

Schlussbericht

zum

Vorhaben

Oberflächenchemie nano- und mikrodimensionaler Materialien und Werkstoffe

FKZ: 13N10131

Laufzeit: 01.09.2008 bis 31.01.2012

Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V. Leipzig

vorgelegt von:

Prof. Dr. Dr. h. c. Bernd Rauschenbach (Projektleitung)

Dr. Jürgen W. Gerlach (Projektleitung)

Dipl.-Chem. Dietmar Hirsch

PD Dr. Stephan Mändl

Dr. Th. Arnold

Dipl.-Phys. André Mießler

Dr. Lutz Prager

Chem.-Ing. Andrea Prager

Dr. Christian Elsner

Dr. Senta Reichelt

Dr. Alya Pender

Leipzig, im Juli 2012



Zuwendungsgeber

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Initiative *Werkstoffinnovation für Industrie und Gesellschaft (WING)* und der *Nano-Initiative – Aktionsplan 2010* unter dem Kennzeichen 13N10131 gefördert.

Projektträger

VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Schlussberichts liegt bei den Autoren.

Ansprechpartner

Prof. Dr. Dr. h. c. Bernd Rauschenbach
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e. V.
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Tel.: 0341 235 2308
Email: bernd.rauschenbach@iom-leipzig.de

Dr. Jürgen W. Gerlach
Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e. V.
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Tel.: 0341 235 3310
Email: juergen.gerlach@iom-leipzig.de

Inhalt

1 Aufgabenstellung	2
2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3 Planung und Ablauf des Vorhabens	3
Laufzeit	3
Arbeitspakete	3
Meilensteine	4
Ablauf	4
4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	5
Bekannte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für das Vorhaben genutzt wurden	5
Verwendete Fachliteratur sowie benutzte Informations- und Dokumentationsdienste	6
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
6 Eingehende Darstellung der Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse	6
AP 0: Installation des XPS-Systems und Probeuntersuchungen	7
AP 1: Funktionale Nanomaterialien durch Ionenimplantation	9
AP 2: Synthese ultradünner funktioneller Schichten und Laserstrukturierung ..	21
AP 3: Ultrapräzisionbearbeitung mit atomaren Teilchenstrahlen	31
AP 4: Barrierschichten mittels photochemischer Konversion von PHPS	36
AP 5: Biofunktionale Oberflächen	42
Literatur	48
7 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	49
8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	49
9 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	49
10 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	50
11 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen	51

Anlagen

- A. Endgültige Version der Arbeitspaketbeschreibungen mit Arbeits- bzw. Zeitplan
- B. Installationshistorie und Betriebskalender des Photoelektronenspektrometers

1 Aufgabenstellung

Gesamtziel

Es war das Ziel dieses Vorhabens, bisher ungelöste oberflächenchemische Problemstellungen zu bearbeiten und zu lösen. Im Zentrum der Untersuchungen sollten Materialien und Werkstoffe, deren Oberfläche oder oberflächennahen Bereiche einschließlich dünner Schichten stehen, die mit den am IOM Leipzig genutzten nichtthermischen Verfahren, basierend auf Ionen-, Elektronen-, Laser-, VUV-Licht- und Plasmabehandlung, im allgemeinen in Zusammenarbeit mit Partnern aus der Industrie gezielt hinsichtlich ihrer oberflächensensitiven Eigenschaften modifiziert werden sollten, um sie für spezifische Applikationen, beispielsweise in der optischen und Halbleiterindustrie, der chemischen und biochemischen Industrie oder der Medizintechnik einsetzen zu können. Photoelektronenspektroskopie war dabei das geeignete Analyseverfahren, um diese Aufgabenstellung auf hohem Niveau zu bearbeiten zu können. Die Aufklärung der oberflächenchemischen Prozesse sollte eine notwendige Voraussetzung für die Weiterentwicklung der Technologien zur Modifizierung von Materialien und Werkstoffen darstellen.

Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens

Bei der Erforschung neuer oder Weiterentwicklung bekannter Materialien und Werkstoffe spielt die Oberfläche bzw. die oberflächennahen Bereiche eine zunehmend wichtigere Rolle hinsichtlich der Eigenschaften, die von diesen Materialien erwartet werden. Insbesondere beim Einsatz dieser Materialien und Werkstoffe für nanotechnologische Anwendungen sind Oberflächen und oberflächennahe Bereiche von zentraler Bedeutung. Neben strukturellen und morphologischen Aspekten bestimmen die oberflächenchemischen Prozesse einerseits die Herstellung und andererseits die Einsatzfelder dieser neuen Materialien und Werkstoffe. Im Vorhaben sollten die oberflächenchemischen Prozesse im Zusammenhang mit der Erforschung von Materialien, insbesondere im mikro- und nanoskopischen Bereich, aufgeklärt werden und damit ein wichtiger Beitrag zur Werkstoffentwicklung und Nanotechnologie in Deutschland geleistet werden. Im Detail sollten im Zusammenhang mit den Arbeitsaufgaben

- Synthese funktionaler Nanomaterialien durch Ionenstrahlverfahren,
- Synthese ultradünner funktioneller Schichten und Laserstrukturierung,
- Ultrapräzisionsbearbeitung mit atomaren Teilchenstrahlen,
- Realisierung von Barrierschichten mittels photochemischer Konversion von PHPS (Perhydropolysilazan),
- Herstellung biofunktionaler Oberflächen,

u. a. die folgenden oberflächenchemischen Problemstellungen gelöst werden:

- Identifizierung von CrN-Ausscheidungen in rostfreien Edelstählen,
- Modifizierung von rostfreien austenitischen Edelstählen nach Niederenergie-Stickstoffionen-Behandlung,
- Segregation an Grenzflächen nach Sauerstoffionenimplantation,
- Charakterisierung von photokatalytisch aktiven Titanoxid-Oberflächen,
- Korrelation zwischen elektronischen Eigenschaften und Photoaktivität,
- Oxidation von magnetischen Halbleiteroberflächen,
- Interface-Reaktionen und Diffusion zwischen epitaktischen Schichten und oxidischen Substraten,
- Status von Schicht-Substrat-Verbünden nach einer Laserstrukturierung,
- oberflächennahe Kristallisation von fresnoitischen Gläsern,
- Analyse von Oberflächen nach Behandlung mit mikrowellen- und HF-angeregten chemisch reaktiven Plasmajets,
- Untersuchung von beim reaktiven Ionenstrahlätzen angeregten Oberflächenreaktionen,
- Phasenbildung von plasmajet-abgeschiedenen SiO_xN_y -Schichten,

- schädigungsarme chemischen Tiefenprofilierung von Barrierschichten,
- Untersuchung funktionaler Gruppen auf biofunktionalen Oberflächen nach Bestrahlung mit Elektronen, VUV-Licht oder nach Plasmabehandlung.

Fundament für all diese Untersuchungen sollte der Einsatz der Photoelektronenspektroskopie mit den entsprechenden Auflösungs- und Nachweismöglichkeiten sein.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Voraussetzung für das Vorhaben waren einerseits die geleisteten Vorarbeiten auf den zu behandelnden Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkten. Dies umfasst sowohl die technischen Vorarbeiten in Form von Anlagen- und Analysetechnik, als auch die wissenschaftlichen Vorarbeiten aus anderen Projekten. Andererseits bildete den Kern des Vorhabens die Anschaffung (Zuwendung) und intensive Verwendung eines Photoelektronenspektrometers modernster Art (KRATOS AXIS Ultra DLD), das mit einer neuartigen polyatomaren Ionenquelle, basierend auf Ionen des Moleküls Coronen ($C_{24}H_{12}$), ausgestattet war. Mit ein- und derselben Ionenquelle sollte im Wechsel der Betrieb mit Argon-Ionen bzw. mit Coronen-Ionen möglich sein, sodass sowohl anorganische als auch die wesentlich empfindlicheren organischen Materialien zur Erstellung von Tiefenprofilmessungen durch Ionenzerstäubung lokal abgetragen werden konnten. Durch die Ausstattung des XPS-Systems mit einer magnetischen Immersionslinse sollte die Photoelektronenausbeute deutlich erhöht werden. Eine weitere Besonderheit der Ausstattung des Systems war die Möglichkeit der bildgebenden XPS-Analytik, womit bei einer lateralen Auflösung im Bereich um $5\ \mu m$ „Elementmapping“ oder sogar „Chemische-Bindungsmapping“ durchführbar werden sollten.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Laufzeit

Das Vorhaben wurde zuerst mit einer Laufzeit von drei Jahren begonnen (01.09.2008 bis 31.08.2011). Auf Antrag wurde eine ausgabenneutrale Verlängerung bis zum 31.01.2012 erwirkt.

Arbeitspakete

Laut Plan setzte sich das Vorhaben aus Arbeitspaketen zusammen, die aus fünf verschiedenen Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkten am IOM Leipzig (mit entsprechenden Arbeitsgruppen) stammen:

- Arbeitspaket AP 1: Funktionale Nanomaterialien durch Ionenimplantation
- Arbeitspaket AP 2: Synthese ultradünner funktioneller Schichten und Laserstrukturierung
- Arbeitspaket AP 3: Ultrapräzisionsbearbeitung mit atomaren Teilchenstrahlen
- Arbeitspaket AP 4: Barrierschichten mittels photochemischer Konversion von PHPS
- Arbeitspaket AP 5: Biofunktionale Oberflächen

Die einzelnen Arbeitspakete waren hierbei weiter in Teilarbeitspakete unterteilt.

Aufgrund der Probleme mit essentiellen Komponenten des XPS-Systems wurde mehrfach in Absprache und mit Zustimmung des Projektträgers der Arbeitsplan bezüglich der Zeitplanung und zum Teil auch bezüglich der Arbeitspaketinhalte geändert, um den widrigen Umständen zu begegnen und eine möglichst unterbrechungsarme Fortführung der Arbeiten zu gewährleisten. Dennoch ergaben sich längere Wartezeiten, in denen das XPS-System bzw.

Teilkomponenten nicht oder nur eingeschränkt genutzt werden konnten. Während der häufigen Besuche von KRATOS-Serviceingenieuren zum Zwecke der Fehlerfindung, Reparatur, Wartung, etc. waren jedoch Auszeiten, in denen die Apparatur überhaupt nicht für Messungen genutzt werden konnte, unvermeidlich (Näheres siehe Punkt „Ablauf“ auf Seite 4 sowie Anlage B).

Meilensteine

In der Vorhabensbeschreibung wurden die Meilensteine so definiert, dass sie im zeitlichen Ablauf am Ende eines jeden Arbeitspaketes gesetzt waren. Weiterhin war ein besonderer Meilenstein zur Hälfte der Laufzeit des Vorhabens vorgesehen, an den die bauliche und funktionale Erweiterung des Photoelektronenspektrometers mit UPS (Ultraviolettlicht-angeregte Photoelektronenspektroskopie) geknüpft wurde. Die Verzögerungen insbesondere im Zusammenhang mit der Installation und Inbetriebnahme der polyatomaren Ionenquelle führten jedoch dazu, dass dieser sogenannte UPS-Meilenstein auf Antrag auf den August 2010 verschoben wurde. Der Meilenstein konnte zu diesem späteren Fälligkeitszeitpunkt dann auch erfolgreich erfüllt werden, doch es ergab sich, dass aus diversen Gründen auf die UPS-Erweiterung verzichtet werden musste. Diese Gründe waren:

- (i) Der vom Hersteller KRATOS in seinem ursprünglichen Angebot vor Beantragung des Vorhabens genannte Betrag wurde vom Angebot zur Zeit des UPS-Meilensteins bei weitem übertroffen, sodass die dafür im Vorhaben geplante Summe nicht ausreichte.
- (ii) Die für die Installation, Inbetriebnahme und Justierung der UPS-Erweiterung benötigte lange Stillstandszeit des Photoelektronenspektrometers hätte zusammen mit den Warte- bzw. Stillstandszeiten im Zusammenhang mit der polyatomaren Ionenquelle und dem Kühlwasserbereiter im ungünstigen Fall dazu führen können, dass weder tiefenprofilmessungsbezogene noch UPS-bezogene Arbeitspakete rechtzeitig bis zum Laufzeitende des Vorhabens erfolgreich hätten bearbeitet werden können.

Der Wegfall der ursprünglich vorgesehenen UPS-Funktionalität erforderte eine mit dem Projektträger abgestimmte Überarbeitung sowohl des Zeitplans als auch UPS-bezogener Arbeitspakete, die entsprechend umgeschrieben bzw. durch neue Arbeitspakete ersetzt wurden (für endgültige Version siehe Anlage A).

Ablauf

Mit Beginn des Vorhabens wurden die Vorbereitungen für die Installation des KRATOS-Photoelektronenspektrometers getroffen, zu untersuchende Proben hergestellt und vorbereitet, sowie mit dem Literaturstudium begonnen. Im März 2009 wurde die Apparatur geliefert und im April begannen die Installationsarbeiten. Ende Mai war die Inbetriebnahme und Überprüfung der Spezifikationen durch den Hersteller beendet und nach einer mehrtägigen Bedienereinweisung konnte im Juni mit ersten XPS-Messungen für das Vorhaben begonnen werden.

Das Photoelektronenspektrometer war zu diesem Zeitpunkt noch mit einer Interims-Ar-Ionenquelle für die Tiefenprofilerstellung ausgestattet, solange bis die neuartige polyatomare Ionenquelle geliefert würde. Der Liefertermin für die polyatomare Ionenquelle war für August 2009 vorgesehen, verschob sich aber aufgrund von Lieferschwierigkeiten auf Januar 2010. Nach der Erstinstallation der polyatomaren Ionenquelle kam es im Laufe der Bearbeitungszeit des Vorhabens zur Installation von drei weiteren polyatomaren Ionenquellen desselben Typs, da sich die Ionenquellen und die Steuerelektronik an mehreren Stellen als sehr fehleranfällig herausstellten. Ebenso fehleranfällig war der Kühlwasserbereiter des XPS-Systems, dessen eingebaute Pumpe-Elektromotor-Kombination mehrmals für Ausfälle sorgte. Erst nach der Installation einer magnetischen Kupplung zwischen Pumpe und Elektromotor konnte eine wesentliche Verlängerung der Betriebsdauer erreicht werden. Weitere Wartungsarbeiten wurden erforderlich, um das Filament der Monochromator-Röntgenquelle zu wechseln, da dieses im Schnitt nur etwa neun Monate lang benutzt werden konnte. Eine detaillierte, chronologische Darstellung aller durch die diversen technischen Probleme

verursachten Verzögerungen während der Vorhabenslaufzeit findet sich in Anlage B. Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle, dass sich die spektrometrischen Funktionalitäten des XPS-Systems als in der Tat erstklassig herausstellten.

Bedingt durch die so entstandenen Verzögerungen wurde es erforderlich, den Zeit- und Arbeitsplan mehrere Male während der Vorhabenslaufzeit im Einverständnis mit dem Projektträger umzustellen. Beispielsweise wurden in Zeiten, in denen keine Ionenquelle nutzbar war, solche Arbeitspakete abgearbeitet, deren Inhalt nur Oberflächenmessungen, aber keine Tiefenprofilmessungen erforderte. Die Möglichkeit, mit dem Photoelektronenspektrometer langwierige Messungen an Einzelproben bzw. Vielfachmessungen an kompletten Proben-sätzen auch über Nacht und an Wochenenden selbständig laufen zu lassen, trug ebenfalls zur Entspannung der Zeitplanung bei. Schließlich trug die ausgabenneutrale Verlängerung der Vorhabenslaufzeit bis Ende Januar 2012 weiter dazu bei, sämtliche Arbeitspakete in der gebührenden Form und Sorgfalt zu bearbeiten.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Der wissenschaftliche Stand zu Beginn des Vorhabens war der, dass innerhalb der verschiedenen, in einzelnen Arbeitsgruppen des IOM Leipzig verankerten Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte, bei denen im Rahmen des Vorhabens die oberflächenchemischen Aspekte erstmals bzw. wesentlich detaillierter als bis dahin erfolgt wissenschaftlich bearbeitet werden sollten, bereits umfangreiche Vorarbeiten geleistet worden waren, zum größten Teil im Rahmen anderer Projekte. Dazu wurde eine ganze Reihe von Synthesemethoden und analytischer Methoden verwendet, die am IOM Leipzig verfügbar waren und teilweise auch solche an anderen Stellen außerhalb des Instituts. Einige dieser Projekte liefen zu Beginn des Vorhabens noch.

Der technische Stand zu Beginn des Vorhabens war der, dass am IOM Leipzig

- die notwendigen Techniken und Apparaturen zur Herstellung bzw. Modifizierung der zu untersuchenden Proben bereits vorhanden waren,
- ein veraltetes und unzureichend gewordenes Photoelektronenspektrometer vorhanden war, an dem die XPS-relevanten Vorarbeiten zum Förderantrag geleistet worden waren, und
- als Alternative zur XPS-Analytik eine moderne ToF-SIMS-Anlage vorhanden war, die zur Erstellung von Element-Tiefenprofilen genutzt werden konnte, deren Messungen aber schwer quantifizierbar waren und keine Aussagen über die Bindungschemie der untersuchten Oberflächen und Volumenproben zuließ.

Bekannte Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für das Vorhaben genutzt wurden

Die genutzten physikalischen und chemischen Herstellungs- bzw. Modifizierungsverfahren waren (in der Reihenfolge, wie sie in den Arbeitspaketen vorkommen):

- Plasmaimmersions-Ionenimplantation und -Deposition
- Ionenstrahlunterstützte Molekularstrahlepitaxie
- Laserablations-Strukturierung
- Laserbestrahlungs-Oberflächenmodifizierung
- Plasmajet-Behandlung
- Reaktives Ionenstrahlätzen
- Plasmajet-Schichtabscheidung
- Rotationsbeschichtung („Spin coating“)
- Rolle-zu-Rolle-Beschichtung
- Photochemische Konversion durch VUV-Lichtbestrahlung

- Funktionalisierung mit Plasmabehandlung, Elektronen- oder VUV-Lichtbestrahlung
- Elektronenstrahlinduzierte Polymerisation

Die meisten dieser Verfahren sind dadurch charakterisiert, dass Sie eines oder mehrere der bereits im Vorfeld genannten „Werkzeuge“ des IOM - niederenergetische Ionen, Elektronen, Plasmen, VUV- und UV-Photonen (Laser) - nutzen, um neuartige Oberflächen bzw. Oberflächenfunktionalitäten zu erzeugen oder vorhandene Oberflächen zu modifizieren.

Verwendete Fachliteratur sowie benutzte Informations- und Dokumentationsdienste

Zur Vorbereitung und während der Bearbeitung des Vorhabens wurde vor allem auf internationale wissenschaftliche Fachliteratur in Journalform zurückgegriffen. Der Zugriff darauf erfolgte über die elektronische Zeitschriftendatenbank der Bibliothek der Universität Leipzig. Zur Literaturrecherche wurden internetbasierte, elektronische Publikationsdatenbanksysteme wie z. B. das *Web of Science (ISI Web of Knowledge)* von Thomson Reuters genutzt. Weiterhin wurde auf Fachbücher speziell zur Photoelektronenspektroskopie und auf bereits am IOM Leipzig vorhanden gewesene Tabellen- und Referenzkurvenwerke in Buchform zurückgegriffen.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen der jeweiligen einzelnen Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte, zu denen im Vorhaben durch Studien der Oberflächenchemie entscheidende Beiträge geleistet wurden, gab es während der Vorhabenslaufzeit, aber in vielen Fällen auch schon in der Zeit vor dem Vorhaben Zusammenarbeiten und Kooperationsvereinbarungen mit

- der BMBF-Nachwuchsforschergruppe „Ultrapräzisionsverfahren mit atomaren Teilchenstrahlen“, am IOM,
- dem BMBF-Exzellenzcluster „Translationszentrum für Regenerative Therapien“, in dem das IOM für die Bearbeitung materialwissenschaftlicher Aspekte verantwortlich ist,
- der DFG-Graduiertenschule „Building with Molecules and Nanoobjects - BuildMoNa“ im Rahmen des Exzellenzwettbewerbs, in der das IOM mit mehreren Projekten beteiligt ist,
- der DFG-Forschergruppe 845, die vom IOM koordiniert wird,
- der DFG-Forschergruppe 522, an der das IOM mit mehreren Projekten vertreten war,
- den Ausgründungen IOT GmbH, Solarion GmbH, NTGL GmbH, Cetelon Nanotechnology GmbH und Opteg GmbH,
- Vertretern der Fakultäten für Physik und Chemie der Universität Leipzig,
- sowie direkt mit der Industrie (Carl-Zeiss Oberkochen und Jena, JenOptik, etc.).

In den meisten Fällen wird die Zusammenarbeit auch zukünftig fortgesetzt.

6 Eingehende Darstellung der Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse

Gemäß der Unterteilung der Arbeitspakete in der endgültigen Version der Arbeitspaketbeschreibung, d. h. nach den vorgenommenen Änderungen im Laufe der Bearbeitungszeit des Vorhabens, in Anlage A werden im Folgenden die mit der Verwendung des Photoelektronenspektrometersystems erzielten wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse eingehend dargestellt.

AP 0: Installation des XPS-Systems und Probeuntersuchungen

XPS-Spektren stellen eine energetische Verteilung der Rumpf- und Valenzelektronenenergien über einen breiten Energiebereich dar (ca. 5 eV bis maximal zur Anregungsenergie der benutzten Photonen). Die Rumpf- und Valenzelektronen werden durch Energieübertrag von den Photonen in freie Elektronen (Photoelektronen) mit definierter kinetischer Energie umgewandelt, die Rückschlüsse auf die besetzten Festkörperorbitale erlauben. Die energetische Verteilung dieser Elektronen wird mittels elektronenoptisch wirksamer Analysatoren gemessen. Im verwendeten KRATOS AXIS Ultra DLD-System sind zwei Energieanalysatoren vorhanden, ein hemisphärischer Spiegelanalysator (HMA - Hemispherical Mirror Analyser) und ein hemisphärischer Halbkugelanalysator (CHA - Concentric Hemispherical Analyser). Der hemisphärische Spiegelanalysator weist eine hohe Transparenz bei geringerer spektraler Auflösung auf und wird daher für Justagezwecke und bildgebende XPS (Imaging) benutzt, weil für diese Zwecke eine hohe Signalintensität wünschenswert ist. Der flächenhafte Delay-Line Detektor (DLD) kann mit diesem Analysator auch mit lateraler Energiespreizung benutzt werden. Für präzisere Messungen von Spektren ist der CHA zu bevorzugen.

Die Energieskala des Spektrometers kann durch einige, wenige Messungen der energetischen Peaklagen der Edelmetalle Cu, Ag und Au kalibriert werden, was für beide Analysatoren getrennt ausgeführt werden muss. Geringfügige Änderungen unter 0,1 eV wurden über den Projektzeitraum festgestellt und entsprechend korrigiert.

Bestimmung der Transmissionsfunktion des Geräts

Komplexer ist die Analyse der Transmission des elektronenoptischen Systems, das aus einem elektromagnetischen Linsensystem mit eingelagerter Blendenanordnung und dem Analysator besteht. Da sich bei der XPS das Regime konstanter Auflösung durchgesetzt hat, wird nur dieses im KRATOS-Spektrometer benutzt. Dabei werden Analysator und Detektor intern unter konstanten Spannungswerten betrieben. Die Elektronen werden über die Potentiale im Linsensystem abgebremst und der Analysator mit seiner virtuellen Hemisphärenmittelspannung der letzten Linse potenzialmäßig gleichgeschaltet.

Zur Aufnahme der Spektren werden nun je nach Aufgabe die energetische und laterale Auflösung des Systems gewählt. Das wird durch Variation der Hemisphärendifferenzspannung und der Benutzung von Blenden verschiedener Größen erreicht, ggf. wird auch die magnetische Immersionslinse abgeschaltet (elektrostatischer Modus). Außerdem wird das elektrische Linsensystem mit jeweils angepassten Betriebsspannungen benutzt, was aber der Nutzer nicht beeinflussen kann, sondern eine Herstellereinstellung ist.

Die genannten technischen Vorrichtungen (Linsen, Blenden, Analysator) bestimmen zusammen die Transmissionsfunktion des Geräts. Hierzu machen die Hersteller keine detaillierte Angabe. Spezifiziert werden zumeist nur Paare von energetischer Auflösung bestimmter Signale mit dabei erzielten Zählraten unter Angabe der benutzten Röntgenquellenleistung. Diesen Qualitätsparameter zu maximieren ist erstes Ziel der Hersteller. Der Anwender muss sein System selbst genauer studieren. Denn neben dem prinzipiellen elektronenoptischen Design des Spektrometers geht in das Verhalten auch die Fertigungspräzision und die Genauigkeit der Werte der für den Betrieb benötigten Spannungen (Linsen, Analysator) und Ströme (Magnetlinse) ein. Jedes Spektrometer hat seine eigenen Werte, die vom Betreiber in zeitlichen Intervallen analysiert werden müssen. Mit einem einfacheren Ansatz, der häufig in der Fachwelt angewandt wird, werden Datensätze von experimentellen Empfindlichkeitsfaktoren (eine Kombination physikalischer, Signalintensität bestimmender Größen und der Transmissionsfunktion), wie die von Wagner [1], auf das benutzte Spektrometer übertragen. Das ist, wie Seah [2] analysiert hat, eine grobe Näherung, die deutliche Fehler in der quantitativen Analyse in sich birgt. Aber selbst die Anpassung dieser Werte an das vorhandene Spektrometer durch einen experimentell bestimmten Korrekturfaktor bei einer definierten (oder gemittelten) Analysatoreinstellung, so wie die Fa. KRATOS es in ihrer Auswertesoftware getan hat, bringt bei Variation von Auflösungswerten und Verringerung der Messbereichsfläche (Small Spot Spectroscopy) einen Fehler mit sich. Hesse et al. [3] haben zwei Algorithmen untersucht, wie man Transmissionsfunktionen bestimmen kann. Die erste

Möglichkeit ist das Messen von Übersichtsspektren und deren Anpassung an geprüfte Referenzspektren durch Optimierung der Transmissionsparameter. Der zweite Weg ist die Bestimmung der Peakintensitäten von 15 Linien von durch Ar-Ionenbeschuss gereinigten Proben der Elemente Cu, Ag, Au und Ge. Diese werden in eine Matrix eingetragen, die dann mittels eines Rechenalgorithmus die Transmissionsfunktion ergibt. Dies muss für jede elektronenoptische Einstellung ausgeführt werden. Beide Messreihen wurden am KRATOS-Spektrometer vor Ort am IOM Leipzig erzeugt. Das Anpassen der Übersichtsspektren (erzeugt bei hohen Transmissionen) war nicht möglich. Es zeigte sich, dass die Charakteristik des DLD-Detektors bis 250 kcps linear verläuft, oberhalb davon aber Übersättigung eintritt. Die damit eintretenden Fehler waren dementsprechend zu hoch. Außerdem zeigen die Spektren des KRATOS-Geräts einen Signalabfall unterhalb von 500 eV kinetischer Energie im Vergleich zu Geräten anderer Hersteller. Wir deuten das als geometrischen Begrenzungseffekt im Bereich Analysator/Detektorfrontbereich. Da nur wenige analytisch wichtige Signale in diesem Bereich liegen, ist der Einfluss nicht gravierend.

