähr 150 nm, wobei anzumerken ist, dass dies nur Schätzungen sind.

Wieder wurde die Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie vor und nach der Plasmabehandlung durchgeführt. Zum Vergleich sind die Diffraktogramme in Abb. 55 u. 56 dargestellt.

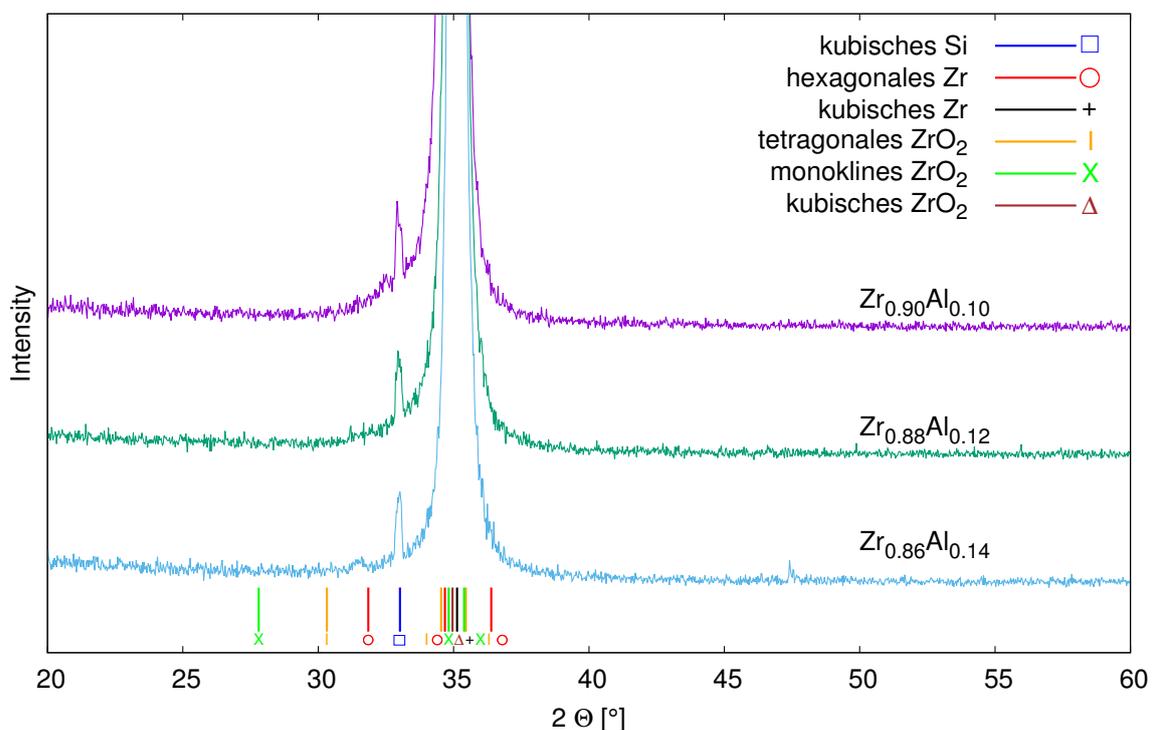


Abbildung 55: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrAl008 vor der Plasmabehandlung

In Abb. 55 sind die Diffraktogramme von den drei verschiedenen Bereichen dargestellt, die jeweiligen Al-Konzentrationen sind eingetragen. Für die drei Messungen vor der Plasmabehandlung wurden ähnliche Ergebnisse festgestellt. Bei $2\theta \approx 35^\circ$ ist wieder jenes deutliche Maximum erkennbar, welches sich nicht eindeutig zu einem Peak einer Kristallstruktur zuordnen lässt. Bei $2\theta \approx 33^\circ$ ist bei allen drei Messungen ein Si-Substrat-Peak zu erkennen.

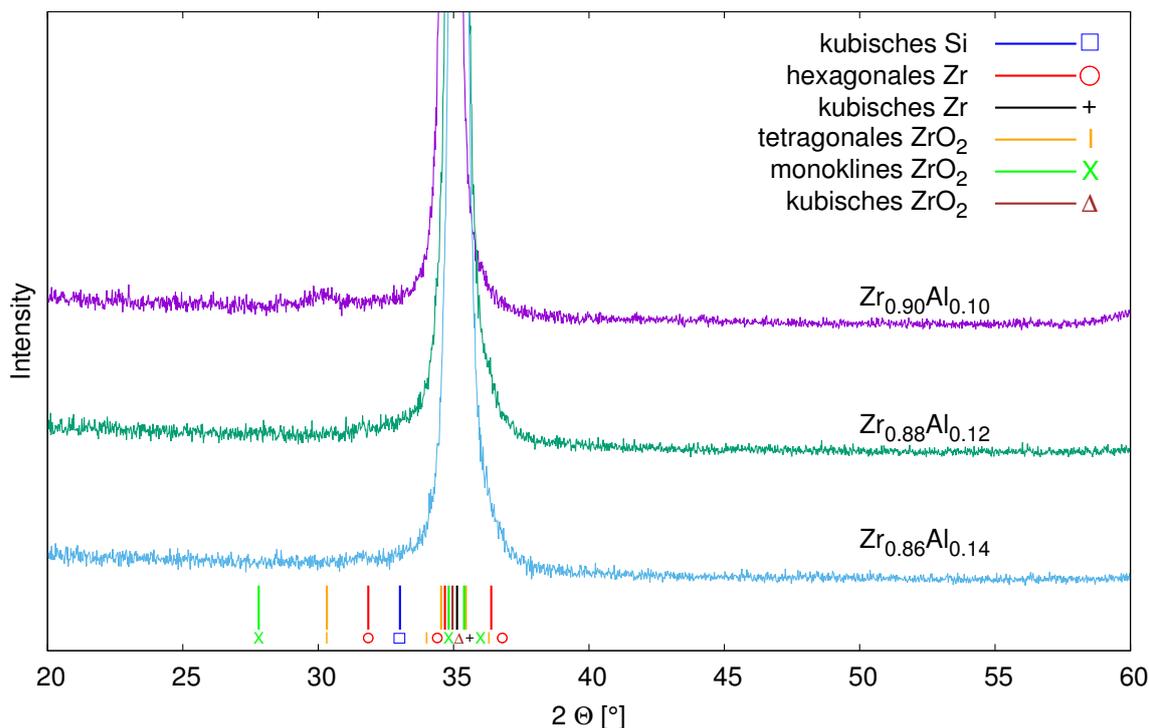


Abbildung 56: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrAl008 nach der Plasmabehandlung

Nach der Plasmabehandlung wurden bei den selben Bereichen wieder Röntgendiffraktogramme bestimmt (Abb. 56). Wieder erkennt man einen großen Peak bei $2\Theta \approx 35^\circ$. Da nun in der Schicht zusätzlich zum metallischen Zr auch ZrO_2 vorliegt, ist dieser Peak noch schwieriger zuzuordnen. Es liegen nämlich neben dem hexagonalem Zr-Peak auch Peaks von monoklinem, kubischem sowie von tetragonalem ZrO_2 . Da für tetragonales ZrO_2 ein Peak bei $2\Theta = 30,32^\circ$ erwartet wurde, und dieser nicht auftritt, scheint die Stabilisierung jenes Materials mit diesen Schichtzusammensetzungen nicht funktioniert zu haben.

5.3 Kupferdotierte Zirkoniumproben

5.3.1 1. Probensatz

Analog zu den aluminiumdotierten Zirkoniumproben erfolgte die Analyse der kupferdotierten Proben. In Tab. 5 sind die Parameter für die Produktion mittels Sputterprozess für die Proben ZrCu001 und ZrCu002 eingetragen.

Sample	$T_{Sub.}$ [°C]	t [s]	$P(Zr)$ [W]	$P(Dop.)$ [W]	p [mbar]	$d(Zr)$ [mm]	$d(Dop.)$ [mm]
ZrCu001	30	420	100	25	$7.0 \cdot 10^{-3}$	63	27
ZrCu002	300	420	100	25	$7.0 \cdot 10^{-3}$	63	27

Tabelle 5: Messprotokoll für den ersten Zirkonium-Kupfer-Probensatz
 $d(Zr)$ u. $d(Dop)$ stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat

Die Schichtdicken der Proben betragen ungefähr 300 nm.

Zuerst wurde die Zusammensetzung der erzeugten Proben wieder mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie quantifiziert. Die Ergebnisse der ersten beiden Proben, welche sich wieder nur in der Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses unterscheiden, sind in Abb. 57 dargestellt.

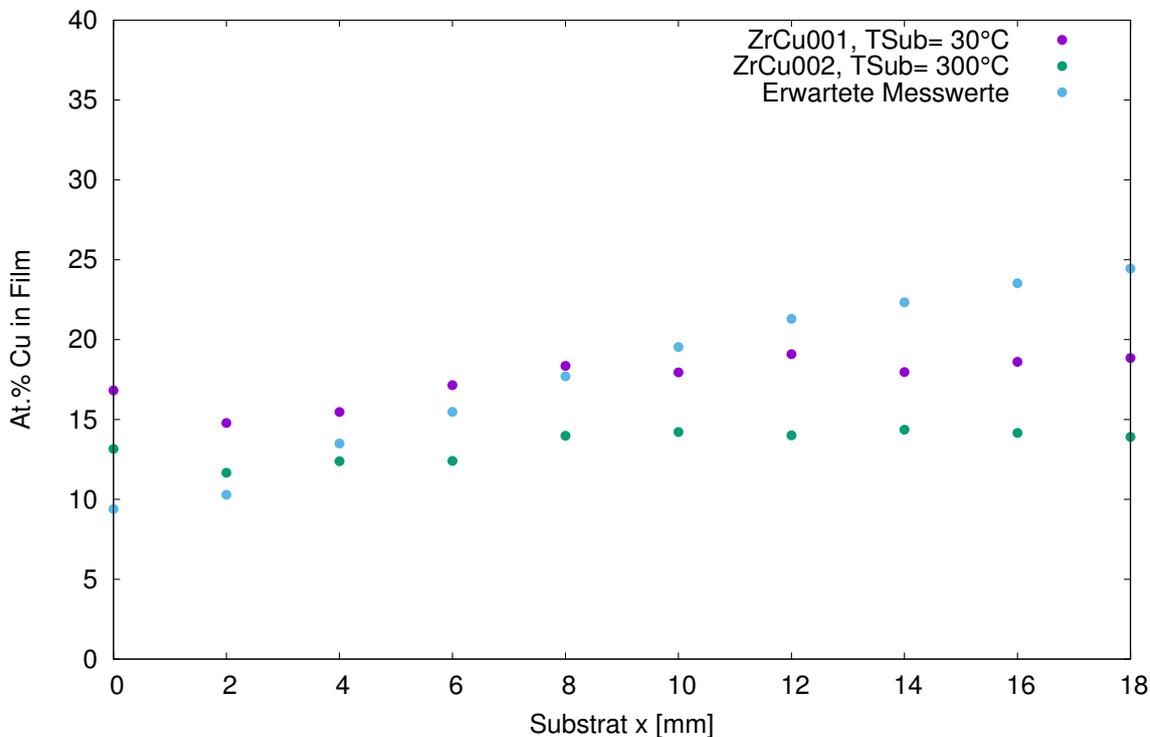


Abbildung 57: Probenzusammensetzung des ersten Zirkonium-Kupfer-Probensatzes

Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Schichten jedoch auch geringfügig in ihrer Zusammensetzung. Die Probe ZrCu002, also jene Schicht mit erhöhter Substrattemperatur, hat allgemein eine etwas geringere Kupferkonzentration als jene mit niedrigerer Substrattemperatur. Dies könnte aufgrund von Desorption an der Schichtoberfläche während der Beschichtung aufgetreten sein, was bei höheren Temperaturen stärker vorkommt. Zusätzlich ist noch die erwartete Kupferkonzentration eingezeichnet, welche mittels Volumenprozentrechnung ermittelt wurde. Diese Erwartung stimmt wieder gut mit den tatsächlichen Werten überein. In Abb. 58 sind die Resultate der AFM-Messungen eingetragen. Die AFM-Messungen mit den Messbereichen $1 \times 1 \mu\text{m}$ und $10 \times 10 \mu\text{m}$ befinden sich wieder im Anhang.

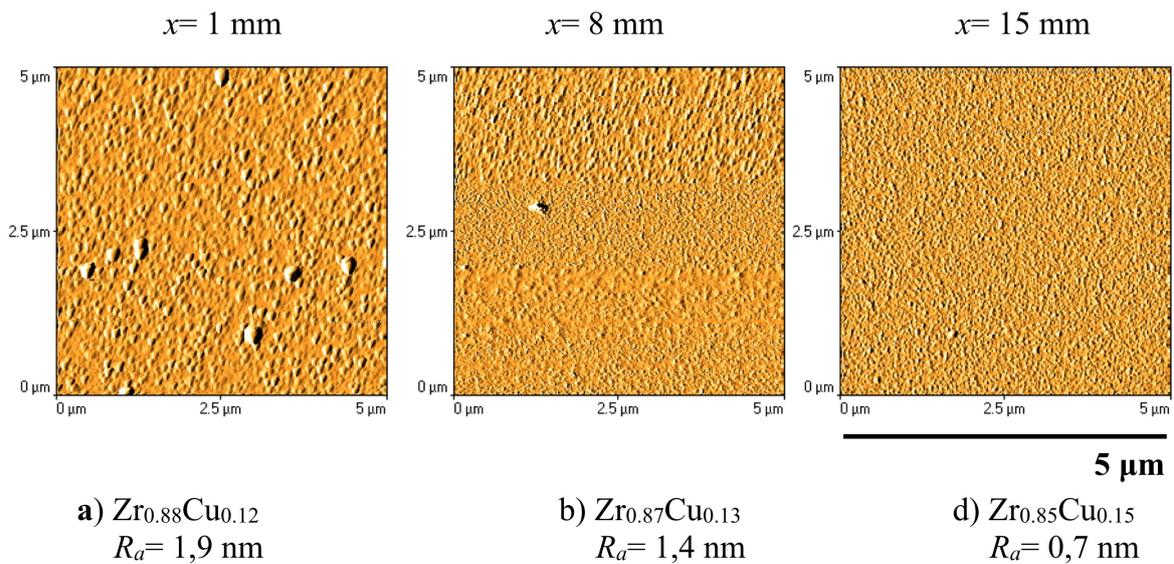


Abbildung 58: AFM-Resultate der Probe ZrCu002 vor der Plasmabehandlung

Man erkennt in den Abb. 58 a-c, dass die mittlere Rauheit der Probe mit sinkendem Cu-Gehalt gegen die grobkörnige Morphologie der reinen Zirkoniumprobe (siehe Abb. 40) geht. In den Abb. 59 u. 60 sind wieder die Tiefenprofilmessungen dargestellt.

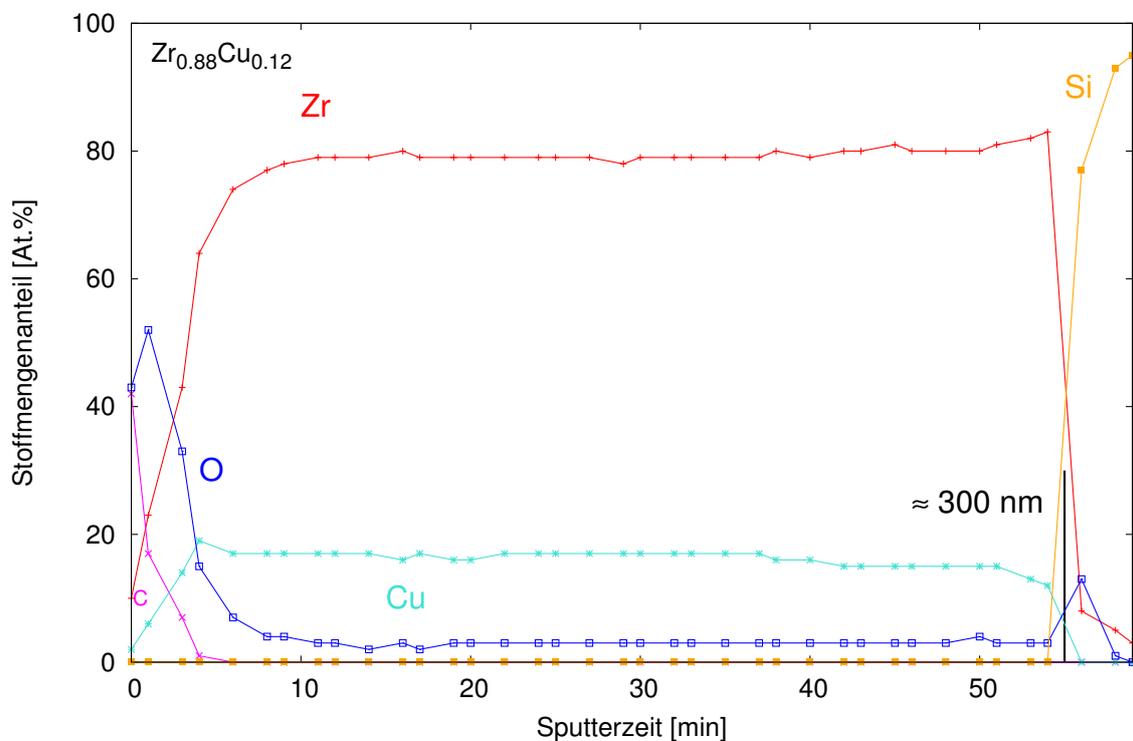


Abbildung 59: AES-Tiefenprofil der Probe ZrCu002 vor der Plasmabehandlung

In Abb. 59 ist das Tiefenprofil der Probe ZrCu002 vor der Plasmabehandlung dargestellt. Der Cu-Gehalt beträgt ungefähr 20 At.%, was gut mit der EDX-Quantifizierung (Abb. 57) übereinstimmt. Der C- und O-Gehalt nehmen, wie zu erwarten, schnell unter der Oberfläche ab. Nach 55 min Sputterzeit ist die Schicht abgetragen und das Si-Substrat ist zu erkennen.

