



bmb+f - Förderschwerpunkt

Kondensierte Materie

Großgeräte der physikalischen
Grundlagenforschung

Schlussbericht vom 12.07.2004 zum Thema:

Aufbau einer Experimentiereinrichtung zur in-situ Charakterisierung bei der Synthese von vergrabenen, optisch transparenten Übergangsmetalloxid-Schichten durch Hochenergie-Ionenbestrahlung

Zuwendungsempfänger:	Leibniz-Inst. f. Oberflächenmodifizierung, Leipzig
Projektleitung:	Prof. Dr. B. Rauschenbach
Förderkennzeichen:	05KK1BLA/9
Förderzeitraum:	01.04.2001 – 31.03.2004
Zuwendung:	185.292,00 EUR
E-Mail:	bernd.rauschenbach@iom-leipzig.de
Projektträger:	Projektträger DESY-HS

Genutzte Großgeräte:

FZR - AIM

Angaben zum Projekt:

Veröffentlichungen:	8
Konferenzbeiträge:	2
Diplomarbeiten:	1
Dissertationen:	1
Habilitationen:	0
Patente:	1

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Schlussbericht-Kurzfassung

Zuwendungsempfänger: **Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM)
e.V. Leipzig**

Projektleitung: **Prof. Dr. Bernd Rauschenbach**

Aufbau einer Experimentiereinrichtung zur *in-situ* Charakterisierung bei der Synthese von vergrabenen, optisch transparenten Übergangsmetalloxid-Schichten durch Hochenergie-Ionenbestrahlung

Die Aufgabe des Forschungsvorhabens bestand darin, eine Experimentiereinrichtung zur *in-situ* Charakterisierung während der Materialmodifizierung mittels hochenergetischer Ionenbestrahlung aufzubauen, mit dem Ziel Informationen zur Dynamik der ablaufenden Prozesse bei der ionengestützten Synthese vergrabener, optisch transparenter Übergangsmetalloxid-Schichten in Übergangsmetallen zu erhalten. Diese sollen einerseits dazu dienen Mechanismen strahleninduzierter Prozesse aufzuklären bzw. andererseits zu einer Optimierung der Schichtsynthese führen. Mit der neuen Experimentiereinrichtung sollte erstmals eine Kombination zwischen Hochstrom- und Hochenergie-Ionenbestrahlung und *in-situ* Röntgendiffraktometrie (*in-situ* XRD) in einem weiten Temperaturbereich realisiert werden. Mit dieser Untersuchungsmethode lassen sich, ohne Unterbrechung des Implantationsprozesses innerhalb eines einzigen Implantationsschrittes ionenstrahlinduzierte Primärprozesse, wie strukturelle Veränderungen infolge Ionen-Festkörper-Wechselwirkung oder chemische Umwandlungen zeit-, temperatur- und dosisabhängig untersuchen. Dabei liefern Streuwinkellage, Intensität, Form und Halbwertsbreite der registrierten Interferenzen im Beugungsdiagramm Aussagen bezüglich der Materialeigenschaften, die sich während der Implantation oder eines Temperprozesses, der sich ohne Unterbrechung anschließen lässt, verändern.

Die *in-situ* Charakterisierung wurde ergänzt durch umfassende *ex-situ* Untersuchungen durch den Verbundpartner (FZ Rossendorf). Dazu wurden die hergestellten Schichten mittels *ex-situ* XRD, GIXRD; (grazing incidence x-ray diffraction), tiefenaufgelöste Auger Elektronen Spektroskopie (AES) und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) untersucht, um Informationen zur

Struktur, der chemischen Zusammensetzung und hinsichtlich der morphologischen Eigenschaften der vergrabenen Schichten zu erhalten.

Die angestrebten Arbeitsziele, (I.) Aufbau der Experimentiereinrichtung zur *in-situ* Röntgendiffraktometrie während der Bestrahlung mit energiereichen Ionen (MeV-Bereich), (II.) Adaption der Experimentiereinrichtung am Ionenbeschleuniger des FZ Rossendorf und (III.) *In-situ* Experimente zur Herstellung von vergrabenen optisch transparenten Übergangsmetalloxid-Schichten bestimmten den Arbeitsplan. In den beiden ersten Projektjahren wurde die Experimentiereinrichtung, bestehend aus einer *in-situ* Röntgenfeinstrukturanlage (ID 3003-Theta-Theta Diffraktometer MZ IV) mit Hochtemperaturkammer (MRI „TC-wide range“) am IOM konzipiert, aufgebaut sowie getestet und anschließend an der Bestrahlungseinrichtung (Ionenbeschleuniger: 3-MV-Tandetron) am Ionenstrahlzentrum (AIM) des FZ Rossendorf installiert. Nach Abschluss der Testexperimente und Arbeiten zur Ionenstrahldiagnostik konnte die Experimentiereinrichtung im dritten Jahr des Förderzeitraumes für Untersuchungen zur Oxidphasenbildung in Übergangsmetallen während der Sauerstoffionen-Implantation eingesetzt werden.

Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: **Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM)
e.V. Leipzig**

Projektleitung: **Prof. Dr. Bernd Rauschenbach**

Aufbau einer Experimentiereinrichtung zur *in-situ* Charakterisierung bei der Synthese von vergrabenen, optisch transparenten Übergangsmetalloxid-Schichten durch Hochenergie-Ionenbestrahlung

1. Kurze Darstellung

Die Aufgabe des Forschungsvorhabens bestand darin, eine Experimentiereinrichtung zur *in-situ* Charakterisierung während der Materialmodifizierung mittels hochenergetischer Ionenbestrahlung aufzubauen, mit dem Ziel Informationen zur Dynamik der ablaufenden Prozesse bei der ionengestützten Synthese vergrabener, optisch transparenter Übergangsmetalloxid-Schichten in Übergangsmetallen zu erhalten. Diese sollen einerseits dazu dienen Mechanismen strahleninduzierter Prozesse aufzuklären bzw. andererseits zu einer Optimierung der Schichtsynthese führen. Mit der neuen Experimentiereinrichtung sollte erstmals eine Kombination zwischen Hochstrom- und Hochenergie-Ionenbestrahlung und *in-situ* Röntgendiffraktometrie (*in-situ* XRD) in einem weiten Temperaturbereich realisiert werden. Mit dieser Untersuchungsmethode lassen sich, ohne Unterbrechung des Implantationsprozesses innerhalb eines einzigen Implantationsschrittes ionenstrahlinduzierte Primärprozesse, wie strukturelle Veränderungen infolge Ionen-Festkörper-Wechselwirkung oder chemische Umwandlungen zeit-, temperatur- und dosisabhängig untersuchen. Dabei liefern Streuwinkellage, Intensität, Form und Halbwertsbreite der registrierten Interferenzen im Beugungsdiagramm Aussagen bezüglich der Materialeigenschaften, die sich während der Implantation oder eines Temperprozesses, der sich ohne Unterbrechung anschließen lässt, verändern.