Die Prozedur mit den Einzelsignalen (bei üblicherweise niedrigen Transmissionen) brachte Ergebnisse mit nur kleinen Fehlern. Daher sind die so ermittelten Werte als richtig eingeschätzt worden. Bemerkenswert ist, dass bei kleinen Passenergien (10 und 20 eV Passenergie), das heißt kleine Transmissionen, die Transmissionsfunktionen stark von der Energie der Elektronen abhängen, dagegen bei höheren Passenergien (ab 40 eV) nur gering variieren. In Abb. 0.1 sind drei Transmissionsverläufe dargestellt. Die Kurven wurden jeweils bei 1000 eV kinetische Energie auf Eins normiert. Die Benutzung kleiner Analysebereiche (hier mit 110 μm Durchmesser) führt erwartungsgemäß zu einer weiteren Veränderung der Transmissionsfunktion gegenüber der Verwendung der Blende „Slot“ (Analysebereichsfläche ca. $300 \times 700 \mu\text{m}^2$), da die elektronenoptischen Eigenschaften der hierfür verantwortlichen Linsen sowie der Apertur- und Irisblende eingehen.

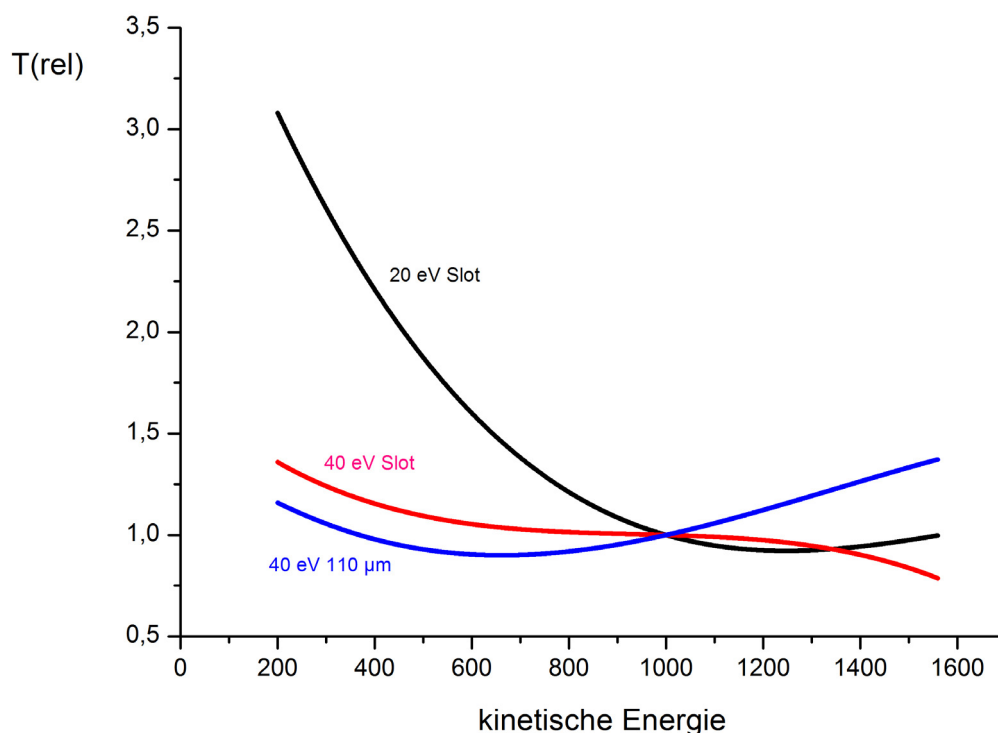


Abb. 0.1: Vergleich der Transmissionsfunktionsverläufe $T(\text{rel})$ bei verschiedenen Passenergien und Ortsauflösungen.

Seah sowie Hesse et al. [2-3] schätzen ein, dass der Fehler einer quantitativen Gehaltsbestimmung bei Benutzung von generellen Empfindlichkeitsfaktoren oft 20 % übersteigt. Daten, die unter Anwendung von Transmissionsfunktionen ermittelt worden, haben Fehler grundsätzlich kleiner 8 %, oft noch weniger. Als Beispielfall für die Ergebnisse aus Abb. 0.1 möge

NaCl dienen. Man verwendet bei einer XPS-Analyse Na 1s und Cl 2p (kinetische Energien 414 bzw. 1286 eV). Die Transmissionswerteverhältnisse bei 20 eV und 40 eV Passenergie differieren um 45 %. Bei korrekt ermittelten generellen Empfindlichkeitsfaktoren würde für die betreffende Passenergie eine 50:50-Zusammensetzung bestimmt werden. Eine Übernahme dieser Faktoren auf die Messung mit der anderen Passenergie aber 41:59. Ein solcher Fehler ist nicht zu akzeptieren. Bei der Durchführung der Analysen im Rahmen dieses Vorhabens wurde daher das Auswerteverfahren unter Benutzung von Transmissionswerten angewendet, um so möglichst genaue Analysen zu erhalten.

AP 1: Funktionale Nanomaterialien durch Ionenimplantation

Eine Arbeitsgruppe am IOM beschäftigt sich mit der Herstellung funktionaler Nanomaterialien durch Implantation energetischer Ionen in Oberflächen mit typischen Reichweiten von 2 bis 50 nm. Dabei können aufgrund des athermischen Energieeintrags metastabile Phasen entstehen, die sonst nicht erzeugt werden können. Gleichzeitig finden Segregations- und Diffusionsprozesse sowohl lateral an der Oberfläche als auch in die Tiefe statt. Diese neuartigen Nanomaterialien haben Anwendungen in der Medizintechnik, Automobilindustrie sowie im Verbrauchsgütersektor.

Rostfreier austenitischer Edelstahl zeichnet sich durch eine sehr hohe Korrosionsbeständigkeit aus, die allerdings mit einer geringen Härte und einer hohen Verschleißrate verknüpft ist. Durch Implantation von Stickstoffionen bei einer Temperatur von 300 bis 400 °C kann eine neue Phase, die in der Literatur als „expanded austenite“ bezeichnet wird, erzeugt werden, die zu einer Vervierfachung der Oberflächenhärte und einer Erhöhung der Verschleißresistenz um den Faktor 1000 führt. Damit können tribologische Eigenschaften, die sonst nur bei korrosionsanfälligen hochfesten Stählen ausgeprägt sind, erreicht werden. Ziel der XPS-Untersuchungen war eine genaue Bestimmung des Temperatur-Zeit-Fensters der Stickstoffionenimplantation, in dem die Chromoxidoberflächenschicht noch als Korrosionsschutzschicht wirkt. Die Verwendung eines empirisch bestimmten Sicherheitsfaktors, wie es bisher gehandhabt wird, ist insbesondere für die Prozessoptimierung in Industrieprojekten nicht als Dauerlösung zweckhaft.

Superelastisches Formgedächtnismaterial aus NiTi besitzt ein großes Einsatzfeld in der Medizintechnik, sei es als Klammern für die Frakturversorgung oder für Gefäßstützen. Jedoch ist die Freisetzung von toxischen Nickelionen, insbesondere über längere Zeiträume, ein noch ungeklärtes Problem. Mittels geeigneter Oberflächenbehandlung kann jedoch eine Barrierschicht im Nanometerbereich aufgebaut werden. Ionenimplantation bietet sich hier als Methode der Wahl an, da insbesondere für superelastische Substrate bei konventioneller Schichtabscheidung in der Regel immer mit Rissen oder Abplatzungen aufgrund der mechanischen Beanspruchung zu rechnen ist. Bei einer Modifizierungstiefe von 50 nm kann hingegen mit Ionenimplantation eine mechanisch stabile Funktionsschicht erzeugt werden. Das Problem ist die absolute Quantifizierung der Nickelkonzentration in der Oxidschicht. XPS ist eine Methode, die hier zur Problemlösung, d. h. absoluten Quantifizierung, eingesetzt werden kann.

Superhydrophilie oder photokatalytisch aktive Oberflächen sind in den letzten Jahren immer mehr in den Vordergrund getreten, insbesondere für Selbstreinigungseffekte, aufgrund von „anti-fogging“-Eigenschaften oder zum Abbau von Schadstoffen aus der Luft. Insbesondere Titanoxidschichten werden von vielen Gruppen hergestellt und untersucht. Das IOM kann durch Ionenimplantation oder ionengestützte Schichtabscheidung einen innovativen Beitrag leisten, da damit insbesondere temperaturempfindliche Substrate wirksam modifiziert werden können.

AP 1.1: Identifizierung von CrN-Ausscheidungen in rostfreien Edelstählen

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Beobachtung, dass nitrierte rostfreie Edelstähle unter Umständen eine höhere Korrosionsneigung zeigen als unnitrierte. Für hohe Prozesstemperaturen ist CrN mittels Röntgen-Strahlbeugung (XRD) nachweisbar. Allerdings ist

aufgrund von verzögerten Kristallisationsprozessen und Größeneffekten eine direkte Korrelation zum Korrosionsverhalten nicht nachweisbar.

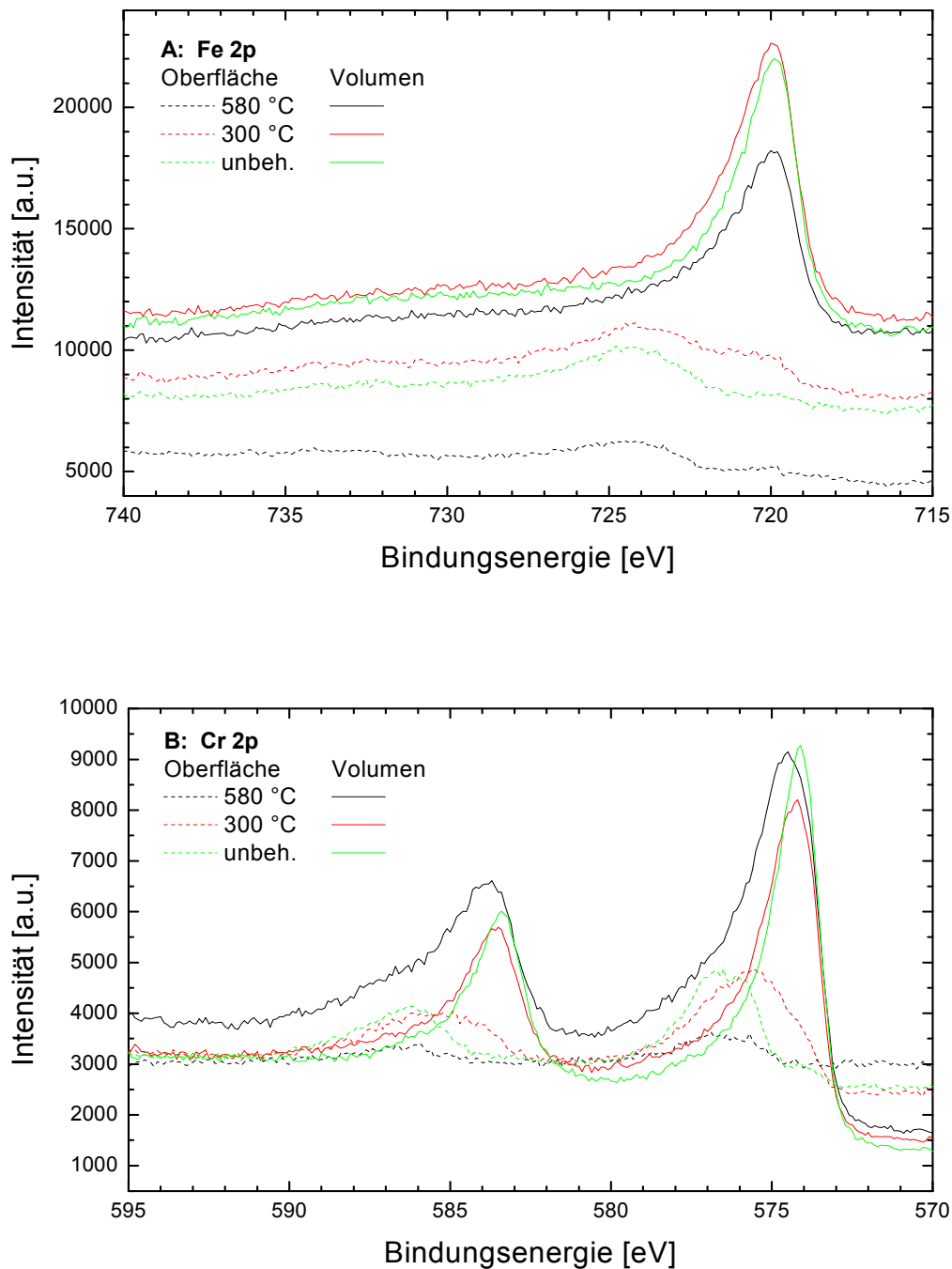


Abb. 1.1.1: XPS-Spektren nach Stickstoffionenimplantation in Edelstahl: A) Fe 2p; B) Cr 2p.

In vergleichenden Untersuchungen wurden unbehandelter, rostfreier Edelstahl (DIN 1.4301) sowie Proben nach Stickstoffionenimplantation bei 300 und 580 °C untersucht. Die erzielten Schichtdicken waren jeweils über 2 µm, wobei für 300 °C nur „expanded austenite“ und für 580 °C nur CrN + bcc-Ferrit mittels XRD nachweisbar waren. Abb. 1.1.1 zeigt vergleichende Fe 2p- und Cr 2p-Spektren, wobei die Messungen an der oxidierten Oberfläche gestrichelt und Messungen nach Zerstäubungsbeschuss durchgezogen dargestellt sind. Abb. 1.1.2 zeigt die entsprechenden N 1s- und O 1s-Spektren. Ni 2p hatte so geringe Intensität, dass keine Auswertung möglich war.

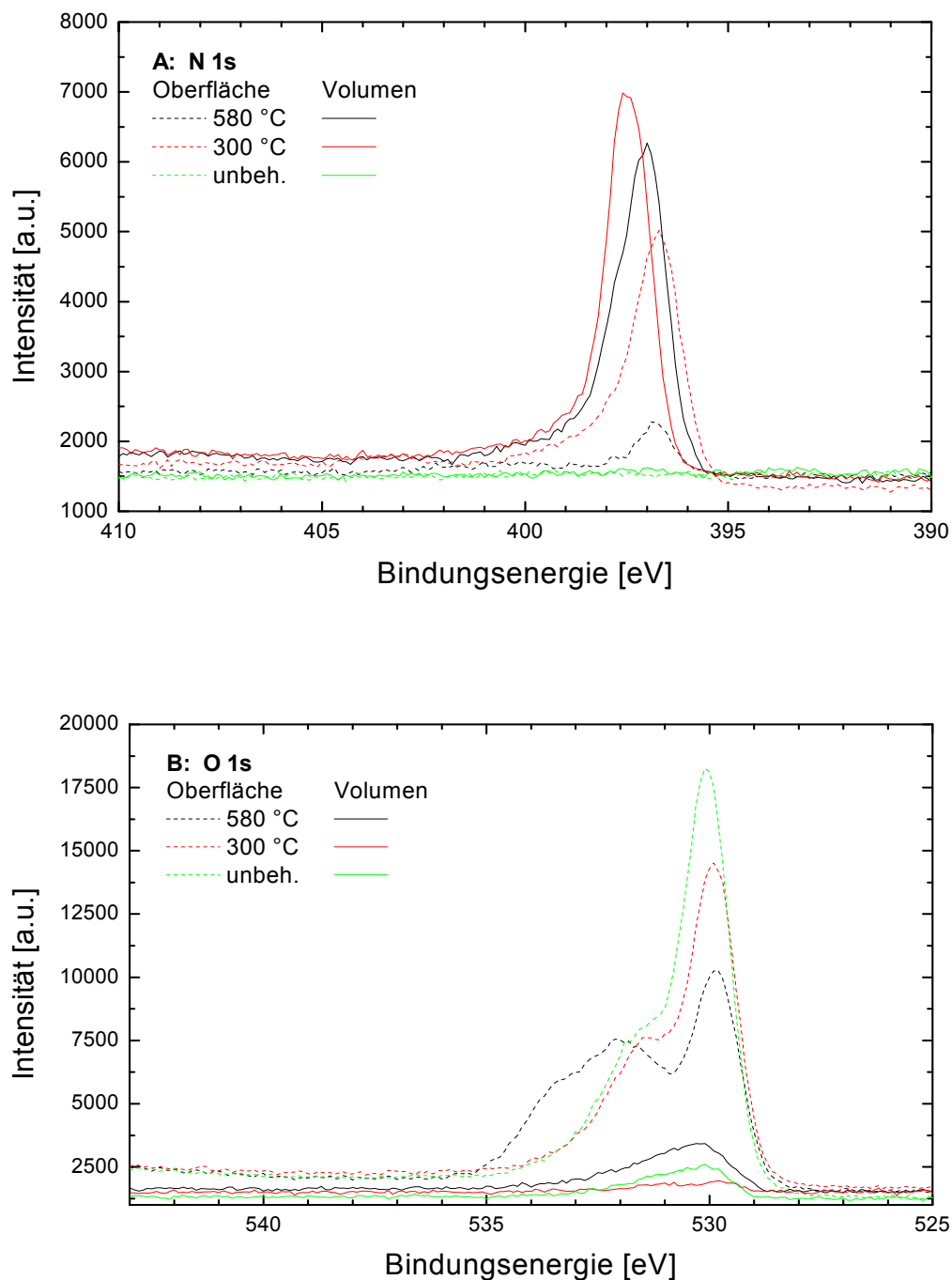


Abb. 1.1.2: XPS-Spektren nach Stickstoffimplantation in Edelstahl: A) N 1s; B) O 1s.

Für das Fe 2p-Signal zeigen sich nur geringe Unterschiede, unabhängig davon ob Stickstoff nicht enthalten oder enthalten ist, bzw. ob Stickstoff als CrN-Ausscheidung gebunden oder auf Zwischengitterplätzen positioniert ist. Hingegen sind für Cr 2p Unterschiede zu sehen. CrN + Ferrit führt zur Peakverbreiterung und einer Verschiebung der Mittenposition. Für Stickstoff ist ebenfalls eine Verschiebung, aber keine Verbreiterung zu finden. Als Nebeneffekt ist eine modifizierte Oxidbildung an der Oberfläche nach Stickstoffionenimplantation zu sehen.

Bei Variation der Prozesstemperatur ist für XPS ein Übergang zur modifizierten Cr 2p-Profilform zwischen 370 und 400 °C zu finden, während der Nachweis von CrN mittels XRD erst

ab 435 °C zu führen ist. Hier scheint XPS tatsächlich empfindlicher als XRD zu sein. Jedoch zeigt sich bei Vergleichsmessungen mit reinem CrN, dass dort ebenfalls ein schmaler Cr 2p-Peak zu finden ist. Die Verbreiterung könnte daher als Überlappung von CrN und Cr-haltigem Ferrit oder als Nachweis von Korngrenzen zwischen CrN und Ferrit zu deuten sein.

Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass keine direkte Korrelation zwischen CrN-Bildung und Korrosion besteht. CrN-Ausscheidungen sind zwar hinreichend aber nicht notwendig für erhöhte Korrosionsraten. Andere Arbeiten deuten darauf hin, dass bei der Nitrierung ein gewisses Mindestangebot an Stickstoff notwendig ist, um einerseits eine anisotrope Gitteraufweitung von über 5 % und andererseits die schnelle Diffusion zu ermöglichen. Der Übergang von etwa 15 auf 20 - 25 At.% Stickstoff beeinflusst zusätzlich die Korrosionseigenschaften. Für niedrigen Stickstoffgehalt findet man eine erhöhte Korrosion, während hohe Stickstoffgehalte durch Korrosionsresistenz gekennzeichnet sind.

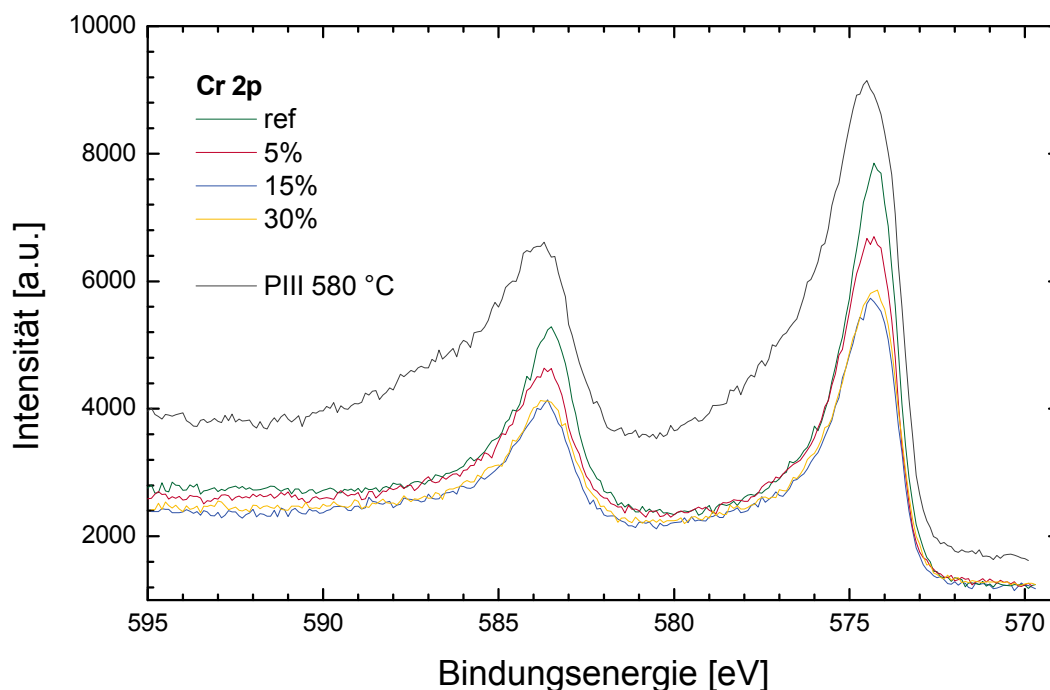


Abb. 1.1.3: Vergleichende Cr 2p-Spektren nach Stickstoffionenimplantation in Edelstahl für verschiedene Tastverhältnisse.

Wie in den Abbildungen 1.1.3 und 1.1.4 gezeigt, sind bei 400 °C und unterschiedlichen Tastverhältnissen nur geringe Unterschiede in den Cr 2p-Spektren zu finden (analog auch Fe 2p), während die N 1s-Spektren hier deutliche Unterschiede zeigen. Die Probe mit 5 % Tastverhältnis korrodiert schnell, ähnlich wie die 580 °C PIII-Probe, während die anderen Proben mit 15 % und 30 % ebenso wie die unbehandelte Referenzprobe keine Anzeichen von Rost zeigen. Diese Besonderheiten entweder im Cr 2p oder im N 1s-Spektrum deuten vermutlich auf unterschiedliche Korrosionsmechanismen hin. Neben der Bildung von Ausscheidungen könnten eventuell Korngrenzeneffekte wirksam werden.

CoCr-Legierungen zeigen hinsichtlich Stickstoffeinbau, -diffusion und Korrosionsverhalten ähnliche Eigenschaften wie austenitische Edelstähle. Sie sind neben Hochtemperaturanwendungen vor allem aufgrund ihrer höheren Festigkeit im Medizinbereich weitverbreitet. Neuere Untersuchungen zeigen, dass schon eine niedrige Prozess Temperatur zur deutlichen Reduktion der Chrombeweglichkeit führt, ohne dass aber CrN-Ausscheidungen gebildet werden, und damit die schützende Cr_2O_3 -Oberflächenschicht nicht mehr schnell genug ausgebildet werden kann. Jedoch zeigt sich, wie in Abb. 1.1.5 dargestellt, dass eine Cr_2O_3 -Schicht an der Oberfläche – wie beim Edelstahl – immer vorhanden ist. Die Breite dieser Zone steigt mit der Nitrierungstemperatur an (siehe Abb. 1.1.6), gleichzeitig ist eine Oberflächenverarmung

an Co, Ni und W nachweisbar. Trotz dieser Oxidschicht erfolgt keine vollständige Passivierung der Oberfläche selbst bei geringen Prozesstemperaturen, sie korrodiert, und zwar mit steigender Dicke immer schneller. Auch hier müssen alternative Ursachen der Korrosionsanfälligkeit untersucht werden.

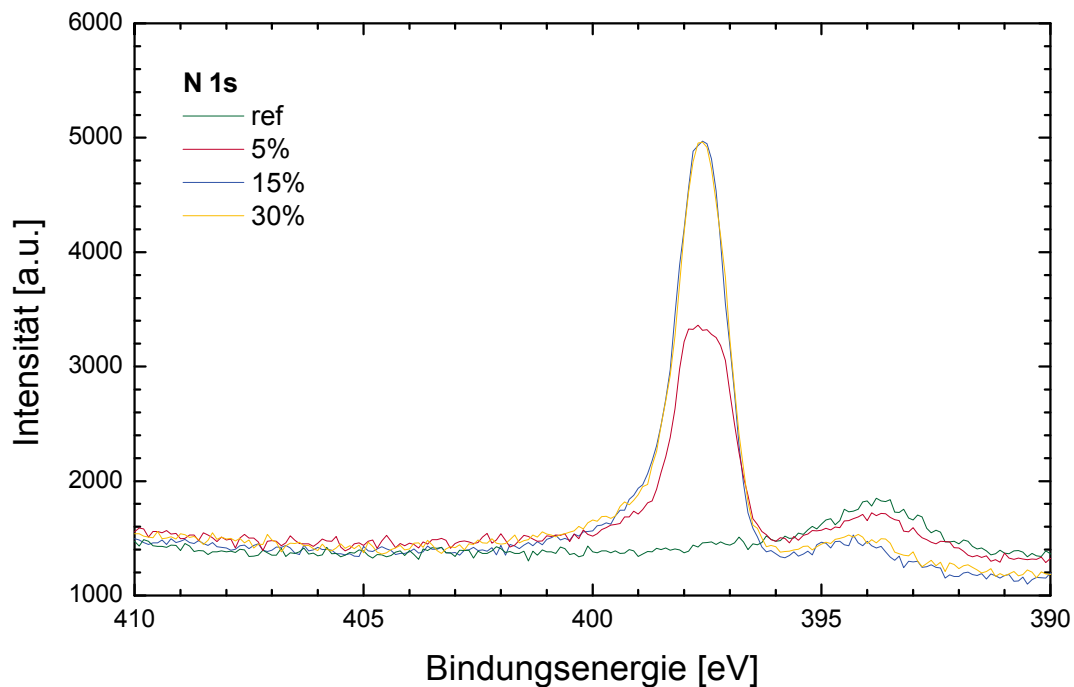


Abb. 1.1.4: Vergleichende N 1s-Spektren nach Stickstoffionenimplantation in Edelstahl für verschiedene Tasterhältnisse.