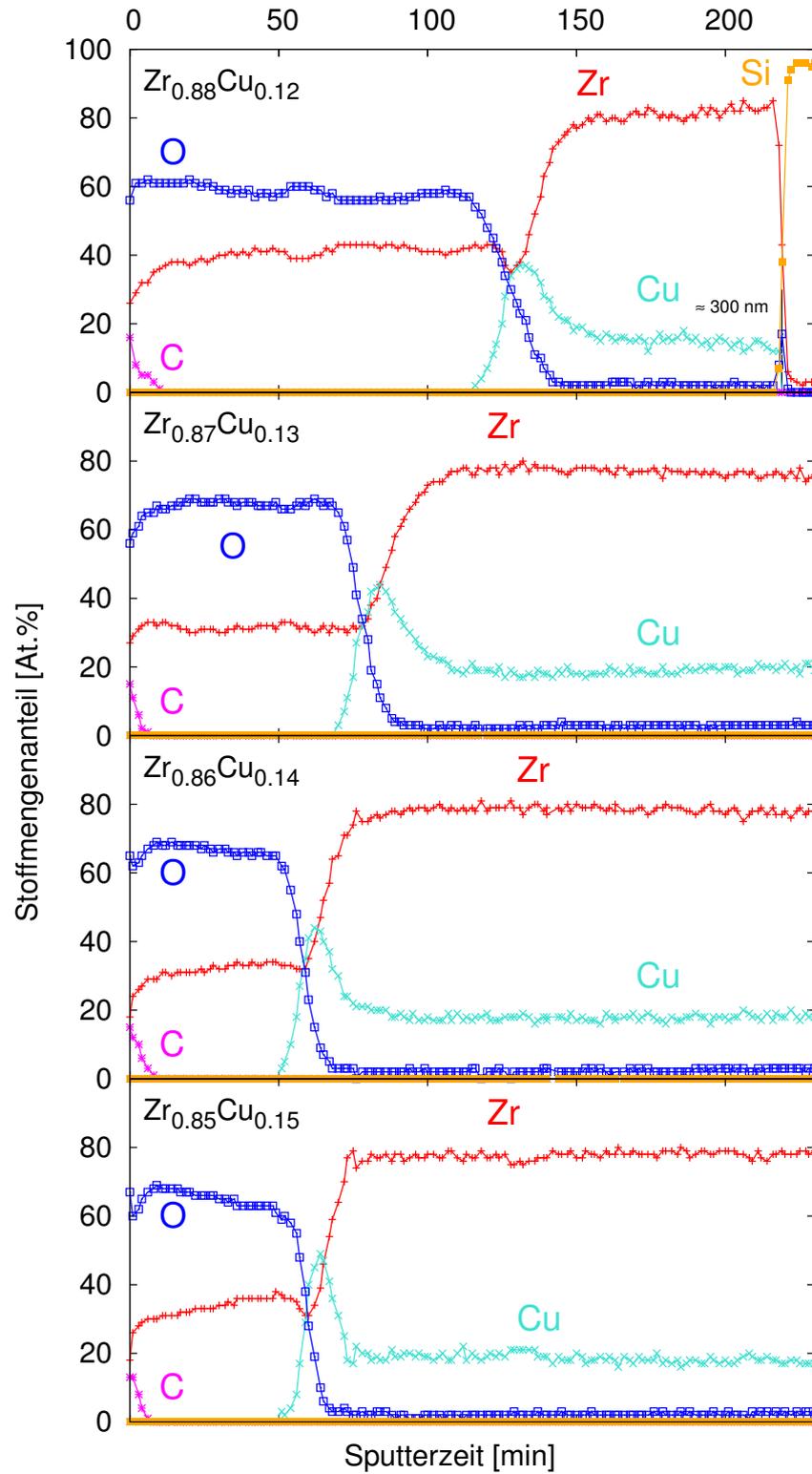


Abbildung 60: XPS-Tiefenprofil der Probe ZrCu002 nach der Plasmabehandlung

Die Probe wurde nach Abb. 39(b) mit Bruchstücken 1 (also in vier kleinere Stücke zerteilt) plasmabehandelt. Die Sauerstoffplasmabehandlungsdauer betrug für die vier Stücke je 5 s, bei einer Leistung von 600 W und einem Druck von 0,5 mbar.

In der Abb. 60 sind die XPS-Tiefenprofilmessungen der Probe ZrCu002 nach der Plasma-behandlung dargestellt. In allen vier Bereichen ist gut zu erkennen, dass es zur Oxidation von Zirkonium zu ZrO_2 gekommen ist. Die Oxidation erfolgte nicht in der gesamten Schicht, da die Plasmabehandlungszeit zu gering war. Gut zu erkennen ist, dass das Kupfer aus den oberflächennahen Schichten, wo es zur Oxidation kam, in die tiefer unten liegenden Schichten gedrängt wurde. Das leichter zu oxidierende Zirkonium reagierte mit dem Sauerstoffplasma und bildete Zirkoniumdioxid, was wieder dadurch zu erkennen ist, dass Sauerstoff und Zirkonium im Verhältnis 2:1 auftreten. Das Kupfer, welches nicht in ZrO_2 löslich ist, diffundierte aus diesen Schichten. Dadurch ist auch in allen vier Abbildungen gut zu erkennen, dass es zu einer erhöhten Kupferkonzentration direkt hinter der Oxidationsschicht kommt. Danach fällt diese wieder ab und Zirkonium und Kupfer liegen in der ursprünglichen Zusammensetzung vor.

Im obersten Bereich der Abb. 60 ist zu erkennen, dass nach ungefähr 210 min Sputterzeit Silizium vom Substrat gemessen wurde. Da die Schichten ungefähr 300 nm dick sind lässt wieder auf die Sputterrate schließen. Die Plasmaoxidation erfolgte bei der ersten Messung bis zu einer Tiefe von ungefähr 220 nm (130 min). In den anderen drei Bereichen lässt sich diese Abschätzung nicht durchführen, da nicht bis zum Si-Substrat gesputtert wurde. Dies hat womöglich wieder der Grund, dass es zum Ausfall einer Sputterkanone gekommen ist.

Die Kristallstruktur der Probe wurde wieder mittels XRD untersucht. Die Diffraktogramme der Probe ZrCu002 sind in Abb. 61 (vor der Plasmabehandlung) u. Abb. 62 (nach der Plasmabehandlung) dargestellt.

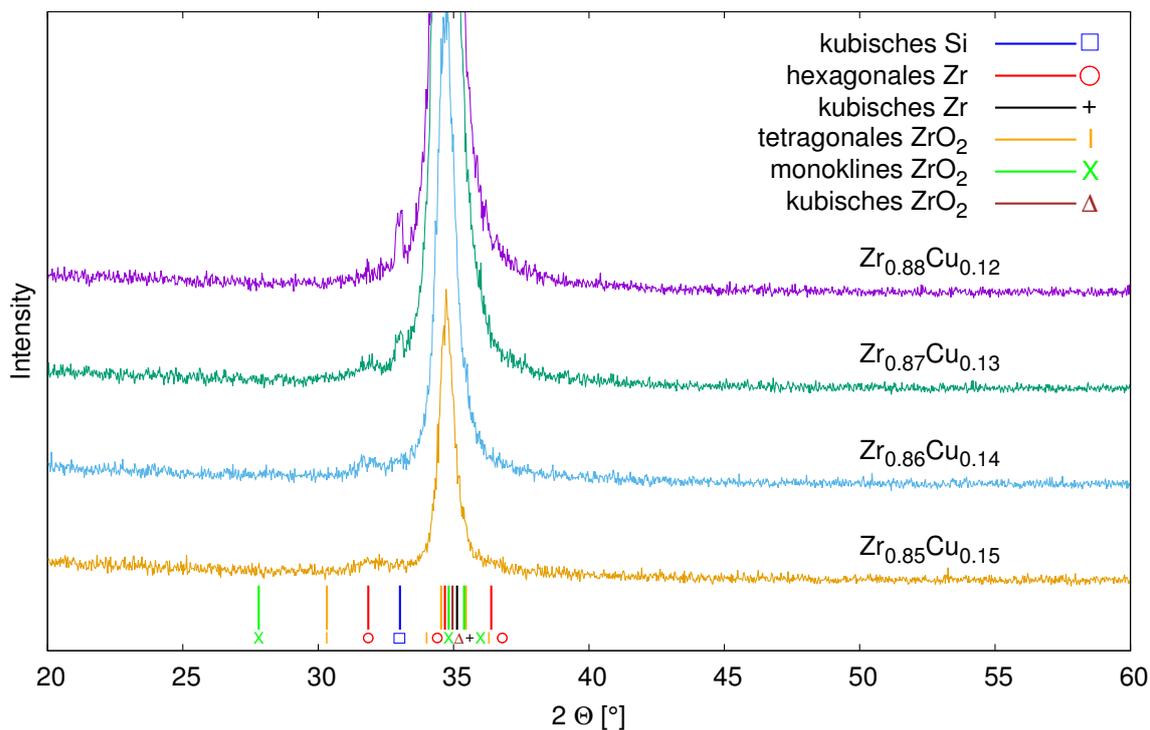


Abbildung 61: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu002 vor der Plasmabehandlung

Die Messung der Probe vor der Plasmabehandlung (Abb. 61) auf dessen Kristallstruktur, zeigt wieder nur den markanten Peak bei $2\theta \approx 35^\circ$. Bei $2\theta \approx 28^\circ$ ist ein kleiner Peak erkennbar, welcher für hexagonales Zr steht. Dies würde mit der Vermutung nach der Betrachtung der Phasendiagramme im vorigen Kapitel übereinstimmen, wonach sich zu einem großen Anteil hexagonales Zr bilden sollte. Nachdem diese Peaks jedoch sehr klein sind und keine weiteren Peaks in den Diffraktogrammen auftreten, ist davon auszugehen, dass die Probe in allen vier Bereichen amorph ist. Dies würde wieder gut mit den AFM-Ergebnissen übereinstimmen, wonach die Probenbereiche sehr feinkörnig sind, was auf amorphe Proben hindeutet.

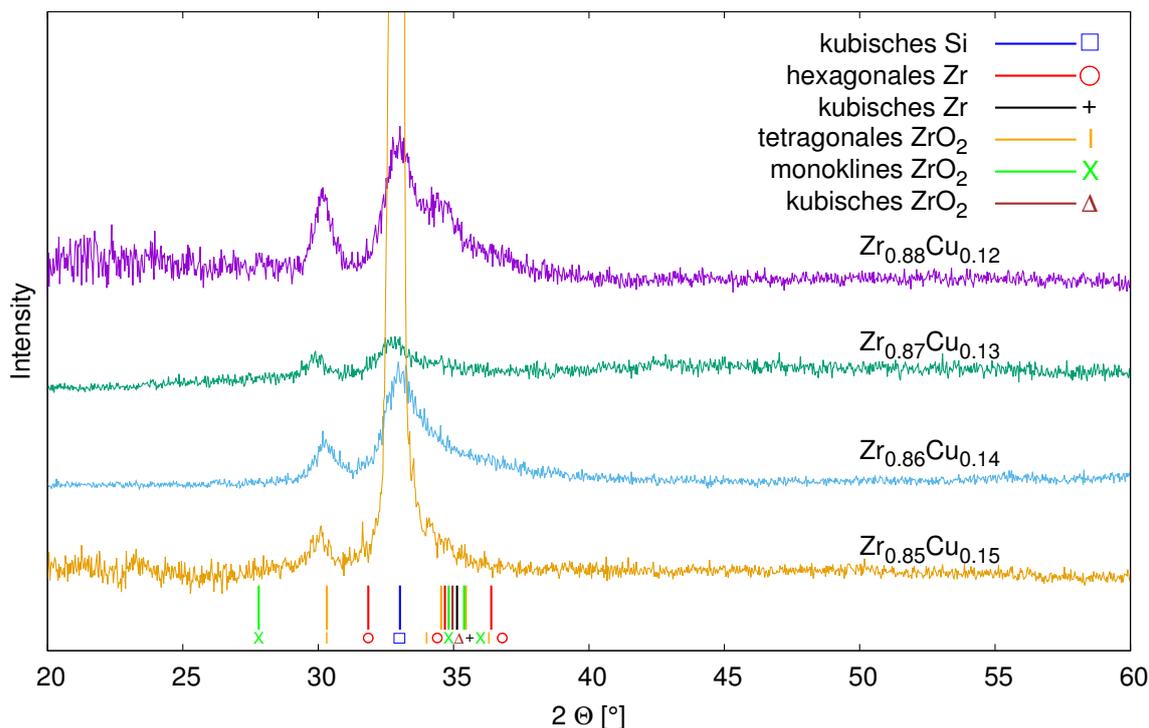


Abbildung 62: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu002 nach der Plasmabehandlung

Bei den Messungen der Probe in den vier Bereichen nach der Plasmabehandlung (Abb. 62) erkennt man deutliche Veränderungen. Bei allen vier Zusammensetzungen ist der Siliziumpeak des Substrats bei $2\theta \approx 33^\circ$ zu erkennen. Zusätzlich liegt bei allen vier Proben ein Peak für tetragonales ZrO_2 bei $2\theta \approx 30^\circ$ vor. Es scheint, dass die Stabilisierung des tetragonalen ZrO_2 bei allen vier gemessenen Zusammensetzungen erfolgreich war. Wenn man je Messung die Höhe des tetragonalen Peaks betrachtet, scheint die Stabilisierung am besten für die geringste Kupferkonzentration funktioniert zu haben (11.5-12.4 At.%).

Reproduktion der erfolgreichen Stabilisierung von tetragonalem ZrO_2

Da die Stabilisierung des tetragonalen ZrO_2 erfolgreich mit der Zusammensetzung der Probe ZrCu002 funktioniert hat, wurde diese Probe reproduziert (ZrCu012), mit Sauerstoffplasma behandelt und auf ihre Kristallstruktur untersucht.

Das AES-Tiefenprofil nach der Plasmabehandlung ist in Abb. 63 dargestellt. Die Probe wurde gleich wie Probe ZrCu002 zerteilt und bei gleichen Parameter mit Sauerstoff behandelt. Da man sich keine großen Oxidationsunterschiede in verschiedenen Bereichen der Probe erwartete, wurde nur ein AES-Tiefenprofil angelegt.

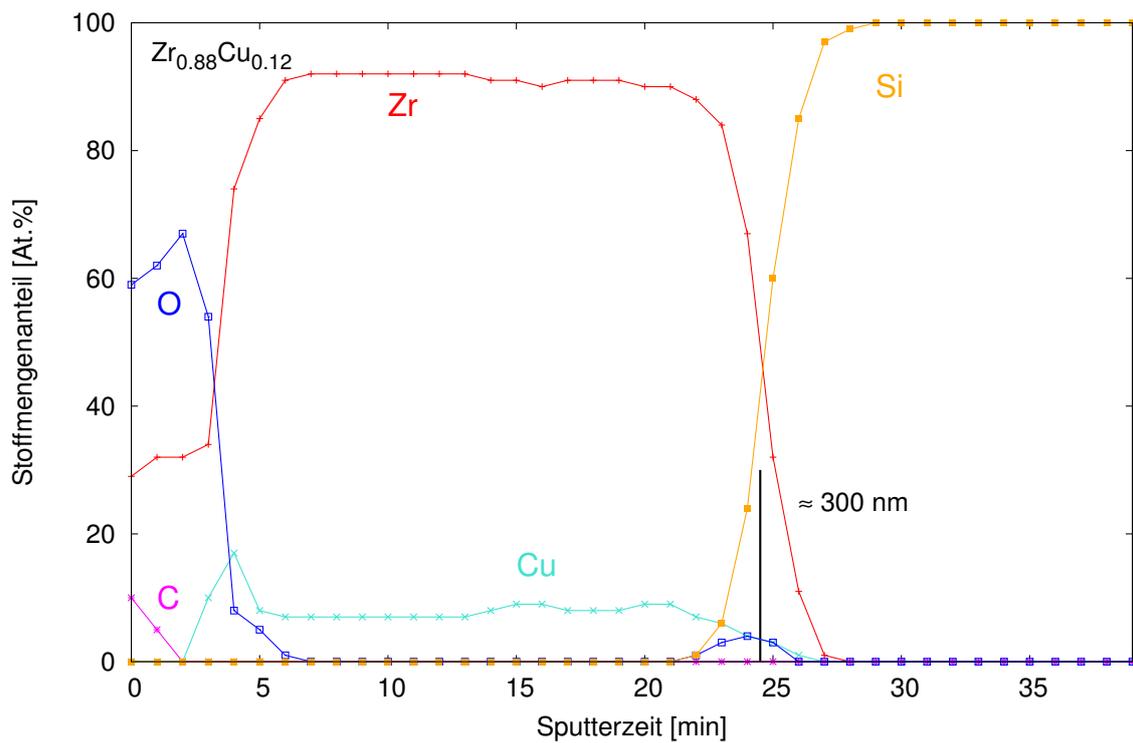


Abbildung 63: AES-Tiefenprofil der Probe ZrCu012 nach der Plasmabehandlung

In Abb. 63 ist zu erkennen, dass die Oxidation der Probe funktioniert hat, jedoch die Sauerstoffradikale nicht so stark wie bei der Probe ZrCu002 (siehe Abb. 60) eingetreten sind.