Die *in-situ* Charakterisierung wurde ergänzt durch umfassende *ex-situ* Untersuchungen durch den Verbundpartner (FZ Rossendorf). Dazu wurden die

hergestellten Schichten mittels *ex-situ* XRD, GIXRD; (grazing incidence x-ray diffraction), tiefen aufgelöste Auger Elektronen Spektroskopie (AES) und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) untersucht, um Informationen zur Struktur, der chemischen Zusammensetzung und hinsichtlich der morphologischen Eigenschaften der vergrabenen Schichten zu erhalten.

Die angestrebten Arbeitsziele, (I.) Aufbau der Experimentiereinrichtung zur *in-situ* Röntgendiffraktometrie während der Bestrahlung mit energiereichen Ionen (MeV-Bereich), (II.) Adaption der Experimentiereinrichtung am Ionenbeschleuniger des FZ Rossendorf und (III.) *In-situ* Experimente zur Herstellung von vergrabenen optisch transparenten Übergangsmetalloxid-Schichten bestimmten den Arbeitsplan. In den beiden ersten Projektjahren wurde die Experimentiereinrichtung, bestehend aus einer *in-situ* Röntgenfeinstrukturanlage (ID 3003-Theta-Theta Diffraktometer MZ IV) mit Hochtemperaturkammer (MRI „TC-wide range“) am IOM konzipiert, aufgebaut sowie getestet und anschließend an der Bestrahlungseinrichtung (Ionenbeschleuniger: 3-MV-Tandetron) am Ionenstrahlzentrum (AIM) des FZ Rossendorf installiert. Nach Abschluss der Testexperimente und Arbeiten zur Ionenstrahldiagnostik konnte die Experimentiereinrichtung im dritten Jahr des Förderzeitraumes für Untersuchungen zur Oxidphasenbildung in Übergangsmetallen während der Sauerstoffionen-Implantation eingesetzt werden.

2. Ergebnisse

2.1. Experimentelles

Die Implantationsversuche erfolgten an den Übergangsmetallen Titan und Molybdän mit Reinheitsgraden von 99,99% und 99,97%, um eine Phasenbildung des reinen Metalls mit Sauerstoff ohne größere Beeinflussung durch Legierungsanteile zu gewährleisten. Die Targets wurden aus Vollmaterial präpariert, d.h. aus 1 mm dicken Ti- bzw. Mo-Bleichen wurden 12 x 20 mm² Probenstücke zugeschnitten und diese auf Spiegeloptik poliert, anschließend mit Argon gereinigt (sputter cleaning) und bei 800°C unter Vakuum getempert. Für die *in-situ* Untersuchungen wird die zu implantierende Probe in der Hochtemperatur-Röntgenkammer der Experimentiereinrichtung (Abb.1) mittels

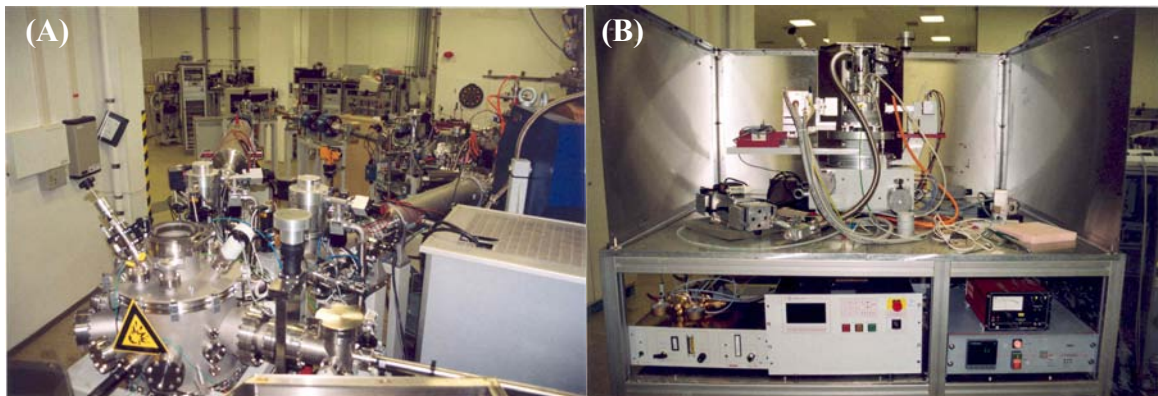


Abb. 1: *In-situ* Experimentiereinrichtung: (A) Beamline am AIM des FZ Rossendorf mit einer Doppelimplantationskammer; (B) Vorderansicht.

einer speziellen Probenhalterung fixiert und kann wahlweise rückseitig über einen Widerstandsheizter (stromdurchflossene Molybdänfolie) bis 1200°C erwärmt bzw. über eine Flüssigstickstoffkühlung (spezieller Kühlfinger) auf –45°C gekühlt werden. Während des Implantationsprozesses erfolgen die XRD-Messungen im θ -2 θ -Modus in Bragg-Brentano-Geometrie, d.h. die Röntgenröhre und der Detektor (PSD-50M ASA, linearer ortsempfindlicher Detektor) werden mittels Zweikreis-Goniometer im gleichen Winkel um eine Achse durch den Mittelpunkt der feststehenden Kammer bewegt (Abb. 2). Unter Verwendung monochromatischer Cu-K $_{\alpha}$ Röntgenstrahlung wird die Kristallstruktur somit

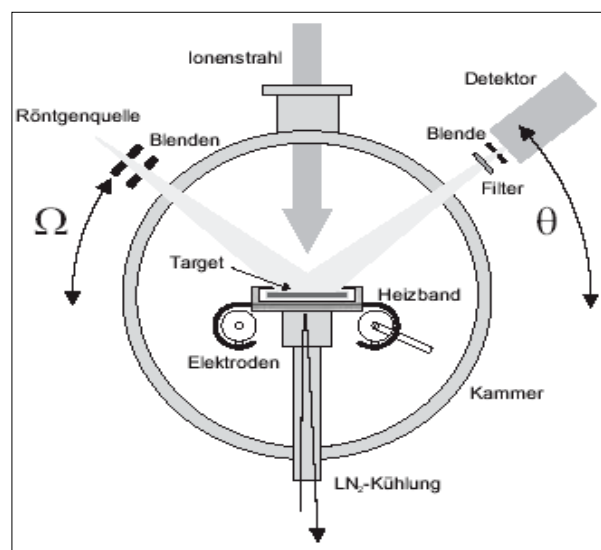


Abb. 2: Schematische Darstellung der Röntgendiffraktions-Hochtemperatur-Implantationskammer

winkeldispersiv untersucht. Durch Röntgenstrahlungsfenster aus Kaptonfolie gelangt der primäre Röntgenstrahl auf die Probe bzw. der gebeugte Röntgenstrahl zum Detektor. Während der Implantation beträgt der Arbeitsdruck in der Implantationskammer ca. 10^{-5} mbar. Um das Strahlprofil auf 1 cm^2 zu definieren bzw. um den Ionenstrom zu messen, befindet sich vor der Implantationskammer ein dreiteiliges Blendensystem. Der Ionenstrom wird an einem Stromintegrator (Impulszähler) registriert. Die Ionenfluenz N in der Probe lässt sich dann mit der folgenden Gleichung ermitteln:

$$N = \frac{B \times T}{1,602 \times 10^{-12} \times A \times q} \quad (1)$$

Dabei sind B der Messbereich des Stromintegrators, T die registrierte Impulszahl am Stromintegrator, A die Messfläche auf der Probe und q der Ladungszustand der Ionen.