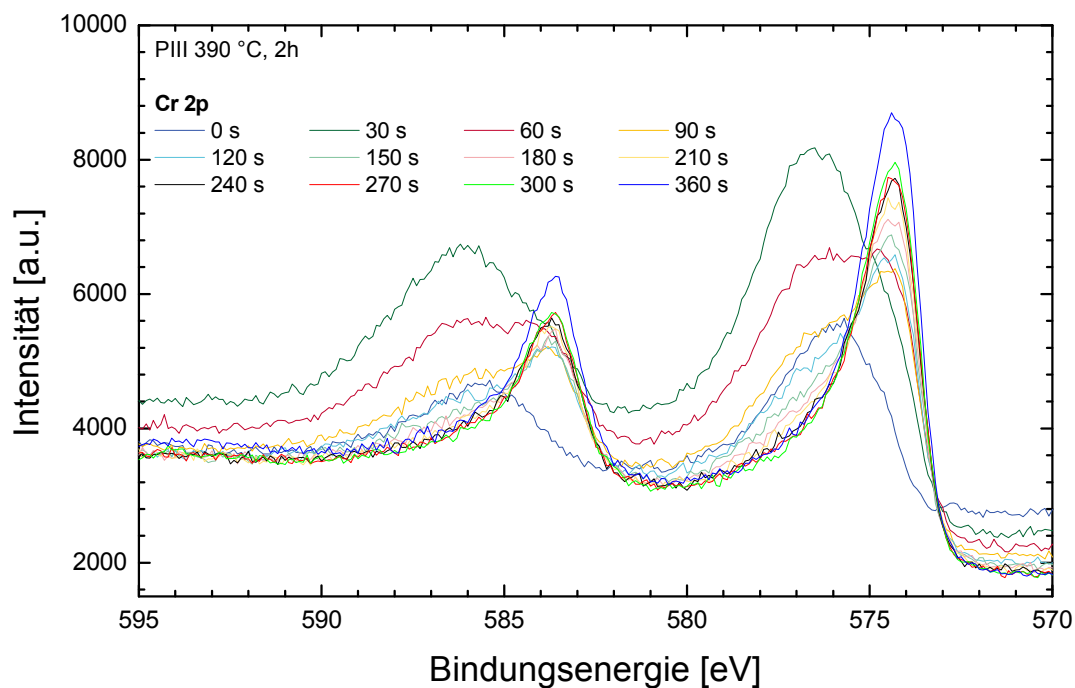


Abb. 1.1.5: Cr 2p-Spektren nach Stickstoffionenimplantation in medizinische CoCr-Legierung als Funktion der Zerstäubungstiefe.

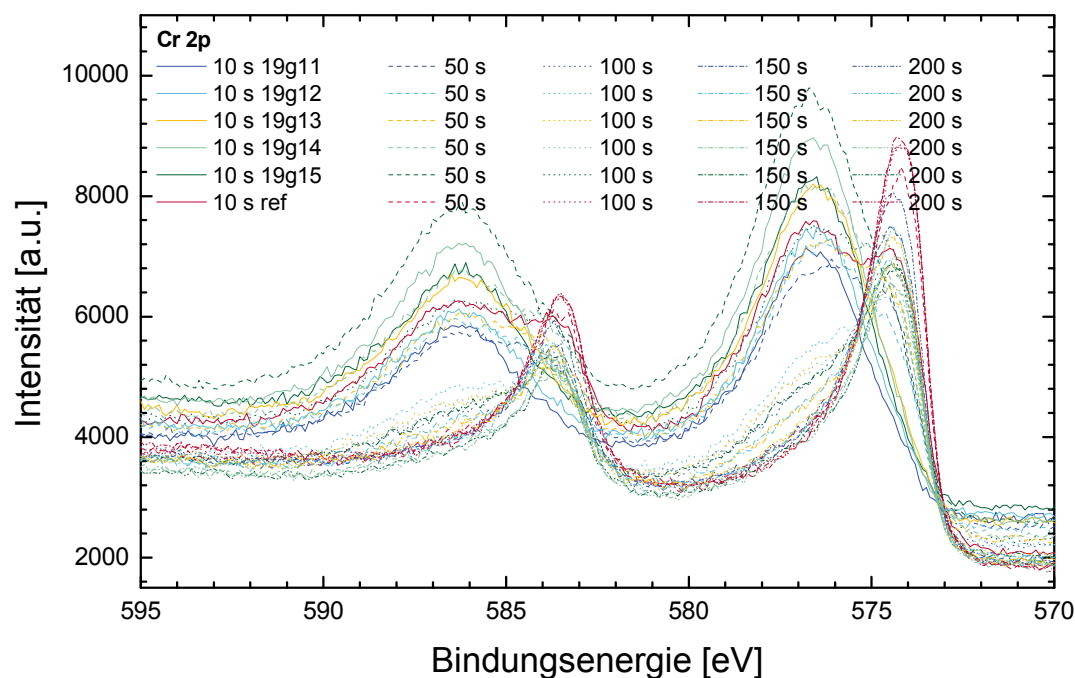


Abb. 1.1.6: Cr 2p-Spektren nach Stickstoffionenimplantation in medizinische CoCr-Legierung für verschiedene Behandlungstemperaturen und Zerstäubungszeiten (mit steigender Probennummer erhöht sich die Temperatur).

AP 1.2: Quantifizierung von Segregationseffekten in NiTi

Ionenimplantation bietet sich als eine Methode an, die Freisetzung toxischer Nickelionen zu verhindern, da insbesondere für superelastische Substrate bei konventioneller Schichtabscheidung mit Rissbildung oder Schichtadhäsionsbrüchen aufgrund der mechanischen Beanspruchung zu rechnen ist. Bei einer Modifizierungstiefe von 50 nm kann hingegen mit Ionenimplantation eine mechanisch stabile Funktionsschicht erzeugt werden.

Sauerstoffionenimplantation führt neben der Ausbildung einer keramischen Oxidschicht zusätzlich zu einer Verarmung von Nickel im oberflächennahen Bereich. Ursache ist hier neben einer präferentiellen Zerstäubung von Nickel eine chemisch getriebene Segregation, die zur Verdrängung von Nickel aus dem Oxid in tiefere Bereiche sorgt. Mit Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) lässt sich dieser Effekt als Funktion der Prozesstemperatur und der Sauerstofffluenz qualitativ verfolgen und zumindest für die Oxidbildung auch quantitativ modellieren. Mittels XPS-Messungen ist nun eine absolute Quantifizierung der Nickelkonzentration in der Oxidschicht möglich gewesen.

Die mittels SIMS erhaltene Signaldynamik von etwa 3 Größenordnungen, die bei konstanter Ionisierungseffizienz einem Konzentrationsbereich von 50 bis 0,5 At.% entspricht, verläuft direkt proportional zur integralen Peakintensität des Ni 2p-Signals (Abb. 1.2.1). Es sind keinerlei Matrixeffekte zwischen Metallsubstrat und keramischer Oberfläche zu beobachten. Im Vergleich der Ti 2p-Signale (Abb. 1.2.2) bzw. der O 1s-Signale (Abb. 1.2.3) für verschieden heiß modifizierte Oberflächen ist aber zu beobachten, dass für alle drei Proben ein identischer Spektrenverlauf, jedoch mit unterschiedlicher Dicke der einzelnen Schichten, zu verfolgen ist.

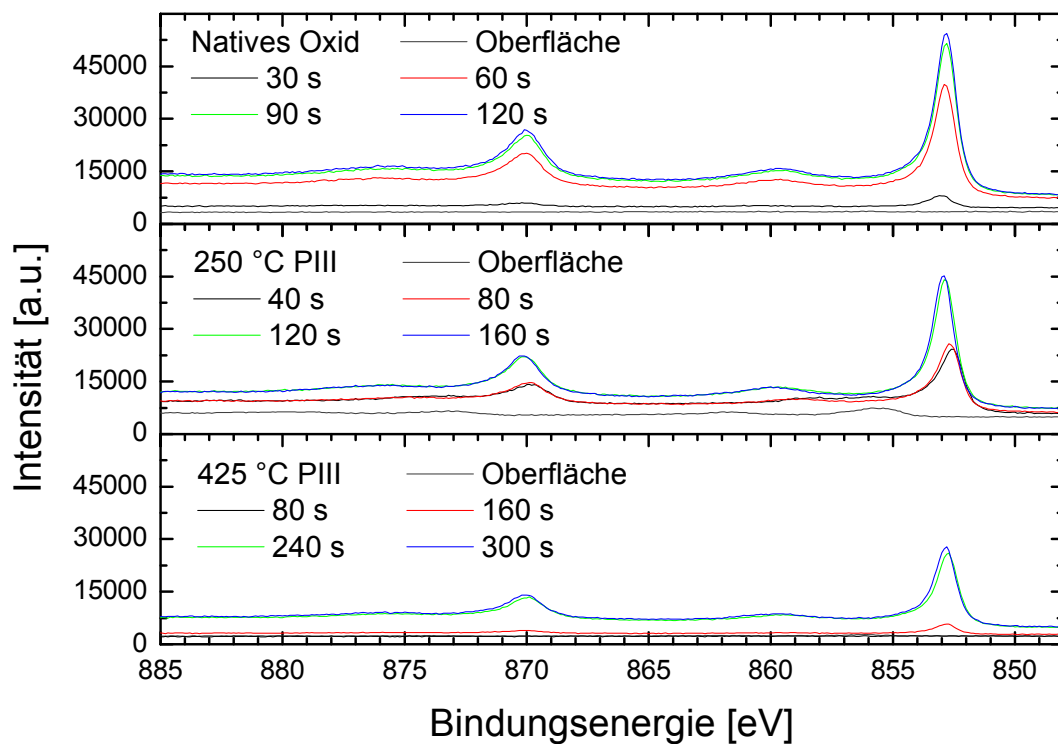


Abb. 1.2.1: Ni 2p-Spektren im Vergleich als Funktion der Behandlungstemperatur und Tiefenposition.

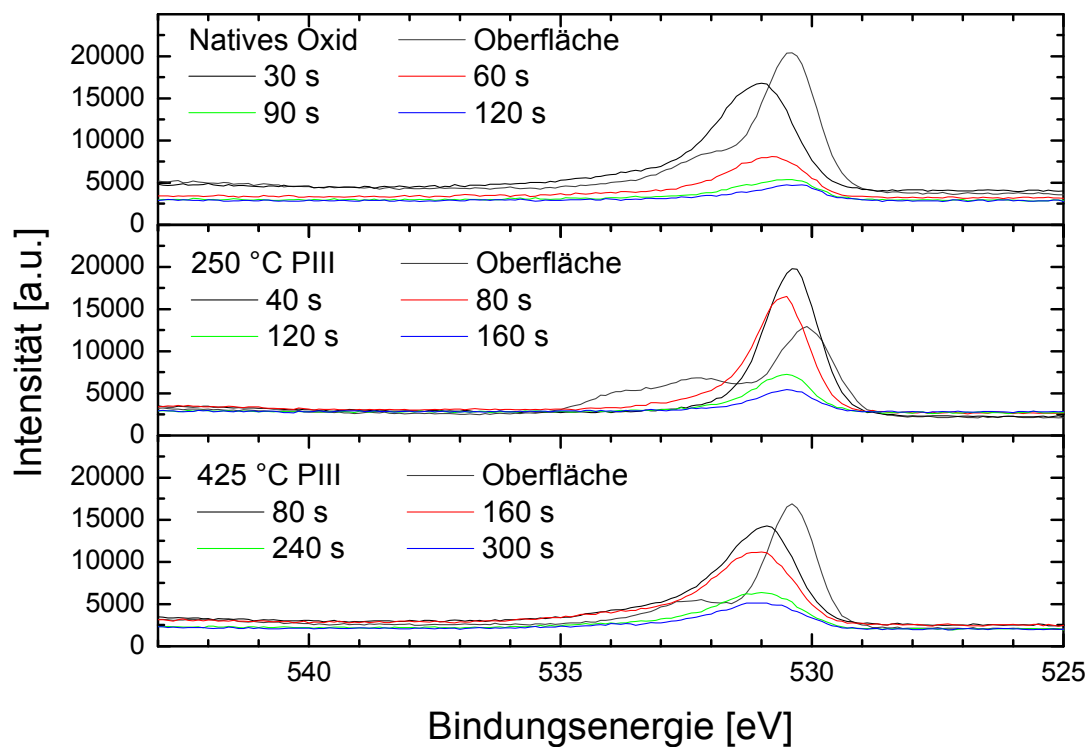


Abb. 1.2.2: O 1s-Spektren im Vergleich als Funktion der Behandlungstemperatur und Tiefenposition.

Als Funktion der Tiefe sind für Ni keine Unterschiede festzustellen. Es sollte davon ausgegangen werden können, dass Ni grundsätzlich metallisch bzw. als intermetallische NiTi oder

Ni_3Ti -Verbindung vorliegt. Sauerstoff selbst tritt an der Oberfläche als O-H-Komplex auf, während für tiefere Schichten eine Ti-O-Bindung vorliegt. Bevorzugt sollte Ti^{4+} in Rutil-Konfiguration vorliegen, Unterschiede zu Ti^{3+} bzw. Anatas sind jedoch im O 1s-Peak nur schwer aufzulösen. Für die Ti 2p-Spektren selbst kann nur Ti^{4+} an der Oberfläche nachgewiesen werden, während sofort darunter, insbesondere für hohe PIII-Temperaturen und mittlere Sputtertiefen, eine komplexe Suboxidstruktur auffällt. Hingegen findet sich unter der Oxidschicht selbst wieder eine klar strukturierte, einfache Dublettstruktur, die metallischem Titan entspricht. Die Existenz von Suboxiden könnte jedoch auch durch die Tiefenprofilierung mit Ar-Ionen verursacht sein. Vergleichende Experimente mit Raman-Spektroskopie und Detektion elastisch gestreuter Vorwärtsteilchen (ERDA) zeigen ein reines TiO_2 -System mit Rutilkonfiguration.

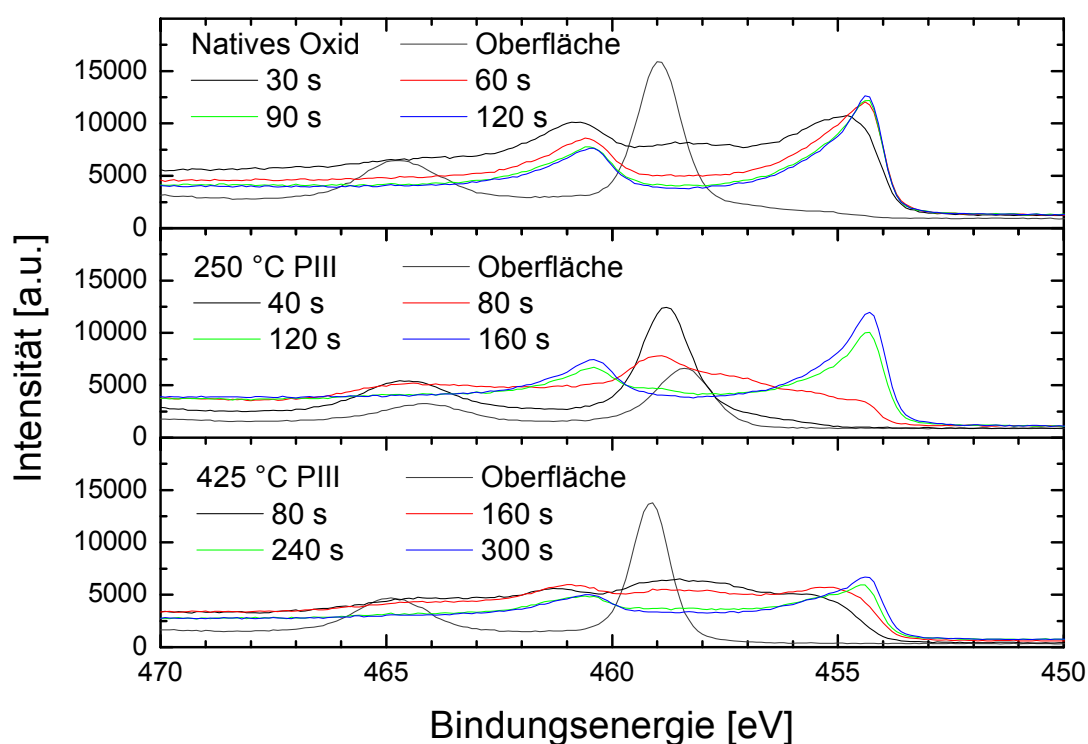


Abb. 1.2.3: Ti 2p-Spektren im Vergleich als Funktion der Behandlungstemperatur und Tiefenposition.

AP 1.3: Charakterisierung von photokatalytisch aktiven TiO_2 -Oberflächen

Photokatalytisch aktive TiO_2 -Schichten, die bei Raumtemperatur mit Sauerstoff-Plasma-immersions-Ionenimplantation und Deposition (PIII&D) unter Verwendung eines kathodischen Vakuumbogenabscheideprozesses mit einer hochreinen Ti-Kathode hergestellt wurden, sollten für erste Abtragsexperimente mit der polyatomaren Ionenquelle sowohl im Ar-Ionenmodus als auch im Coronen-Ionenmodus verwendet werden. Ziel war, einen möglichst schadungsarmen Abtrag zu erreichen. Aus der Literatur hinlänglich bekannt ist hierbei, dass im Falle der Ar-Ionenzerstäubung von TiO_2 die Probenoberfläche reduziert wird, d. h. die Oberflächenchemie völlig verändert wird, sodass keine Tiefenprofilierung mehr möglich ist. In Tab. I sind die Ergebnisse der Abtragsexperimente zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass ein Abtrag mit Coronen-Ionen zwar erfolgt, dass dieser aber, zumindest bei den hier verwendeten Coronen-Ionenenergien von 8 und 12 keV, im Vergleich zu den Abtragsraten mit Ar-Ionen wesentlich geringer ausfällt. Dies ist auch in Abb. 1.3.1 dargestellt. (Man beachte die logarithmische Auftragung!)

Testkrater-Nr.	02	03	04	05	08
Ionenspezies	Ar ⁺	Ar ⁺	Ar ⁺	Coronen ⁺	Coronen ⁺
Ionenenergie [keV]	5	2	0,5	8	12
Emissionsstrom [mA]	10	10	5	-	-
Strahlmonitor-Strom [nA]	-	-	-	2	2
Rastergröße [mm ²]	1,5 × 1,5	1,5 × 1,5	1,5 × 1,5	1,5 × 1,5	1,5 × 1,5
Zerstäubungsdauer [min]	12	72	144	120	110
Kratertiefe [nm]	57	110	80	ca. 3	ca. 6
Abtragsrate [nm/min]	4,8	1,5	0,3	ca. 0,02	ca. 0,05

Tab. I: Ergebnisse von Ionenstrahlabtragsexperimenten an einer TiO₂-Schicht mit Ar- bzw. Coronen-Ionen aus der polyatomaren Ionenquelle.

Trotz der geringen Abtragsraten wiesen die Ti 2p-Spektrenmessungen im Coronen-Ionen-Tiefenprofil (Abb. 1.3.2) sogar schon bei der niedrigsten wählbaren Ionenenergie der polyatomaren Quelle von 8 keV eine deutliche Veränderung der Signalform bereits innerhalb der ersten Minuten des Ionenstrahlabtrags auf. Dies stellt eine fortschreitende, starke Ionenstrahlinduzierte Veränderung der Oberflächenchemie dar, bis sich nach einiger Zeit ein gewisser Endzustand einstellt, der dem Endzustand der Ti 2p-Spektren beim Ar-Ionenabtrag relativ ähnlich ist.

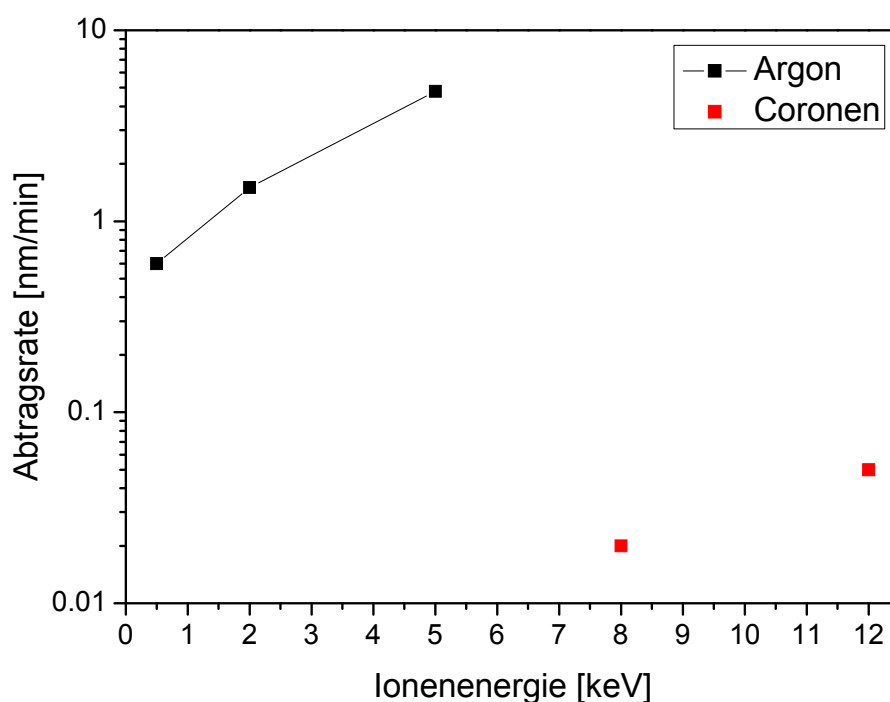


Abb. 1.3.1: TiO₂-Abtragsraten als Funktion der verwendeten Ionenspezies und Ionenenergien bei Verwendung der polyatomaren Ionenquelle.

Im gleichen Experiment wurden C 1s-Spektren als Funktion der Abtragsdauer aufgenommen, um den Abtrag der oberflächlichen Kohlenstoffkontamination der TiO₂-Schicht bewerten zu können (Abb. 1.3.3). Der extrem langsame Abtrag unter diesen Bedingungen zeigt sich schon in der Tatsache, dass erst nach ca. 5 Min das Oberflächenkohlenstoff-Kontaminationssignal bei ca. 285,5 eV vollständig verschwunden ist.

Interessanterweise wächst danach im Gegenzug ein Signal bei ca. 282,5 eV in die Höhe. Dies lässt sich mit der Bildung von TiC erklären, die an der reduzierten, metallischen Oberfläche des bestrahlten TiO_2 stattfindet. In der Tat entspricht die Linienlage nach Berücksichtigung der durch die Ladungskompensation verursachten Linienverschiebung sehr genau der aus der Literatur bekannten Position der C 1s-Linie von TiC. Hierfür spricht auch die Ausbildung eines Signals in den Ti 2p-Spektren bei ca. 455,5 eV nach längerer Abtragsdauer in Abb. 1.3.2. Diese Linienlage entspricht nach Berücksichtigung der durch die Ladungskompensation verursachten Linienverschiebung der Position der Ti 2p-Linie von TiC.

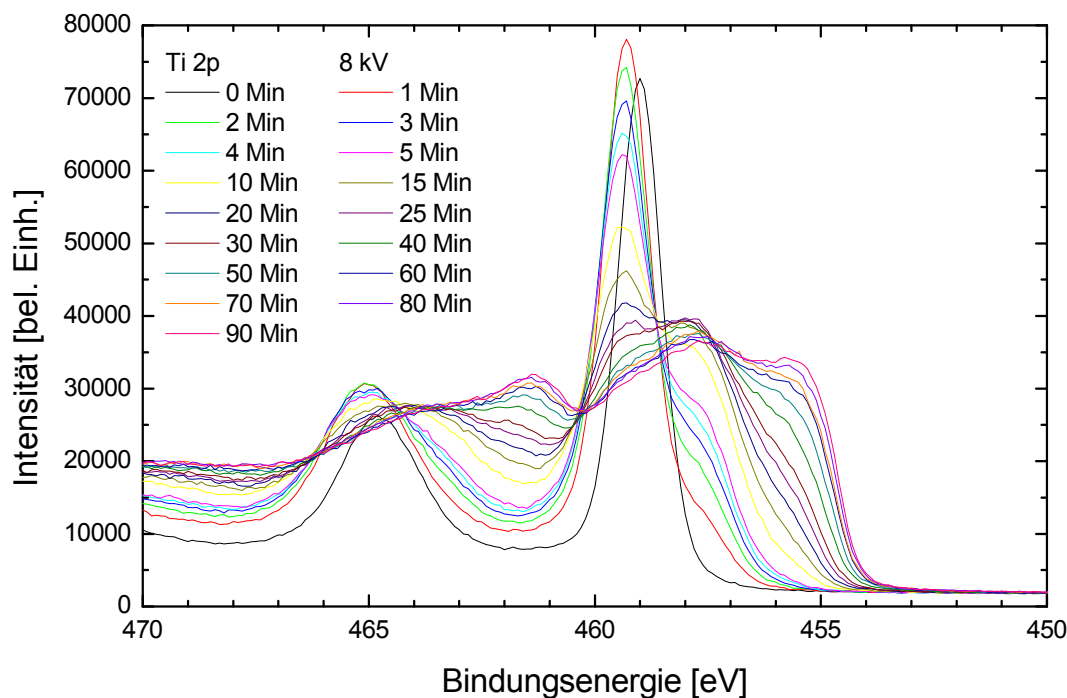


Abb. 1.3.2: Ti 2p-Spektren als Funktion der Abtragsdauer mit 8 keV Coronen-Ionen.

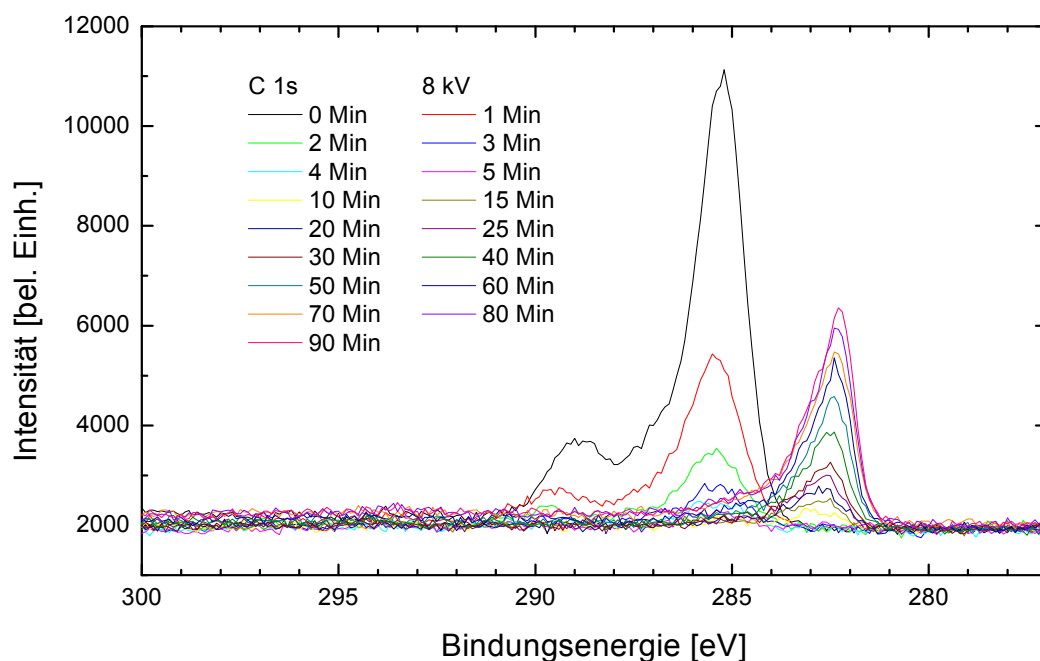


Abb. 1.3.3: C 1s-Spektren als Funktion der Abtragsdauer mit 8 keV Coronen-Ionen.

Zusammenfassend scheint auch die Verwendung von polyatomaren Ionen beim Abtrag von TiO_2 -Schichten - ebenso wie beim Abtrag mit Ar-Ionen - keine Aufschlüsse über die wahren oberflächenchemischen Verhältnisse zuzulassen, weil der Abtragsprozess die Oberfläche zu sehr schädigt.