In Abb. 64 sind die Röntgendiffraktogramme in vier verschiedenen Bereichen der Probe ZrCu012 dargestellt.

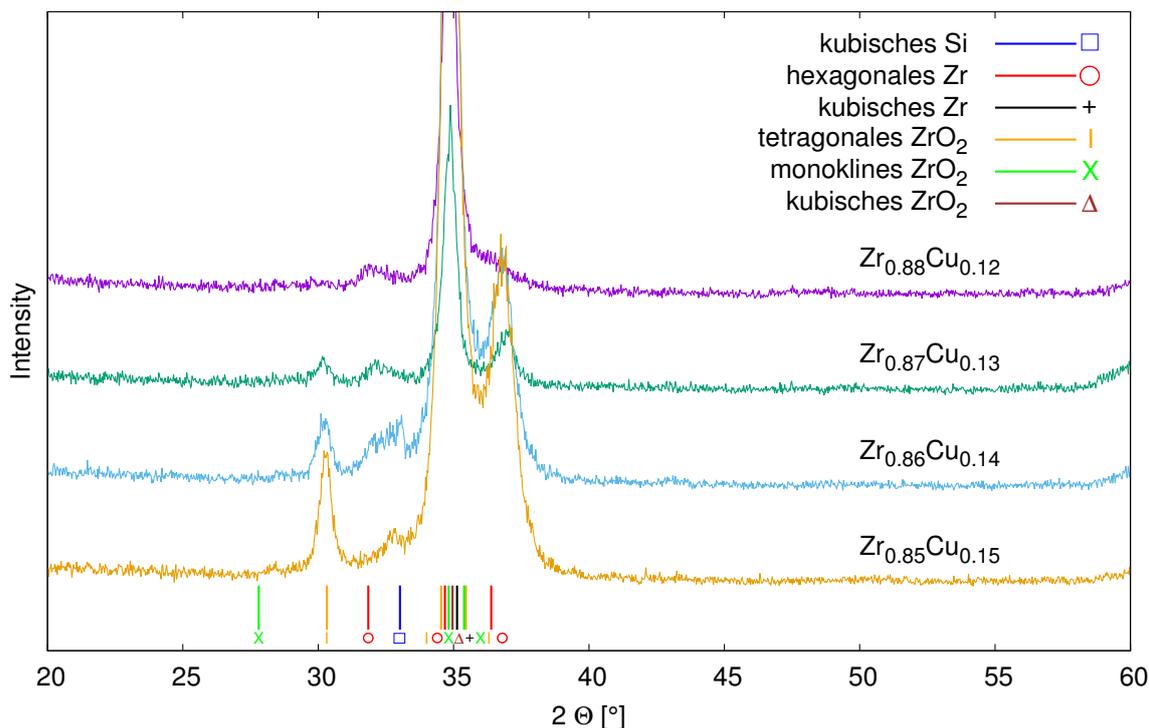


Abbildung 64: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu012 nach der Plasmabehandlung

Da, wie zuvor erwähnt, die Sauerstoffradikale nicht so weit eingetreten sind, wie bei der Probe ZrCu002, sind die Röntgendiffraktogramme leicht verändert. Bis auf den Bereich mit dem geringsten Kupfergehalt ($\text{Zr}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$), ist in allen Bereich ein Peak bei $2\Theta \approx 30^\circ$ zu erkennen. Dieser Peak ist tetragonalem ZrO_2 zuzuordnen. Zusätzlich ist noch ein Peak bei $2\Theta \approx 36^\circ$ erkennbar, welcher am ehesten zu monoklinem Zr oder Zr_2Cu (würde mit der Betrachtung der Phasendiagramme im vorigen Kapitel übereinstimmen) passt. Die Unterschiede in den Röntgendiffraktogrammen der Proben ZrCu002 und ZrCu012 haben voraussichtlich zwei Gründe. Zum einen erkennt man bei den Abb. 60 u. 63, dass die Oxidationen unterschiedlich tief im Material stattgefunden haben, dadurch ist das Verhältnis von oxidiertem und nicht oxidiertem Zr unterschiedlich groß. Zum anderen kann es durch epitaktisch fehlorientierten Schichten, davon abhängig sein von welcher Richtung (parallel zur Oberfläche) der Röntgenstrahl auf die Probe trifft. Das kann der Grund sein, dass sich die relative Höhe der Peaks zueinander verändert.

5.3.2 2. Probensatz

Nach dem ersten Probensatz wurde auch für die Kupferproben ein zweiter Probensatz produziert, um die Vorgaben von 0-10 At.% Kupfer besser zu erreichen. In Tab. 6 sind die Prozessparameter für den Sputterprozess dargestellt.

Sample	$T_{Sub.}$	t	$P (Zr)$	$P (Dop.)$	p	$d (Zr)$	$d (Dop.)$
	[°C]	[s]	[W]	[W]	[mbar]	[mm]	[mm]
ZrCu005	30	600	100	25	$7.0 \cdot 10^{-3}$	63	27
ZrCu007	300	600	100	25	$7.0 \cdot 10^{-3}$	63	27

Tabelle 6: Messprotokoll für den zweiten Zirkonium-Kupfer-Probensatz
 $d (Zr)$ u. $d (Dop)$ stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat

Die Schichtdicken der Proben betragen ungefähr 300 nm.
 Wieder wurde die Quantifizierung mittels EDX am Elektronenmikroskop durchgeführt. Die Ergebnisse der Quantifizierung sind in Abb. 65 dargestellt.

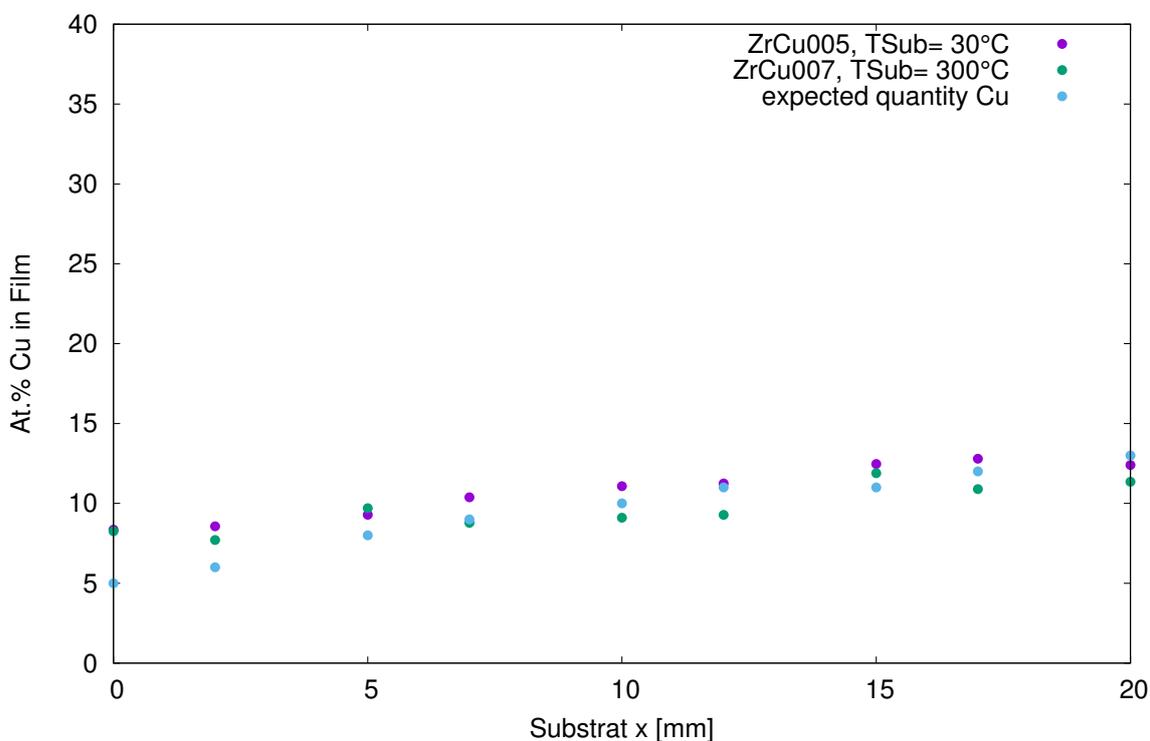


Abbildung 65: Probenzusammensetzung des zweiten Zirkonium-Kupfer-Probensatzes

Beide Proben weisen eine ähnliche Zusammensetzung auf, und die Ergebnisse stimmen wieder gut mit den Volumenprozentrechnungen überein. Der Kupfergehalt ist etwas niedriger als beim 1. Probensatz und reicht von ungefähr 8 At.% bis 12 At.%.

In Abb. 66 sind die Resultate der AFM-Messungen eingetragen. Die AFM-Messungen mit den Messbereichen $1 \times 1 \mu\text{m}$ und $10 \times 10 \mu\text{m}$ befinden sich wieder im Anhang.

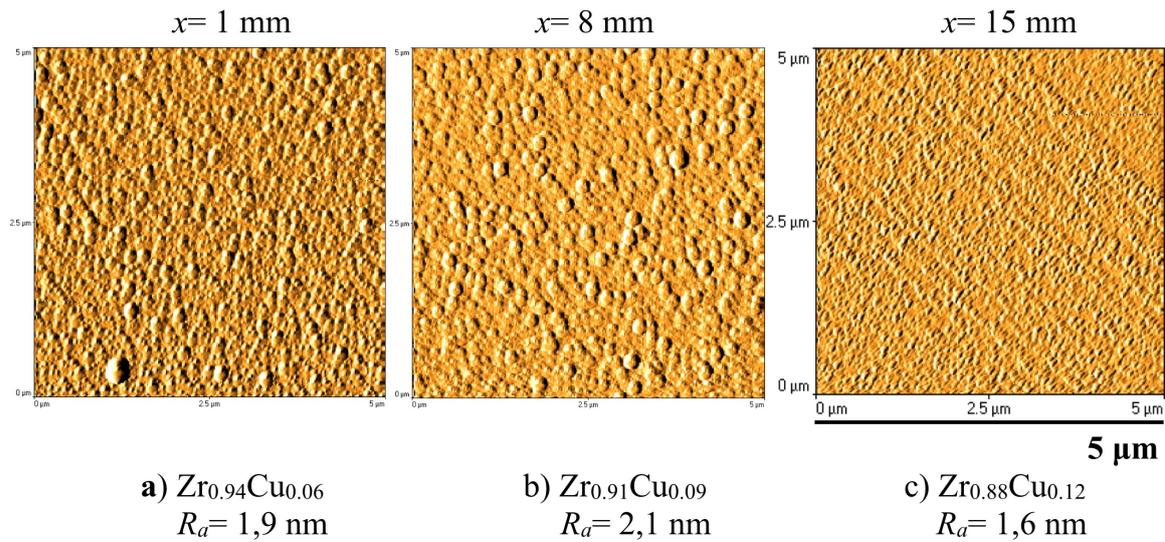


Abbildung 66: AFM-Resultate der Probe ZrCu007 vor der Plasmabehandlung

Man erkennt in den Abb. 66 a-c, dass die Proben rauer sind, als jene zuvor. Nachdem die Probe ZrCu007 im Mittel den geringsten Dotierungsgehalt aufweist, passt dies mit den bisherigen Ergebnissen überein, dass die Proben mit geringer Dotierung rauer werden und sich der Morphologie der reinen Zirkoniumprobe annähern.

Für die Probe mit erhöhter Substrattemperatur (ZrCu007) wurden wieder Tiefenprofilmessungen mittels AES angelegt. Nach der Plasmabehandlung wurden drei Messpunkte mit verschiedener Konzentration ausgewählt. Vor der Plasmabehandlung wurde wieder nur ein Messpunkt ausgewählt, da dies nur zum Vergleich dienen sollte. Die Ergebnisse sind in Abb. 67 u. 68 dargestellt.

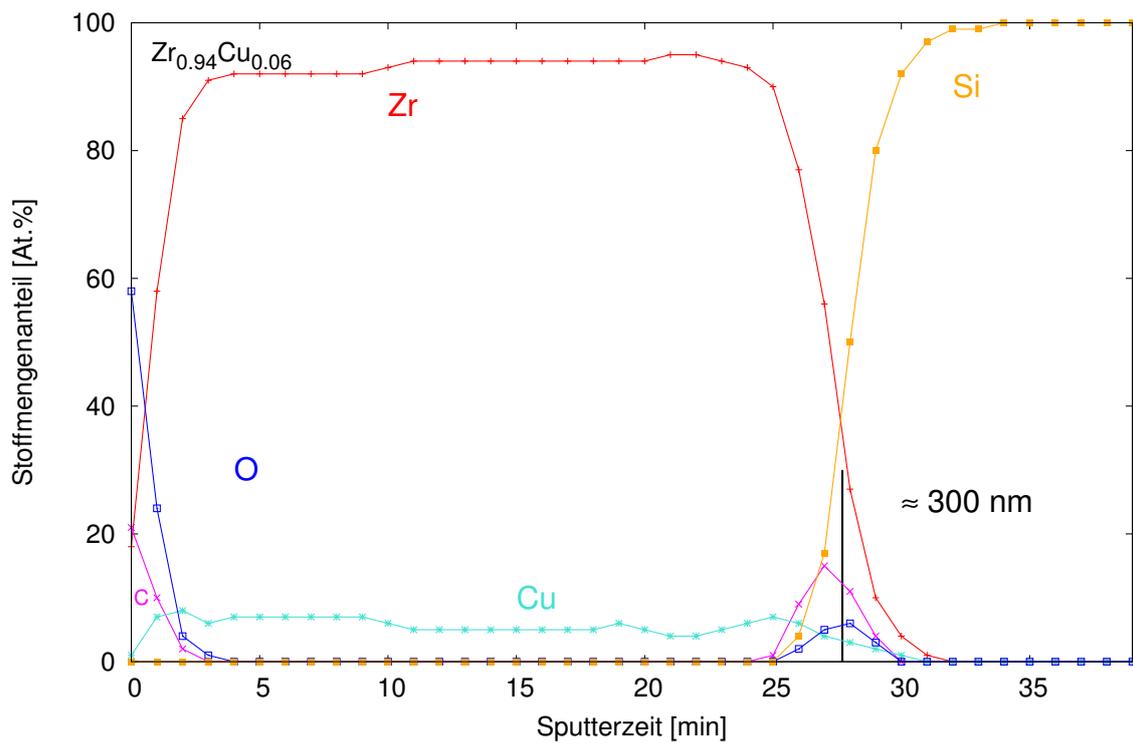


Abbildung 67: AES-Tiefenprofil der Probe ZrCu007 vor der Plasmabehandlung

Das Tiefenprofil vor der Plasmabehandlung zeigt das erwartete Ergebnis. C- und O-Gehalt nehmen schnell nach der Oberfläche ab und die Cu-Konzentration stimmt mit jenen Werte der EDX-Messung überein. Nach 27 min Sputterzeit ist die Schicht abgetragen und das Si-Substrat ist zu erkennen.