Die Oxidphasenbildung in Molybdän bzw. Titan wurde während der Sauerstoffimplantation in Abhängigkeit von der Ionenfluenz bzw. Implantationstemperatur untersucht. Um die Schichtbildung zu verfolgen, erfolgten zudem Temperexperimente an einigen ausgewählten implantierten Proben.

Folgende Bedingungen wurden für die *in-situ* Experimente gewählt:

Sauerstoffionenenergien:	$E_{O^+} = 1,5 \text{ MeV}; 700 \text{ keV}$
Strahlstromdichten:	$I = 3 \text{ bis } 6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Ionenfluenzen:	$N_{\text{max}} = 1,6 \text{ und } 3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$
Implantationstemperaturen:	$T_{\text{Impl.}} = 160^\circ\text{C}; 300^\circ\text{C}; 500^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}$
Thermische Nachbehandlung:	$T_{\text{End}} = 600^\circ\text{C}; 700^\circ\text{C}$ (in 100°C Schritten mit Haltezeiten von 0,5 h bis T_{End} und 1h Haltezeit bei T_{End})

Tab.1: Experimentierbedingungen während der Implantation bzw. Temperung.

2.2. *In-situ* Experimente

Die ersten *in-situ* XRD Untersuchungen während der Implantation mit Sauerstoff wurden an Titanproben durchgeführt. Allerdings musste dabei festgestellt werden, dass während der Sauerstoffionen-Implantation (Ionenenergie = 1,5 MeV) *in-situ* keine Oxidphasenbildung zu beobachten war. Da ohne zusätzliche Probenkühlung implantiert wurde, kam es infolge des hohen Ionenstromes und der -energie zu einer starken Erwärmung der Proben (bis 400°C). Wie anhand von tiefenabhängigen AES-Messungen festgestellt wurde, ist bei diesen Temperaturen, verglichen mit gekühlten Proben, die Beweglichkeit des deponierten Sauerstoffes stark erhöht, da im Titan die Diffusionsprozesse gegenüber Phasenbildungsprozessen überwiegen. Das AES Tiefenprofil zeigte, dass sich keine vergrabene Schicht mit ausreichend hoher Sauerstoffkonzentration ausbildete. Man erhält statt dessen ein Zerfließen der Konzentration im Titan, d.h. es bildet sich ein Sauerstoffplateau geringer Konzentration (12 at.%) bis ins Volumeninnere ($> 1,4 \mu\text{m}$) aus. Um der Probenerwärmung und damit verbundenen Diffusionsprozessen entgegen zu wirken, wurde mit geringerer Ionenenergie (700 keV) bzw. niedrigen Ionenströmen implantiert. Dadurch konnte zwar die Probentemperatur (ca. 250°C) abgesenkt bzw. eine extreme Sauerstoffdiffusion im Titan verhindert werden, jedoch verlängerte sich andererseits die Implantationsdauer zur Erreichung hoher Fluenzen ($2,5 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$) beträchtlich ($> 50\text{h}$). Allerdings konnte auch unter diesen Umständen nur eine maximale Sauerstoffkonzentration von 20 at.% im Titan erreicht werden. Diese ist jedoch, für einen lokalen stöchiometrieschen Aufbau einer Oxidphase nicht ausreichend.

2.2.1. Phasenbildung in Molybdän während der Sauerstoff-Implantation bis $\text{N}=1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ und anschließender Temperung

Im Gegensatz zum System Titan-Sauerstoff, konnte während der Sauerstoffionen-Implantation im Molybdän eine Oxidphasenbildung mittels *in-situ* XRD beobachtet werden. Eine Probenerwärmung während des Implantationsprozesses unterbindet hier die Phasenbildung nicht, sondern beschleunigt vor allem das Wachstum der Kristallite. Abb. 3A zeigt die erhaltenen

in-situ XRD-Diffraktogramme für verschiedene Fluenzen bis zu einer Endfluenz von $1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, während der Sauerstoffionen-Implantation (Ionenenergie $E=1,5 \text{ MeV}$, Implantationstemperatur $T=300^\circ\text{C}$) in Molybdän. Zu Beginn des Implantationsprozesses, bis $7 \times 10^{17} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ werden nur Mo-Reflexe der Matrix beobachtet, da anfänglich eine Festkörperlösung der eingebrachten Ionen im Target entsteht. Wird jedoch mit zunehmender Fluenz die Löslichkeitsgrenze der Sauerstoffatome im Molybdängitter überschritten, kommt es zur Übersättigung und erste Nukleationsprozesse von MoO_2 -Präzipitaten setzen ein. Ab einer Fluenz von $1,4 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ (das entspricht einer Sauerstoffkonzentration von ca. 37 at.% und einem Mo:O-Verhältnis von etwa 1,41:0,59) lässt sich im XRD-Diffraktogramm, bei einem 2θ -Beugungswinkel von $36,7^\circ$ die Bildung der monoklinen MoO_2 -Phase (PDF Nr. 32-0671, [1]) beobachten. Die implantierte Probe wurde anschließend bei 600°C getempert und mittels *in-situ* XRD untersucht (Abb. 3B). Während der thermischen Nachbehandlung konnte