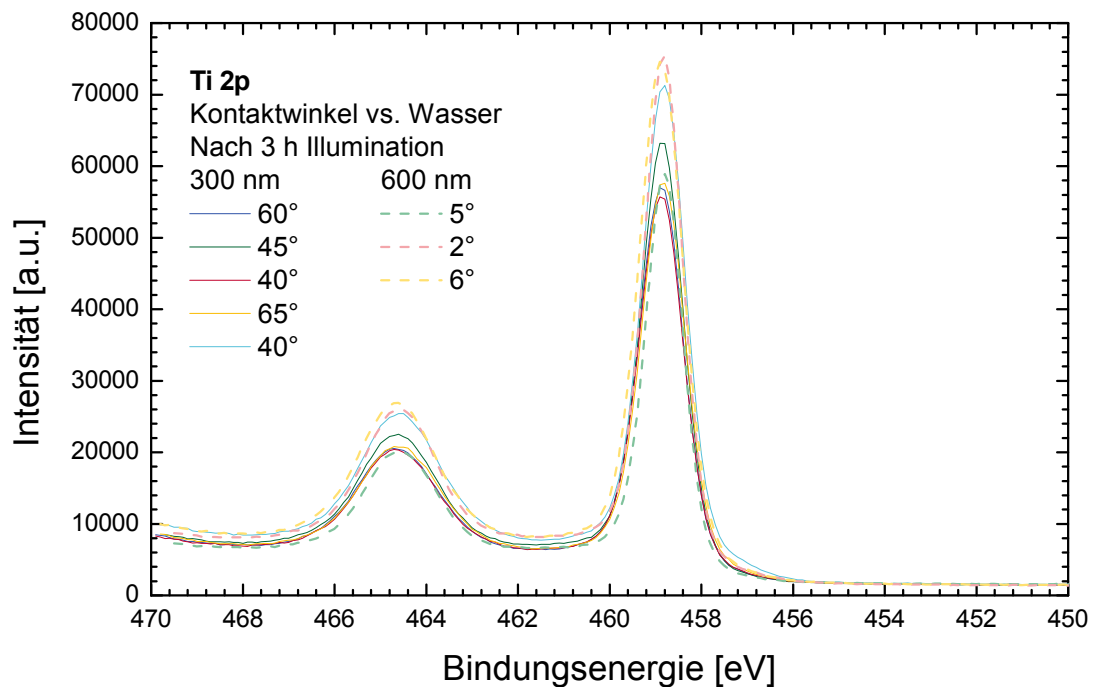


Abb. 1.3.4: Ti 2p-Spektren für verschiedene photoaktive TiO_2 -Dünnschichten. Ergänzend ist als Information der Kontaktwinkel gegen Wasser nach drei Stunden UV-Beleuchtung eingefügt.

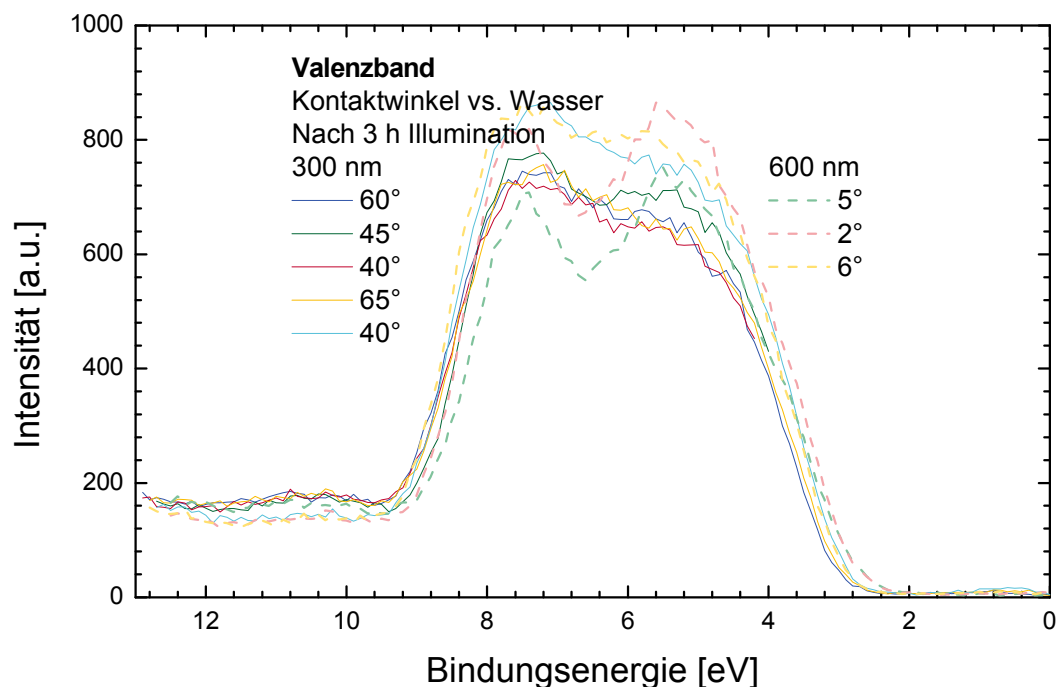


Abb. 1.3.5: Valenzbandspektren für verschiedene photoaktive Schichten.

Bei bestimmten Abscheideparametern von TiO_2 -Schichten (niedriger Sauerstoffdruck, hoher Ionenfluss) hat sich herausgestellt, dass es zur Ausbildung von Oberflächenstrukturen kommt. Untersuchungen mittels EDX-Analysen im SEM zeigen keinen chemischen Kontrast,

d. h. die Zusammensetzung selbst sollte nicht die Ursache dieses Effektes sein. Untersuchungen mit Mikro-Raman-Streuung an den einzelnen Bereichen zeigen im deponierten Zustand keine Linien.

Es war hier einerseits herauszufinden, inwieweit der Unterschied im optischen Erscheinungsbild der beiden Bereiche durch unterschiedliche chemische Umgebungen zustande kommt und andererseits, ob es sich um einen Oberflächen- bzw. Volumeneffekt handelt. Korrelation mit Untersuchungen zur Photoaktivität sollten zeigen, ob diese Strukturen höhere Photoaktivität besitzen und ob es sinnvoll ist, diesen Effekt weiter zu charakterisieren und auszunutzen.

Andererseits waren dennoch vergleichende Messungen der Kernniveaus und des Valenzbandbereichs hinsichtlich des Einflusses der elektronischen Struktur auf die Photoaktivität möglich, die in den Abbildungen 1.3.4 und 1.3.5 dargestellt sind. Partiiell reduziertes Titan wurde an der Oberfläche nicht gefunden und kann damit als Ursache für die unterschiedliche Photoaktivität ausgeschlossen werden. Für die dickeren Schichten wurde eine Tendenz zu einem erhöhten Anatase-Anteil festgestellt. Jedoch ist eine direkte Übereinstimmung mit Literaturspektren nicht vorhanden, so dass entweder eine Phasenmischung oder eine defektreiche Struktur, die z. B. durch Korngrenzen dominiert sein könnte, vorliegt. Es ist trotz aller Unterschiede in den Spektren keine direkte Korrelation zwischen dem Kontaktwinkel nach UV-Beleuchtung und der Phasenzusammensetzung erkennbar.

Knapp zusammengefasst wurden durch den Einsatz der Photoelektronenspektroskopie an Oberflächen und mit tiefen aufgelöster Spektrenaufnahme an Vollmaterialproben des Arbeitspakets 1 die folgenden Ergebnisse erzielt:

Die Modifizierung und Herstellung von funktionalen Nanomaterialien mittels Ionenimplantationsmethoden ist ein aktuelles Forschungsgebiet mit besonderen Anforderungen an die Analytik, insbesondere aufgrund der Strukturgrößen und Modifizierungstiefen. Es wurden mittels XPS umfassende, anspruchsvolle Untersuchungen entsprechend dem Arbeitsplan durchgeführt. Bei der Ergebnisanalyse hat sich jedoch teilweise ergeben, dass die zu untersuchende Problematik komplexer ist als ursprünglich angenommen und zusätzliche Effekte berücksichtigt werden müssen. Entsprechend sind noch zusätzliche Experimente notwendig, bevor Ergebnisse veröffentlicht werden können.

Bei der Nitrierung von Edelstählen und CoCr-Legierungen konnte die zu Projektbeginn vorherrschende Meinung von uneindeutiger Zuordnung von CrN-Ausscheidung und Kompromittierung der Korrosionsresistenz durch die XPS-Untersuchungen und begleitenden Experimenten nicht bestätigt werden. Die Existenz von CrN-Ausscheidungen in einer Edelstahlmatrix bzw. Co-Matrix ist nicht direkt mittels XPS nachzuweisen. Ebenfalls können Korrosionsprozesse bereits bei niedrigerer Behandlungstemperatur auftreten, wobei keine eindeutige Veränderung in den XPS-Spektren nachzuweisen sind.

Für die Untersuchungen zur Oxidbildung auf NiTi-Oberflächen konnte mit XPS eindeutig nachgewiesen werden, dass bei geeigneter Prozessführung eine um 100 % Ni-verarmte Oberfläche aus TiO_2 vorliegt. Kritisch zu sehen ist die hierfür notwendige Mindesttemperatur, die mit 300 bis 350 °C nahe an der Stabilitätsgrenze dieser Formgedächtnislegierungen liegt.

Bei den Untersuchungen zur Photoaktivität von bei Raumtemperatur abgeschiedenen TiO_2 -Dünnschichten konnten jeweils nur die oberflächennahen Bereiche zuverlässig analysiert werden. Der von der Zerstäubung von TiO_2 mit Ar-Ionen bekannte Effekt der Targetveränderung konnte mit Coronen-Ionenzerstäubung als Alternative nur partiell unterdrückt werden. Gleichzeitig wurde keine direkte Korrelation von Phasenzusammensetzung und Photoaktivität gefunden, was durch neuere Literatur, bei der sowohl Rutil als auch Anatase prinzipiell photoaktiv sein können, bestätigt wird.

AP 2: Synthese ultradünner funktioneller Schichten und Laserstrukturierung

In diesem Arbeitspaket sollten oberflächenchemische Fragestellungen aus zwei sehr verschiedenen Forschungs- und Technologieschwerpunkten am IOM Leipzig bearbeitet werden: Ionenstrahlunterstützte Dünnschichtabscheidung und Laserstrukturierung. Während es sich bei ersterem um die Herstellung von neuen Oberflächen durch Schichtabscheidung handelt, geht es beim zweiten um den gezielten lokalen, eventuell partiellen Abtrag von Oberflächen durch Bestrahlung mit Laserlicht bei Fluenzen oberhalb der Schwellfluenz für Ablation bzw. um die abtragslose Modifizierung oberflächennaher Bereiche durch Laserbestrahlung bei Fluenzen unterhalb der Schwellfluenz. Die Photoelektronenspektroskopie sollte hierbei als Werkzeug eingesetzt werden, um Änderungen in der Oberflächenchemie der zu betrachtenden Systeme gegebenenfalls zu identifizieren und im Detail zu untersuchen. Es wurden drei unterschiedliche, sehr spezifische Material- und Modellsysteme betrachtet:

- Mit niederenergetischer Ionenstrahlunterstützter Molekularstrahlepitaxie (ion-beam assisted molecular-beam epitaxy - IBA-MBE) synthetisierte, dünne Epitaxieschichten aus ferromagnetischem Gadoliniumnitrid (GdN) [4] - es ist noch nicht endgültig geklärt, inwieweit sich das Material für spintronische Anwendungen eignet - sowie aus dem in der Optoelektronik verwendeten, halbleitendem Galliumnitrid (GaN). Das Augenmerk lag hier auf tiefenaufgelösten XPS-Untersuchungen der Schichtoxidation mit zwei konträren Quellen für die Sauerstoffkontamination.
- Felder mit periodisch angeordneten, substratgebundenen, nanometrischen Au-Punkten, die mit Diffraktionsmaskenprojektions-Laserablation (DiMPLA) [5] aus einer gerade geschlossenen, weniger als 10 nm dünnen Au-Schicht auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ erzeugt wurden. Die Fragestellung bezog sich hier auf durch den Laserablationsprozess induzierte und durch unmittelbar darauf folgende Strukturbildungsprozesse induzierte Veränderungen der lokalen Oberflächenchemie.
- Transparente, fresnoitische Glaskeramik ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ - BTS) im auskristallisierten Zustand. Die Aufgabe war hier die Ermittlung der Wertigkeit der in der Glaskeramik gebundenen, polyvalenten Ti-Atome mit XPS, da davon viele Eigenschaften, insbesondere das Kristallisationsverhalten des Materials abhängen. Dies spielt beispielsweise bei der Femtosekunden-Laserbestrahlung zur Kristallisation von amorphen fresnoitischen Glaskeramiken eine wichtige Rolle.

AP 2.1: Oxidation von GdN-Schichten durch reinen Sauerstoff bzw. Umgebungsatmosphäre

Erste experimentelle Beobachtungen an mittels IBA-MBE bei 750 °C hergestellten epitaktischen, zwischen 100 und 150 nm dicken GdN-Schichten auf $\text{MgO}(100)$ -, $\text{YSZ}(100)$ - (YSZ: yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumoxid), bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten zeigten, wie hochempfindlich dieses hygroskopische Material gegenüber Oxidation ist. Es zeigte sich bereits nach den ersten Depositionen, dass die intransparente bräunliche GdN-Schicht, sobald sie aus der Vakuumanlage ausgeschleust wurde und bei Raumtemperatur mit der Umgebungsatmosphäre in Kontakt kam, innerhalb von weniger als einer Minute ihr Erscheinungsbild grundlegend änderte, indem sie für das Auge transparent wurde. Aus unmittelbar danach erfolgten Messungen mit SIMS ergab sich, dass die GdN-Schicht völlig durchoxidiert war. Stickstoff konnte trotz der hohen Sensitivität der SIMS-Methode (hier: für negativ geladene ^{155}GdN -Sekundärionen [4]) keiner mehr in der Schicht nachgewiesen werden. In Abb. 2.1.1 ist exemplarisch eine SIMS-Messung einer solchen vollständig oxidierten, epitaktischen GdN-Schicht gezeigt, bei der durch die Oxidation der Stickstoff offensichtlich aus der Schicht ausgetrieben wurde. Das dem GdN zugehörige Signal liegt im Rauschniveau.

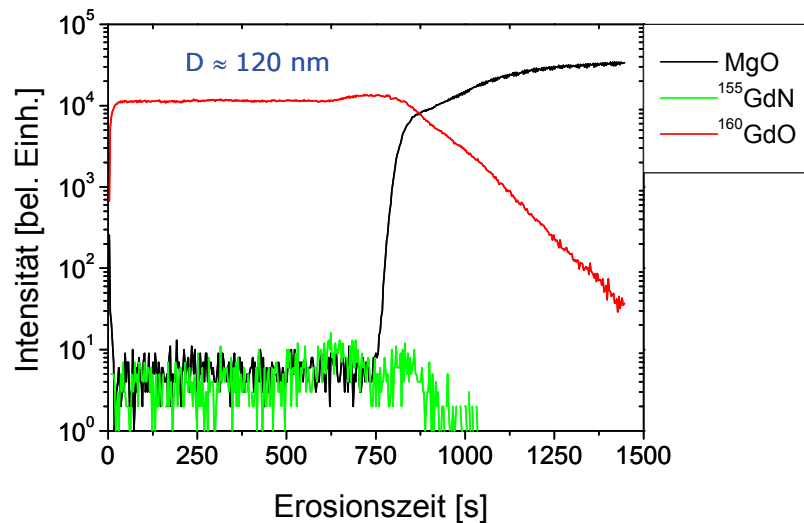


Abb. 2.1.1: SIMS-Tiefenprofil einer nach der Deposition bei Raumtemperatur an Luft oxidierten GdN-Schicht auf einem MgO(100)-Substrat.

Eine entsprechende tiefenaufgelöste XPS-Spektrenserie ist in Abb. 2.1.2 zusammengestellt. Über die gesamte Schichtdicke hinweg sind die einzelnen Übersichtsspektren sehr gleichförmig. Das N 1s-Signal jedoch fehlt völlig, stattdessen ist ein sehr ausgeprägtes O 1s-Signal vorhanden und auch das entsprechende O-KLL-Augerelektronensignal ist deutlich erkennbar.

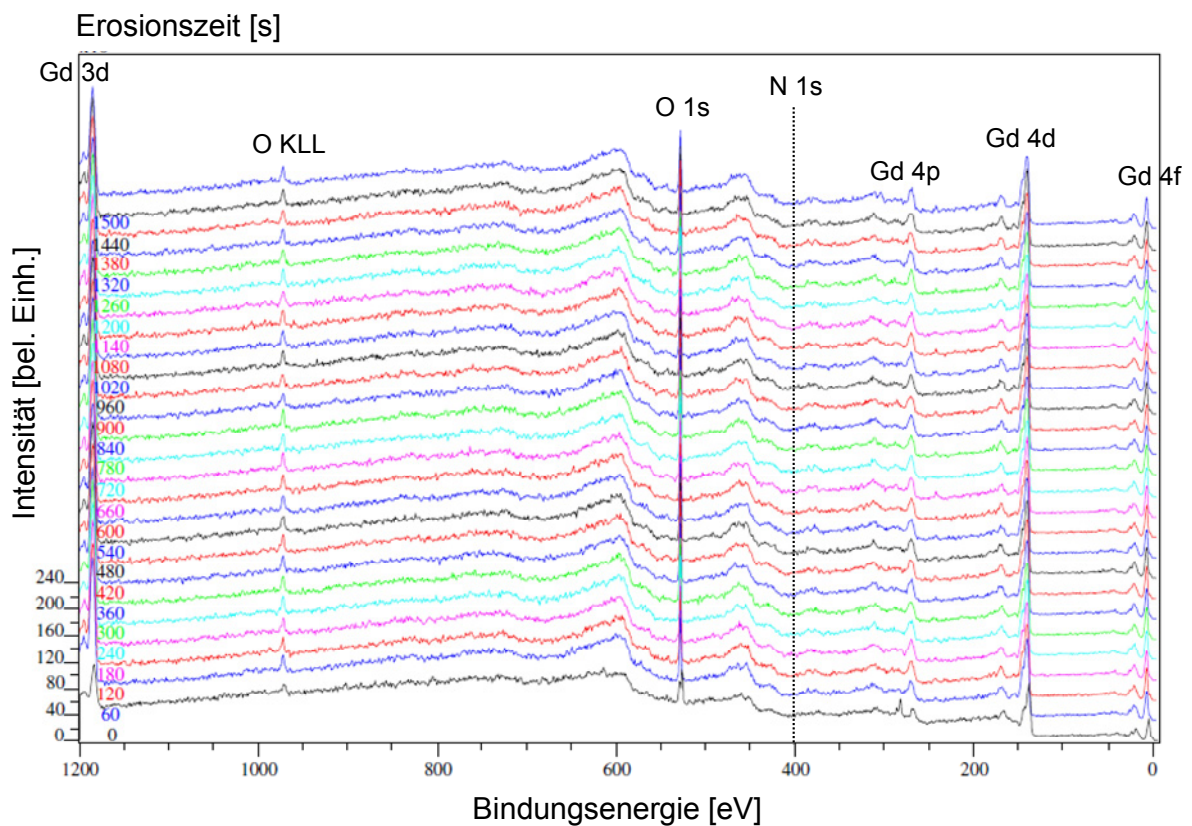


Abb. 2.1.2: Tiefenaufgelöste XPS-Übersichtsspektren (4 keV Ar-Ionenzerstäubung) einer vollständig oxidierten GdN-Schicht von 150 nm Dicke auf MgO(100). Man beachte die Gleichförmigkeit der Photoelektronensignale über die gesamte Schichtdicke und das Fehlen des N 1s-Signals.

Die Bildungsenthalpie für die Reaktion von Gadolinium mit Sauerstoff ist offenbar weitaus negativer und betragsmäßig größer als die für die Reaktion Gadolinium-Stickstoff. So kommt es zum Aufbrechen der Gd-N-Bindungen zugunsten von Gd-O-Bindungen, wobei der Stickstoff aus der Schicht austritt. Röntgen-Strahlbeugung (XRD) bestätigte die Bildung einer Oxidphase, die sich als kubisches Gd_2O_3 mit willkürlich orientierten Kristalliten identifizieren ließ.

Um die GdN-Schichten nach der Deposition vor dieser heftigen und schnellen Oxidation zu schützen, musste demnach zwingend noch im Ultrahochvakuum der IBA-MBE-Anlage eine genügend dicke und für Sauerstoff bzw. Wasserdampf (d. h. Luftfeuchte) möglichst undurchlässige Schutzschicht aufgebracht werden. Versuche mit Schutzschichten aus reinem Gd und mit dünnen GaN-Schichten wurden unternommen. Es stellte sich hierbei heraus, dass 50 nm dickes GaN als Schutzschicht weit effektiver wirkte - und so die epitaktischen GdN-Schichten über längere Zeiträume hinweg chemisch stabil blieben - als reines Gd als Schutzschicht. Die Gd-Deckschichten waren allzu sehr selbst Opfer von Oxidation, sodass ihre Schutzwirkung nicht lange anhielt. Zugleich war es von Vorteil, dass GaN selbst für das Auge transparent ist, sodass eine etwaige Oxidation der darunterliegenden intransparenten GdN-Schicht durch bloßes Betrachten mit dem Auge bzw. mit einer Kamera nachweisbar ist. Ein grundlegendes Ergebnis aus den XPS-Tiefenprofilmessungen an GdN-Schichten, die aufgrund der GaN-Schutzschicht vor Oxidation verschont blieben, war, dass für alle drei mit der polyatomaren Ionenquelle im Ar-Ionenstrahlmodus verwendbaren Ionenenergien von 5 keV, 2 keV und 0,5 keV die erhaltene Stickstoffkonzentration in der gemessenen GdN-Schicht im Rahmen der Messgenauigkeit unverfälscht blieb. Unerwünschte Nebeneffekte wie präferentielle Zerstäubung oder Austreiben von Stickstoff aus der Ar-Ionen-beschossenen Schichtoberfläche - wie bei GaN (auch hier) beobachtbar - blieben stattdessen aus. Dies ist in Abb. 2.1.3 dokumentiert. Das N 1s-Signal liegt in der GdN-Schicht konstant bei ca. 396 eV (in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der neueren Literatur [6]) und die Peakform bleibt weitgehend unverändert. Dahingegen tritt bei der GaN-Schutzschicht der bereits bekannte Effekt der Ar-Ionenbeschuss-induzierten Stickstoffverarmung auf. Das N 1s-Signal in der GaN-Schicht bei ca. 397,5 eV wird hierbei von mehreren Ga(LMM)-Auger-Elektronensignalen überlagert [7], die einerseits von mit Stickstoff gebundenen Ga-Atomen stammen und andererseits von metallisch vorliegenden Ga-Atomen, denen durch die Ar-Ionenzerstäubung der Stickstoff-Bindungspartner genommen wurde.

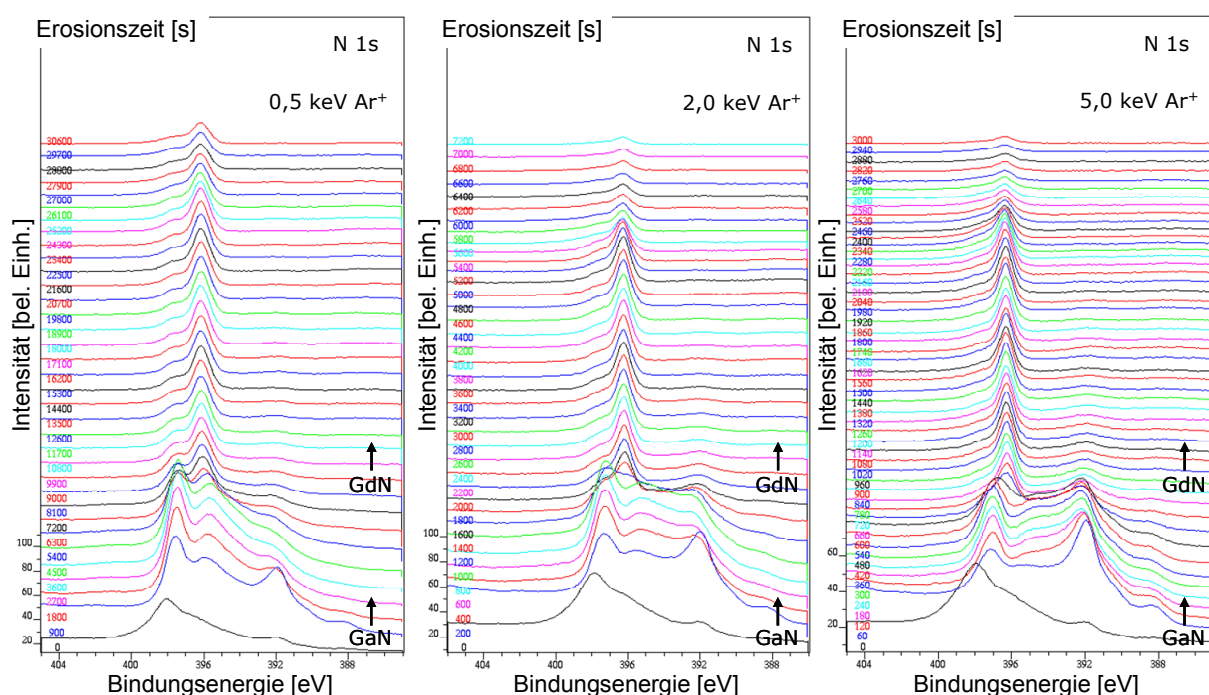


Abb. 2.1.3: Tiefenaufgelöste N 1s-Spektren einer ca. 150 nm dicken GdN-Schicht mit ca. 50 nm dicker GaN-Schutzschicht. Der Zerstäubungsabtrag erfolgte bei drei verschiedenen hohen Ar-Ionenenergien.

Die GdN-Abtragsraten für $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ große Abtragsflächen lagen bei ca. 0,4 nm/min, 2 nm/min und 5 nm/min für respektive 0,5 keV bei 115 nA Strahlstrom, 2,0 keV bei 290 nA, sowie 5 keV bei 430 nA.

Eine weitere Frage in Zusammenhang mit der Oxidation der GdN-Schichten lautete, ob für eine reine Gd-Schicht, eine GdN-Schicht ohne Schutzschicht und eine GdN-Schicht mit versagter Schutzschicht nach Exposition an Luft signifikante Unterschiede in den XPS-Spektren festzustellen wären. Dies war, wie sich herausstellte, für keine der relevanten Gd- und O-Signale der Fall. Der Oxidationsprozess führte folglich, unabhängig davon, ob ursprünglich das Gd rein metallisch oder mit Stickstoffatomen gebunden vorlag, zum selben Endergebnis.

AP 2.2: Oxidation von Nitridschichten auf oxidischen Substraten durch Sauerstoffionen aus dem Substrat selbst

Im Falle von epitaktischen GdN-Schichten auf YSZ(100)-Substraten zeigte sich, dass diese trotz GaN-Schutzschicht Sauerstoff im Bereich von 20 bis 30 At.% enthielten und sich XRD-Messungen zufolge aus einer Mischung von GdN und kubischem Gd_2O_3 zusammensetzten. Die Schwesterschichten auf MgO(100) bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, die zusammen mit den GdN-Schichten auf YSZ(100) in ein und demselben Depositionsgang abgeschieden worden waren und mit identischer GaN-Schutzschicht versehen worden waren, wiesen hingegen eine weit geringere Sauerstoffkontamination von weniger als 3 At.% auf. Zugleich konnte beim Beginn der GdN-Abscheidung auf YSZ(100) *in situ* mit Reflexionselektronenbeugung (RHEED) die Ausbildung eines Beugungsbildes beobachtet werden, das eindeutig kubischem Gd_2O_3 zuzuordnen ist. Erst nach einigen Nanometern Schichtdicke ging das Beugungsbild in das erwartete von GdN über und blieb bis zum Ende der Schichtabscheidung in dieser Form erhalten (Abb. 2.2.1). Dieser Effekt ist nicht nur akademisch interessant, sondern auch technisch für diesen Substrattyp sehr relevant, denn bei den beiden anderen Substratmaterialien war keine anfängliche Gd_2O_3 -Bildung im RHEED-Beugungsbild zu sehen und stattdessen erschien von Beginn an das dem GdN zugehörige Beugungsbild.