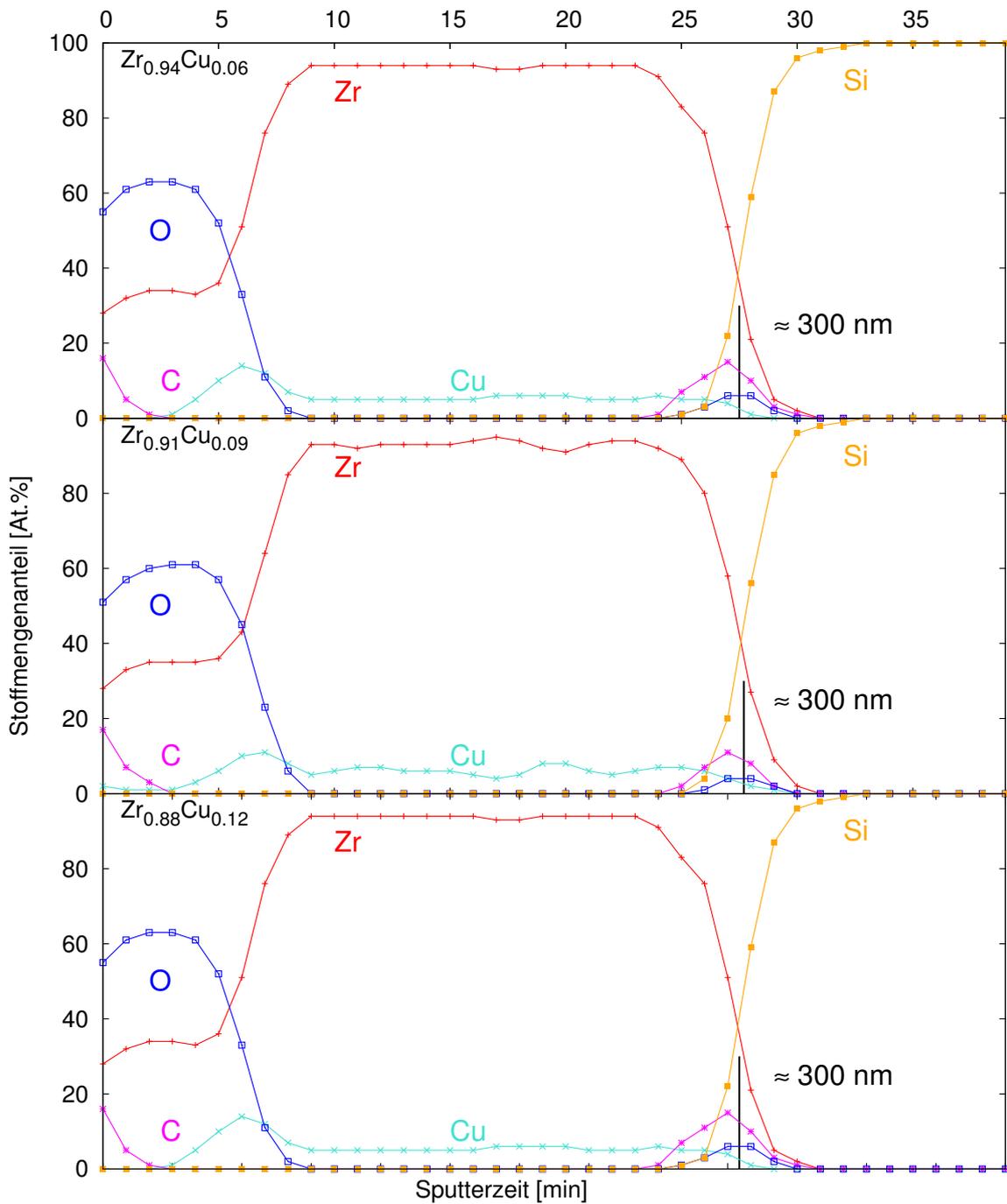


Abbildung 68: AES-Tiefenprofil der Probe ZrCu007 nach der Plasmabehandlung

Die Probe wurde nach Abb. 39(b) mit Bruchstück 2 (also ein größeres Stück zerteilt) plas-

mabehandelt. Die Sauerstoffplasmabehandlungsdauer betrug zwei mal 5 s, bei einer Leistung von 600 W und einem Druck von 0,5 mbar.

Nach der Plasmabehandlung ist in allen drei Bereichen zu erkennen, dass die Oxidation funktioniert. Wieder sieht man, dass Cu aus der Oxidationsschicht diffundiert ist und dass O und Zr in jener Schicht im Verhältnis 2:1 auftreten. Durch Vergleich der Schichtdicke und des Auftretens des Siliziumsubstrats im Tiefenprofil, konnte die Oxidationstiefe von 80 nm unter der Oberfläche festgestellt werden. Bei allen drei Bereichen ist nach 27 min Sputterzeit das Si-Substrat zu erkennen.

Für jene drei Bereiche wurden wieder Röntgendiffraktogramme vor, sowie nach der Plasmabehandlung angefertigt (siehe Abb. 69 u 70).

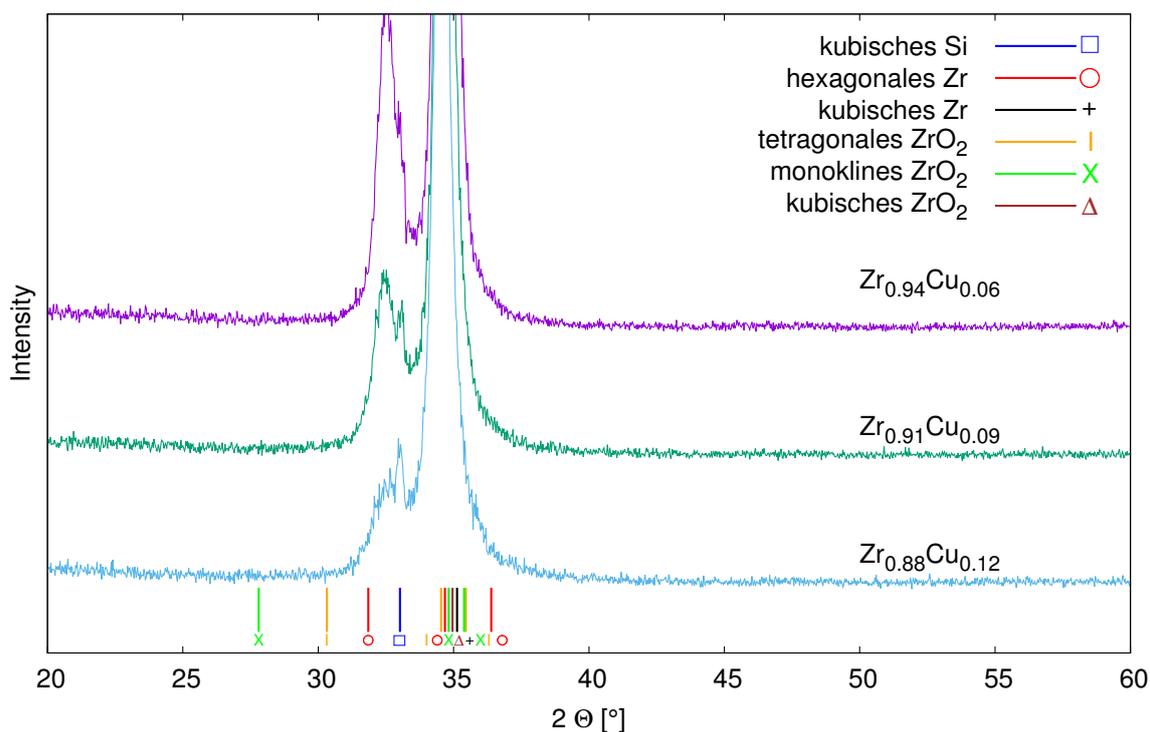


Abbildung 69: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu007 vor der Plasmabehandlung

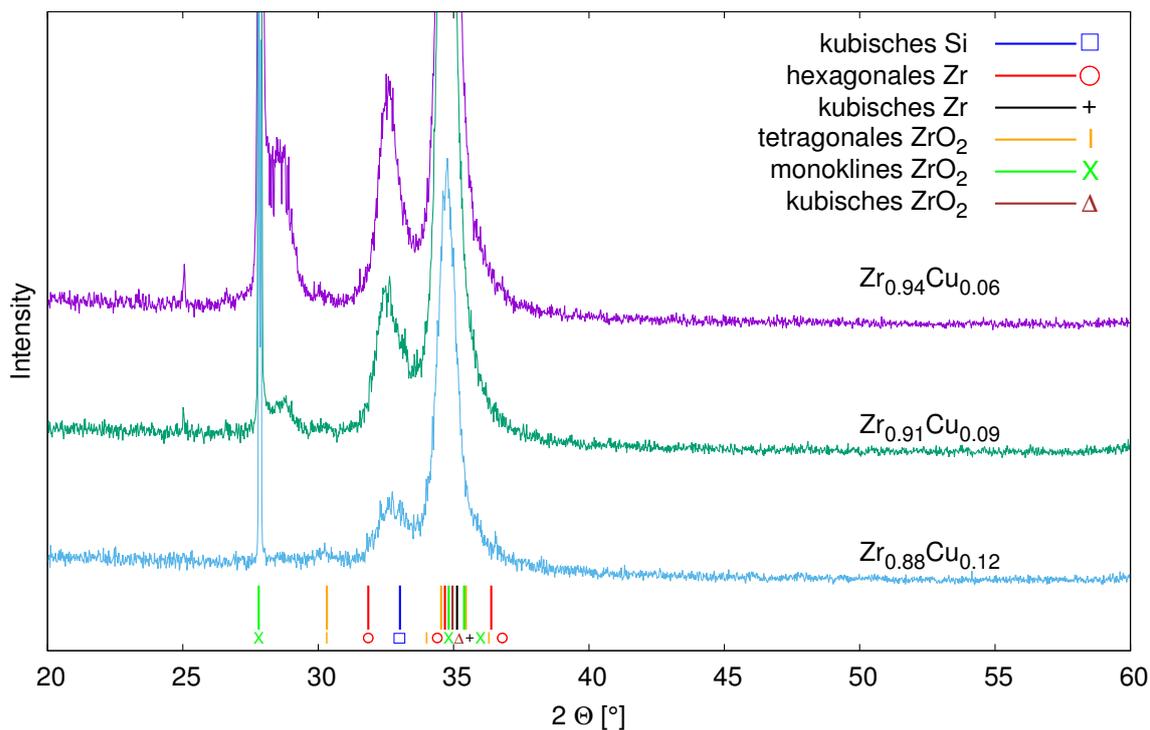


Abbildung 70: Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu007 nach der Plasmabehandlung

Die Diffraktogramme vor und nach der Plasmabehandlung zeigen ähnliche Peaks. Bei $2\theta \approx 35^\circ$ in Abb. 69 handelt es sich wieder um jenen Peak, welcher schwer zu zuordnen ist. In Abb. 70 ist jener Peak entweder der Peak von monoklinem, kubischen oder tetragonalem ZrO_2 . Sowohl vor, als auch nach der Plasmabehandlung ist dieser Peak nicht ausreichend, um eindeutig dem Material eine Kristallstruktur zuzuordnen. In Abb. 70 ist bei $2\theta \approx 33^\circ$ der Si-Substrat-Peak zu erkennen. Außerdem erkennt man einen großen Peak bei $2\theta \approx 28^\circ$. Dies scheint der Peak von monoklinem ZrO_2 zu sein. Es ist kein Peak von tetragonalem ZrO_2 durch die Plasmaoxidation entstanden. Also dürfte die Stabilisierung jenes Elements mit den Zusammensetzungen der Probe ZrCu007 nicht funktionieren.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte die Stabilisierung von tetragonalem ZrO_2 , mit Hilfe von Dotierung mit Kupfer, erfolgreich durchgeführt werden. Außerdem erwies sich die Methode der Produktion des Zusammensetzungsgradienten mit einer speziellen Modifikation während des Beschichtungsprozesses als nützlich, da mit wenigen Proben ein breiter Bereich von Dotierungskonzentrationen untersucht werden konnte. Die erfolgreiche Stabilisierung des tetragonalen ZrO_2 erfolgte mit einer Dotierung von 11,5 bis 14,4 At.% Kupfer und 5 s Plasmabehandlungsdauer. Für die zweite ZrCu -Probe, welche einen Kupferanteil von 6 bis 11,5 At.% hatte (Plasmabehandlungsdauer 5 s), funktionierte die Stabilisierung des tetragonalen ZrO_2 nicht. Hierbei bildete sich das bei Raumtemperatur normal stabile monokline ZrO_2 . Für die beiden ZrAl -Proben, welche einen Al-Anteil von 10 bis 14 At.% (5 s bzw. 10 s Plasmabehandlungsdauer) bzw. 20 - 30 At.% (10 s Plasmabehandlungsdauer) hatten, erfolgte keine Stabilisierung des erwünschten Oxids.

Zur weiteren Erforschung wären zum einen die Unterschiede der Proben, welche bei Raumtemperatur produziert wurden, zu jenen Proben mit erhöhter Substrattemperatur interessant. Zum anderen sollten die Parameter für Sauerstoffplasmabehandlung einheitlich festgelegt werden. Durch unterschiedliche Probengrößen (verändert durch unterschiedliche Bruchstücke laut Abb. 39(b)), veränderter Dauer bzw. Leistung während der Plasmabehandlung ist zu vermuten, dass die Temperatur der Proben stark variiert. Dies hat wiederum einen großen Einfluss auf die sich ausbildenden Kristallstrukturen in den Materialien.

Außerdem könnte noch untersucht werden, wie die verwendeten Methoden mit bekannten erfolgreichen Dotierungsatomen zur Stabilisierung von tetragonalem ZrO_2 , wie z.B. Y, funktionieren würden.

A Anhang

A.1 Volumenprozentrechnung

Die Vorgabe für die Dicke der dotierten Schicht war $d \approx 300\text{-}400$ nm. Mit einer Annahme, dass die Schichtzusammensetzung einen Gradienten von 0 At.-% bis maximal 10 At.-% von Dotierungsatomen aufweisen soll, wurde die folgenden Rechnungen durchgeführt. Um die Prozessparameter abzuschätzen, wurden Berechnungen über Volumenprozent durchgeführt. Dadurch konnte näherungsweise abgeschätzt werden wie hoch die Beschichtungsrate der Dotierungsatome sein sollte. Da sich die Volumina der Schichten nur durch die Dicke unterscheiden -die Fläche ist gleich- kann man aus der Volumenprozentrechnung die Schichtdicke abschätzen.

Definition Atomprozent x_i

$$x_{\text{Dotierungsat.}} = \frac{n_{\text{Dotierungsat.}}}{n_{\text{Dotierungsat.}} + n_{\text{Zirkonium}}} \quad (38)$$

mit n_i Anzahl der Atome i

Definition Volumenprozent φ_i

$$\varphi_{\text{Dot.at.}} = \frac{x_{\text{Dot.at.}} \frac{M_{\text{Dot.at.}}}{\rho_{\text{Dot.at.}}}}{x_{\text{Dot.at.}} \frac{M_{\text{Dot.at.}}}{\rho_{\text{Dot.at.}}} + x_{\text{Zirkonium}} \frac{M_{\text{Zirkonium}}}{\rho_{\text{Zirkonium}}}} \quad (39)$$

mit M_i Masse Atom i, ρ_i Dichte Atom i

Für die Werte der Dotierung wurde Kupfer bzw. Aluminium eingesetzt. Folgende Werte wurden verwendet:

- $x_{\text{Dot.at.}} = 10 \%$
- $x_{\text{Zirkonium}} = 90 \%$
- $M_{\text{Zirkonium}} = 91,22$ u
- $\rho_{\text{Zirkonium}} = 6,50$ gcm⁻³ (Annahme Bulkmaterial)
- $M_{\text{Aluminium}} = 26,98$
- $\rho_{\text{Aluminium}} = 2,70$ gcm⁻³ (Annahme Bulkmaterial)
- $M_{\text{Kupfer}} = 63,55$ u
- $\rho_{\text{Kupfer}} = 8,92$ gcm⁻³ (Annahme Bulkmaterial)

Daraus folgt der Volumentanteil für die Dotierung:

- $\varphi_{\text{Aluminium}} = 7,3\%$
- $\varphi_{\text{Kupfer}} = 5,3\%$

weitere folgt bei Annahme einer Gesamtschichtdicke von $d \approx 300$ nm:

- $d_{\text{Aluminium}} \approx 22$ nm
- $d_{\text{Kupfer}} \approx 16$ nm

Die Werte für $d_{\text{Aluminium}}$ und d_{Kupfer} entsprechen laut Vorgabe dem maximalen Wert der Dotierung in der Probe.

Anmerkung Die Annahmen der Dichten für die Materialien in der Berechnung entsprechen den Dichten im Bulkmaterial, nicht für die Dichten der Materialien in einer dünnen Schicht. Aufgrund von Fehlstellen in der Schicht, wie zum Beispiel Sauerstoffeinschluss oder anderen Verunreinigungen, weicht jedoch die Dichte in der Schicht von jenem Wert im Bulkmaterial ab. Aus diesem Grund entspricht die Berechnung der Schichtdicke nur einer Näherung bzw. einer Abschätzung für die Festlegung der Prozessparameter.