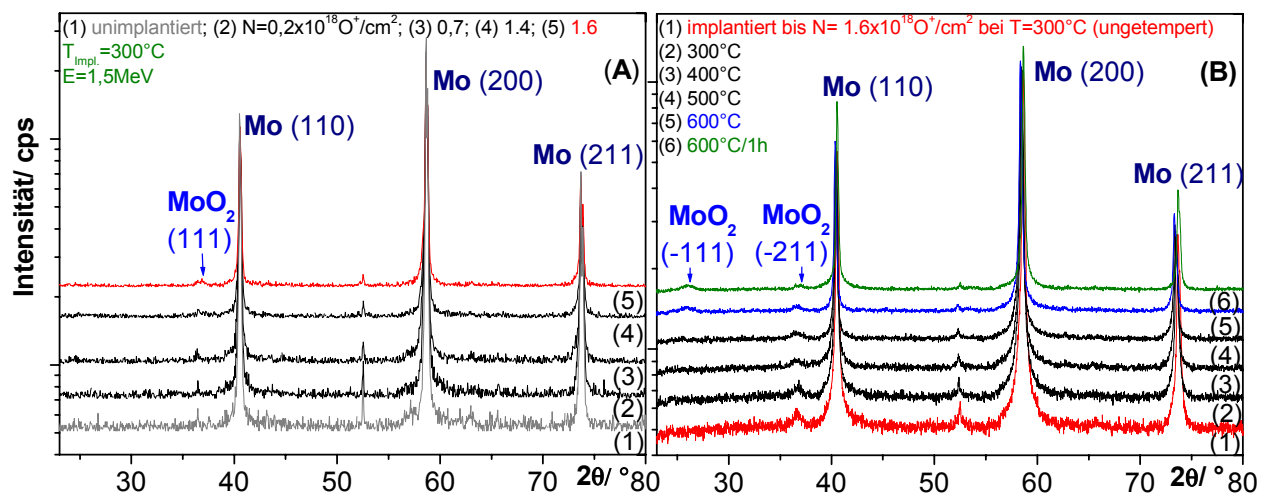


Abb. 3: (A) *In-situ* Röntgendiffraktogramme (θ - 2θ Modus) während der Sauerstoff-Implantation in Molybdän, für einen Fluenzbereich bis $N=1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, $E_{\text{O}^+}=1,5 \text{ MeV}$, $T_{\text{Probe}}=300^\circ\text{C}$. (B) *In-situ* XRD während der Temperung ($T_{\text{max.}}=600^\circ\text{C}/1\text{h}$) von implantiertem Mo ($N=1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$).

oberhalb 500°C zusätzlich sowohl das Auftreten des (-111) Reflexes (bei $2\theta = 26,08^\circ$), als auch ein weiteres Wachstum der Oxidreflexe festgestellt werden. Das heißt, dass durch den Temperprozeß überschüssiger Sauerstoff (verbliebene

Übersättigung) abgebaut wird und die implantationsinduzierten MoO₂-Präzipitate durch den Prozess der Ostwaldreifung wachsen [2]. Hierbei wachsen größere Ausscheidungen auf Kosten der kleineren, bis sich die größeren Ausscheidungen berühren und zu einer geschlossenen vergrabenen Schicht koaleszieren [3,4,5]. Die Existenz einer vergrabenen Molybdänoxidschicht lässt sich anhand von *ex-situ* GIXRD Untersuchungen mit Einfallswinkeln von 1°, 4° und 8° (Abb. 4) nachweisen. Im oberflächennahen Bereich bis 100 nm (entspricht der 1/e-Eindringtiefe von Cu-K_α Strahlung in Mo bei einem Einfallswinkel von 1°) konnte kein MoO₂ im Beugungsdiagramm detektiert werden, dagegen kann man in einer Tiefe von 500 bis 900 nm (Einfallswinkel 4° und 8°) starke MoO₂-Reflexe identifizieren, was eindeutig auf eine vergrabene Schicht hinweist. Eine Abschätzung der Kristallitgrößen erfolgte mittels Scherrer-Formel:

$$B = \frac{0,89 \times \lambda}{\Delta 2\theta \times \cos \theta} \quad (2)$$

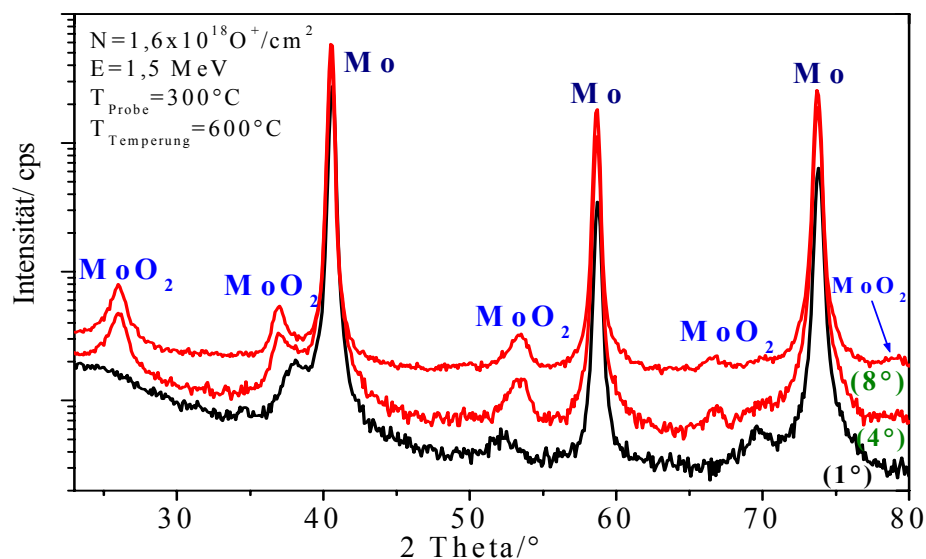


Abb. 4: *Ex-situ* GIXRD (Bruker-AXS Diffraktometer D5000) mit Einfallswinkeln von 1°, 4° und 8° an Mo-Proben nach der Sauerstoff-Implantation ($N=1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, $E=1,5 \text{ MeV}$, $T_{\text{Probe}}=300^\circ\text{C}$) mit anschließender Temperung ($T=600^\circ\text{C}$).

Wobei λ die verwendete Wellenlänge, θ der Beugungswinkel und $\Delta 2\theta$ die probenbedingte Halbwertsbreite sind. Die abgeschätzten Kristallitgrößen der

erhaltenen Oxidphase betragen ca. 10 nm, das korreliert mit den mittels TEM erhaltenen Untersuchungsergebnissen (s. XTEM-Auswertung im Schlussbericht des Verbundpartners).

2.2.2. Phasenbildung während der Implantation bis $N=3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ bei verschiedenen Temperaturen und anschließender Temperung

Der Einfluss der Proben­temperatur auf die Oxidphasenbildung während des Implantationsprozesses ist in Abb. 5 für verschiedene Molybdänproben dargestellt, die bis zu einer End­flu­enz von $3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ bei Implantationstemperaturen von (A) 160°C, (B) 300°C, (C) 500°C und (D) 700°C mit Sauerstoffionen implantiert wurden. Eine Erhöhung der Fluenz sowie unterschiedliche Targettemperatu­ren haben verschiedene Auswirkungen auf die Kinetik der Oxidphasenbildung bzw. des Kristallwachstums. Mit ab 300°C zunehmenden Implantationstemperaturen verschiebt sich z.B. der Beginn, der im XRD Diffraktogramm nachweisbaren Ausbildung von MoO_2 -Peaks, in Richtung niedriger Sauerstoffionen­flu­enzen, d.h. bei einer Proben­temperatur von 700°C (Abb. 5D) konnte der (-111) MoO_2 -Peak bei einem Beugungswinkel von $25,9^\circ 2\theta$ bereits ab einer Fluenz von $0,2 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ detektiert werden, während bei 500°C (Abb. 5C) das Anwachsen des Oxid­peaks erst ab $0,8 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ einsetzt. Im Gegensatz dazu beginnt die MoO_2 -Reflexbildung bei 300°C (Abb. 5B) wesentlich später, erst ab einer Sauerstoffionen­flu­enz von $1,4 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$. Außerdem kann man feststellen, dass sich die Interferenzintensitäten der MoO_2 -Phase je nach gewählter Proben­temperatur (ab 300°C) bei unterschiedlichen