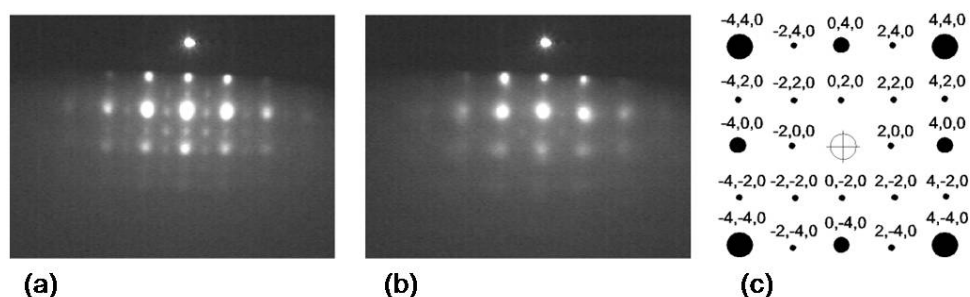


Abb. 2.2.1: RHEED-Beugungsbilder aus den Anfangsphasen der GdN-Schichtabscheidung auf YSZ: (a) Abscheidebeginn (Beugungsmuster passend zu kubischem Gd_2O_3), (b) nach 10 min Abscheidung (Beugungsmuster passend zu GdN), (c) simuliertes Beugungsmuster von kubischem $\text{Gd}_2\text{O}_3(100)$.

In XPS-Tiefenprofilmessungen mit 2 keV Ar-Ionenzerstäubung konnte diese Abfolge von oxidischer- und nitridischer Schicht im Nachhinein nachgewiesen werden. In Abb. 2.2.2 ist deutlich erkennbar, dass in YSZ-Substratnähe das O 1s-Signal (rechts) noch dominant ist, obwohl das Gd 3d-Signal (links) schon beinahe seine Maximalhöhe erreicht hat. Erst bei zunehmendem Abstand vom Substrat steigt das N 1s-Signal auf Kosten des O 1s-Signals an. Eine zu Vergleichszwecken hergestellte Schicht aus vermeintlich reinem Gd, also ohne zusätzliche Zufuhr von Stickstoffionen während der Gd-Abscheidung, wies während des gesamten Depositionsprozesses das Gd_2O_3 -Beugungsbild auf. Mit GaN-Schutzschicht versehen und mit SIMS bzw. XPS vermessen, ergab sich, dass die ganze Schicht homogen mit Sauerstoff in großen Mengen verunreinigt war, obwohl während der Deposition kein Sauerstoff angeboten worden war. Die aus den Messungen ermittelte Stöchiometrie war die von Gd_2O_3 . In Übereinstimmung mit den RHEED-Beobachtungen war die Schicht XRD-Untersuchungen zufolge eine epitaktische kubische $\text{Gd}_2\text{O}_3(100)$ -Schicht. Auf den anderen beiden

Substratmaterialien wiederum bildete sich nach identischer Schichtabscheidung die erwartete metallische Gd-Schicht mit nur leichter Sauerstoffkontamination.

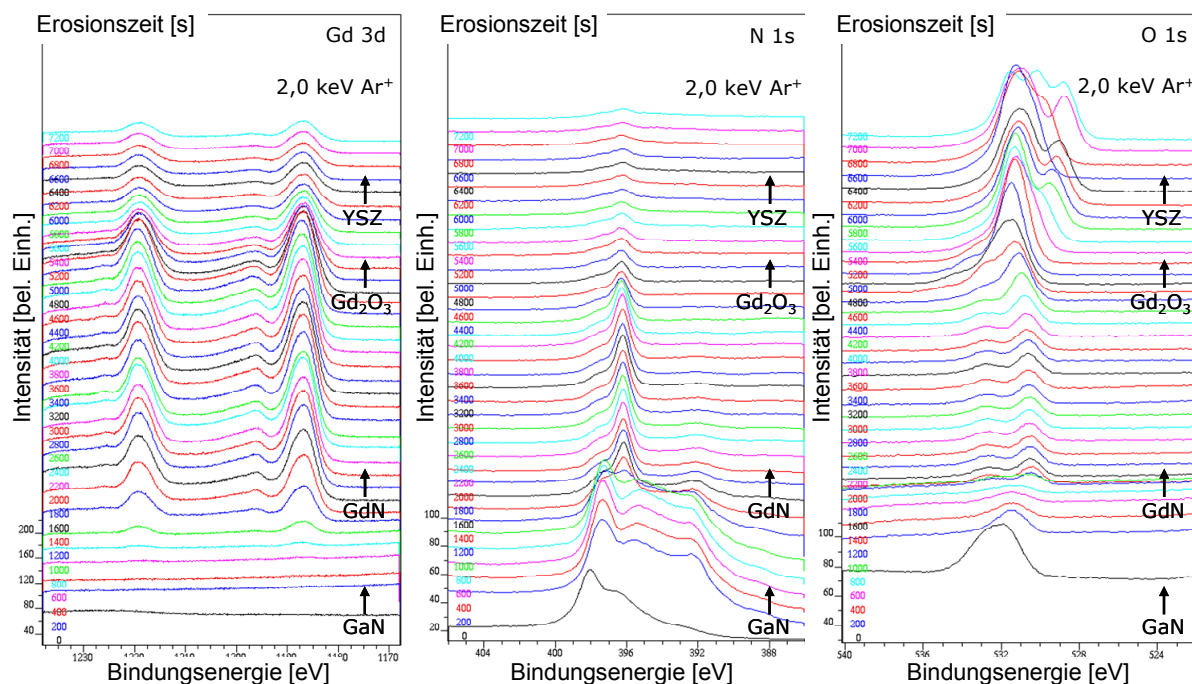


Abb. 2.2.2: Tiefenaufgelöste XPS-Spektren einer ca. 150 nm dicken GdN-Schicht mit ca. 50 nm dicker GaN-Schutzschicht. Man beachte die Gd₂O₃-Zwischenschicht am YSZ-Substrat.

Dies ließ nur den einen Schluss zu, dass bei der Gd- bzw. der GdN-Deposition auf YSZ(100) das Substrat selbst die Quelle für die detektierten großen Mengen von Sauerstoff ist. Die Besonderheit des YSZ-Materials im Vergleich zu MgO und Al₂O₃ liegt in der Tat darin, dass es ein Ionenleiter ist, d. h. mobile Sauerstoffionen ermöglichen in diesem Material eine elektrische Leitfähigkeit. Je höher die Substrattemperatur ist, desto höher wird diese Ionenleitfähigkeit. Dieser Effekt von YSZ wird u. a. in Hochtemperatur-Brennstoffzellen genutzt. Die bei der Abscheidung der Gd-haltigen Schichten herrschende Substrattemperatur von 750 °C war den oben dargestellten Ergebnissen zufolge ausreichend hoch, um eine Diffusion von Sauerstoffionen aus dem Substrat in die wachsende Schicht hinein zu ermöglichen. Die hohe Affinität des Sauerstoffs zum Gadolinium führte als erstes zur Bildung von Gd₂O₃. Besonders interessant ist hierbei, dass die Sauerstoffdiffusion zwar im Laufe der GdN-Schichtabscheidung weiter fortschritt, aber die Ausbildung von kubischem Gd₂O₃ nur auf den Schichtbereich unmittelbar an der Substratoberfläche beschränkt blieb und sich danach die GdN-Ausbildung durchsetzte. Bei der Abscheidung von reinem Gd auf einer heißen YSZ-Substratoberfläche aber entfiel die Konkurrenz zwischen den aus dem Substrat in die Schicht eindiffundierenden Sauerstoffionen und den aus der Ionenquelle angebotenen reaktiven Stickstoffionen. Dadurch konnte sich eine kompakte stöchiometrische Schicht aus kubischem Gd₂O₃ ausbilden. Damit steht eine Methode zur Verfügung, epitaktische Gd₂O₃-Schichten ohne äußere Zufuhr von Sauerstoff herzustellen. Es bleibt allerdings die Frage zu klären, bis zu welcher Schichtdicke sich der Prozess weiterführen lässt, bevor die Schicht aufgrund nachlassender Diffusivität des Sauerstoffs unterstöchiometrisch wird.

Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurden Versuche unternommen, durch geeignete Pufferschichten aus GaN bzw. TiN auf den YSZ-Substraten die Sauerstoffdiffusion möglichst stark zu reduzieren. Diese Versuche waren erfolgversprechend hinsichtlich der Verringerung der Diffusion und der dadurch reduzierten Sauerstoffkontamination, jedoch verringerte sich die kristalline Qualität der darauf abgeschiedenen GdN-Schichten bis hin zum völligen Verlust der Epitaxiebeziehung zum Substrat. Letztlich erwies sich eine alternative Methode als erfolgreicher: die Bestrahlung des YSZ-Substrates mit niederenergetischen Ionen (Energie < 25 eV) bei mittleren Substrattemperaturen im Bereich von 200 bis 300 °C. Die dabei tief in

das Material eindiffundierenden Stickstoffatome blockieren offenbar die Sauerstoff-Ionen-diffusion im Substrat und aus dem Substrat heraus, sodass die erhaltenen GdN-Schichten auf einem derart vorbehandelten YSZ-Substrat laut XPS eine Sauerstoffkontamination von 10 At.% und weniger aufwiesen (Abb. 2.2.3).

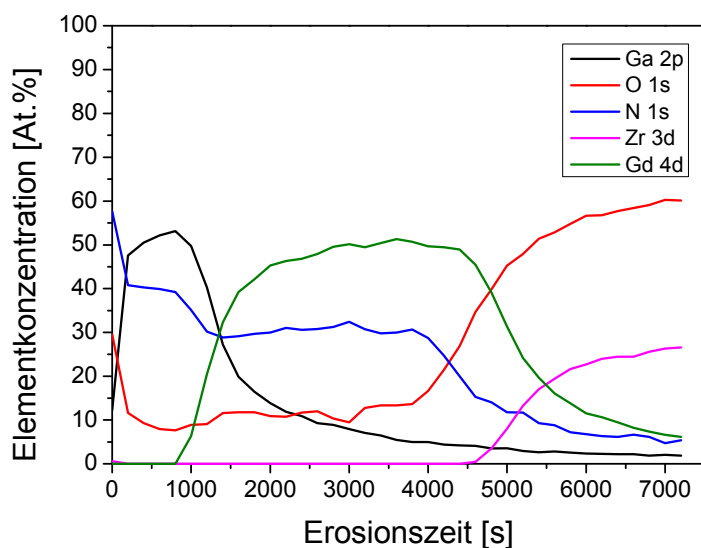


Abb. 2.2.3: XPS-Tiefenprofil (2 keV-Ar-Ionenzerstäubung) einer mit einer GaN-Schicht geschützten GdN-Schicht, die auf einem stickstoffionenbestrahlten YSZ-(100)-Substrat abgeschieden wurde. Man beachte den von Null verschiedenen Stickstoffgehalt im Substrat.

Diese Werte wurden unabhängig davon durch ERDA-Messungen (elastic recoil detection analysis) bestätigt. Der genaue Mechanismus, wie die Diffusion des Sauerstoffs im YSZ-Material durch den Einbau von Stickstoff reduziert wird, ist bislang nicht geklärt; dies aufzuklären würde weitere, detaillierte Experimente erfordern. Wie in Abb. 2.2.3 außerdem zu erkennen ist, wird bei der Tiefenprofilerstellung mit Ar-Ionenzerstäubung - vermutlich durch Rückstoßimplantation - Ga aus der GaN-Schicht bis tief hinein in die GdN-Schicht getrieben. Der vollständige, rückstandsfreie Abtrag der GaN-Schutzschicht durch Ar-Ionenzerstäubung mit dem Ziel, an der dadurch freigelegten, sauberen GdN-Schicht oberflächensensitive XPS-Untersuchungen mit Sauerstoffgas in der XPS-Anlage durchzuführen, ist demzufolge wegen dieser nicht vernachlässigbaren Ga-Kontamination auf diese Weise nicht realisierbar.

Im Zusammenhang mit den GaN-Schutzschichten wurden separat Experimente zur Erzeugung möglichst dünner, geschlossener, glatter GaN-Schichten unternommen. Dazu wurden die Schichten mit unterschiedlichen Verhältnissen von Stickstoffionenfluss zu Galliumatomfluss (I/A-Verhältnis) auf 700 °C heißen, superpolierten 6H-SiC(0001)-Substraten als glatte Modellunterlage aufgebracht und mit RHEED während des Schichtabscheideprozesses beobachtet. Danach erfolgen Untersuchungen der Oberflächentopographie der GaN-Schichten in derselben UHV-Anlage mit Rastertunnelmikroskopie (STM). Es wurde eine starke Abhängigkeit der Schichtqualität vom I/A-Verhältnis festgestellt. Für I/A-Verhältnisse leicht größer als Eins, d. h. Schichtwachstum bei leichtem Ga-Überschuss an der Schichtoberfläche, erfolgte zweidimensionales Wachstum, das zu glatten Schichten führte. Um die Geschlossenheit einer solcher Schicht, d. h. den Bedeckungsgrad des Substrates mit der Schicht, zu quantifizieren, wurden XPS Messungen verwendet. Die beiden energetisch benachbarten, aber voneinander wohl separierten Signale Ga 3s als Repräsentant für die GaN-Schicht und Si 2s als Repräsentant für ein noch freiliegendes SiC(0001)-Substrat (vergl. Abb. 2.2.4, links) erwiesen sich als dafür gut geeignet. Der Bedeckungsgrad

$$C_{XPS} = \frac{A_{Ga\ 3s}}{A_{Si\ 2s} + A_{Ga\ 3s}}$$

mit den Peakflächen A der beiden betrachteten XPS-Signale ist eine relativ simple, mit der verwendeten XPS-Apparatur im Vergleich zu lokaler Rastersondenmikroskopie großflächig ermittelbare Größe (max. $300 \times 700 \mu\text{m}^2$ Analysebereichfläche). In Abb. 2.2.4 (rechts) ist die Abhängigkeit der Schichttopographie, des Bedeckungsgrades C_{XPS} und der Halbwertsbreite (FWHM) von XRD-Rockingkurven des GaN(0002)-Reflexes als Maß für die kristalline Schichtqualität für eine Reihe von GaN-Schichten, die mit unterschiedlichem I/A-Verhältnis hergestellt wurden, dargestellt.

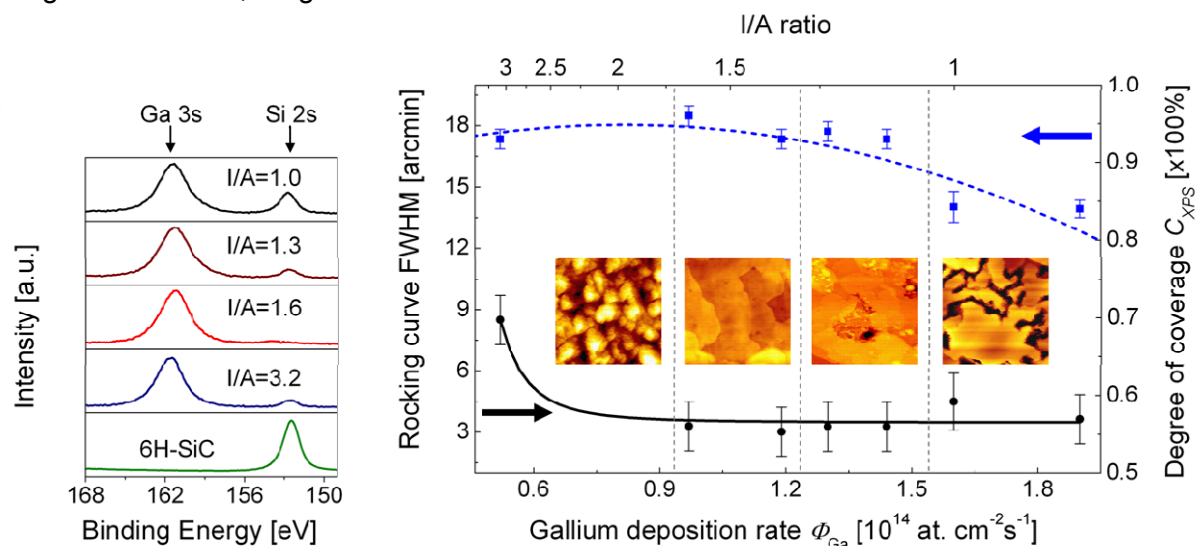


Abb. 2.2.4: Links: Ga 3s- und Si 2s-Spektren von bei unterschiedlichen I/A-Verhältnissen abgeschiedenen GaN-Schichten auf 6H-SiC(0001). Rechts: Bedeckungsgrad C_{XPS} , Topographie (STM-Messbereich: $200 \times 200 \text{ nm}^2$) und Halbwertsbreite (FWHM) der GaN(0002)-XRD-Rockingkurve als Funktion des I/A-Verhältnisses bei der Abscheidung von nur 10 nm dünnen GaN-Schichten [8].

Die Schichtdicke lag Röntgen-Strahlreflektometrie-Messungen zufolge bei etwa 10 nm, dies entspricht ca. 40 Monolagen GaN. Deutlich erkennbar ist der hohe erreichbare Bedeckungsgrad von bis zu 95 % bei glatter Schichttopographie bei I/A-Verhältnissen im Bereich von 0,9 bis 1,2 und die damit verbundene hohe kristalline Qualität der Schichten. Ein Übertrag dieser Ergebnisse auf die Deposition solcher GaN-Schichten auf GdN-Schichten zur Verbesserung der Schutzschichteigenschaft wäre ein nächster, zukünftiger Schritt.

AP 2.3: Laserbearbeitung, Rückstände der Laserbearbeitung/Laserrückseitenätzen

Die Methode der Diffraktionsmaskenprojektions-Laserablation (DiMPLA) ermöglicht es, eine flächige Strukturierung von dünnen, metallischen Schichten auf festen Substraten derart vorzunehmen, dass eine regelmäßige Anordnung von Metallpunkten mit Durchmessern im Bereich um 100 nm resultiert. Insbesondere für Au-Filme auf Al_2O_3 -Substraten (Abb. 2.3.1) konnte diese Methode, bei der mit lediglich einem einzigen Excimer-Laserpuls (Wellenlänge: 248 nm; Pulslänge: 25 ns, Fluenz: 2 J/cm^2) eine Fläche von ca. $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ strukturiert wird, erfolgreich angewendet werden. Zu erwähnen ist an dieser Stelle, dass es sich dabei um einen Strukturierungsprozess unter normalen Umgebungsbedingungen handelt.

Durch laterales Verfahren der Probe können bei ansonsten gleichen Parametern benachbarte, strukturierte Felder erzeugt werden. An solchen Proben wurden bildgebende XPS-Analysen (Imaging) und lokale XPS-Spektrenmessungen vorgenommen, um die Oberflächenchemie vor und nach dem Strukturierungsschritt zu vergleichen. Da während der Laserbestrahlung der bestrahlte Bereich kurzzeitig auf hohe Temperaturen erhitzt wird, um danach mit einer sehr hohen Abkühlrate wieder abzukühlen, stand eine Veränderung der Oberflächenchemie zu erwarten. Vor allem auch deswegen, weil transmissionselektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen zeigten, dass in den strukturierten Feldern der oberflächennahe Bereich des einkristallinen Al_2O_3 -Substrats durch den Eintrag des Laserlichtpulses in den

ultradünnen Au-Film sogar bleibend amorphisiert wurde, und dass ferner die Au-Punkte teilweise in den amorphen Bereich hineingesogen worden waren [9].

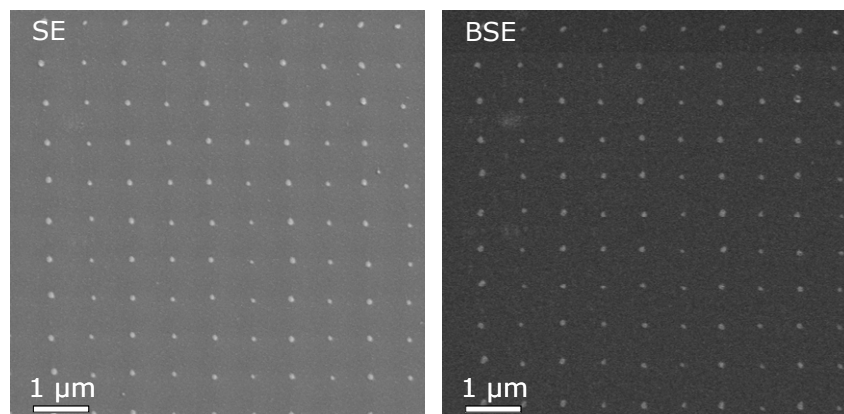


Abb. 2.3.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mit der DiMPLA-Methode erzeugten, regelmäßigen Goldpunktmustern auf einem Al_2O_3 -Substrat: Sekundärelektronenbild (SE) und Rückstreuungselektronenbild (BSE).

Als Testprobe für die XPS-Studien diente ein ca. 9 nm dicker Au-Film auf einem einkristallinem Al_2O_3 -Substrat, der mit einer Vielzahl von strukturierten Feldern in einem regelmäßigen Muster versehen worden war. Die eine Seite der Probe wurde mit einem alkoholgetränkten Tuch abgewischt, um den nur schwach haftenden Au-Film an den nicht strukturierten Bereichen zu beseitigen. Auf der anderen Hälfte der Probe verblieb der Au-Film. In Abb. 2.3.2 ist links eine Au 4f-Karte der Probe zu sehen, die aus mehreren einzelnen „Parallel-Imaging“-Aufnahmen der Größe $900 \times 900 \mu\text{m}^2$ zusammengesetzt wurde.

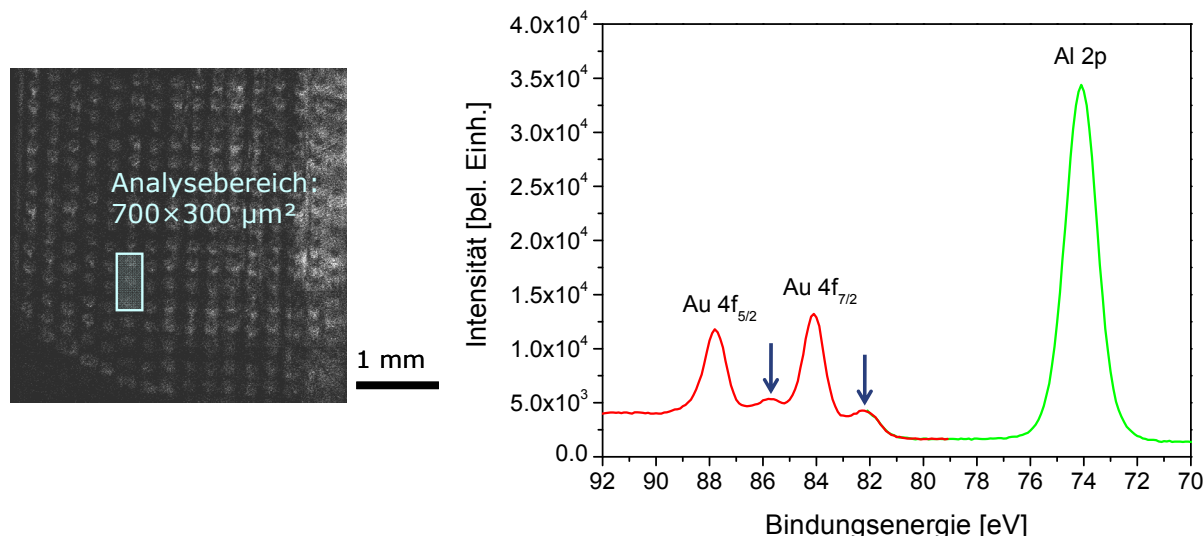


Abb. 2.3.2: Au 4f-Karte, die aus mehreren $900 \times 900 \mu\text{m}^2$ großen Au 4f-„Parallel-Imaging“-Aufnahmen zusammengesetzt wurde (links) und im gerahmten Analysebereich erhaltene XPS-Spektren (rechts).

Die hellen Bereiche links in der Karte stellen den gereinigten Probenbereich dar, der rechte Teil ist noch deutlich sichtbar mit dem Au-Film bedeckt. Die im in der Abbildung blau eingerahmten Analysebereich („Slot“-Modus für $300 \times 700 \mu\text{m}^2$ -Übersichtsspektren) erhaltenen XPS-Spektren zeigen das vom Substrat herrührende Al 2p-Signal, das zu erwartende Au 4f-Dublett, sowie ein weiteres, zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschobenes Au 4f-Dublett bei ca. 86 und 82 eV. Genauere Analysen mit „Parallel-Imaging“-Aufnahmen und ausgewählten lokalen Spektroskopiebereichen mit einem Messbereichsdurchmesser von $27 \mu\text{m}$ im Bereich mit noch vorhandenem Au-Film (Abb. 2.3.3) zeigte sich, dass das verschobene,

zusätzliche Au 4f-Dublett eindeutig den laserstrukturierten Feldern zuzuordnen war, wohingegen in unstrukturierten Bereichen das Au 4f-Dublett nicht verschoben war. Entsprechende Analysen in der gereinigten Probenhälfte (Abb. 2.3.4) ergaben, dass in der Tat kein Au mehr in den abgewischten, nicht strukturierten Bereichen nachzuweisen war, jedoch in den strukturierten Feldern die Au-Punkte offensichtlich sehr gut hafteten. Für die letzteren lieferte die lokale Spektroskopie wiederum ein zusätzliches, verschobenes Au 4f-Dublettsignal.