A.2 Messergebnisse Atomares Kraft Mikroskop

In den folgenden Abbildungen (71 bis 85) sind die Messergebnisse des Atomaren Kraft Mikroskops der Proben vor der Plasmabehandlung dargestellt. Für jede Probe wurde bei den Markierungen $x = 1$ mm, $x = 8$ mm und $x = 15$ mm mit je drei verschiedenen Messbereichgrößen ($1 \times 1 \mu\text{m}$, $5 \times 5 \mu\text{m}$, $10 \times 10 \mu\text{m}$) gemessen. Für die Proben ZrAl004 und ZrCu002 wurden zusätzlich je drei Messungen bei der Probenmarkierung $x = 12$ mm durchgeführt. Außerdem ist bei der Probe ZrCu002 je Markierung eine $10 \times 10 \mu\text{m}$ Messung nach der Plasmabehandlung durchgeführt worden (Abb. 79 bis 82). Bei den Abbildungen sind außerdem die Rauigkeitsmesswerte eingetragen.

• Zr021

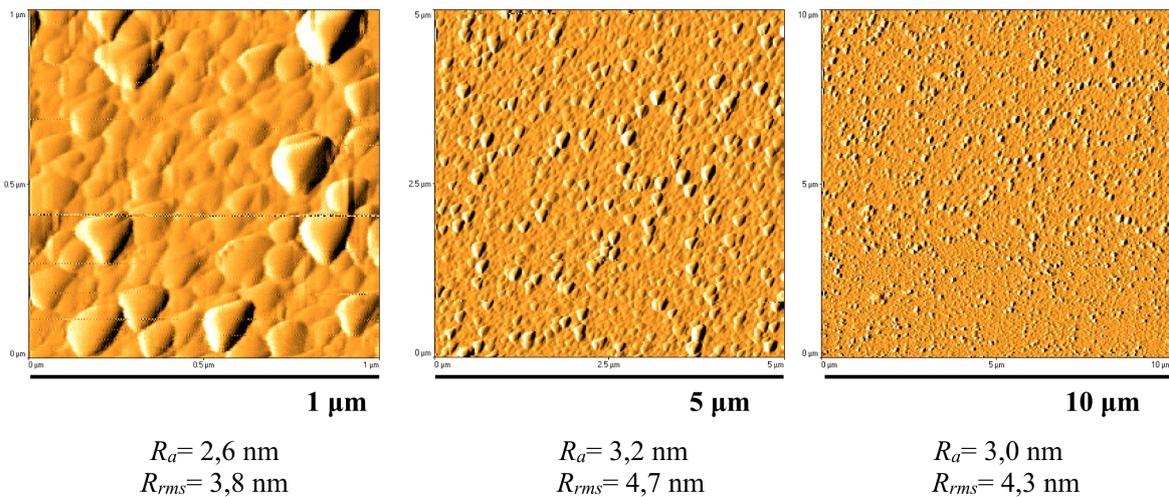


Abbildung 71: Messung bei Markierung $x = 8$ mm

• ZrAl004

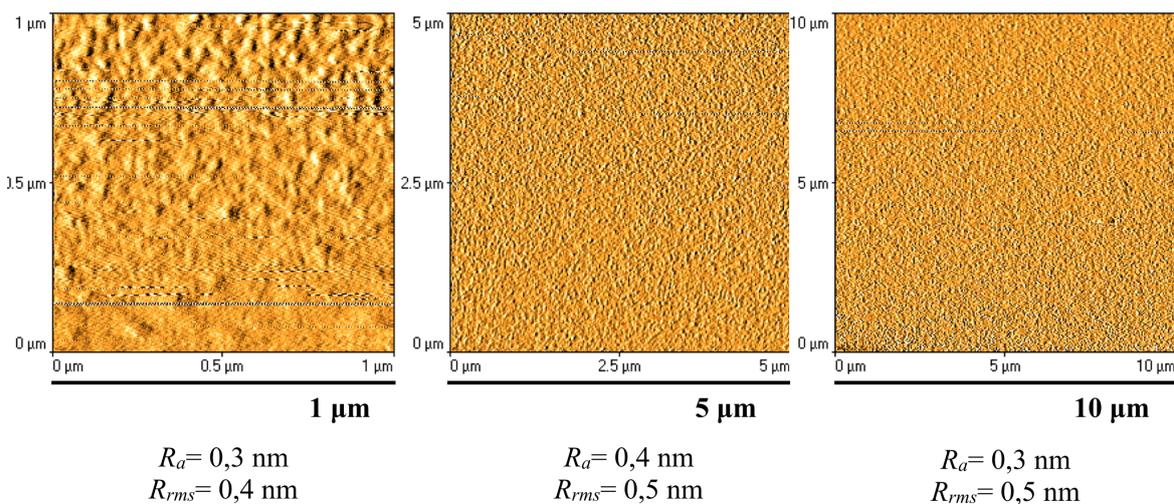
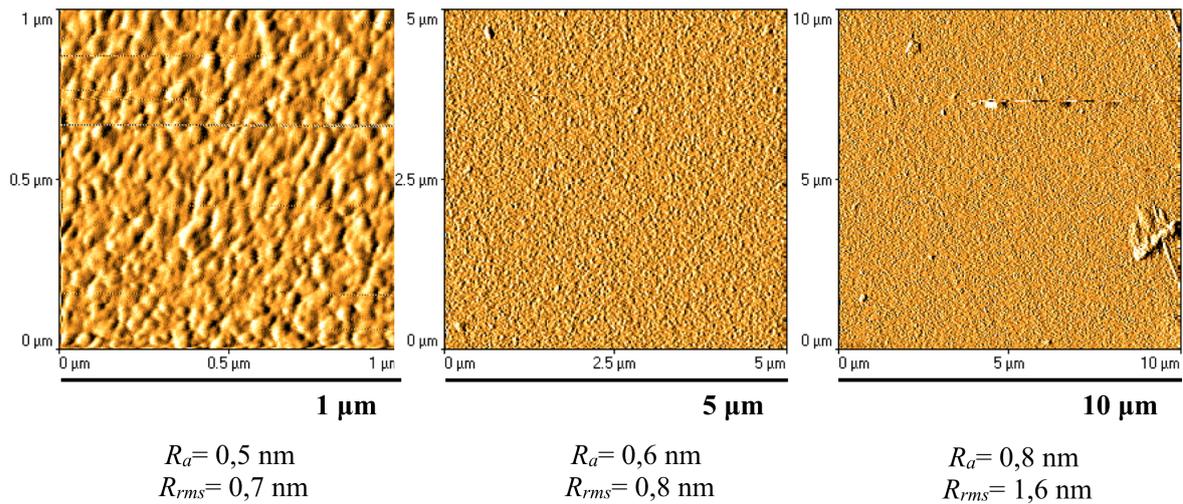
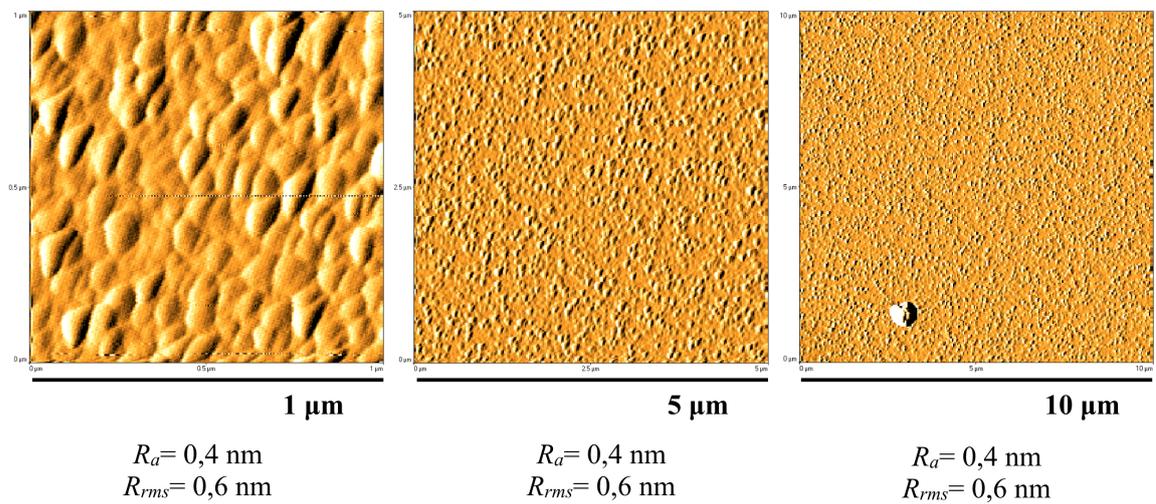


Abbildung 72: $x = 1$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0,80}\text{Al}_{0,20}$

Abbildung 73: $x = 8 \text{ mm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ Abbildung 74: $x = 12 \text{ mm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.71}\text{Al}_{0.29}$

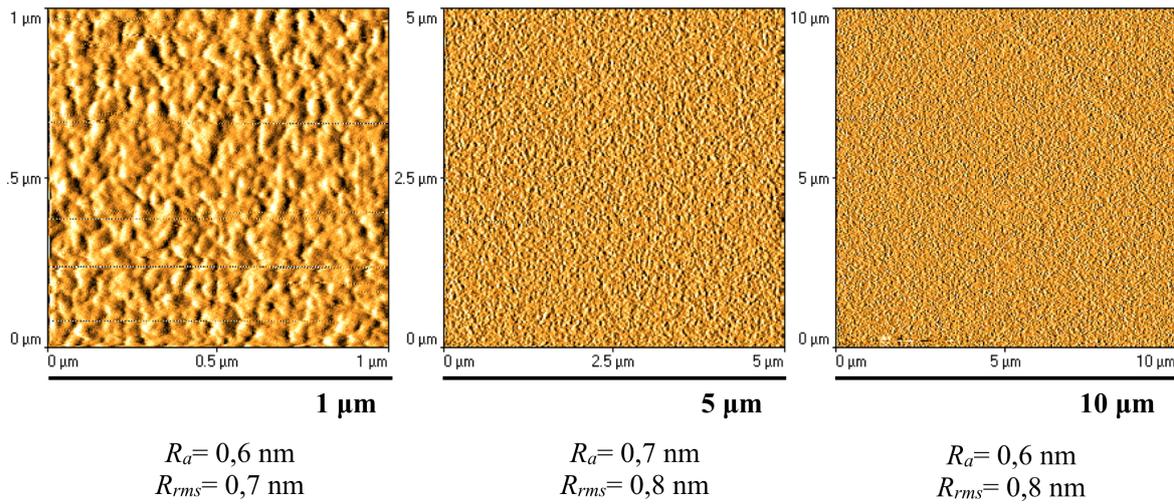


Abbildung 75: $x = 15 \text{ nm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.70}\text{Al}_{0.30}$

• **ZrAl1008**

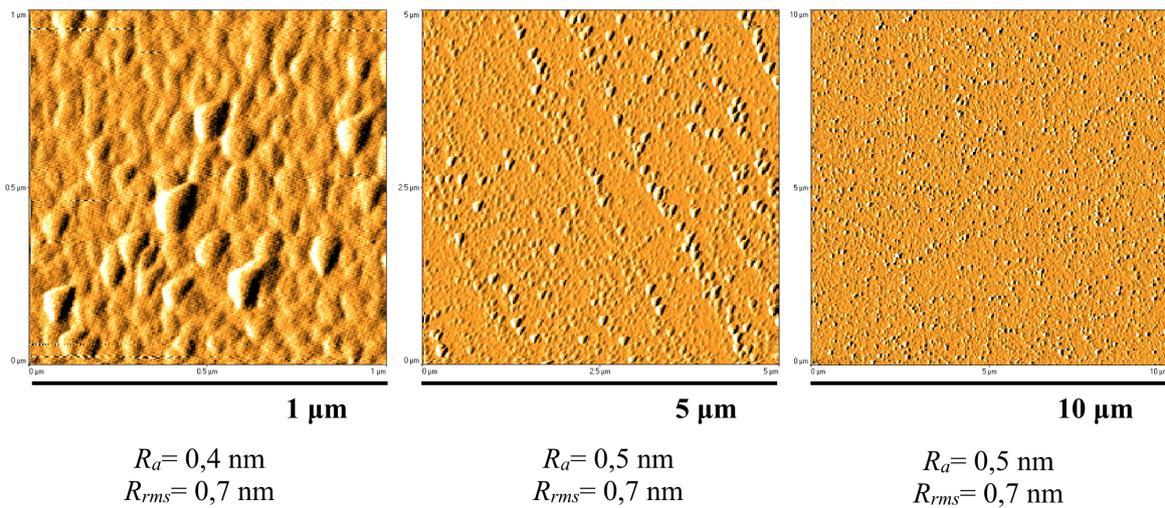
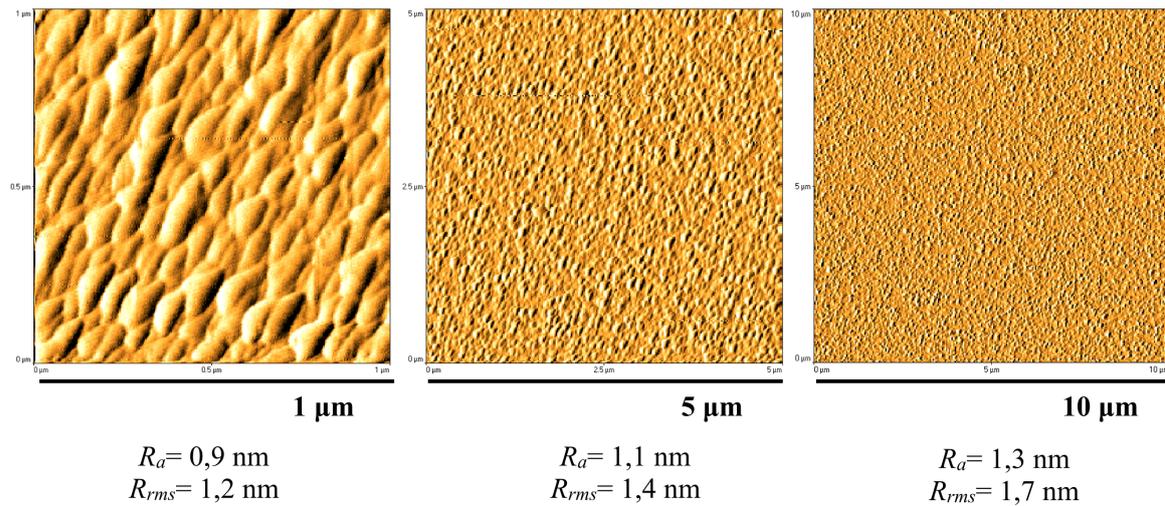
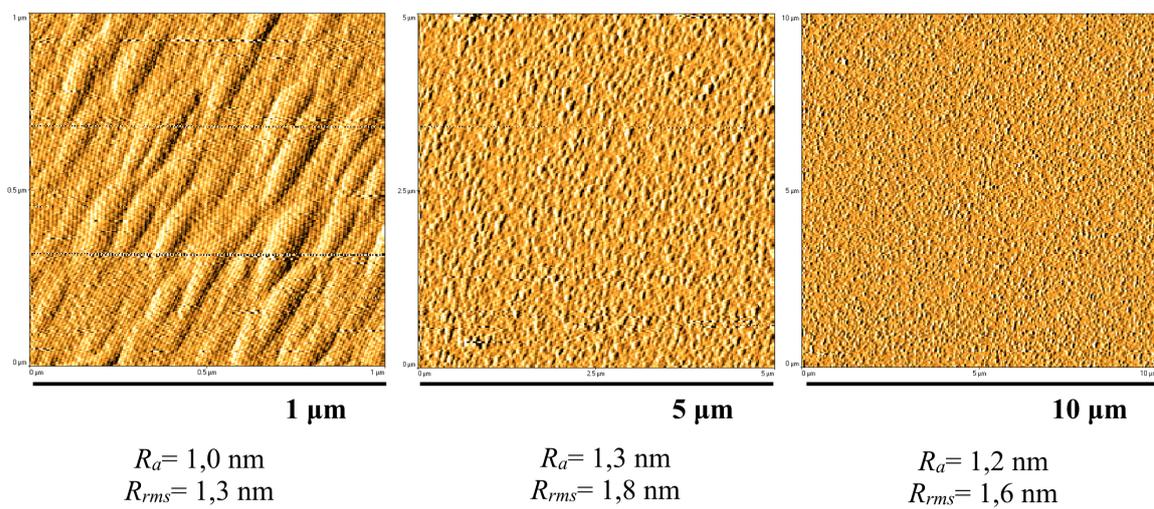


Abbildung 76: $x = 1 \text{ nm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.90}\text{Al}_{0.10}$

Abbildung 77: $x = 8 \text{ mm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ Abbildung 78: $x = 15 \text{ mm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.86}\text{Al}_{0.14}$