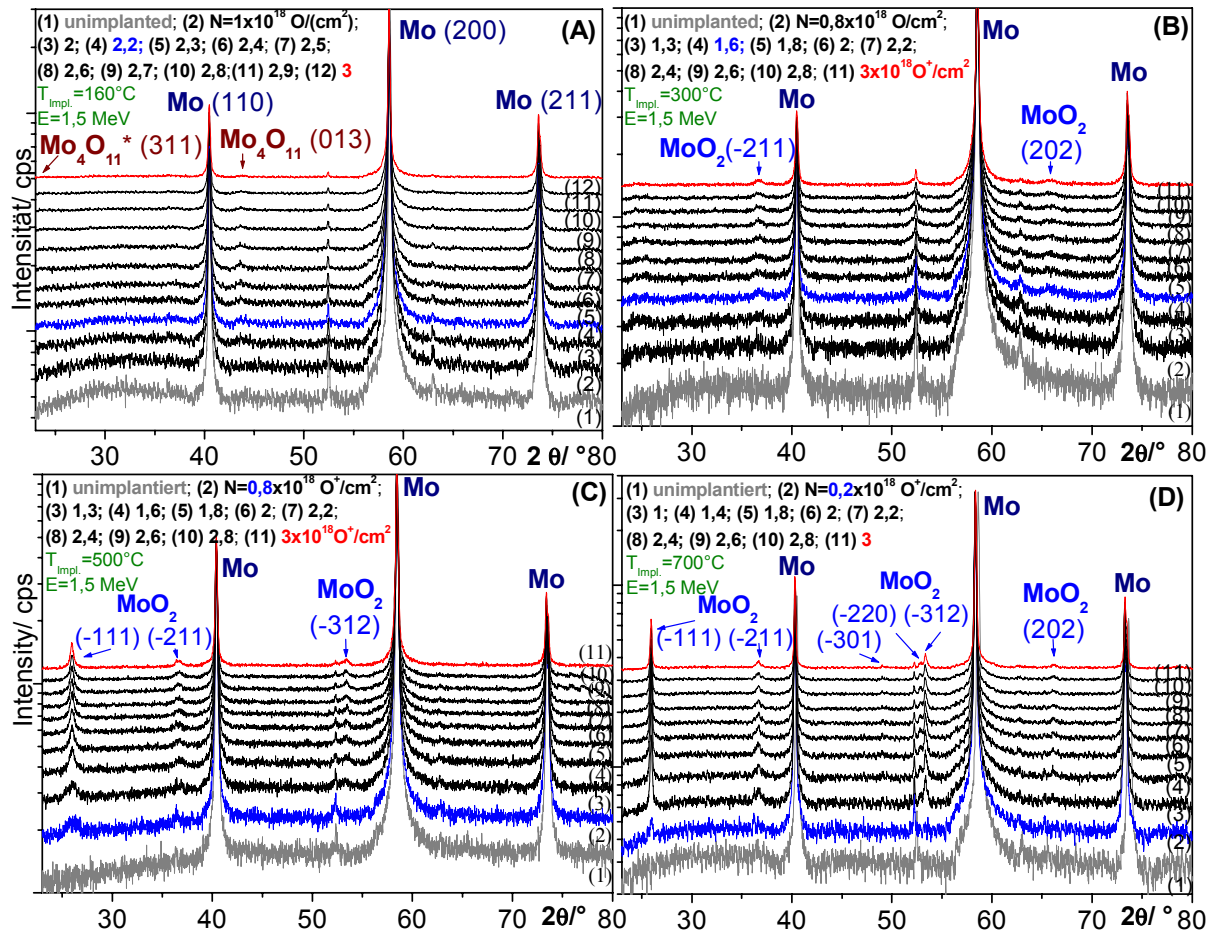


Abb. 5: Erhaltene *in-situ* Röntgendiffraktogramme (θ - 2θ Modus) während der Sauerstoffimplantation in Molybdän, für einen Dosisbereich bis $N = 3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, $E_{\text{O}^+} = 1,5 \text{ MeV}$. (A) $T_{\text{Probe}} = 160^\circ\text{C}$, (B) $T_{\text{Probe}} = 300^\circ\text{C}$, (C) $T_{\text{Probe}} = 500^\circ\text{C}$ und (D) $T_{\text{Probe}} = 700^\circ\text{C}$. * ... Reflexgruppe Mo₄O₁₁ und MoO₃.

Beugungswinkeln entwickeln, d.h. mit zunehmender Implantationstemperatur, ab 300°C erfolgt ein Orientierungswechsel der MoO₂-Präzipitate vorzugsweise von (-211) nach (-111). Hohe Implantationstemperaturen bewirken zudem, dass bereits während des Implantationsprozesses Kristallwachstum einsetzt. Dies äußert sich in den XRD Diffraktogrammen durch eine Zunahme der Reflexintensitäten bzw. Abnahme der Halbwertsbreiten (Abb.5C und D). Weiterhin konnte beobachtet werden, dass sich bei Implantationstemperaturen von 160°C (Abb. 5A) nicht MoO₂ bildet, sondern vorzugsweise die monoklinen Phasen Mo₄O₁₁ (PDF Nr. 72-0447, [1]) und/ oder MoO₃ (PDF Nr. 47-1320, [1]) entstehen, was aus dem Auftreten der Beugungsreflexe bei den Winkeln

26,67°2 θ und 43,86°2 θ zu ersehen ist. Da die Reflexintensitäten der monoklinen Phasen im Röntgendiffraktogramm eng nebeneinander liegen, die erhaltenen Beugungsreflexe jedoch sehr verbreitert sind, ist eine eindeutige Zuordnung nur schwer möglich. Die stark verbreiterten Reflexe lassen zudem auf sehr feinkristalline Präzipitate schließen. Eine genaue Kristallitgrößenbestimmung ist für diese schwachen Reflexe jedoch nicht möglich. Um festzustellen, wie sich die Phasenentwicklung bzw. das Kristallwachstum während eines Temperprozesses verhält, wurde eine bei 160°C mit Sauerstoffionen (bis $1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$) implantierte Molybdänprobe bis 700°C thermisch nachbehandelt und *in-situ* untersucht. Die entsprechenden *in-situ* XRD Diffraktogramme sind in Abb. 6A und B dargestellt. Wie man beobachten kann, findet ab ca. 600°C eine