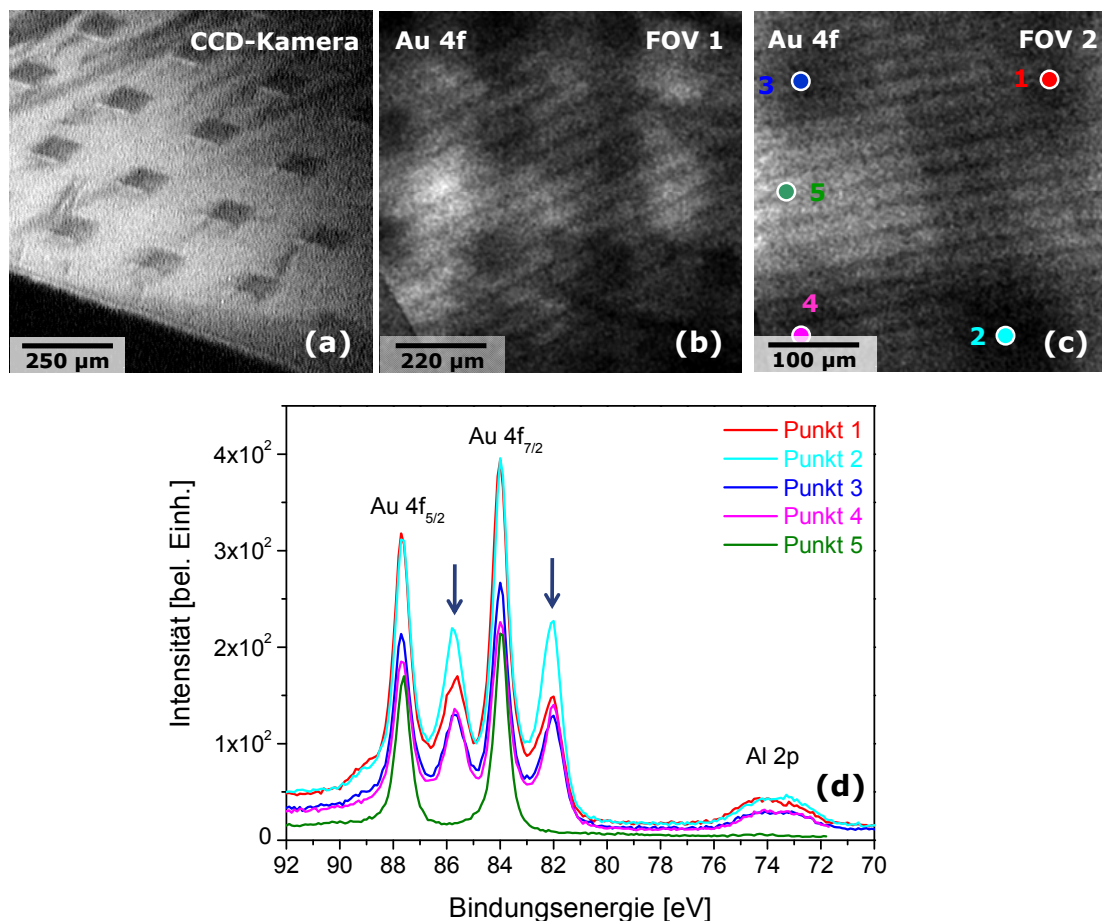


Abb. 2.3.3: CCD-Kamerabild (a) und Au 4f-„Parallel-Imaging“-Aufnahmen (b,c) aus der ungereinigten Probenhälfte (Abbildungsmodi „Field of View“ - FOV 1 und 2), sowie lokal in den in Teilbild (c) angegebenen fünf Bereichen mit 27 µm Durchmesser gemessenen XPS-Spektren (d).

Weiterhin wies das Al 2p-Signal in den strukturierten Bereichen eine Schulter zu niedrigen Bindungsenergien hin auf, die umso intensiver war, je intensiver das verschobene Au 4f-Dublettsignal ausgeprägt war. Vergleiche mit Linienlagen aus der Literatur sowohl für Au-O-Verbindungen [10], für oxidierte und nicht oxidierte Au-Al-Legierungen [11], als auch für Au-Al₂O₃-Nanokomposite [12] ergaben keine Übereinstimmung mit dem verschobenen Au 4f-Dublettsignal, da dort durchweg eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bestand. Die Bildung von Goldoxid durch den energiereichen Laserbestrahlungsprozess an Umgebungsluft konnte demnach nicht nachgewiesen werden, ebenso wenig wie die Legierungsbildung von Au mit Al aus dem Al₂O₃-Substrat. Vielmehr handelt es sich bei der - den Messungen zufolge - vermeintlichen Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien offenbar um einen durch lokale elektrische Aufladung im Bereich der Au-Punkte bzw. durch Ladungstransfer vom Al₂O₃-Substrat zu den elektronegativen Au-Punkten hervorgerufenen Effekt, der höhere kinetische Energien der Au 4f-Photoelektronen zur Folge hat. Ähnliches wurde auch bei auf Al₂O₃-Oberflächen deponierten nanometrischen Au-Katalysatoren beobachtet [13-15]. Jedoch waren dort die Au-4f-Linienverschiebungen nicht ganz so stark ausgeprägt wie hier bei den DIMPLA-Au-Punkten.

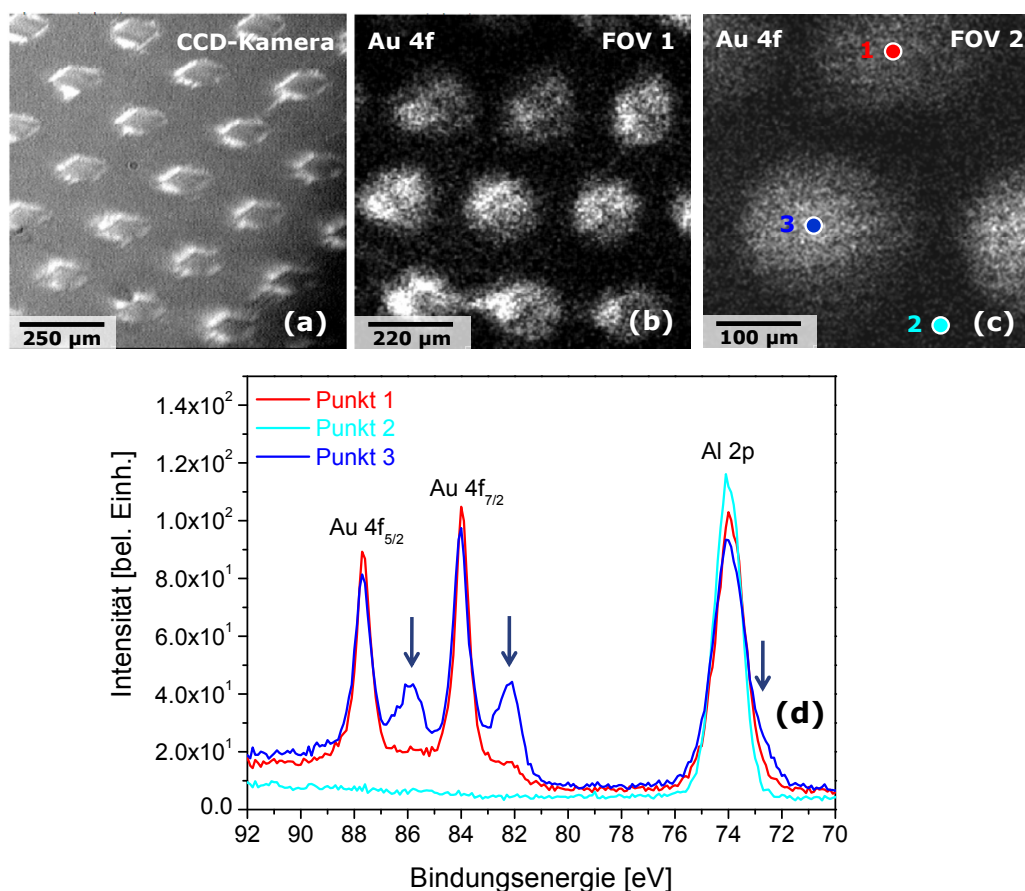


Abb. 2.3.4: CCD-Kamerabild (a) und Au 4f-„Parallel-Imaging“-Aufnahmen (b,c) aus der gereinigten Probenhälfte, sowie lokal in den in Teilbild (c) angegebenen drei Analysebereichen mit 27 µm Durchmesser aufgenommenen XPS-Spektren (d).

Andererseits eröffnet sich auf diese Weise eine praktikable Möglichkeit, die Präsenz von nanometrischen Au-Punkten in laserstrukturierten Feldern anhand der Messung der Au 4f-Dublettlinie nachzuweisen. Durch Vergleiche der Au 4f-Dublettsignale in einzelnen laserstrukturierten Feldern mit hochauflösten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen derselben Felder ergab sich, dass aber darüber hinaus über die Anordnung der Au-Punkte - ob statistisch oder periodisch - keine Aussage getroffen werden kann.

AP 2.4: Oberflächennahe Kristallisation von fresnoitischen Gläsern

Grundlage der Untersuchungen war hier, dass mittels XPS mit hinreichender Genauigkeit eine quantitative Bestimmung der Anteile von Ti-Atomen unterschiedlicher Wertigkeit in fresnoitischen Gläsern und Glaskeramiken gelingen kann. In einer frühen Veröffentlichung wurde dies anhand von u. a. BTS-Material demonstriert [16]. Eigene Messungen im Rahmen dieses Arbeitspakets an BTS konnten jedoch die laut dieser Veröffentlichung zu erzielenden Messergebnisse nicht bestätigen. Zusätzlich zur an sich schon schwierigen Auswertbarkeit der Messkurven zeigte sich, dass der Einfluss der Ladungskompensation während der Spektrenaufnahme auf die erhaltenen Peakformen erst recht keine eindeutige Auswertung des gemessenen Ti 2p-Signals mehr zuließ. Je nach Stärke der verwendeten Ladungskompensation ergaben sich bei weitem zu unterschiedliche Peakformen. In einer anderen seither erschienenen Veröffentlichungen wurde die Bestimmung der Wertigkeit von Ti-Atomen im oberflächennahen Bereich von Gläsern mit XPS aus einer ganzen Reihe von Gründen als sehr kritisch gesehen [17]. Stattdessen wurde auf anderer Methoden verwiesen, die sich als erfolgreich erwiesen hatten: einerseits am Synchrotron durchgeführte Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) und andererseits für sehr lokale Untersuchungen die in der letzten Zeit weit fortgeschrittene analytische Elektronenmikroskopie mit Methoden wie

der hochauflösenden Elektronenenergieverlust-Nahkantenstruktur-Spektroskopie (ELNES) [18]. Aus diesen Gründen wurden in diesem Arbeitspaket keine weiteren XPS-Untersuchungen an diesem Materialsystem mehr vorgenommen.

Kurz resümiert lieferten die an den drei sehr unterschiedlichen Modellsystemen dieses Arbeitspakets durchgeführten XPS-Studien sehr aufschlussreiche Erkenntnisse. Es gelang, die Oxidation von IBA-MBE-GdN-Schichten mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft bzw. mit aus dem YSZ-Substrat hineindiffundierten Sauerstoff tiefenaufgelöst mit der polyatomaren Ionenstrahlquelle im Ar-Ionenmodus zu messen. Anhand der gewonnenen Ergebnisse konnte für beide Oxidationswege eine entsprechende Eindämmung gefunden werden. Der bildgebende XPS-Modus und die in den resultierenden XPS-Aufnahmen lokal an definierten Stellen durchführbaren Spektroskopiemessungen mit kleinen Analysebereichen wurden erfolgreich für das Studium von DiMPLA-Au-Punktfeldern angewendet. Trotz der Tatsache, dass die untersuchten Nanostrukturen mit der XPS nicht einzeln lateral auflösbar waren, ergab sich dennoch ein messbarer Effekt über ein ausgedehntes Ensemble von Au-Punkten. XPS-Messungen an Fresnoitproben ergaben, dass die Methode zur Unterscheidung Ti-Atomen unterschiedlicher Wertigkeit in diesem Material nicht wirklich geeignet ist.

AP 3: Ultrapräzisionsbearbeitung mit atomaren Teilchenstrahlen

Ein Schwerpunkt des Forschungsvorhabens ist die Aufklärung von Wechselwirkungsprozessen bei der Oberflächenbearbeitung mittels Plasmajet und reaktiven Ionenstrahlen. Durch die Charakterisierung der Bindungsverhältnisse sowie der Art von Oberflächenkontaminationen können Rückschlüsse auf mikroskopische Effekte, wie selektives Ätzen von Oberflächenkomponenten oder die Bildung von Oxiden, Fluoriden, Chloriden, Nitriden, Kohlenstoffverbindungen oder CF-Polymeren gezogen werden. Nur bei Kenntnis der chemischen Bindungs- und Adsorptionsverhältnisse an der Oberfläche können die jeweiligen Prozessparameter gezielt optimiert werden. Zusätzlich bildet die nanometergenaue Plasmajet-Abscheidung von dünnen, brechungsindexangepassten optischen Schichten sowie von Kohlenstoff-Hartschichten einen weiteren Aspekt der Untersuchung. Für die quantitative Charakterisierung und Aufklärung der chemischen Zusammensetzung sowie der Bindungschemie solcher derart modifizierten bzw. abgeschiedenen Materialien erweisen sich XPS-Untersuchungen als zwingend notwendig.

AP 3.1: Untersuchungen von Oberflächen nach der Behandlung mit mikrowellen- und HF- angeregten chemisch reaktiven Plasmajets

Einkristallines Siliziumkarbid (SiC) besitzt aufgrund seiner kristallographischen Eigenschaften eine kohlenstoff- und eine siliziumterminierte Oberfläche. Auf beiden Seiten eines SiC-Wafers (4H-SiC; (0001) siliziumterminierte und (000-1) kohlenstoffterminiert) wurde ein plasmachemischer Ätzprozess mittels eines atmosphärischen Plasmajets, der mit den Reaktivgasen Tetrafluormethan (CF₄) und Sauerstoff betrieben wurde, ausgeführt. Nach der Plasmabehandlung sollte unter anderem mittels XPS festgestellt werden, ob die Oberflächen Unterschiede im Ätzverhalten aufweisen. Des Weiteren war von Interesse, welchen Einfluss eine Erhitzung der Probe auf 150 °C bzw. 400 °C und eine Variation des Flusses des zum Plasma zugeführten Sauerstoffs während der Plasmabehandlung auf die Verbindungsbildung an der Oberfläche haben.

Zur Auswertung der XPS-Daten wurden die Gesamtkonzentrationen der gefundenen Elemente herangezogen. Bei der Untersuchung der Ätzungen unter Variation der Menge des peripher zum Plasmajet zugeführten Sauerstoffs wurde für beide Seiten des Wafers eine Verminderung des Sauerstoffgehaltes an der Oberfläche mit zunehmender Sauerstoffbeimischung festgestellt (Abb. 3.1.1(a)-(b)).

Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Ätzung der gebildeten Oxidschicht unter Sauerstoffzufuhr wegen Erhöhung des Fluorgehalts im Plasma verbessert wird, die Oxidschichtbildung aber nicht komplett verhindert werden kann, da die Energie der Elektronen im

Plasma durch Sauerstoffbeimischung sinkt und somit weniger elektroneninduzierte Desorption von Reaktionsprodukten auftritt.

Wie in Abb. 3.1.2(a) gezeigt, konnte für die unter Probenheizung geätzten Proben beobachtet werden, dass es im Vergleich zu den bei 25 °C und 400 °C behandelten Proben auf der kohlenstoffterminierten Seite zu einem erhöhten Sauerstoffgehalt der oberflächenschicht bei 150 °C kommt. Für die siliziumorientierte Seite in Abb. 3.1.2(b) konnte lediglich eine niedrigere Sauerstoffkonzentration bei 400 °C gegenüber den geätzten Oberflächen bei 25 °C und 150 °C festgestellt werden. Diese Beobachtung bestätigt die Hypothese, dass das bei den Versuchen unter Probenheizung auftretende Minimum der Ätzraten bei 150 °C Proben-temperatur auf die verbesserte Bildung einer Oxidschicht in diesem Temperaturbereich zurückzuführen ist. Die Bilanz zwischen Siliziumoxidbildung und Ätzung fällt bei 150 °C zu Gunsten der Oxidation aus, was letztlich zu einer Hemmung des Ätzabtrags des SiC-Grundmaterials führt.

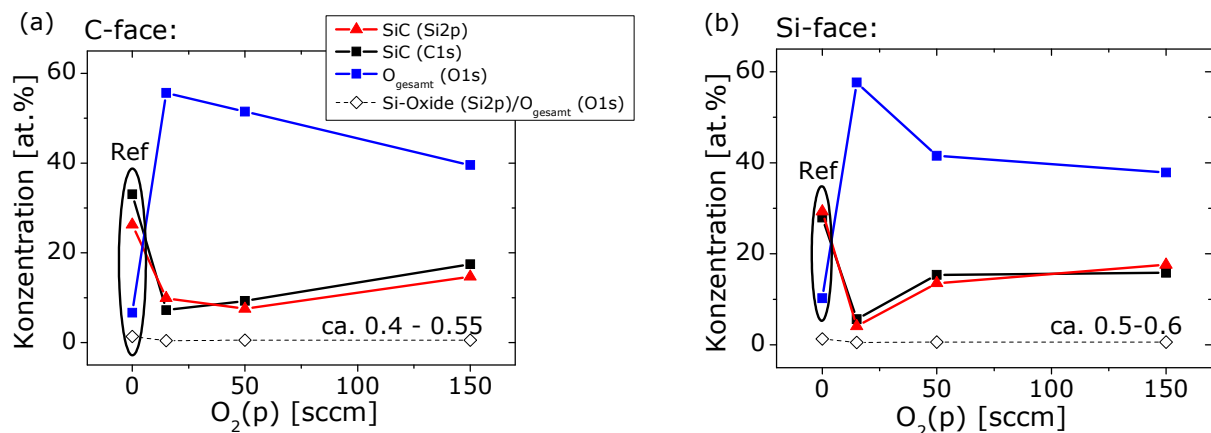


Abb. 3.1.1: Konzentrationen der Elemente in Abhängigkeit der Sauerstoffzumischung zum Plasma für (a) die kohlenstofforientierte Seite (000-1) und (b) die siliziumorientierte Seite (0001).

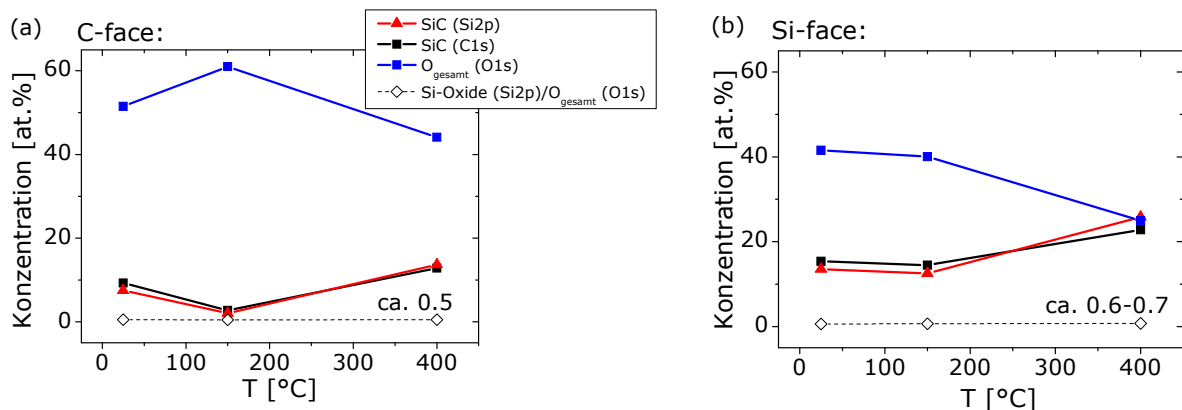


Abb. 3.1.2: Konzentration der Elemente in Abhängigkeit der Proben-temperatur für (a) die kohlenstoffterminierte Seite (000-1) und (b) die siliziumterminierte Seite (0001).

AP 3.2: Untersuchungen zu Oberflächenreaktionen mit reaktiven Ionenstrahlen auf Keramiken und Metallen

Der Einsatz reaktiver Ionenstrahlen (RIBE) für die Materialbearbeitung ist im Vergleich zum Sputtern mit Ar-Ionenstrahlen aufgrund eines erhöhten Materialabtrages als auch einer verbesserten Ätzselektivität besonders geeignet für den Proportionaltransfer von Mikrostrukturen in Oberflächen. Als Ionenquelle für RIBE dient üblicherweise eine Kaufman-Breitstrahlquelle, z. B. mit einer Strahlbreite von 150 mm und einer Strahlhomogenität von < 5 %. Aller-

dings beschränkt die Breite des Strahles die bearbeitbaren Substratdurchmesser, da diese stets kleiner als der Strahldurchmesser sein müssen. Des weiteren ist die bearbeitbare Substratform auf plane und schwach gekrümmte Oberflächen limitiert. Ein Möglichkeit, diese Einschränkungen zu überwinden, wäre die Reduzierung des Strahldurchmessers (z. B. auf 6 mm). Hierzu ließ sich ein stabiler und kontinuierlicher Ionenquellenbetrieb durch den Einsatz einer HF-Ionenquelle erreichen. In Kombination mit einer angepassten Relativbewegung zwischen Substrat und Ionenquelle (rasternd, Strahl parallel zur Oberflächennormalen) ist eine Bearbeitung der spezifizierten Oberflächen möglich. Die Strahlhomogenität ist bei diesem Durchmesser nicht mehr gegeben. Vielmehr handelt es sich um eine Gauß-förmige Strahlstromdichteverteilung. Dies impliziert Begleiterscheinungen wie Unterschiede im Ätzverhalten (Strahlzentrum - Strahlperipherie) durch Redeposition bzw. Schichtbildung aufgrund der inhomogenen lateralen Verteilung der reaktiven Spezies (gebildet aus NF_3 oder NF_3/O_2 Gemischen). Eine Aufgabe im Rahmen dieses Projektes war es, diese Unterschiede im Ätzverhalten, der Redeposition etc. mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen.

Der Einsatz von NF_3 als Reaktivgas (ohne Inertgasbeimischung) erlaubt es, den Ionenstrahldurchmesser auf 6 mm bei stabilen Quellenparametern zu reduzieren. Für die angegebene Zielstellung, der Bearbeitung von Oberflächenformen, deren laterale Abmessung größer ist als der Strahldurchmesser, bedarf es einer präzise gesteuerten Probenbewegung, wobei der Ionenstrahl die Probenoberfläche abrastert. Um hierzu erste Aussagen treffen zu können, wurden auf Siliziumproben mittels des beschriebenen Ionenstrahles und einer konstanten Probengeschwindigkeit Grabenätzungen (oszillierendes Überfahren einer Probenposition mit 100 Gräben) durchgeführt und die resultierende Oberfläche an verschiedenen Punkten, radial ausgehend vom Grabenzentrum, untersucht.

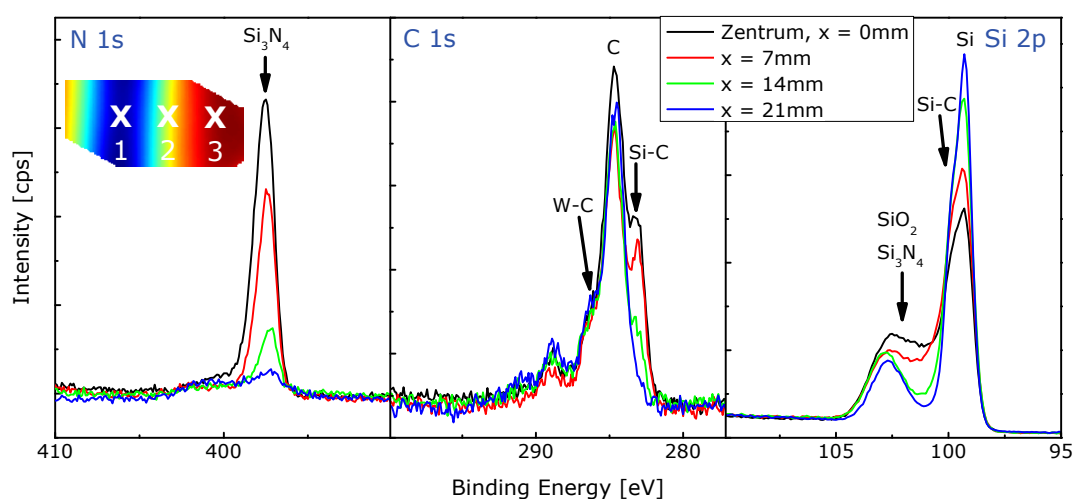


Abb. 3.2.1: Detailspektren für N, C und Si radial zum Grabenzentrum gemessen.

Abbildung 3.2.1 vergleicht hierfür die Detailspektren für Stickstoff, Kohlenstoff und Silizium. Ausgehend vom Grabenzentrum (Position 1; $x = 0$ mm) wurden die Detailspektren in 7 mm-Abständen in Richtung Grabenperipherie an der Probenoberfläche aufgenommen. Aufgrund der Halbwertsbreite des Strahls von ca. 6 mm kommt es bei Position 4 (21 mm vom Grabenzentrum entfernt) nur noch zu einer geringen Ätzwirkung. Die Bindungsenergie von 397,4 eV im N 1s-Signal korrespondiert zu einer Bindung des Stickstoffes an Silizium zu Si_3N_4 . Ausgehend vom Grabenzentrum nimmt die Intensität des Stickstoff-Signals kontinuierlich ab und ist im peripheren Bereich nur noch gering ausgeprägt oder nicht mehr nachweisbar (Position 4). Im C 1s-Signal lassen sich neben dem als natürliche Verunreinigung angelagertem Kohlenstoff (auf der gesamten Probenoberfläche nachweisbar), zwei weitere Bindungsarten nachweisen: zum einen lässt sich ein geringes Signal für eine Wolfram-Kohlenstoff-

bindung bei ca. 286,2 eV detektieren, zum anderen bei ca. 283,1 eV eine Bindung des Kohlenstoffs an Silizium. Die Intensitäten dieser Anteile des C 1s-Signals nehmen ebenfalls kontinuierlich mit zunehmendem Abstand vom Grabenzentrum ab. Die Bindung von Stickstoff und Kohlenstoff an Silizium und deren Verschwinden in der Bearbeitungsperipherie lassen sich im Si 2p-Spektrum verifizieren. Zusätzlich erkennbar ist ein Signalbeitrag, herrührend aus der natürlichen Oxidation der Probenoberfläche während des Transportes zwischen Prozesskammer und XPS-Anlage. Ausgehend von den gezeigten Detailspektren lässt sich feststellen, dass während der Materialbearbeitung mittels eines NF_3 -Ionenstrahls nur die direkt bearbeitete Probenfläche modifiziert wird und die peripheren Randgebiete nahezu kontaminationsfrei bleiben.

Zusätzlich zu diesen Oberflächenspektren wurden tiefenabhängige Messungen durchgeführt, um Aussagen über Schichtbildungsprozesse während des reaktiven Ätzprozesses gewinnen zu können. Zu diesem Zweck bietet der Aufbau des Messinstrumentes die Möglichkeit, nach der Aufnahme eines Spektrums (Übersichts- oder Detailspektrum) mithilfe einer Ionenquelle für eine gewünschte Zeit (im Falle der betrachteten Probe je 180 s) von der Probenoberfläche mittels Ar-Ionenzerstäubung Material abzutragen. Die Gesamttiefe nach einer Gesamtabtragszeit von 1260 s wird anschließend mittels Interferometrie ausgemessen um Rückschlüsse auf die Dicke der gebildeten Schicht zu ziehen.

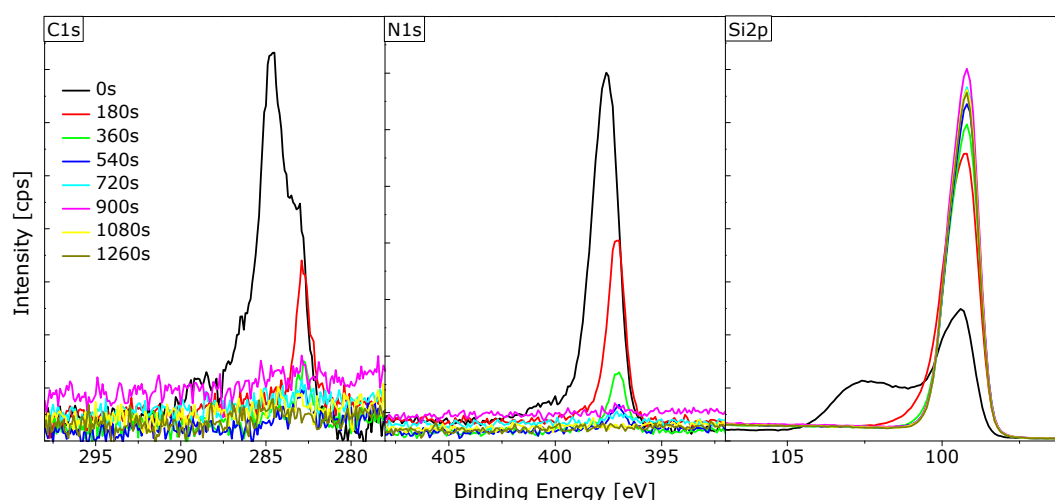


Abb. 3.2.2: Tiefenabhängige Detailspektren für C, N und Si.