- **ZrCu002**

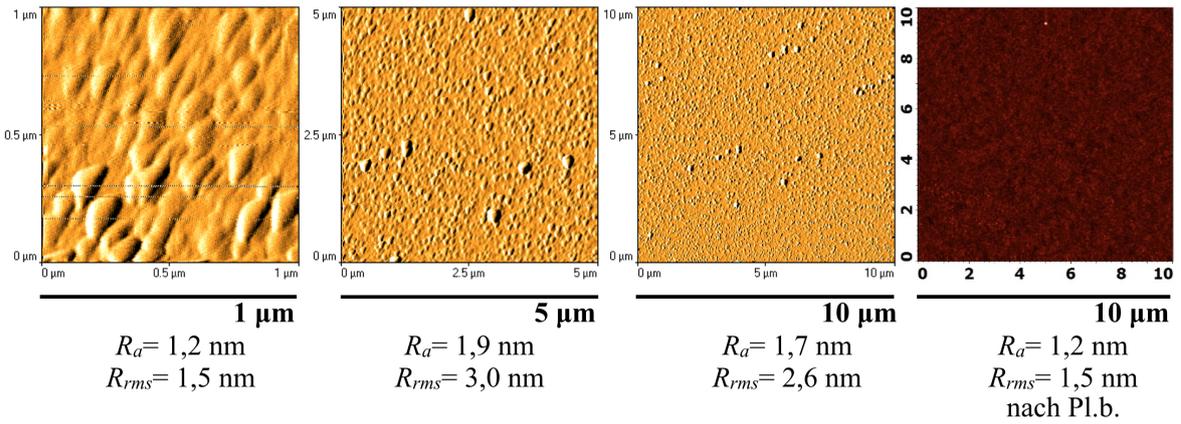


Abbildung 79: $x = 1$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$, zusätzlich eine Messung nach der Plasmabehandlung

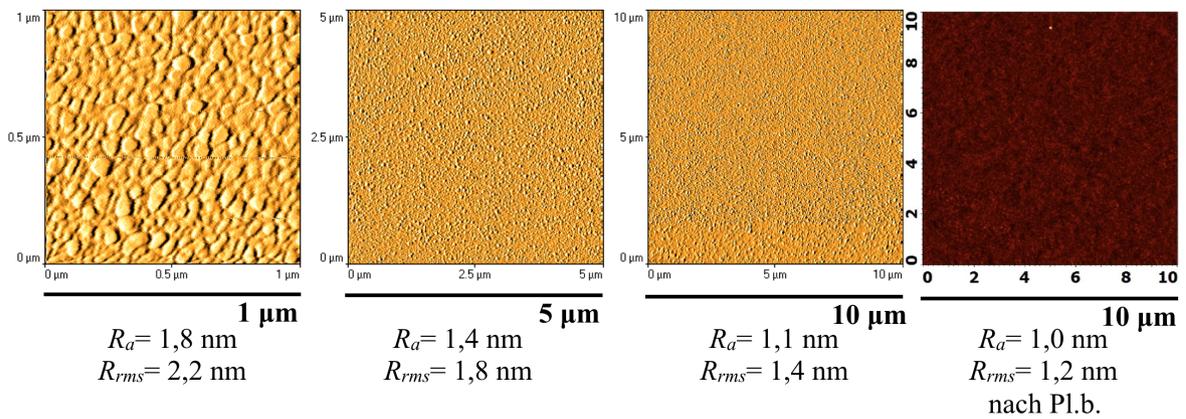


Abbildung 80: $x = 8$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.87}\text{Cu}_{0.13}$, zusätzlich eine Messung nach der Plasmabehandlung

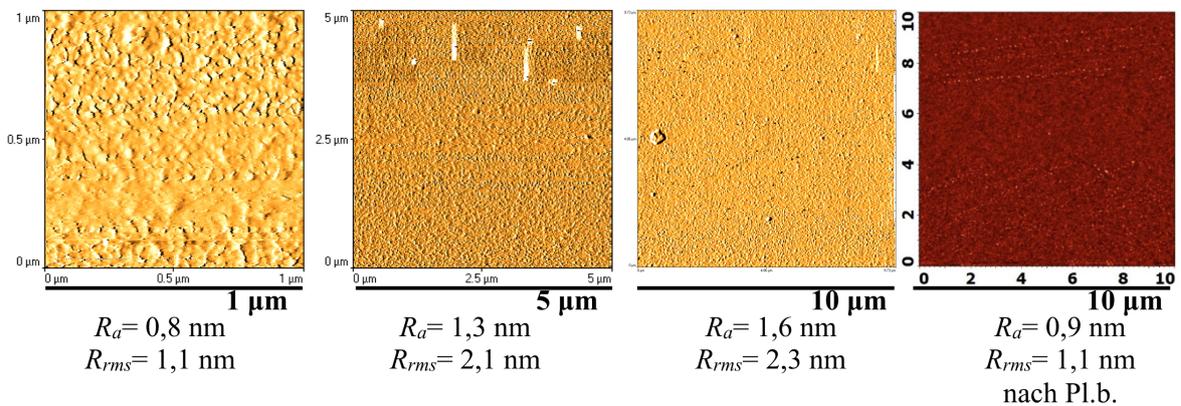


Abbildung 81: $x = 12$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.86}\text{Cu}_{0.14}$, zusätzlich eine Messung nach der Plasmabehandlung

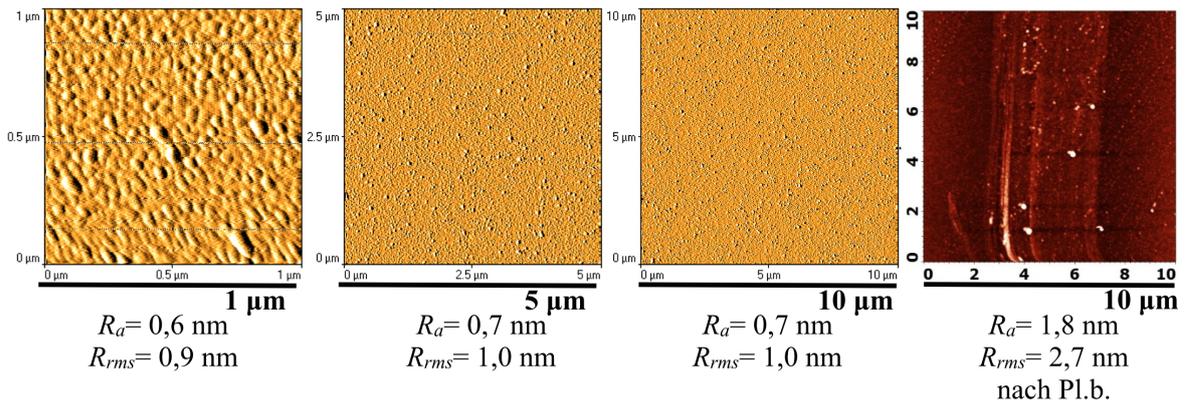


Abbildung 82: $x = 15 \text{ nm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}$, zusätzlich eine Messung nach der Plasmabehandlung

- **ZrCu007**

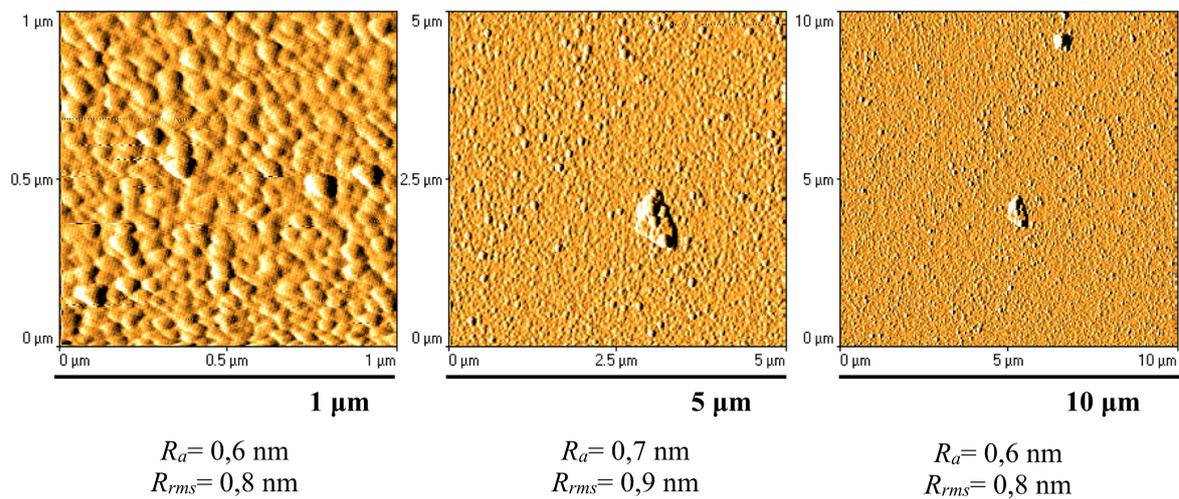
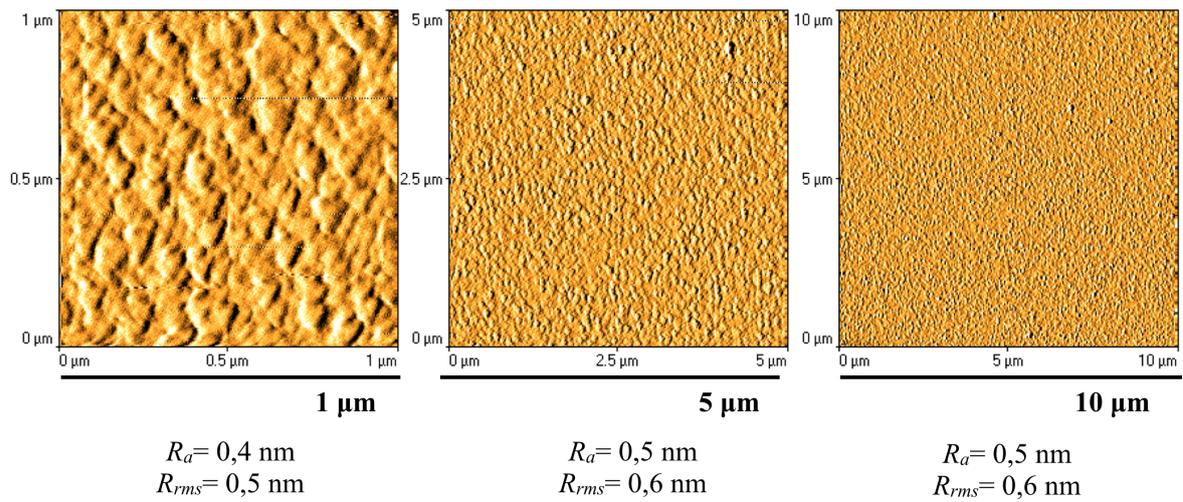
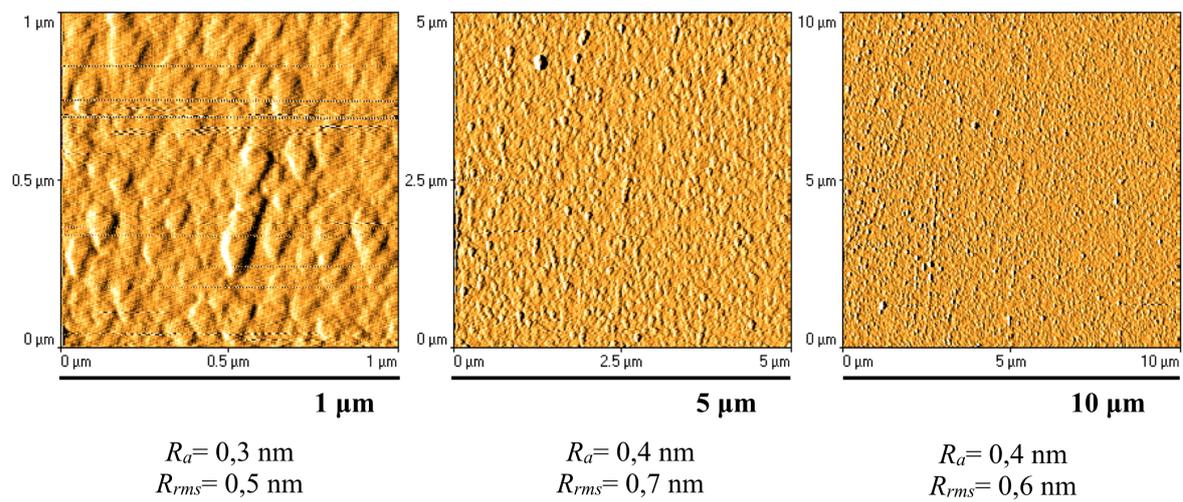


Abbildung 83: $x = 15 \text{ nm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.94}\text{Cu}_{0.06}$

Abbildung 84: $x = 15 \text{ mm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.91}\text{Cu}_{0.09}$ Abbildung 85: $x = 15 \text{ mm}$, entspricht eine Probenzusammensetzung von $\text{Zr}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}$

A.3 Darstellung Substrathalterwand

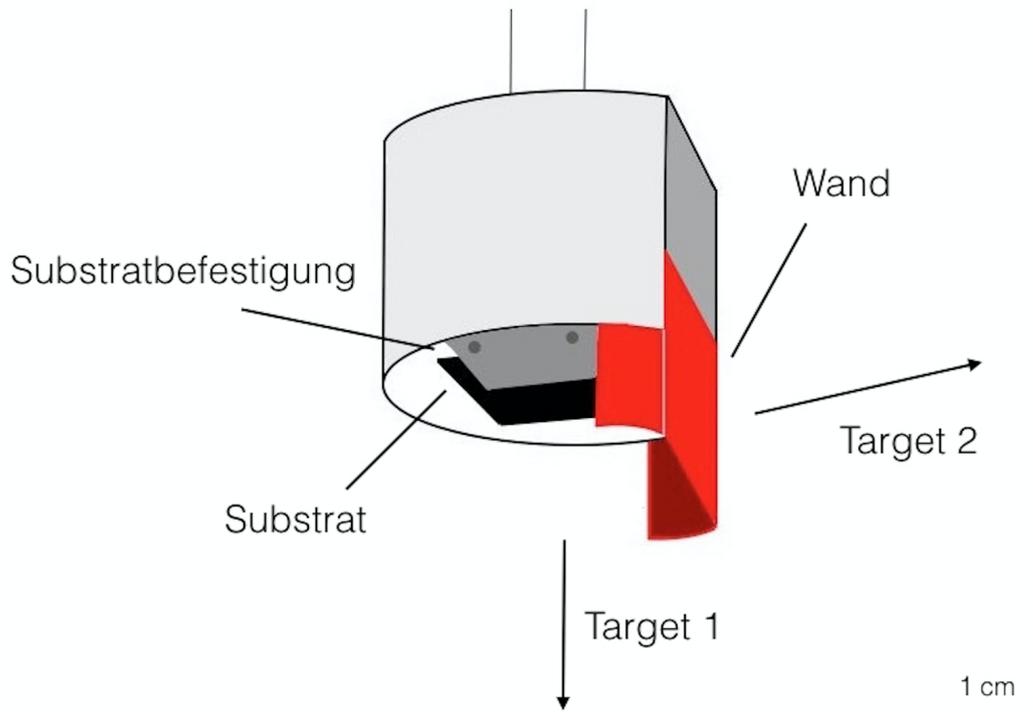


Abbildung 86: Substrathalter mit montierter Wand mit seitlicher Abdeckung

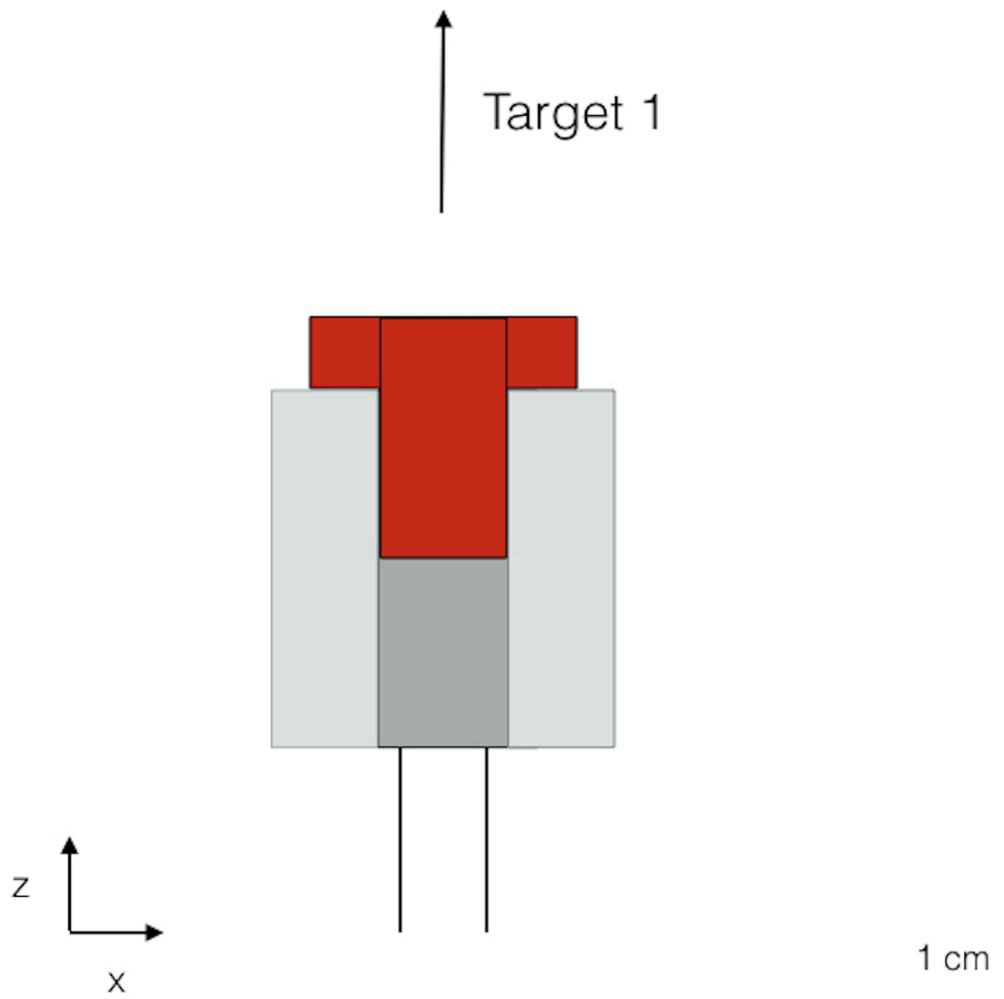


Abbildung 87: Substrathalter mit montierter Wand mit seitlicher Abdeckung, seitliche Ansicht