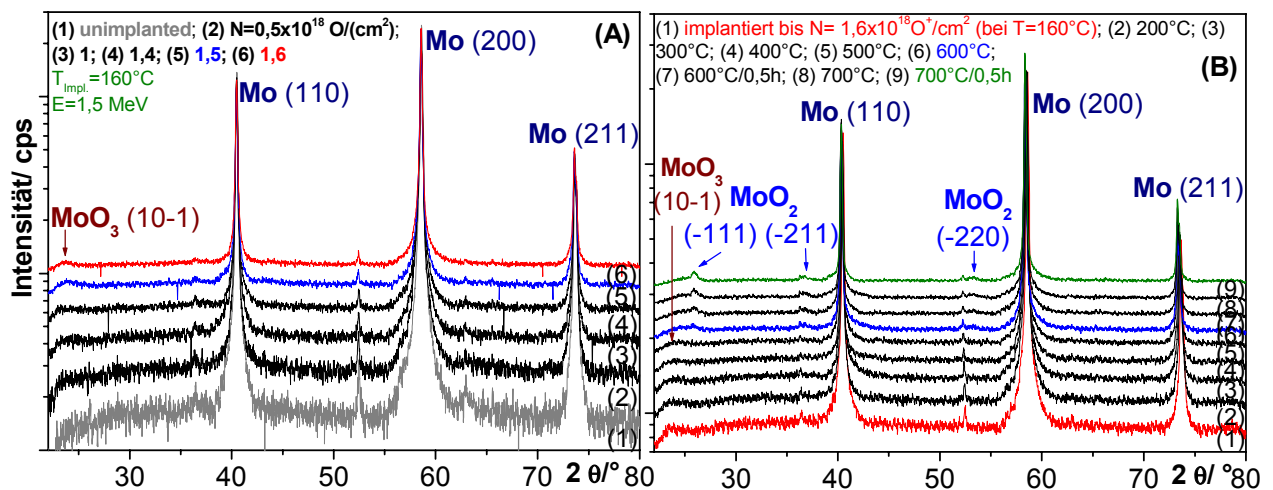


Abb. 6: (A) Erhaltene *in-situ* Röntgendiffraktogramme (θ -2 θ Modus) während der Sauerstoff-Implantation in Molybdän, für einen Fluenzbereich bis $N = 1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, $E_{\text{O}^+} = 1,5 \text{ MeV}$, $T_{\text{Probe}} = 160^\circ\text{C}$. (B) *In-situ* XRD während der Temperung ($T_{\text{max.}} = 700^\circ\text{C}/1\text{h}$) von implantiertem Mo ($N = 1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$).

Phasentransformation statt, d.h. die identifizierte MoO_3 -Phase verschwindet im Röntgendiffraktogramm, gleichzeitig bilden sich mit zunehmender Temperatur ausgeprägte Reflexe bei den Winkeln $2\theta = 25,9^\circ$, $2\theta = 36,88^\circ$ und $2\theta = 53,3^\circ$, die der monoklinen Molybdänphase MoO_2 (PDF Nr. 32-0671, [1]) entsprechen.

Abb. 7(A) zeigt die abgeschätzten Kristallitgrößen bzw. (B) die dazugehörigen Peakintensitäten der verwendeten Beugungswinkel nach der Implantation in Abhängigkeit von der Sauerstoffionenfluenz für verschiedene

Implantationstemperaturen. Das Wachstum der Kristallite bis zu einer, mittels XRD detektierbaren kritischen Kristallitgröße ist stark temperaturabhängig. Während des Implantationsprozesses mit Proben temperaturen von 160°C und 300°C entstehen sehr feinkristalline Oxidpräzipitate mit Kristallitgrößen zwischen 7 und 10 nm, jedoch ein Kristallwachstum mit zunehmender Fluenz ist nicht zu

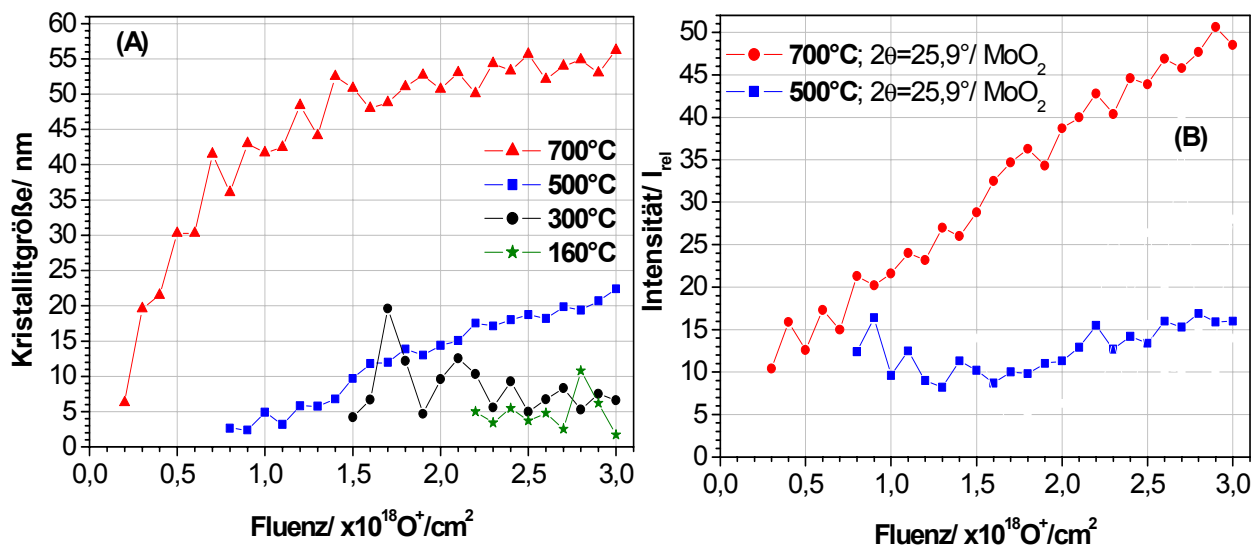


Abb 7.: (A) Kristallitgrößenabschätzung (Scherrer-Formel) der erhaltenen Oxidpräzipitate nach der Sauerstoffionen-Implantation ($E_{\text{O}^+} = 1,5 \text{ MeV}$; $N_{\text{max}} = 3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$) in Mo bei unterschiedlichen Temperaturen und (B) die Intensitäten des Beugungswinkels, in Abhängigkeit von der Fluenz.

beobachten. Erhöht man die Proben temperature auf 500°C, tritt während der Ionenimplantation ein merkliches Wachstum der erhaltenen Oxidpräzipitate auf. Dabei werden Kristallitgrößen bis ca. 22 nm erreicht. Das Kristallitwachstum zeigt einen mit zunehmender Fluenz ansteigenden linearen Verlauf. Anders verhält sich dagegen das Kristallwachstum der erhaltenen Oxidpräzipitate bei einer Implantationstemperatur von 700°C. Hier erfolgt im unteren Fluenzbereich, bis zu einer Fluenz von ca. $0,8 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$, ein relativ schnelles lineares Wachstum der Oxidkristallite, bis Kristallitgrößen von ca. 42 nm erreicht sind. Im oberen Fluenzbereich verlangsamt sich das Wachstum der Kristallite merklich, bis eine konstante Kristallitgröße von ca. 55 nm erreicht ist. Tendenziell lässt sich am Kurvenverlauf das Wachstum der Oxidpräzipitate bis zur gegenseitigen Berührung bzw. die Koaleszenz zu einer zusammenhängenden vergrabenen

Schicht nachvollziehen. Beim Vergleich des Kristellwachstums mit den Intensitäten des Beugungswinkels bei $2\theta=25,9^\circ$ (Abb. 7B), beobachtet man jedoch einen linearen Anstieg der Intensität mit zunehmender Fluenz (erwartungsgemäß bei einer Implantationstemperatur von 500°C). Aus diesem Verlauf kann man schließen, dass neben der Schichtformierung weiterhin Präzipitate gebildet werden und wachsen.