Abbildung 3.2.2 stellt die gemessenen Spektren für die Tiefenprofilierung der Signale für Kohlenstoff, Stickstoff und Silizium gegenüber. Ausgehend von den vorangegangenen Ergebnissen wurde das Grabenzentrum (Position 1 in Abb. 3.2.1) als Schwerpunkt der Bearbeitung für diese Tiefenprofilierung gewählt. Die jeweilige schwarze Kurve (Ätzzeit $t = 0$ s) repräsentiert hierbei die auf der Probenoberfläche gemessenen Spektren. Neben den Oberflächenreaktionen während der Materialbearbeitung mit reaktiven Ionenstrahlen treten durch den Probentransport an Luft noch Oxidationsprozesse sowie natürliche Verunreinigungen der Probenoberfläche auf, welche zu einer Verfremdung der Signale beitragen. Die den Kurven entsprechende Abtragszeit ist als Legende für alle Signale im C 1s-Diagramm dargestellt. Die Endtiefe nach der Gesamtputterzeit von 1260 s betrug ca. 20 nm, wobei aufgrund der sich ändernden Oberflächenzusammensetzung keine Aussagen über eine Linearität der Abtragsrate mit der Zeit getroffen werden können. Darüber hinaus werden durch den ersten Zerstäubungsschritt alle Verunreinigungen, welche durch den Probentransport auf die Oberfläche gelangt waren, entfernt, und aus den danach folgenden Spektren lassen sich Aussagen über Schichtbildungsprozesse während des Ätzvorganges treffen.

Aus der Tiefenabhängigkeit des C 1s-Signals ergibt sich, dass der größte Teil des Kohlenstoffes, welcher auf der Oberfläche detektiert wird, nur oberflächlich als Transportverunreinigung abgelagert ist und sich während des ersten Zerstäubungszyklus vollständig entfernen lässt. Es zeigt sich weiter, dass der Kohlenstoff, welcher während des Ätzvorganges auf die

Probenoberfläche gelangt war, an Silizium gebunden ist. Im Detailspektrum des N 1s-Signals lässt sich mit zunehmender Sputterzeit, äquivalent mit zunehmender Tiefe, nur eine Verringerung der Intensität nachweisen. So lässt sich auch in zunehmender Tiefe der Stickstoffpeak dem Si_3N_4 zuordnen. Im Silizium-Signal finden sich zusätzlich zum reinen Silizium noch Hinweise auf die Bindungen von Silizium zu Kohlenstoff und Stickstoff. Zusätzlich entsteht aufgrund der natürlichen Oxidschichtbildung während des Probenverkehrs noch ein weiterer Beitrag von Si-O-Bindungen am Gesamtsignal, sichtbar an einer Schulter des Signals bei einer Bindungsenergie von ca. 102,5 eV.

Die gewonnenen Ergebnisse dienen als Ausgangspunkt für weitere Charakterisierungen des Ätzverhaltens eines NF_3 -Ionenstrahls in der Materialbearbeitung und sollen in kommenden Experimenten auf NF_3/O_2 -Gemische und Quarz-Proben ausgeweitet werden.

AP 3.3: Untersuchungen von plasmajet-abgeschiedenen SiO_xN_y -Schichten

Neben den bisher beschriebenen subtraktiven Verfahren (Plasmajet- und Ionenstrahlätzen) zur Oberflächenbearbeitung bietet die lokale Abscheidung von dünnen, ggf. brechungsindexangepassten optischen Schichten den Vorteil eines additiven Verfahrens, z. B. um nanometrische Löcher oder Poren in Oberflächen durch gezielte Abscheidung eines den Anforderungen entsprechenden Materials (z. B. hinsichtlich des Brechungsindex) aufzufüllen und anschließend die gesamte Oberfläche weiter zu bearbeiten. Bei den abzuscheidenden Schichten handelt es sich um SiO_xN_y , dessen Brechungsindex von der Stöchiometrie der Verbindung abhängt. Eine geeignete Methode, solche Schichten abzuscheiden bietet ein Plasmajetverfahren mit dem Einsatz passender Präkursoren (z. B. HMDSO).

Vorangegangene ERDA-Messungen zeigten allerdings, dass in mit diesem Verfahren abgeschiedenen Schichten nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil an Stickstoff vorhanden ist. Daher wurde der Fokus der Probenanalyse in Richtung SiO_x -Schichten reduziert, um Aussagen über die jeweiligen Bindungszustände von Silizium und Sauerstoff treffen zu können.

Abbildung 3.3.1(a) zeigt am Beispiel eines Sauerstoffflusses von 10 sccm das Detailspektrum eines Si 2p-Peaks und die vom Bindungszustand abhängigen Komponenten. Es lassen sich jeweils drei verschiedene Sauerstoffumgebungen für ein Siliziumatom feststellen, wohingegen kein $\text{Si}(\text{-O})_1$ in den SiO_x -Schichten nachgewiesen werden konnte, obwohl das Silizium in HMDSO nur an einem Sauerstoffatom gebunden ist. Abbildung 3.3.1(b) zeigt den prozentualen Anteil der jeweiligen Sauerstoffumgebung in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss. Hierbei kommt es bei höherem O_2 -Fluss zu einer besseren Fragmentierung des Präkursors, weswegen das Silizium mit höheren Bindungsenergien gebunden ist. Daher nähern die abgeschiedenen Schichten sich mit Erhöhung des Sauerstoffflusses dem stöchiometrischen SiO_2 an.

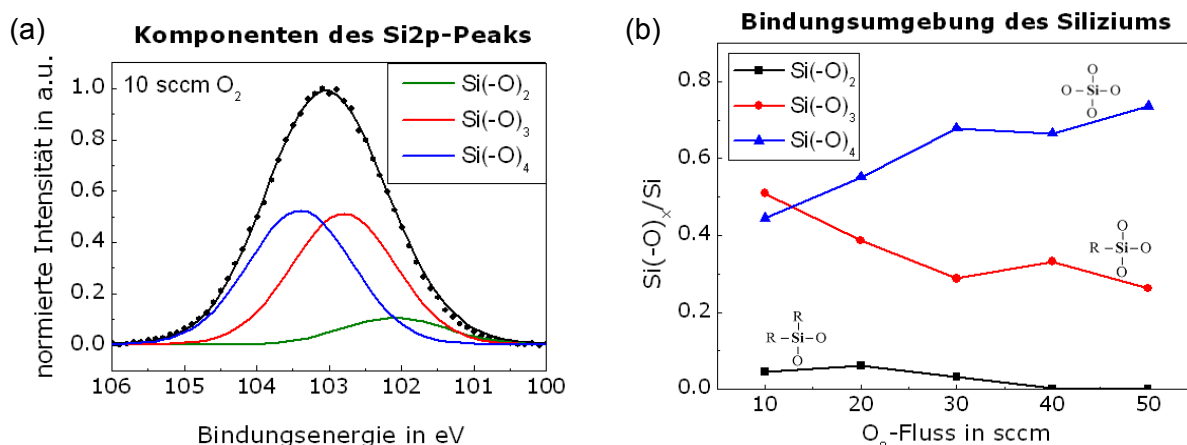


Abb. 3.3.1: Übersicht über die Komponenten des Si 2p-Peaks (a), sowie der Bindungsumgebung des Siliziums (b).

Aufgrund der für die SiO_2 -Abscheidung gewonnenen Resultate wurden andere Präkursoren für die gezielte Schichtabscheidung eingesetzt, um technologisch interessante amorphe, wasserstoffhaltige CN_x -Schichten (aH-CN_x) abzuscheiden. Hierzu wird N_2 direkt in das innere

Röhrchen des Plasmajets eingebracht. In ersten Experimenten sollte der Einfluss der CH_4 -Einleitung in den Plasmajet untersucht werden. Abbildung 3.3.2 vergleicht hierzu die gemessenen Detailspektren (3.3.2(b)) für eine Einleitung des CH_4 gemeinsam mit N_2 in das innere Röhrchen und einem peripher zugeführtem CH_4 mit einem bereits aus der Literatur bekanntem Spektrum von aH-CN Schichten. Es konnte so gezeigt werden, dass die C-N-Bindungsverhältnisse in der Schicht signifikant von der Zumischungskonfiguration am Plasmajet und damit von den energetischen Verhältnissen abhängen, die zur Dissoziation von CH_4 und N_2 bzw. zu deren Reaktion führen.

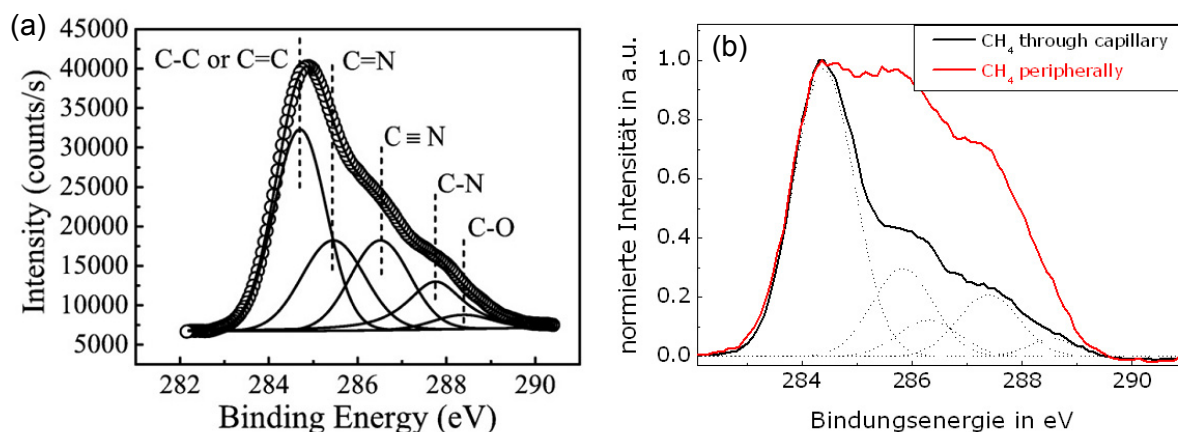


Abb. 3.3.2: Vergleich der bindungszustandsabhängigen Komponenten des C 1s-Peaks: (a) aus der Literatur bekannte Daten [19], (b) gemessene Spektren für unterschiedlichen CH_4 -Einlass.

Zusammenfassend erwies sich die XPS-Methode durch die Spektrenaufnahme mit hoher energetischer Auflösung und der Möglichkeit der tiefe aufgelösten Analyse als sehr hilfreich. Durch Messungen der Gesamtkonzentrationen der gefundenen Elemente konnten für plasmajet-bearbeitete SiC-Proben erste Aussagen über das Ätzverhalten unter Variation des Sauerstoffflusses sowie der Oberflächentemperatur während der Bearbeitung getroffen werden.

Es wurde anhand von orts aufgelösten XPS-Messungen festgestellt, dass während der Materialbearbeitung mittels eines NF_3 -Ionenstrahles nur die direkt bearbeitete Probenfläche modifiziert wird und die peripheren Randgebiete nahezu kontaminationsfrei bleiben. Mit Hilfe gezielter tiefenabhängiger Messungen konnten zudem erste Aussagen über einen Schichtbildungsprozess während des Ätzvorganges mit reaktiven Ionenstrahlen gewonnen werden.

Bei der lokalen Abscheidung von dünnen SiO_x -Schichten mittels Plasmajet ließ sich unter Erhöhung des Sauerstoffflusses nahezu stöchiometrisches SiO_2 abscheiden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass mit Hilfe dieses Verfahrens auch technologisch interessante amorphe, wasserstoffhaltige CN_x -Schichten abgeschieden werden konnten.

AP 4: Barrierschichten mittels photochemischer Konversion von PHPS

Im Forschungsverbundvorhaben (BMBF Fkz. 01RI06007) zur „Herstellung von SiO_x -Barrierschichten aus Polysilazanen bei Normaldruck und niedriger Temperatur mittels VUV-Strahlung“ bestand u. a. eine Aufgabe darin, die Umwandlung der sehr dünnen, etwa 100 nm dicken Schichten aus Perhydropolysilazan (PHPS) anhand von Tiefenprofilen ihrer chemischen Zusammensetzung zu untersuchen. Die zunehmende Ausbildung der dichten SiO_x -Schicht als Gasbarriere behindert die Nachdiffusion des benötigten Reaktanden Sauerstoff, das Abdampfen des Reaktionsproduktes Ammoniak und somit die vollständige Schichtumwandlung. Dies schafft ein Potential für unerwünschte Nachreaktionen. Das bisher eingesetzte SIMS-Verfahren ermöglicht den qualitativen Nachweis einer inhomogenen Schichtzusammensetzung, lässt aber jegliche quantitative Bestimmung der Konzentration als Funktion der Tiefe offen.

AP 4.1: Korrelation der SIMS-Tiefenprofile mit XPS-Tiefenprofilen

Gemäß Vorhabensbeschreibung sollte durch Vergleiche der Signalstärken und Signalverläufe eine Kalibrierung von SIMS-Tiefenprofilen anhand von schädigungsarmen XPS-Tiefenprofilmessungen erzielt werden. Abb. 4.1.1 zeigt die mittels SIMS nachgewiesene zeitabhängige Durchhärtung einer Polysilazan-Schicht am Beispiel von Stickstoff (a) und Sauerstoff (b). Für die dafür ausgewählten negativen Sekundärionen ist in beiden Fällen das erwartete Verhalten – zeitabhängige Konzentrationsabnahme für Stickstoff und -zunahme für Sauerstoff – klar und mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen.

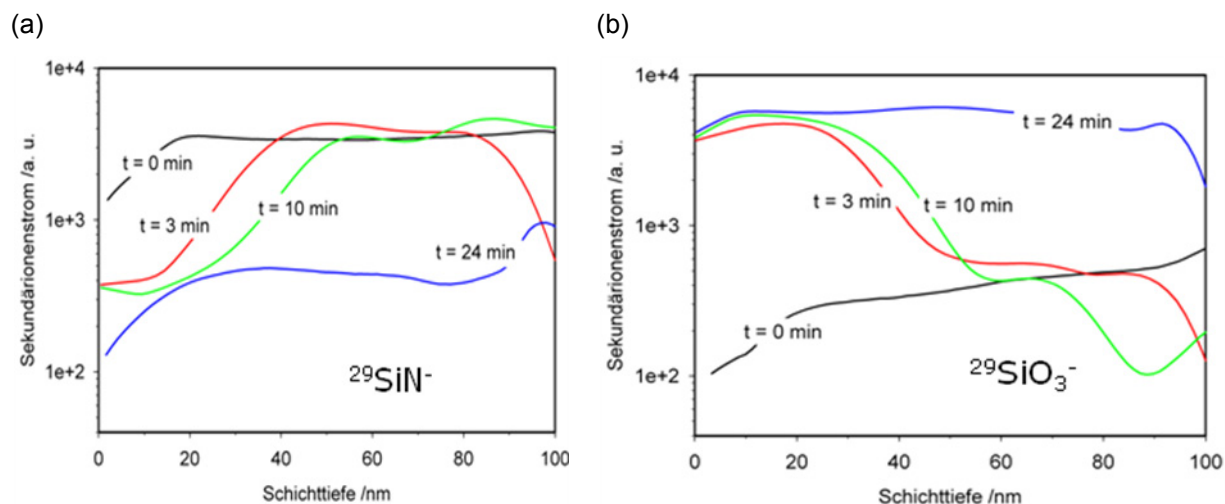


Abb. 4.1.1: Nachweis der VUV-initiierten, zeitabhängigen Durchhärtung einer Polysilazan-Schicht durch SIMS-Tiefenprofile am Beispiel eines N- (a) und eines O-haltigen Sekundärions (b).

Die Sekundärionenausbeute für beide Ionen ändert sich um fast zwei Größenordnungen. Welche tatsächliche Konzentrationsänderung in der Tiefe damit verbunden ist, lässt sich mittels einer Konzentrationsbestimmung (XPS an der Oberfläche) abschätzen. Ursachen dafür sind die Abhängigkeit der Intensitäten von den Bindungsverhältnissen in der Matrix und die auf einen begrenzten Konzentrationsbereich eingeschränkte Linearität der Sekundärionenausbeute.

Durch die Aufnahme von XPS-Tiefenprofilen war es möglich, ohne zusätzlichen Aufwand exakte Tiefenprofile der Elementkonzentrationen zu bestimmen. Abb. 4.1.2 zeigt die Tiefenprofile einer unvollständig und einer vollständig umgewandelten Polysilazan-Schicht.

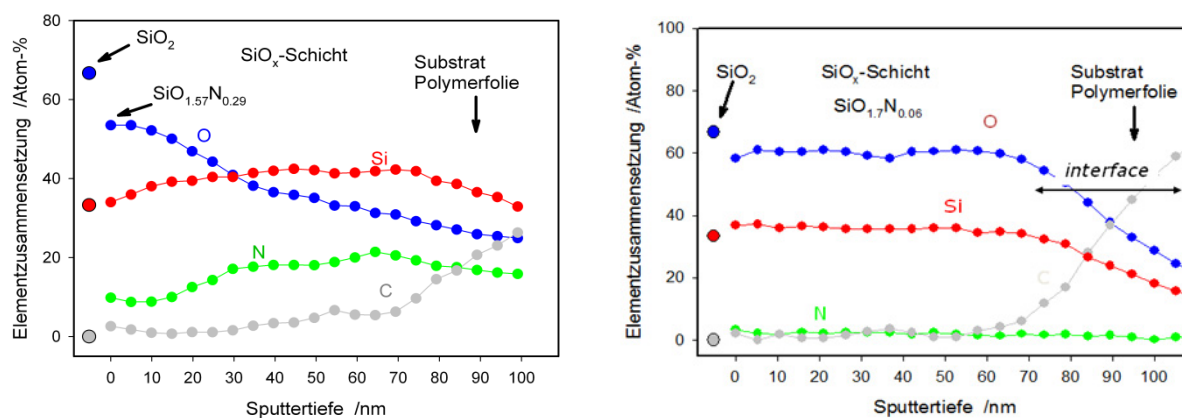


Abb. 4.1.2: XPS-Konzentrations-tiefenprofile von Polysilazan-Schichten nach VUV-initiiertter Umwandlung: unvollständige (links), vollständige Umwandlung (rechts).

Zur Kontrolle wurden für den vorliegenden Fall die erzielten Ergebnisse anhand von Quarzproben überprüft. Die in Abb. 4.1.2 angegebenen Summenformeln geben die Realität sehr genau wieder, wobei der Nachteil, keinen Wasserstoff nachweisen zu können, zu berücksichtigen ist.

Mittels Bestimmung der XPS-Tiefenprofile wurden im Rahmen des oben erwähnten Forschungsprozesses die kumulative VUV-Strahlungsenergie, die anteilige Strahlungsenergie zweier verschiedener VUV-Strahlertypen, die Bandgeschwindigkeit, die Intensität der Vortrocknung der PHPS-Schicht (Minimierung von Lösemittelresten in der Schichttiefe) und die Sauerstoffkonzentration im Bestrahlungskanal einer Pilotanlage (siehe Abb. 4.1.3) optimiert.



Abb. 4.1.3: Schematische Darstellung einer Pilotanlage zur Herstellung von Barrierschichten von Rolle zu Rolle auf Polymerfolien.

Darüber hinaus wurde die Wirkung verschiedener Katalysatoren auf den Umwandlungsprozess und die wegen der erschwerten Sauerstoffzufuhr über Stunden bis Tage andauernde Nachreaktion in der Schicht untersucht (Abb. 4.1.4).

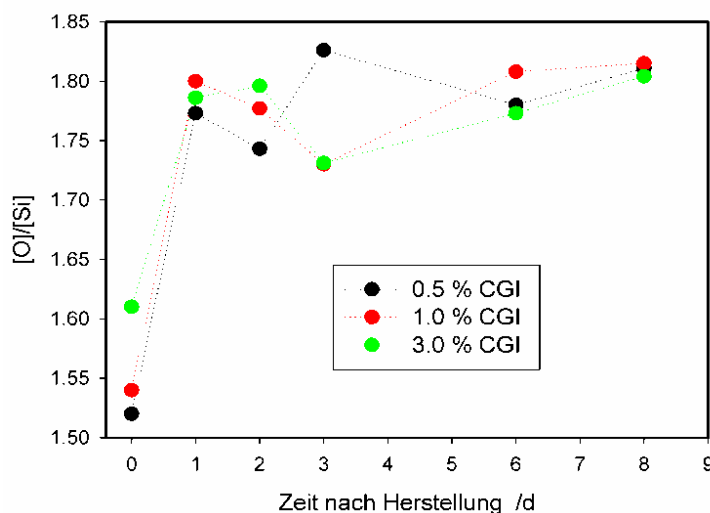


Abb. 4.1.4: Zeitliche Veränderung des Verhältnisses $[O]/[Si]$ infolge Nachreaktion bei verschiedenen Katalysator-Konzentrationen.

Für den Komplex der hier vorgestellten Messaufgaben wurden die anfänglich durchgeführten SIMS-Messungen durch die XPS-Messungen wegen der realisierten direkten Bearbeitung des Analysenproblems mit hoher Genauigkeit in einem Schritt vollständig ersetzt.

AP 4.2: Schädigungsarme chemische Tiefenprofilierung von Barrierschichten unter Verwendung einer polyatomaren (Coronen-)Ionenquelle

Die Herstellung der SiO_x -Barrierschichten aus Polysilazan erfolgt mittels VUV-Bestrahlung auf Polymersubstraten. Um eine über die gesamte Schichtdicke näherungsweise homogene Verteilung der absorbierten Strahlungsenergie zu erreichen, muss letztere ausreichend hoch dosiert werden. Infolgedessen gelangt ein beträchtlicher Teil der Strahlung in das darunter liegende Substrat. Aus technologischen Gründen ist das nicht die blanke Polymerfolie, sondern eine acrylatbasierte Planarisierungsschicht, die die Rauigkeit der Substratoberfläche einebnen soll. Die dort eindringenden VUV-Photonen werden infolge der im Wellenlängenbereich der VUV-Strahlung sehr hohen Absorptionskoeffizienten mit einer mittleren Eindringtiefe um 200 nm vollständig absorbiert und lösen photochemische Degradationsvorgänge aus. Es war das Ziel der Untersuchungen, quantitativ und qualitativ Informationen zu erhalten, bis zu welcher Schichttiefe welche Prozesse stattfinden.

Zunächst wurde versucht, mittels einer für anorganische Proben üblicherweise eingesetzten und bewährten Ar-Ionenquelle diese Profile durch flächigen Materialabtrag zu erzeugen. Dabei wurde der bekannte Sachverhalt bestätigt, dass bereits schonende Zerstäubung mit einer niedrigen Ar-Ionenenergie von 2 keV zur vollständigen Zerstörung der organischen Matrix bis hin zur Graphitisierung führt. Anschließend wurde an gleichartigen Proben die polyatomare Coronen-Ionenquelle zum Materialabtrag eingesetzt. In diesem Fall konnte anhand der Elementkonzentration von Kohlenstoff und Sauerstoff bei zunehmender Zerstäubungstiefe in der Schicht auch für hohe Coronen-Ionenenergien von 12 und 16 keV kaum eine Schädigung der organischen Matrix festgestellt werden (Abb. 4.2.1).

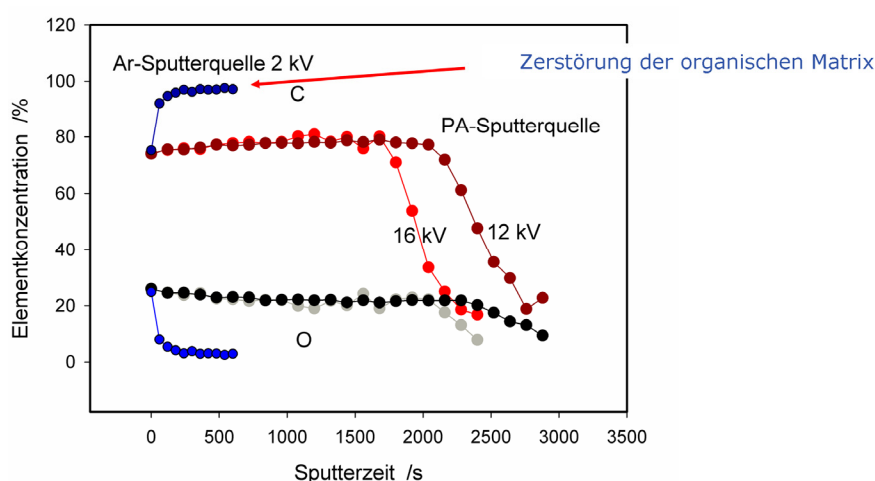


Abb. 4.2.1: Vergleich Ar-Ionenzerstäubung – polyatomare Coronen-Ionenzerstäubung: Acrylatschicht auf Si-Wafer.

Der Vergleich der Wirkung verschiedener Coronen-Ionenenergien (8 keV und 12 keV) auf die Feinstruktur des C 1s-Peaks in einer Acrylatmatrix dokumentiert die abnehmende Schädigung mit abnehmender Ionenenergie (Abb. 4.2.2).

Weiterhin wurde der Einfluss des bei der XPS-Analyse einwirkenden Röntgen-Photonen auf eine Acrylatmatrix bewertet. Zunächst wurde die auf die Probe einwirkende Strahlungsdosis mittels Dosimeterfolie photometrisch bestimmt. Für typische Messreihen zur Erstellung von Tiefenprofilen beträgt sie zwischen 12 und 75 kGy. Das sind für Acrylate noch unterkritische Dosen, wobei 75 kGy aber schon eine signifikante Belastung darstellen kann. Eine Messung an einer Acrylatprobe, an der ein kompletter Tiefenprofil-Messablauf simuliert wurde, ohne dabei die Ionenquelle zu aktivieren, und die nach Ablauf von 30 Messzyklen mit etwa 75 kGy belastet war, zeigte am C 1s-Peak (Abb. 4.2.3) und am O 1s-Peak vernachlässigbare Veränderungen.

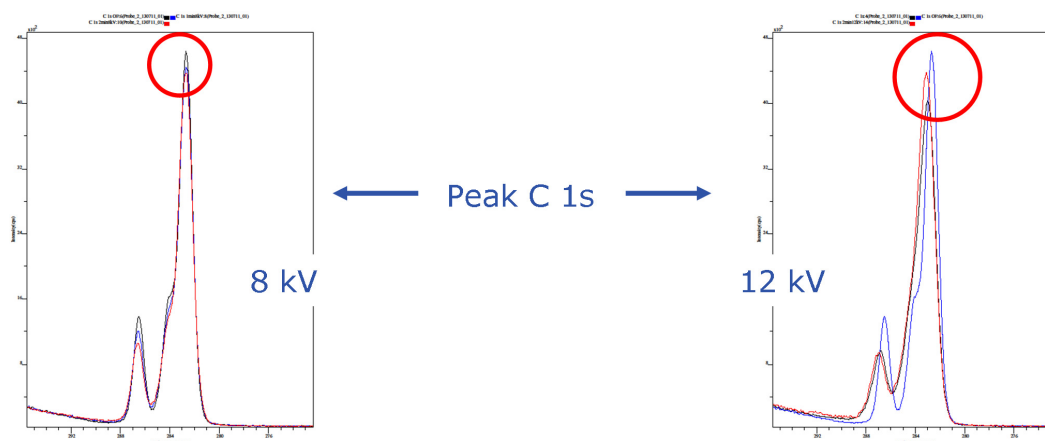


Abb. 4.2.2: Veränderungen am C 1s-Peak einer Acrylatschicht nach Zerstäubung mit 8 und 12 keV Coronen-Ionen (blau – 0 min; rot – 1 min; schwarz – 2 min).