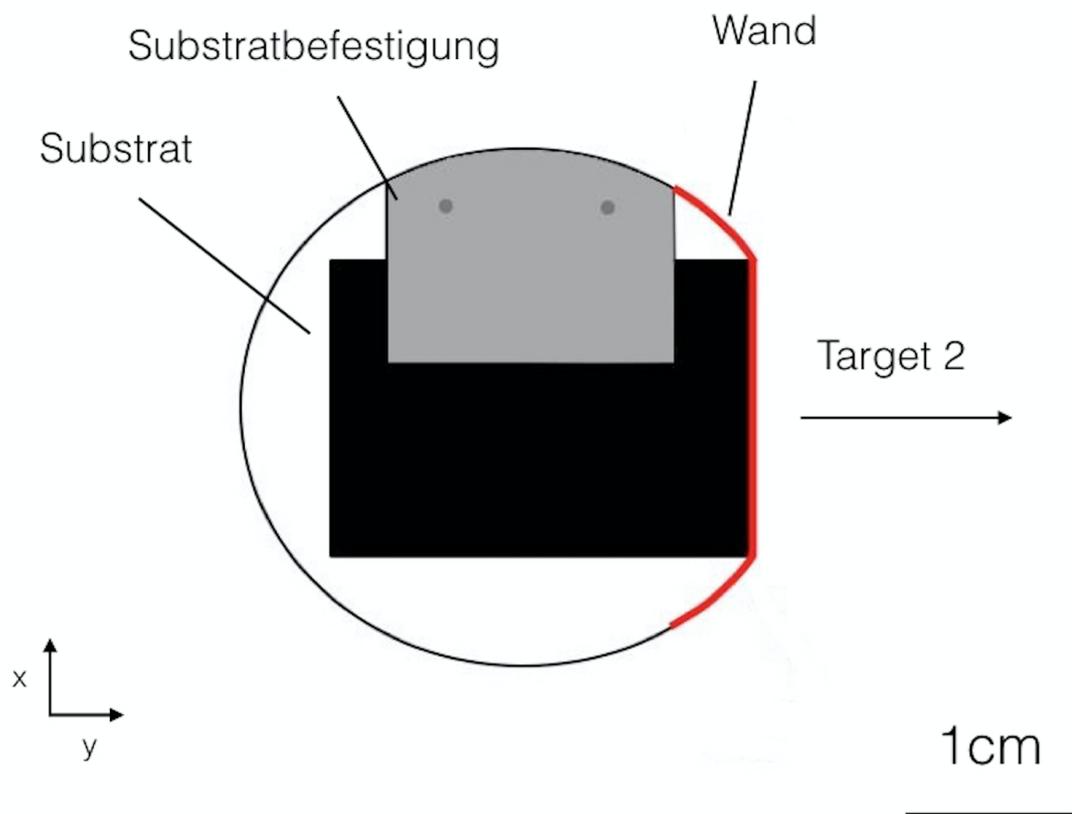


Abbildung 88: Substrathalter mit montierter Wand mit seitlicher Abdeckung, obere Ansicht

A.4 Messprotokolle

Sub-Name	T1	T2	Substrat	t	T	U (T1)	P (T1)	I (T1)	U (T2)	P (T2)	I (T2)	p	a	a2 (& h)	p ₀ [mbar]
				[s]	[°C]	[V]	[W]	[A]	[V]	[W]	[A]	[mbar]	[mm]	[mm]	
Al001	-	Al	Glas	600	30	-	-	-	413	140	0,366	$7,1 \cdot 10^{-3}$	-	27	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Al002	-	Al	Glas	1200	30	-	-	-	412	140	0,338	$7,1 \cdot 10^{-3}$	-	27 (8*)	$3.8 \cdot 10^{-6}$
Zr001	Zr	-	Si	1200	30	304	200	0,659	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	55	-	$4,3 \cdot 10^{-6}$
Zr002	Zr	-	Si	1200	30	292	100	0,343	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	60	-	$5,4 \cdot 10^{-6}$
Zr003	Zr	-	Si	1200	30	291	100	0,397	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	60	-	$1.1 \cdot 10^{-6}$
Zr004	Zr	-	Si	1200	30	302	150	0,497	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	60	-	$8 \cdot 10^{-7}$
Zr005	Zr	-	Si	1200	30	303	150	0,497	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	60	-	$7,9 \cdot 10^{-7}$
Al003W	-	Al	Glas	600	30	-	-	-	410	140	0,341	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$3.6 \cdot 10^{-6}$
Al004W	-	Al	Glas	360	30	-	-	-	419	200	0,491	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Al005W	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	386	100	0,258	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Al006W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	386	100	0,257	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Al007W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	343	50	0,145	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$3,3 \cdot 10^{-6}$
Al008W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	364	75	0,205	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Al009W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	364	75	0,206	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$5,1 \cdot 10^{-6}$
Al010W	-	Al	Glas	300	30	-	-	-	358	100	0,259	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Al011W	-	Al	Glas	300	30	-	-	-	364	75	0,206	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Al012W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	364	75	0,205	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (18*)	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Al013W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	364	75	0,205	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (12*)	$5,9 \cdot 10^{-6}$
Al014W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	363	75	0,205	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (9*)	$5,9 \cdot 10^{-6}$
Zr006	Zr	-	Si	600	30	296	150	0,506	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	-	$2,8 \cdot 10^{-6}$
Zr007	Zr	-	Si	600	30	283	100	0,352	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	-	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Zr008	Zr	-	Si	600	30	304	200	0,659	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	-	$2,8 \cdot 10^{-6}$
Zr009	Zr	-	Si	600	30	270	75	0,276	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	-	$3,7 \cdot 10^{-6}$
Zr010	Zr	-	Si	600	30	260	50	0,189	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	-	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Zr011	Zr	-	Si	1800	30	271	75	0,275	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	-	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Zr012	Zr	-	Si	1800	30	260	50	0,189	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	-	$1,4 \cdot 10^{-6}$

Sub-Name	T1	T2	Substrat	t	T	U (T1)	P (T1)	I (T1)	U (T2)	P (T2)	I (T2)	p	a	a2 (& h)	p ₀ [mbar]
				[s]	[°C]	[V]	[W]	[A]	[V]	[W]	[A]	[mbar]	[mm]	[mm]	
Zr013	Zr	-	Si	1200	30	271	75	0,275	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	1,6·10 ⁻⁶
Zr014	Zr	-	Si	600	30	271	75	0,289	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	2,1·10 ⁻⁶
Zr015	Zr	-	Si	600	30	274	100	0,375	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	6,5·10 ⁻⁶
Zr016	Zr	-	Si	600	30	270	70	0,258	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	2,1·10 ⁻⁶
ZrAl001	Zr	Al	Si	600	30	266	50	0,190	423	210	0,495	7,0·10 ⁻³	63	27(15*)	4,9·10 ⁻⁶
ZrAl002	Zr	Al	Si	600	300	266	50	0,189	423	210	0,496	7,0·10 ⁻³	63	27(15*)	1,6·10 ⁻⁵
ZrAl003	Zr	Al	Si	600	30	270	70	0,258	351	75	0,212	7,0·10 ⁻³	63	27(15*)	4,9·10 ⁻⁶
ZrAl004	Zr	Al	Si	600	300	270	70	0,258	352	75	0,214	7,0·10 ⁻³	63	27(15*)	1,5·10 ⁻⁵
Cu001	-	Cu	Si	600	30	-	-	-	342	100	0,289	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	4,2·10 ⁻⁶
Cu002	-	Cu	Si	600	30	-	-	-	343	100	0,289	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	4,2·10 ⁻⁶
Cu003	-	Cu	Si	60	30	-	-	-	342	100	0,289	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	1,3·10 ⁻⁶
Cu004	-	Cu	Si	1800	30	-	-	-	334	100	0,299	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	5,9·10 ⁻⁶
Cu005	-	Cu	Si	600	30	-	-	-	333	100	0,299	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	7,0·10 ⁻⁶
Cu006	-	Cu	Si	1800	30	-	-	-	321	75	0,232	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	7,0·10 ⁻⁶
Cu007	-	Cu	Si	3600	30	-	-	-	320	75	0,232	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	8,0·10 ⁻⁶
Cu008	-	Cu	Si	3600	30	-	-	-	271	25	0,089	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	8,2·10 ⁻⁶
Cu009	-	Cu	Si	120	30	-	-	-	271	25	0,089	7,0·10 ⁻³	-	27 (12*)	9,0·10 ⁻⁶
ZrCu001	Zr	Cu	Si	420	30	284	100	0,351	242	25	0,102	7,0·10 ⁻³	63	27 (12*)	7,0·10 ⁻⁶
ZrCu002	Zr	Cu	Si	420	300	287	100	0,346	247	25	0,100	7,0·10 ⁻³	63	27 (12*)	4,3·10 ⁻⁵
Al015W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	373	75	0,200	7,0·10 ⁻³	-	27 (15*)	8,5·10 ⁻⁶
Al016W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	373	75	0,200	7,0·10 ⁻³	-	27 (15*)	8,0·10 ⁻⁶
Al017W	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	389	100	0,255	7,0·10 ⁻³	-	27 (15*)	8,5·10 ⁻⁶
Al018W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	354	50	0,139	7,0·10 ⁻³	-	27 (15*)	7,9·10 ⁻⁶
Al019W	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	403	125	0,309	7,0·10 ⁻³	-	27 (15*)	9,0·10 ⁻⁶
Al020W	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	375	75	0,201	7,0·10 ⁻³	-	27 (15*)	8,5·10 ⁻⁶
Zr017	Zr	-	Si	60	30	270	75	0,276	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	9,0·10 ⁻⁶

Sub-Name	T1	T2	Substrat	t	T	U (T1)	P (T1)	I (T1)	U (T2)	P (T2)	I (T2)	p	a	a2 (& h)	p ₀ [mbar]
				[s]	[°C]	[V]	[W]	[A]	[V]	[W]	[A]	[mbar]	[mm]	[mm]	
Zr018	Zr	-	Si	60	30	343	30	0,120	-	-	-	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	-	$5,3 \cdot 10^{-6}$
ZrAl005	Zr	Al	Si	600	30	270	75	0,276	364	60	0,163	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	27 (15*)	$7,0 \cdot 10^{-6}$
ZrAl006	Zr	Al	Si	600	300	271	75	0,276	364	60	0,163	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	27 (15*)	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Cu010	-		Glas	60	30	-	-	-	333	100	0,299	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$9,0 \cdot 10^{-6}$
Cu011	-		Glas	120	30	-	-	-	334	100	0,299	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15*)	$9,2 \cdot 10^{-6}$
ZrCu003	Zr	Cu	Si	420	30	272	100	0,367	239	25	0,105	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	27 (15*)	$8,7 \cdot 10^{-6}$
ZrCu004	Zr	Cu	Si	420	300	272	100	0,367	239	25	0,105	$7,0 \cdot 10^{-3}$	63	27 (15*)	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al021	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	381	75	0,196	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Al022	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	381	75	0,196	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$7,3 \cdot 10^{-6}$
Al023	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	380	75	0,195	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	7 (15)	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Al024	-	Al	Glas	240	30	-	-	-	380	75	0,197	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	7 (15)	$8,2 \cdot 10^{-6}$
Al025	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	380	75	0,197	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Al026	-	Al	Glas	240	30	-	-	-	420	75	0,178	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Al027	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	368	75	0,203	$5,5 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$9,7 \cdot 10^{-6}$
Al028	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	370	75	0,203	$4,5 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$6,7 \cdot 10^{-6}$
Al01A	-	Al	Glas	90	30	-	-	-	371	80	0,215	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	-1	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Al02A	-	Al	Glas	45	30	-	-	-	370	80	0,215	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	-1	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Al03A	-	Al	Glas	30	30	-	-	-	369	80	0,215	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	-8	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Al030	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	350	60	0,172	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$8,7 \cdot 10^{-6}$
Al031	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	349	60	0,172	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Al032	-	Al	Glas	120	30	-	-	-	350	60	0,172	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Al033	-	Al	Glas	180	30	-	-	-	350	60	0,172	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$9,5 \cdot 10^{-6}$
Al034	-	Al	Glas	240	30	-	-	-	350	60	0,172	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$9,0 \cdot 10^{-6}$
Cu012	-	Cu	Glas	180	30	-	-	-	410	75	0,182	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu013	-	Cu	Glas	120	30	-	-	-	433	100	0,236	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Cu014	-	Cu	Glas	180	30	-	-	-	378	50	0,131	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-	27 (15)	$9,0 \cdot 10^{-6}$

Sub-Name	T1	T2	Substrat	t	T	U (T1)	P (T1)	I (T1)	U (T2)	P (T2)	I (T2)	p	a	a2 (& h)	p ₀ [mbar]
				[s]	[°C]	[V]	[W]	[A]	[V]	[W]	[A]	[mbar]	[mm]	[mm]	
Cu015	-	Cu	Glas	360	30	-	-	-	338	25	0,075	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	9,8·10 ⁻⁶
Zr018	Zr	-	Si	420	30	274	100	0,363	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	1,0·10 ⁻⁵
ZrCu003A	Zr	Cu	Si	420	30	272	100	0,367	304	25	0,084	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	4,0·10 ⁻⁶
ZrAl007A	Zr	Al	Si	600	30	277	75	0,263	333	60	0,180	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	1,4·10 ⁻⁵
Al04A	-	Al	Glas	450	30	-	-	-	360	80	0,223	7,0·10 ⁻³	-	-13	1,5·10 ⁻⁵
Al05A	-	Al	Glas	45	30	-	-	-	360	80	0,222	7,0·10 ⁻³	-	-13	9,1·10 ⁻⁶
Al06A	-	Al	Glas	45	30	-	-	-	360	80	0,224	7,0·10 ⁻³	-	-8	7,2·10 ⁻⁶
Al035	-	Al	Glas	180	30	-	-	-	302	30	0,101	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	1,5·10 ⁻⁵
Al036	-	Al	Glas	360	30	-	-	-	303	30	0,101	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	1,4·10 ⁻⁵
Al037	-	Al	Glas	600	30	-	-	-	319	40	0,127	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	1,0·10 ⁻⁵
Al038	-	Al	Glas	300	30	-	-	-	319	40	0,127	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	1,0·10 ⁻⁵
Al039	-	Al	Glas	300	30	-	-	-	309	35	0,114	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	6,0·10 ⁻⁶
Al040	-	Al	Glas	300	30	-	-	-	305	33	0,108	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	7,0·10 ⁻⁶
Zr019	Zr	-	Si	600	30	277	75	0,263	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	8,0·10 ⁻⁶
Al041	-	Al	Glas	300	30	-	-	-	305	33	0,107	7,0·10 ⁻³	-	27 (18)	1,4·10 ⁻⁵
Al042	-	Al	Glas	300	30	-	-	-	305	33	0,107	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	8,6·10 ⁻⁶
Al043	-	Al	Glas	300	30	-	-	-	309	35	0,114	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	1,0·10 ⁻⁵
Zr020	Zr	-	Si	600	30	277	75	0,263	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	1,4·10 ⁻⁵
Zr021	Zr	-	Si	600	30	274	70	0,251	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	2,0·10 ⁻⁵
ZrAl007	Zr	Al	Si	600	30	270	70	0,257	311	35	0,114	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	9,0·10 ⁻⁶
Al044	-	Al	Glas	210	30	-	-	-	332	50	0,151	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	2,3·10 ⁻⁶
Al045	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	366	100	0,271	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	1,6·10 ⁻⁵
Al046	-	Al	Glas	60	30	-	-	-	373	125	0,329	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	1,2·10 ⁻⁵
Al047	-	Al	Glas	90	30	-	-	-	351	75	0,212	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	9,5·10 ⁻⁶
Al048	-	Al	Glas	90	30	-	-	-	351	75	0,212	7,0·10 ⁻³	-	27 (15)	1,2·10 ⁻⁵
ZrCu005	Zr	Cu	Si	420	30	274	100	0,364	303	25	0,082	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	4,0·10 ⁻⁶