2.3. AES-Messungen

Abb. 8 zeigt die mittels AES ermittelten Tiefenverteilungen des implantierten Sauerstoffes in Molybdän, für Implantationsfluenzen bis $1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ und

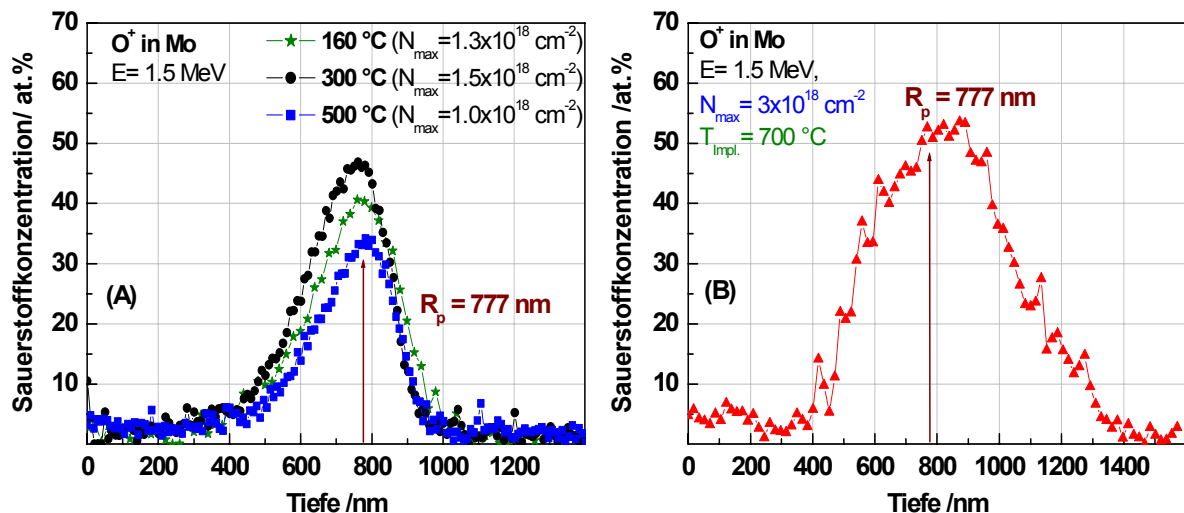


Abb. 8: AES-Sauerstoffkonzentrationstiefenprofile nach der Sauerstoffionen-Implantation ($E_{\text{O}^+} = 1,5 \text{ MeV}$; $N_{\text{max}} = 1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ und $3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$) von Molybdänproben bei unterschiedlichen Implantationstemperaturen.

Implantationstemperaturen von 160°C , 300°C und 500°C (A) bzw. für Implantationsfluenzen bis $3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$ und 700°C (B). Die erhaltenen Sauerstoffkonzentrationen zeigen ein gaußförmiges Profil mit einer maximalen Sauerstoffkonzentration in ca. 777 nm Tiefe. Die experimentell erhaltenen mittleren projizierten Reichweiten R_p der Sauerstoffionen korrelieren mit dem theoretisch ermittelten Implantationsprofil, mit $R_p = 800 \text{ nm}$ (Simulationsprogramm SRIM 2000 [6]). Die lokalen maximalen Sauerstoffkonzentrationen variieren von

37at% (entspricht einem Mo:O Verhältnis von 1,41:0,59) für geringe Ionenfluenzen ($1,6 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$) bis 57 at% (Mo:O=0,68:1,32) bei hohen Ionenfluenzen ($3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$). Mit steigender Implantationstemperatur zeigt sich eine Verbreiterung der Implantationsprofile. Diese Verbreiterung ist nach einer Implantationstemperatur von 700°C am stärksten ausgeprägt (Abb. 7B). Hier liegt das Sauerstoffmaximum bei 53,5at.% (Mo:O=0,85:1,15) und dieser Höchstwert reicht plateauartig über einen Tiefenbereich von ca. 200 nm, was auf die Ausbildung einer vergrabenen Schicht schließen lässt. Bei der Interpretation des Tiefenprofils ist zu berücksichtigen, dass sich infolge Schichtbildung während des Implantationsprozesses die Dichte des Targets im Implantationsbereich ändert, d.h. dass die Sauerstoffimplantation mit fortschreitendem Prozess zunehmend durch eine Oxidschicht erfolgt. Das kann dazu führen, dass sich die projektierte Reichweite der Ionen und damit die Schichtbildung ins Volumeninnere verschiebt, verstärkt durch Diffusionsprozesse infolge hoher Implantationstemperaturen. Dies korreliert mit den Beobachtungen zum Kristallit- bzw. Intensitätswachstum (Abschn. 2.2.2.).

Literatur:

- [1] Powder Diffraction File, Joint committee on Powder Diffraction Standards JCPDF, Park Lane, 1989.
- [2] T. Pohl, C. Hammerl, B. Rauschenbach, U. Rüdé. *Computer simulation of Ostwald ripening for ion beam synthesis of buried layers*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 178, 2001.
- [3] W. Ostwald. *Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxides und die Oberflächenspannung fester Körper*. Z. Phys. Chem. 34, 1900.
- [4] W. Ostwald, George A. Hulett. *Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit*. Z. Phys. Chem. 37, 1901.
- [5] W. Schatt. *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*. Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1983.
- [6] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, V.Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon, New York, 1986.