Sub-Name	T1	T2	Substrat	t	T	U (T1)	P (T1)	I (T1)	U (T2)	P (T2)	I (T2)	p	a	a2 (& h)	p ₀ [mbar]
				[s]	[°C]	[V]	[W]	[A]	[V]	[W]	[A]	[mbar]	[mm]	[mm]	
ZrCu006	Zr	Cu	Si	420	30	276	100	0,362	304	25	0,083	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	8,0·10 ⁻⁶
ZrCu007	Zr	Cu	Si	420	300	276	100	0,362	309	25	0,082	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	1,8·10 ⁻⁵
ZrAl008	Zr	Al	Si	600	300	267	70	0,261	309	35	0,112	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	1,2·10 ⁻⁵
Zr022	Zr	-	Si	600	30	272	75	0,273	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	1,7·10 ⁻⁵
Zr023	Zr	-	Si	600	30	260	75	0,289	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	7,5·10 ⁻⁶
Zr024	Zr	-	Si	600	30	262	75	0,266	-	-	-	7,0·10 ⁻³	63	-	7,0·10 ⁻⁶
ZrAl009	Zr	Al	Si	600	30	261	70	0,269	308	35	0,113	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	3,0·10 ⁻⁶
ZrAl010	Zr	Al	Si	600	300	263	70	0,266	304	35	0,116	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	4,2·10 ⁻⁶
ZrCu009	Zr	Cu	Si	420	30	269	100	0,371	336	25	0,074	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	4,3·10 ⁻⁶
ZrCu010	Zr	Cu	Si	420	300	270	100	0,371	334	25	0,075	7,0·10 ⁻³	63	27 (15)	4,3·10 ⁻⁶
ZrAl011	Zr	Al	Si	600	30	263	70	0,266	348	75	0,216	7,0·10 ⁻³	63	27 (15*)	8,0·10 ⁻⁶
ZrAl012	Zr	Al	Si	600	300	263	70	0,265	348	75	0,216	7,0·10 ⁻³	63	27 (15*)	7,0·10 ⁻⁶
ZrCu011	Zr	Cu	Si	420	30	271	100	0,369	317	25	0,078	7,0·10 ⁻³	63	27 (12*)	3,3·10 ⁻⁶
ZrCu012	Zr	Cu	Si	420	300	272	100	0,370	316	25	0,078	7,0·10 ⁻³	63	27 (12*)	9,9·10 ⁻⁶

Abbildungsverzeichnis

1	Übersicht der Druckbereiche für bestimmte Manometer [3]	3
2	schematische Darstellung des Sputterprozesses	4
3	Sputterausbeute in Abhängigkeit von E_{ion}	5
4	Übersicht der Sputterregime	6
5	Drei-Zonen-Modell nach Movchan und Demchishin [8]	8
6	Strukturzonen nach dem Thorntonmodell in Abhängigkeit von Temperatur und Druck	8
7	Geometrische Verhältnisse des Herz-Knudsen-Gesetzes	11
8	Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit vom Abstand	12
9	schematische Anordnung der Targets mit montierter Wand in der Sputterkammer	13
10	Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit der Wand (mit oder ohne seitlicher Abdeckung)	14
11	Darstellung der 14 Bravaisgitter (rhomboedrische Darstellung ist kein extra Bravaisgitter) [11]	16
12	(a) Geometrische Darstellung der Netzebenenbezeichnungen; (b) verschiedene Parallelscharen [13]	17
13	einfache DC-Entladung [17]	20
14	Vergleich der Stromdichten in gekoppelten RF-Plasmen [19]	21
15	schematischer Plasmakammeraufbau in Ljubljana	21
16	Darstellung einer oxidierten Zirkonium-Aluminium-Schicht zur Beschreibung der selektiven Oxidation [20]	22
17	schematischer Aufbau Rasterelektronenmikroskop (SEM) [25]	25
18	schematischer Aufbau Haarnadelförmige Elektronenkanone [25]	26
19	schematischer Vergleich von XPS (a) und AES (b) [29]	27
20	schematischer Aufbau eines Photoelektronenspektroskops mit Halbkugelanalyzer [30]	28
21	schematische Darstellung zur Herleitung der Bragg'schen Gleichung [33] . . .	29
22	schematische Darstellung einer Bragg-Brentano-Anordnung [36]	30
23	Möglichkeiten der Schichtausbildung (a) epitaktisch, (b) epitaktisch fehlorientiert, (c) polykristalline Schicht, (d) amorphe Schicht [37]	31
24	schematische Darstellung der Kornstruktur eines Werkstoffs und seiner Netzebenenorientierung und mögliches Diffraktogramm[38]	32
25	Sputterkammeraufbau	33
26	Siliziumsubstrat links, Glassubstrat rechts	34
27	Markierungen auf Probe für spätere Messungen	35
28	Beschichtungsrate Zirkon	36
29	Schichtdickenverteilung Aluminium, mit verschiedenen Wandhöhen	37
30	Schichtdickenverteilung Aluminium	38
31	maximale Beschichtungsrate Aluminium	39
32	Schichtdickenverteilung Kupfer	40
33	maximale Beschichtungsrate Kupfer	41
34	Phasendiagramm von Zr und Al, eingezeichnet mit der, in dieser Arbeit, geringsten Al-Konzentration [40]	42
35	Phase HCP _{A3} aus verschiedenen Ansichten [43]	43
36	Phasendiagramm von Zr und Al, eingezeichnet mit der, in dieser Arbeit, höchsten Al-Konzentration [40]	44

37	Phasendiagramm von Zr und Cu, eingezeichnet mit der, in dieser Arbeit, höchsten Cu-Konzentration [41]	45
38	Phasendiagramm von Zr und Cu, eingezeichnet mit der, in dieser Arbeit, höchsten Cu-Konzentration [41]	46
39	systematische Darstellung der möglichen Bruchstücke einer Probe für die Plasmabehandlung	48
40	AFM-Messung der Probe Zr021, $R_a = 3,2$ nm	49
41	AES-Tiefenprofil der Probe Zr021 vor der Plasmabehandlung	49
42	AES-Tiefenprofil der Probe Zr021 nach der Plasmabehandlung	50
43	Röntgendiffraktogramm der Probe Zr021 vor der Plasmabehandlung	51
44	Röntgendiffraktogramm der Probe Zr021 nach der Plasmabehandlung	52
45	Probenzusammensetzung des ersten Zirkonium-Aluminium-Probensatzes	53
46	AFM-Resultate der Probe ZrAl004 vor der Plasmabehandlung	54
47	AES-Tiefenprofil der Probe ZrAl004 vor der Plasmabehandlung	55
48	AES-Tiefenprofil der Probe ZrAl004 nach der Plasmabehandlung Zusätzlich sind die Probenbezeichnungen (laut Abb. 27(b)) sowie die jeweilige Plasmabehandlungsdauer eingetragen	56
49	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrAl004 vor der Plasmabehandlung	57
50	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrAl004 nach der Plasmabehandlung	58
51	Probenzusammensetzung des zweiten Zirkonium-Aluminium-Probensatzes	59
52	AFM-Resultate der Probe ZrAl008 vor der Plasmabehandlung	60
53	AES-Tiefenprofil der Probe ZrAl008 vor der Plasmabehandlung	60
54	AES-Tiefenprofil der Probe ZrAl008 nach der Plasmabehandlung	61
55	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrAl008 vor der Plasmabehandlung	62
56	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrAl008 nach der Plasmabehandlung	63
57	Probenzusammensetzung des ersten Zirkonium-Kupfer-Probensatzes	64
58	AFM-Resultate der Probe ZrCu002 vor der Plasmabehandlung	65
59	AES-Tiefenprofil der Probe ZrCu002 vor der Plasmabehandlung	65
60	XPS-Tiefenprofil der Probe ZrCu002 nach der Plasmabehandlung	67
61	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu002 vor der Plasmabehandlung	69
62	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu002 nach der Plasmabehandlung	70
63	AES-Tiefenprofil der Probe ZrCu012 nach der Plasmabehandlung	71
64	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu012 nach der Plasmabehandlung	72
65	Probenzusammensetzung des zweiten Zirkonium-Kupfer-Probensatzes	73
66	AFM-Resultate der Probe ZrCu007 vor der Plasmabehandlung	74
67	AES-Tiefenprofil der Probe ZrCu007 vor der Plasmabehandlung	75
68	AES-Tiefenprofil der Probe ZrCu007 nach der Plasmabehandlung	76
69	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu007 vor der Plasmabehandlung	77
70	Röntgendiffraktogramm der Probe ZrCu007 nach der Plasmabehandlung	78
71	Messung bei Markierung $x = 8$ mm	82
72	$x = 1$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.80}Al_{0.20}$	82
73	$x = 8$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.75}Al_{0.25}$	83
74	$x = 12$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.71}Al_{0.29}$	83
75	$x = 15$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.70}Al_{0.30}$	84
76	$x = 1$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.90}Al_{0.10}$	84
77	$x = 8$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.88}Al_{0.12}$	85
78	$x = 15$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.86}Al_{0.14}$	85

79	$x=1$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.88}Cu_{0.12}$, zusätzlich eine Messung nach der Plasmabehandlung	86
80	$x=8$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.87}Cu_{0.13}$, zusätzlich eine Messung nach der Plasmabehandlung	86
81	$x=12$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.86}Cu_{0.14}$, zusätzlich eine Messung nach der Plasmabehandlung	86
82	$x=15$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.85}Cu_{0.15}$, zusätzlich eine Messung nach der Plasmabehandlung	87
83	$x=15$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.94}Cu_{0.06}$	87
84	$x=15$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.91}Cu_{0.09}$	88
85	$x=15$ mm, entspricht eine Probenzusammensetzung von $Zr_{0.88}Cu_{0.12}$	88
86	Substrathalter mit montierter Wand mit seitlicher Abdeckung	89
87	Substrathalter mit montierter Wand mit seitlicher Abdeckung, seitliche Ansicht	90
88	Substrathalter mit montierter Wand mit seitlicher Abdeckung, obere Ansicht	91

Tabellenverzeichnis

1	Einteilung Vakuumtypen, mittlere freie Weglänge, Bedeckungszeit [1]	2
2	Messprotokoll für die reine Zirkonium-Probe d (Zr) u. d (Dop) stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat	48
3	Messprotokoll für den ersten Zirkonium-Aluminium-Probensatz d (Zr) u. d (Dop) stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat	53
4	Messprotokoll für den zweiten Zirkonium-Aluminium-Probensatz d (Zr) u. d (Dop) stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat	58
5	Messprotokoll für den ersten Zirkonium-Kupfer-Probensatz d (Zr) u. d (Dop) stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat	63
6	Messprotokoll für den zweiten Zirkonium-Kupfer-Probensatz d (Zr) u. d (Dop) stehen für die Abstände der jeweiligen Targets zum Substrat	73

Literatur

- [1] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer Berlin Heidelberg, 2008 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783540792956. – S. 258.
- [2] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer Berlin Heidelberg, 2008 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783540792956. – S. 262.
- [3] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer Berlin Heidelberg, 2008 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783540792956. – S. 262.
- [4] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Springer Berlin Heidelberg, 2008 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783540792956. – S. 273.
- [5] HAEFER, R.A.: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (WFT Werkstoff-Forschung und -Technik). – ISBN 9783642828355. – S. 95.
- [6] H. FREY, G. K.: *Dünnschichttechnologie*. VDI Düsseldorf, 1993. – ISBN 9783184006709. – S. 176.
- [7] NEUGEBAUER, C.A.: *Condensation, Nucleation, and Growth of Thin Films*. GE Research & Development Center, 1968. – S. 8-32.
- [8] VEDAM, K.; FRANCOMBE, M.H. und VOSSEN, J.L.: *Optical Characterization of Real Surfaces and Films: Advances in Research and Development*. Elsevier Science, 2013 (Physics of Thin Films). – ISBN 9781483288932. – S. 242.
- [9] THORNTON, John A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *Journal of Vacuum Science and Technology (11)* (1974). – S. 666-670.
- [10] BORCHARDT-OTT, W. und SOWA, H.: *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783642348112. – S. 39 ff.
- [11] BORCHARDT-OTT, W. und SOWA, H.: *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783642348112. – S. 41.
- [12] BORCHARDT-OTT, W. und SOWA, H.: *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783642348112. – S. 44.
- [13] BORCHARDT-OTT, W. und SOWA, H.: *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783642348112. – S. 45.
- [14] BORCHARDT-OTT, W. und SOWA, H.: *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783642348112. – S. 44 f.
- [15] KEGEL, W.H.: *Plasmaphysik: Eine Einführung*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 9783642587719. – S. 83-87.

- [16] KEGEL, W.H.: *Plasmaphysik: Eine Einführung*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 9783642587719. – S. 90 ff.
- [17] KEUDELL, Prof. von ; (Hrsg.): *Einführung in die Plasmaphysik*. Ruhr-Universität Bochum, -. – S. 179.
- [18] KEUDELL, Prof. von ; (Hrsg.): *Einführung in die Plasmaphysik*. Ruhr-Universität Bochum, -. – S. 172-202.
- [19] KEUDELL, Prof. von ; (Hrsg.): *Einführung in die Plasmaphysik*. Ruhr-Universität Bochum, -. – S. 200
- [20] M. PALJEVIC, Z. B.: Selective Oxidation of Zirconium in Zr₃Al. In: *Journal of Less-Common Metals (105)* (1985). – S. 84
- [21] M. PALJEVIC, Z. B.: Selective Oxidation of Zirconium in Zr₃Al. In: *Journal of Less-Common Metals (105)* (1985). – S. 83-86
- [22] KOVAC, Mozetic: Formation of tetragonal or monoclinic ZrO₂ coatings by oxygen plasma treatment of ZrCuNb glassy films. In: *Journal of Vacuum Science and Technology (A 29)* (2011)
- [23] G. BINNIG, Ch. G. C. F. Quate Q. C. F. Quate: Atomic Force Microscope. In: *Physical Review Letters (Volume 56, Number 9)* (1986). – S. 930-934.
- [24] BRENDDEL, D.; SKOOG, D.A.; HOFFSTETTER-KUHN, S. und LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783662079164. – S. 415.
- [25] BRENDDEL, D.; SKOOG, D.A.; HOFFSTETTER-KUHN, S. und LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783662079164. – S. 428.
- [26] REIMER, L. und PFEFFERKORN, G.: *Raster-Elektronenmikroskopie*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 9783642811128. – S. 60 f.
- [27] BRENDDEL, D.; SKOOG, D.A.; HOFFSTETTER-KUHN, S. und LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783662079164. – S. 429.
- [28] BRENDDEL, D.; SKOOG, D.A.; HOFFSTETTER-KUHN, S. und LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783662079164. – S. 404 f.
- [29] BRENDDEL, D.; SKOOG, D.A.; HOFFSTETTER-KUHN, S. und LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783662079164. – S. 420.
- [30] BRENDDEL, D.; SKOOG, D.A.; HOFFSTETTER-KUHN, S. und LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783662079164. – S. 422.
- [31] BRENDDEL, D.; SKOOG, D.A.; HOFFSTETTER-KUHN, S. und LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783662079164. – S. 424-427.

- [32] BRENDEL, D.; SKOOG, D.A.; HOFFSTETTER-KUHN, S. und LEARY, J.J.: *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783662079164. – S. 424-427.
- [33] SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H. und TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015. – ISBN 9783663108313. – S. 82.
- [34] SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H. und TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015. – ISBN 9783663108313. – S. 81 ff.
- [35] SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H. und TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015. – ISBN 9783663108313. – S. 149-163.
- [36] SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H. und TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015. – ISBN 9783663108313. – S. 163.
- [37] SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H. und TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015. – ISBN 9783663108313. – S. 446.
- [38] SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H. und TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015. – ISBN 9783663108313. – S. 150.
- [39] SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H. und TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2015. – ISBN 9783663108313. – S. 445-451.
- [40] FACTSAGE ; (Hrsg.): <http://www.factsage.cn/fact/documentation/SGTE/Al-Zr.jpg>. -, -. – 30.06.2017
- [41] FACTSAGE ; (Hrsg.): <http://factsage.cn/fact/documentation/fscopp/Cu-Zr.jpg>. -, -. – 30.06.2017
- [42] HAEFER, R.A.: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013 (WFT Werkstoff-Forschung und -Technik). – ISBN 9783642828355. – S. 177.
- [43] UNIVIE ; (Hrsg.): <https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/a3.html>. -, -. – 01.08.2017
- [44] KIRSCHNER, Johannes: *Auswirkungen von Verunreinigungen mit Blei, Vanadium und Nickel auf das Wachstum von ALSN20CU1 Schichten*, Technische Universität Wien, Diplomarbeit, 2016
- [45] JOHN F. MOULDER, Peter E. S. William F. Stickle S. William F. Stickle: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, 1993. – S. 10-16