3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Nach drei Jahren Projektbearbeitung liegen folgende Ergebnisse vor:

- Es wurde eine Experimentiereinrichtung zur *in-situ* Charakterisierung (*in-situ* Röntgendiffraktometrie) während der Materialmodifizierung durch Hochstrom- und Hochenergie-Ionenbestrahlung in einem weiten Temperaturbereich konzipiert, aufgebaut und getestet;
- Diese Apparatur befindet sich im AIM des FZ Rossendorf, am Ionenbeschleuniger 3-MV-Tandetron;
- Eine Bescheinigung gemäß §4 Abs. 1 RöV für den Betrieb dieser Anlage liegt vor;
- Erste *in-situ* Bestrahlungsexperimente an dieser Apparatur wurden mit den Systemen Sauerstoff-Titan und Sauerstoff-Molybdän durchgeführt, mit dem Ziel vergrabene Übergangsmetalloxidschichten mittels Hochenergie- (1,5 MeV) und Hochdosis-Sauerstoffionen-Implantation ($N_{\max} = 3 \times 10^{18} \text{ O}^+/\text{cm}^2$) bei unterschiedlichen Temperaturen (160°C bis 700°C) in Titan bzw. Molybdän zu synthetisieren;
- Anhand der erhaltenen *in-situ* Messergebnisse konnten neue Erkenntnisse zu dynamischen Prozessen während des Implantations- bzw. Temperprozesses dosis-, temperatur- bzw. zeitabhängig gewonnen werden;
- Während des Sauerstoffionen-Implantationsprozesses in Molybdän konnte in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur die Bildung von MoO_2 , MoO_3 und Mo_4O_{11} bzw. während der thermischen Nachbehandlung der Transformationsprozess von MoO_3 zu MoO_2 *in-situ* beobachtet werden;
- Mittels TEM bzw. durch *ex-situ* XRD Untersuchungen mit Einfallswinkeln zwischen 1° bis 8° konnte die Bildung vergrabener Oxidschichten (bis 300 nm dick) in einer Tiefe von 0,7 bis 1 µm nachgewiesen werden;
- Eine wirtschaftliche Umsetzung dieser Technologie zur Herstellung von vergrabenen Oxidschichten wird nach Abschluss des Projektes, wie im Antrag formuliert, allerdings noch nicht möglich sein.

Während der Bearbeitung des Verbundprojektes erfolgt eine intensive Zusammenarbeit zwischen den Verbundpartnern des Forschungszentrums Rossendorf, Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung (Leitung: Prof.

Dr. W. Möller) und dem Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung Leipzig (Leitung: Prof. Dr. B. Rauschenbach).

Relevante Ergebnisse von dritter Seite sind während der Durchführung des Vorhabens nicht bekannt geworden.

4. Verwertung der Ergebnisse

4.1 Liste der erschienenen Publikationen

- (1) C. Hammerl, Y. Böhne, W. Assmann, K. Helming, B. Rauschenbach.
Formation of Buried Oxide Layers in Titanium by High-Fluence Oxygen Ion Implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 206, 2003.
- (2) Y. Böhne, N. Shevchenko, F. Prokert, J. v. Borany, B. Rauschenbach, W. Möller.
In-situ X-ray Diffraction Investigations during High-Energy Oxygen Ion Implantation in Transition Metals. *4th International Conference Plasma Physics and Plasma Technology, Vacuum, Electron and Ion Technologies, Varna 2003 (in Druck)*.
- (3) Y. Böhne, N. Shevchenko, F. Prokert, J. v. Borany, B. Rauschenbach, W. Möller.
In-situ Charakterisierung der Phasenbildung während der Hochenergie-Sauerstoffionen-Implantation in Übergangsmetalle. *Posterpublikation auf der DPG Frühjahrstagung Regensburg 2004*.
- (4) Y. Böhne, N. Shevchenko, F. Prokert, J. v. Borany, B. Rauschenbach, W. Möller.
In-situ Characterization of Phase Formation during High-Energy Oxygen Ion Implantation in Molybdenum. *8th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART-8), Paris 2004*.

4.2 Erfindungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte

C. Hammerl, B. Rauschenbach, B. Renner

„Verfahren zur Herstellung vergrabener und optisch transparenter Metalloxidschichten“, Offenlegungsschrift: DE 199 03 517 A1

4.3 Liste abgeschlossenen Diplom- und Doktorarbeiten

C. Hammerl (Dissertation)

„Hochfluenzimplantation von Sauerstoffionen in Übergangsmetalle“
Universität Augsburg, März 2003

Schlussbericht - Veröffentlichungen

Zuwendungsempfänger: **Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM)
e.V. Leipzig**

Projektleitung: **Prof. Dr. Bernd Rauschenbach**

Aufbau einer Experimentiereinrichtung zur in-situ Charakterisierung bei der Synthese von vergrabenen, optisch transparenten Übergangsmetalloxid-Schichten durch Hochenergie-Ionenbestrahlung

Publikationen

- [1] C. Hammerl, C. Kaupp, B. Rauschenbach. Study of Phase Formation of High Fluence Oxygen Ion Implanted Titanium and Molybdenum by means of In-situ Electrical Resistance Measurements. *Surf. Coat. Tech.*, 128-129, 2000.
- [2] B. Renner, C. Hammerl, B. Rauschenbach. Formation of Buried Oxide Layers in Molybdenum by High-Fluence Oxygen Ion Implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 160, 2000.
- [3] T. Pohl, C. Hammerl, B. Rauschenbach. Computer Simulation of Ostwald Ripening for Ion Beam Synthesis of Buried Layers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 178, 2001.
- [4] C. Hammerl, B. Rauschenbach. Synthesis of Buried Metal Oxide Films by High Fluence Oxygen Ion Implantation into Metals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 178, 2001.
- [5] C. Hammerl, Y. Böhne, W. Assmann, K. Helming, B. Rauschenbach. Formation of Buried Oxide Layers in Titanium by High-Fluence Oxygen Ion Implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 206, 2003.
- [6] Y. Böhne, N. Shevchenko, F. Prokert, J. v. Borany, B. Rauschenbach, W. Möller. In-situ X-ray Diffraction Investigations during High-Energy Oxygen Ion Implantation in Transition Metals. *4th International Conference Plasma Physics*

and Plasma Technology, Vacuum, Electron and Ion Technologies, Varna 2003 (Vacuum, im Druck).

[7] Y. Bohne, N.Shevchenko, F.Prokert, J.v.Borany, B. Rauschenbach, W. Möller.
In-situ Charakterisierung der Phasenbildung während der Hochenergie-Sauerstoffionen-Implantation in Übergangsmetalle. *Posterpublikation auf der DPG Frühjahrstagung Regensburg 2004.*

[8] Y. Bohne, N.Shevchenko, F.Prokert, J.v.Borany, B. Rauschenbach, W. Möller.
In-situ Characterization of Phase Formation during High-Energy Oxygen Ion Implantation in Molybdenum. *8th European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology (ECAART-8), Paris 2004.*

Erfindungen, Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte

C. Hammerl, B. Rauschenbach, B. Renner

„Verfahren zur Herstellung vergrabener und optisch transparenter Metalloxidschichten“, Offenlegungsschrift: DE 199 03 517 A1

Liste abgeschlossenen Diplom- und Doktorarbeiten

C. Hammerl (Dissertation)

„Hochfluenzimplantation von Sauerstoffionen in Übergangsmetalle“

Universität Augsburg, März 2003