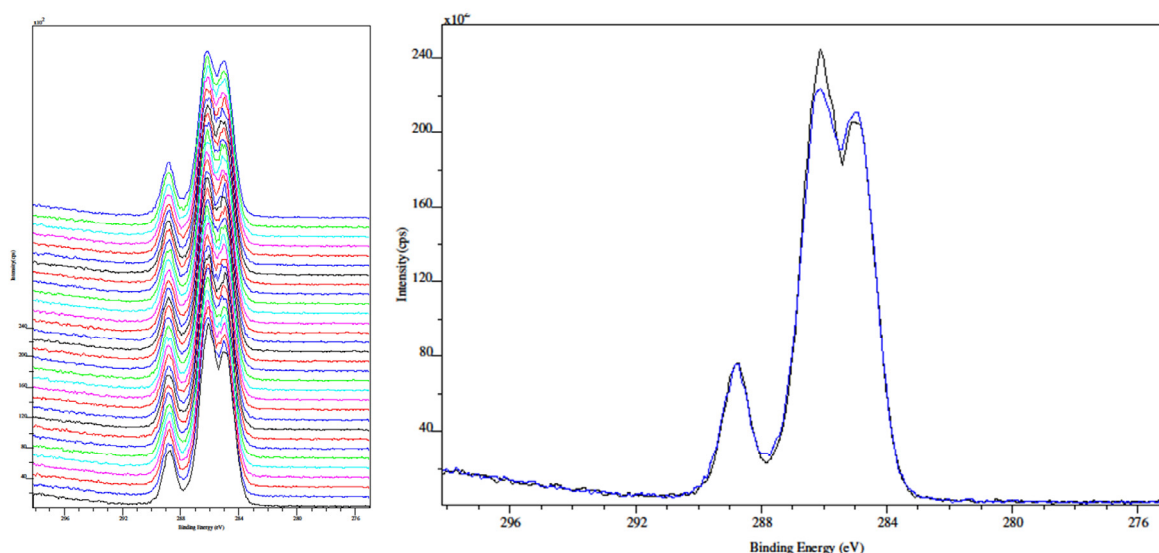


Abb. 4.2.3: Veränderungen am C 1s-Peak einer Acrylatschicht während einer Röntgen-Strahlungsbelastung von 0 bis 75 kGy (30 Zyklen mit je 2,5 kGy); links - Spektrum der Proben mit 0 kGy und 75 kGy (blau) Belastung allein.

Derartige Untersuchungen sollten für verschiedene Materialklassen jeweils bei Bedarf durchgeführt werden, da an anders gearteten organischen Proben durchaus signifikante Veränderungen auftreten könnten.

Aufbauend auf den geschilderten Vorversuchen konnte nun die Untersuchung von VUV-induzierten Degradationsvorgängen in der unter der Polysilazanschicht liegenden Acrylatschicht durchgeführt werden. Dazu wurden auf Silizium-Wafern Acrylatschichten aufgebracht, mit VUV-Strahlung im Umfange der technologisch realistisch einwirkenden Strahlung belastet und analysiert. Die bei der Herstellung der Tiefenprofile durch Zerstäubung entstehenden Krater wurden vermessen, um zu prüfen, ob die XPS-Signale nach jedem Abtragungsschritt im Wesentlichen aus einer Materialebene der Schicht stammen. Die Interferogramme der mit Weißlicht-Interferometrie vermessenen Krater für verschiedene Energien der Coronen-Ionen sind in Abb. 4.2.4 dargestellt.

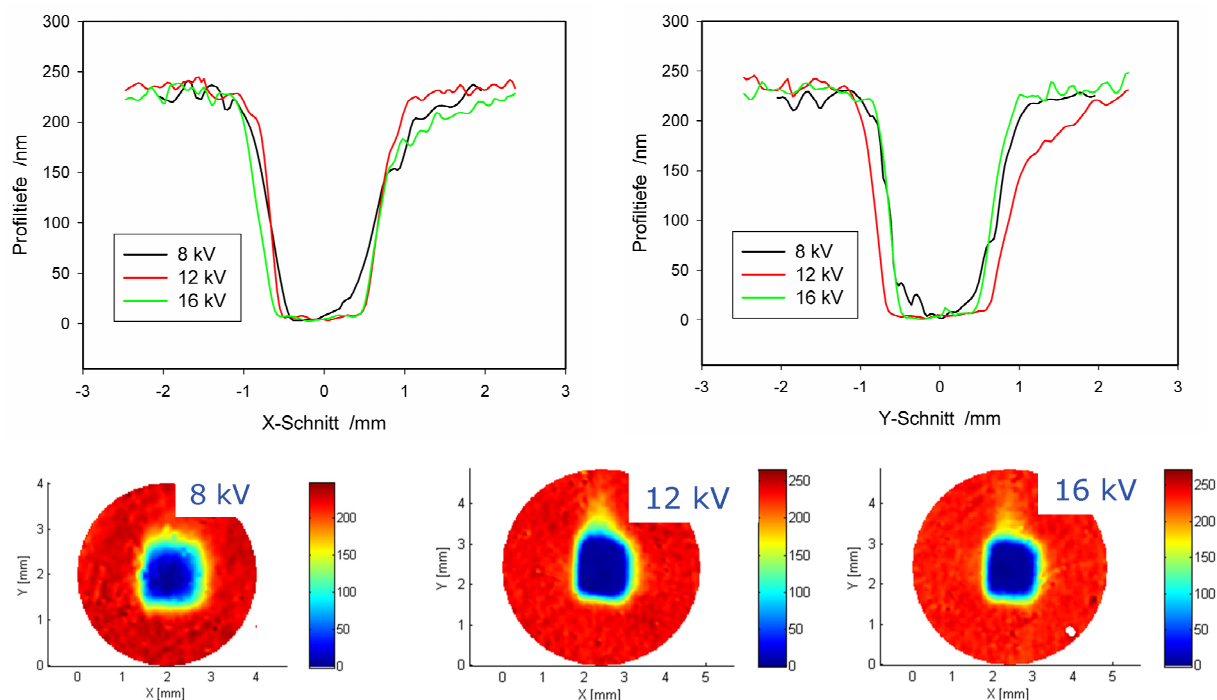


Abb. 4.2.4: Schnittprofile und Falschfarben-Interferogramme von Zerstäubungskratern nach Materialabtrag mittels einer polyatomaren Ionenquelle nach 30 Messzyklen bei verschiedenen Coronen-Ionenenergien (Beschleunigungsspannungen: 8, 12 und 16 kV).

Die Interferogramme der durch Ionenbeschuss erzeugten Krater zeigen im Kraterboden eine weitgehend ebene Oberfläche, wobei die mit höherer Ionenenergie hergestellten Krater noch etwas ebener sind. Bei diesen Materialuntersuchungen gilt es also der beste Kompromiss zwischen geringer Schädigung und großer Ebenheit des Kraterbodens zu finden. Mit 8 keV Coronen-Ionen erzielte Tiefenprofile an mit Elektronenbestrahlung bzw. mit VUV-Strahlung ($160 \text{ nm} < \lambda < 190 \text{ nm}$) ausgehärteten Acrylatproben (SR454) zeigt im Vergleich Abb. 4.2.5.

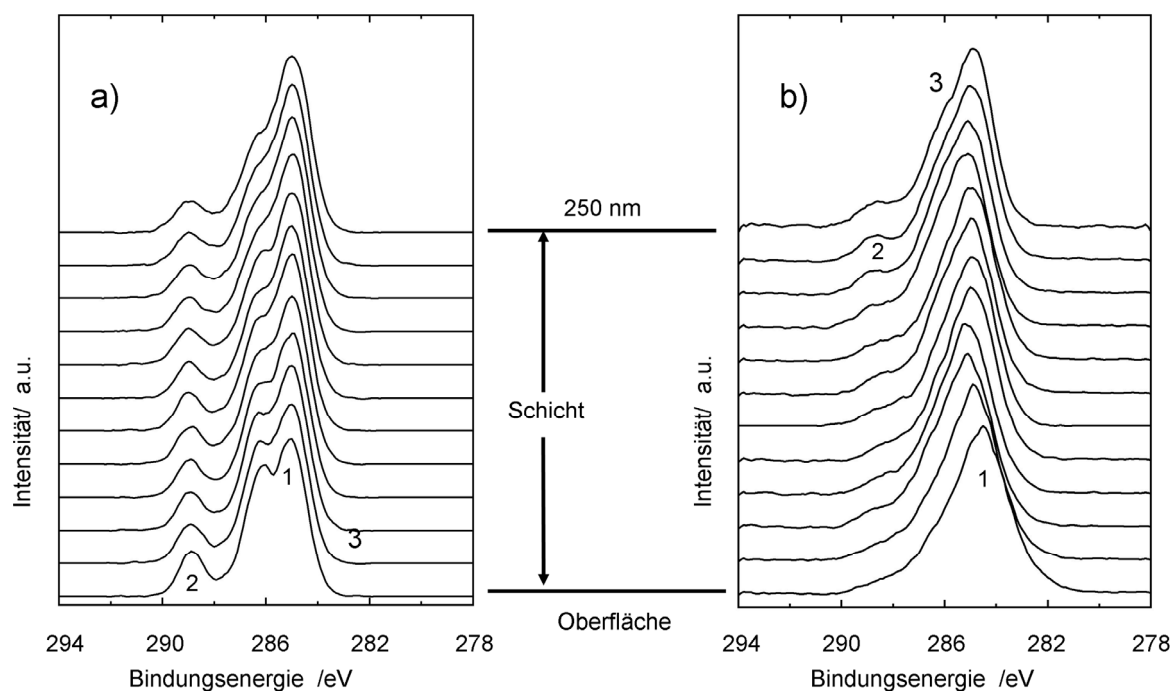


Abb. 4.2.5: XPS-Tiefenprofile des C 1s-Peaks einer Acrylatschicht (SR454), (a) gehärtet mit Elektronenbestrahlung ($D = 100 \text{ kGy}$) und (b) gehärtet mit VUV-Strahlung ($E = 400 \text{ mJ cm}^{-2}$).

Die elektronenstrahlgehärtete Probe zeigt die typischen chemischen Verschiebungen am C 1s-Peak, die neben dem Hauptpeak (1) bei 285 eV den Carboxylpeak bei 289 eV (2) und den Etherpeak bei 286 eV (3) zeigen. Diese charakteristischen Peaks sind über die gesamte Schichtdicke erhalten und zeigen mit fortschreitender Messdauer leichte Degradationerscheinungen, die auf die oben genannten methodenspezifischen Belastungen zurückzuführen sind. Am C 1s-Peak der VUV-gehärteten Probe sind demgegenüber sowohl der Carboxyl- als auch der Etherpeak an der Oberfläche vollständig verschwunden. Erst in größeren Tiefen der Schicht tritt der Carboxylpeak wieder deutlich hervor und der Etherpeak beginnt sich zu auszubilden. Es wurde gezeigt, dass die VUV-induzierte Schädigung bis in Tiefen von mehreren 100 nm in die Schicht nachweisen lässt. Dieses Erkenntnis wird genutzt, um bei der Entwicklung von Vielschichtsystemen unter Verwendung von VUV-Strahlung zum Aushärten einzelner Schichten Materialien auszuwählen, die gegenüber dieser Strahlung möglichst stabil sind.

Zusammengefasst wurde im AP 4 gefunden, dass es reproduzierbar möglich ist, mit der Ar-Ionenquelle präzise XPS-Tiefenprofile an PHPS-generierten SiO_x -Schichten bis ca. 200 nm Dicke zu erstellen. Tiefenprofile an organischen Schichten sind wegen starker Degradation durch die energiereichen Ar-Ionen nicht verwertbar.

Bei Coronen-Ionenbeschuss aus der polyatomaren Ionenquelle erfolgt an organischen Proben bei der Auswahl geeigneter Parameter nur eine geringfügige Degradation. Der Materialabtrag gelingt vergleichsweise ohne größere Zunahme der Rauheit. Die Konzentrations-tiefenprofile sind weitestgehend unverfälscht, die Feinstruktur des C 1s-Peaks bleibt erhalten, wodurch dieser sehr gut quantitativ auswertbar bleibt.

AP 5: Biofunktionale Oberflächen

Die Funktionalisierung von Oberflächen für biologische und medizinische Anwendungen steht vor folgenden grundlegenden Herausforderungen:

- Vermeidung unspezifischer Adsorption von Biomolekülen, meistens Proteinen, an Oberflächen sowie der gleichzeitigen Erzeugung von spezifisch biomolekül-bindenden Oberflächen (Biosensorik, Probenvorbereitung durch chromatographische Verfahren, Antifouling, etc.)
- Integration biokompatibler Eigenschaften, die es einerseits ermöglichen, die Anbindung, Wachstum und Teilung von Zellen zu unterstützen und zu steuern, und die gekennzeichnet sind durch Funktionen wie Bioabbaubarkeit und mechanische Festigkeit (Regenerative Medizin, Implantatmaterialien, etc.)

In beiden Fällen ist die chemische und topologische Struktur der Oberfläche ein wichtiger Faktor, insbesondere gewinnt der Aspekt der 3-Dimensionalität mikrodimensionaler Materialien für biologische Anwendungen zunehmend an Bedeutung. Im Rahmen des Projektes wurden XPS-Untersuchungen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung an funktionalisierten polymeren Oberflächen mit nano- und mikrodimensionalen Strukturabmessungen insbesondere auf dem Gebiet poröser Materialien durchgeführt, welche für den Einsatz in biologischen Systemen relevant sind.

AP 5.1: XPS-Tiefenprofilmessungen an biofunktionalen Oberflächen mit höchster Tiefenauflösung unter Verwendung der schädigungsarmen polyatomaren (Coronen-) Ionenquelle

Die Tiefenprofil-Untersuchungen an biofunktionalen Oberflächen führten insbesondere aufgrund der technischen Probleme bei der Inbetriebnahme der diversen polyatomaren Ionenquellen zu keinen Ergebnissen. Es ist bislang aber auch fraglich, ob Tiefenprofilmessungen an solchen Materialsystemen genügend aussagekräftig sein werden, denn bei der Untersuchung solcher inhomogen strukturierten, porösen Probenoberflächen ist bei einem Abtrag der Oberfläche mit einem weitaus komplexeren Verhalten als bei unstrukturierten, ebenen

Oberflächen zu rechnen. Inwieweit hier Tiefenprofilanalysen sinnvolle Ergebnisse liefern können, wird erst in der Zukunft zu untersuchen sein. Aufgrund dessen wurde stärker darauf fokussiert, primär die Oberflächen relevanter Proben zu charakterisieren. Dies ist im folgenden innerhalb des Berichts für das AP 5.2 eingehend dargestellt.

AP 5.2: Untersuchung von biofunktionalen Oberflächen bei hoher spektraler Auflösung

(a) Vergleichende Untersuchungen zur Modifizierung von Polystyrenoberflächen mit strahlenchemischen Methoden

Die kovalente Anbindung von Biomolekülen an inerte Polymeroberflächen erfordert deren primäre Oberflächenaktivierung, wobei sich strahlenchemische Methoden als praktikabel erwiesen haben. Um die Effizienz der am IOM zur Verfügung stehenden Verfahren besser einordnen zu können, wurden vergleichende Untersuchungen zur Oberflächenfunktionalisierung mittels Elektronenbestrahlung, VUV-Bestrahlung (Wellenlänge 172 nm) und Plasma-behandlung durchgeführt und die entsprechenden Proben mittels XPS charakterisiert (Abb. 5.2.1). Plasmabehandlung und VUV-Bestrahlung zeigten hierbei eine vergleichbare und deutlich höhere Effizienz als Elektronenbestrahlung.

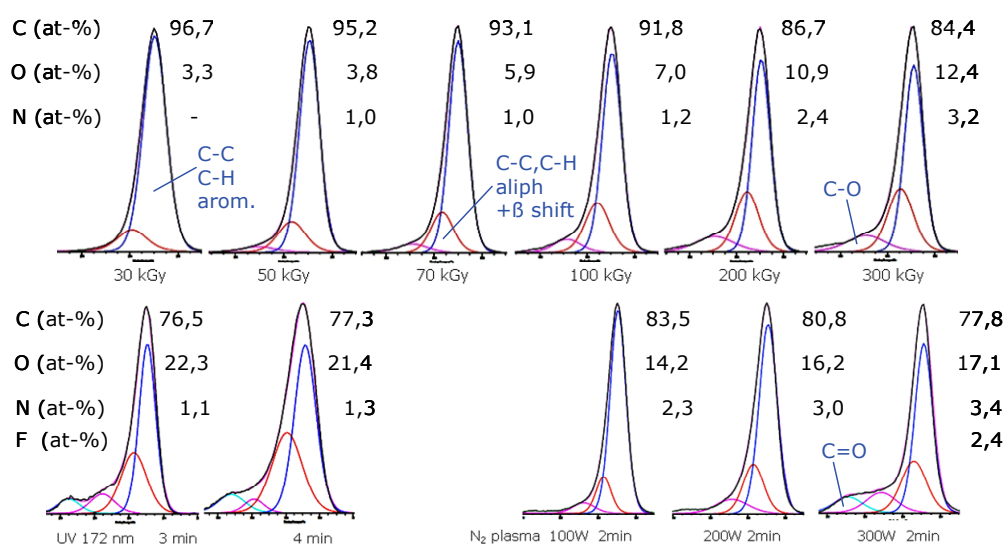


Abb. 5.2.1: Vergleich des C 1s-Signals sowie der chemischen Zusammensetzung unterschiedlich strahlenchemisch modifizierter Polystyrenoberflächen.

Nachfolgende chemische Oberflächenfunktionalisierungsschritte auf unterschiedlich aktivierten PS-Oberflächen mittels NH₂-funktioneller Bausteine konnten durch XPS-Analytik nachgewiesen werden (Tab. II). Der gemessene Stickstoffanteil ermöglichte dann Rückschlüsse auf den Erfolg der Funktionalisierung. Die chemische Funktionalisierung und damit einhergehende Eigenschaftsveränderungen wurden zusätzlich mit oberflächenenergetischen Methoden verifiziert.

PS Samples 3 min 172 nm	Water (°)	Dim (°)	Surf. Energy mN/m	Disp. mN/m	Polar. mN/m	C at-%	XPS O at%	N at%
+AEMA-GA-TEPA G1	47,3 ± 2,6	31,3 ± 1,9	59,7	43,7	16	78,0	16,7	5,3
+AEMA-(GA-TEPA) ₂ G2	48,7 ± 3,5	40,2 ± 3,6	56,7	39,5	17,2	77,6	16,2	6,2
Untreated PS	89,2 - 86,3	35,4 - 48,1	36,9 - 48,8	35,4 - 48,8	0 - 1,5	98,4	1,6	-
N ₂ Plasma +G1	55,4	47	51	35,9	15,0	73,8	19,8	6,4
N ₂ Plasma +G2	46,9	42,3	57,2	38,4	18,8	71,8	20,1	8,1

Tab. II: Zusammenstellung der XPS-Daten und zugehöriger Kontaktwinkeldaten aminofunktionalisierter Oberflächen.

(b) Funktionalisierung von Mikropartikeln mit Polymeren zur Anbindung von Biokatalysatoren

Aminofunktionalisierte magnetische Mikropartikel dienten als Modelloberfläche zur Immobilisierung von Biomolekülen. Diese wurden mittels Glutaraldehyd und Polyallylamin funktionalisiert, um die Anzahl freier NH_2 -Gruppen zu erhöhen. Die zugänglichen freien Aminogruppen wurden mittels Pentafluorbenzaldehyd markiert. Deutlich wurde, dass eine Modifizierung mit PAAM die Zahl der freizugänglichen NH_2 -Gruppen erhöhen konnte, dies ist an der Zunahme des F/C-Verhältnisses nachvollziehbar.

	C [At.%]	O[At.%]	N [At.%]	F [At.%]	N/C	F/C
Partikel (pur)	$63,0 \pm 0,1$	$32,4 \pm 0,0$	$3,7 \pm 0,0$	$0,8 \pm 0,0$	$5,9 \pm 0,0$	$1,2 \pm 0,0$
PAAM-Partikel	$59,8 \pm 2,4$	$31,9 \pm 3,3$	$5,0 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,7$	$5,6 \pm 0,2$

Tab. III: Atomkonzentrationen auf der Oberfläche magnetischer Mikropartikel.

Auf diesen Oberflächen konnte nun wiederum Trypsin kovalent immobilisiert werden und die Aktivität der modifizierten Partikel bestimmt werden. Die Modifizierung der Partikel mit PAAM ermöglichte die Immobilisierung einer größeren Anzahl von Trypsinmolekülen, so dass im Vergleich zu den unbehandelten Partikeln eine aktivere Oberfläche erhalten werden konnte.

(c) Belastungsuntersuchungen an biologischem Material

Zur Abschätzung der Schädigungswirkung biologischen Materials durch anregende Röntgen-Strahlung wurde die Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Albumin innerhalb von 1 h Messzeit verfolgt. Sowohl im Bereich des C 1s- und N 1s-Signals konnten keine signifikanten Veränderungen nachgewiesen werden (siehe Abb. 5.2.2). Es ist daher davon auszugehen, dass Polymere und Biomoleküle während einer Standardmessung stabil bleiben und nicht degradieren.

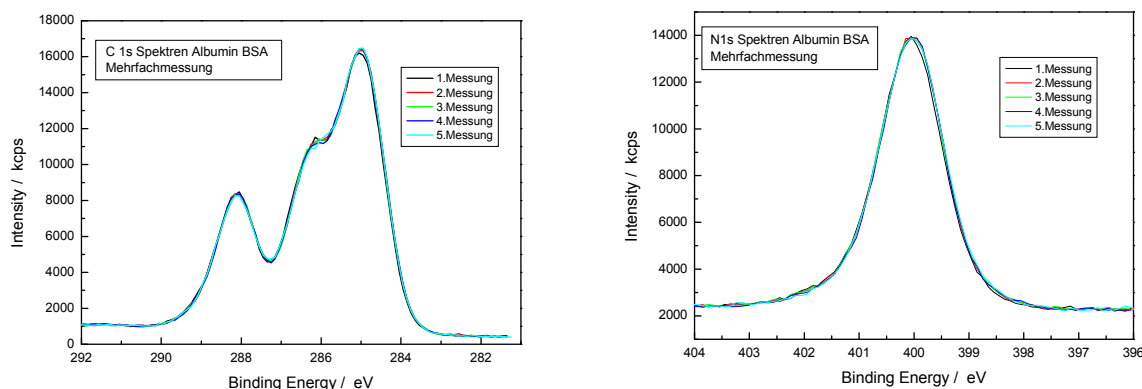


Abb. 5.2.2: C 1s- und N 1s-Signale von Albumin nach Mehrfachmessungen.

AP 5.3: Untersuchung des Härtungsprozesses und der Funktionalisierung poröser Medien für den Einsatz in der Affinitätschromatographie

Im Rahmen des Arbeitspaketes wurden poröse monolithische Materialien strahlenchemisch (Elektronenstrahl- oder UV-Strahlungsinduziert) synthetisiert und funktionalisiert und die entsprechenden Prozesse mit XPS untersucht. Hierbei werden in der Arbeitsgruppe zwei unterschiedliche Prozesse der Synthese poröser Materialien verfolgt: erstens ein während der strahleninduzierten Polymerisation stattfindender Phasenseparationsprozess zwischen dem sich bildenden Polymer und dem Lösungsmittel und zweitens eine strahleninduzierte Polymerisation in einer Struktur gebenden Matrix (hier: Eis, Cryogelee), die nachfolgend abgebaut wird.

(a) Cryogelee

Innerhalb eines DFG-Projektes zum Thema „Studien zur Herstellung, Charakterisierung und Anwendung von elektronenstrahlgehärteten polymeren Cryogelen“ werden makroporöse Materialien in unterschiedlichen Formaten synthetisiert (vgl. Abb. 5.3.1). Die elektronenstrahlinduzierte Polymerisation ist ein neuer Ansatz, um hochporöse Cryogelee zu erhalten. Eiskristalle bilden hierbei die Template für die Poren, die eigentliche Reaktion findet in einer Mikrophase um die Eiskristalle in der organischen Monomerphase statt. Wichtig sind für den Bestrahlungsprozess Temperaturen, welche eine Eiskristallisation ermöglichen, da ansonsten ausschließlich Gele erhalten werden.

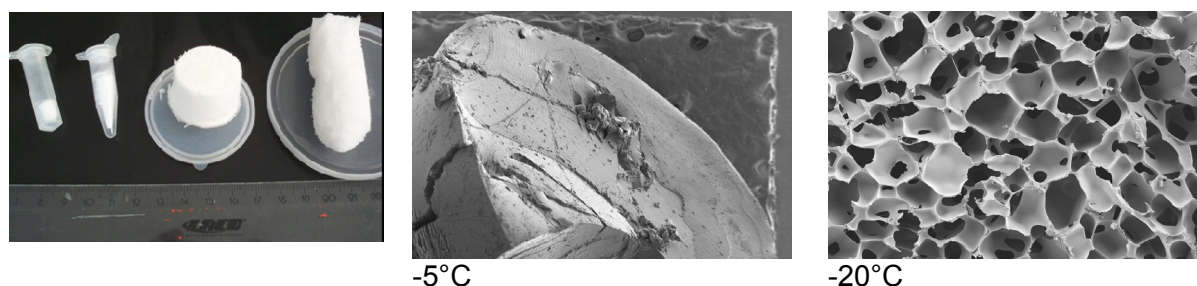


Abb. 5.3.1: links: Cryogelee, synthetisiert in unterschiedlichen Formaten, mitte und rechts: Einfluss der Bestrahlungstemperatur auf Cryogelmorphologie.

Mittels XPS ist es möglich, die chemische Zusammensetzung der Cryogelee zu untersuchen. So konnte u. a. die These gestützt werden, dass ab einer hinreichenden Energiedosis weitere Dosiserhöhung keinen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Cryogelee mehr hat und dass mit einer vergleichsweise geringen Dosis von 12 kGy gearbeitet werden kann. Diese Cryogelee können durch Copolymerisation mit aminofunktionalen Polymeren wie Polyallylaminhydrochlorid (PAAm) funktionalisiert werden. Der Nachweis der erfolgreichen Immobilisierung kann mittels XPS erfolgen, sofern der Nachweis von Stickstoff (gebunden in NH_2 -Gruppen) in der Cryogelstruktur gelingt.

Zusammensetzung	O [At. %]	N [At. %]	C [At. %]	Cl [At. %]
10 Gew.-% Acrylat, 5,0 Gew.-% PAAm	28,4	3,1	64,6	3,9
10 Gew.-% Acrylat, 2,5 Gew.-% PAAm	30,8	0,9	67,0	1,2
7,5 Gew.-% Acrylat, 2,5 Gew.-% PAAm	28,9	2,3	65,6	3,1
7,5 Gew.-% Acrylat, 5,0 Gew.-% PAAm	28,0	2,7	66,1	3,2

Tab. IV: Atomkonzentrationen ermittelt aus XPS-Spektren von aminofunktionalisierten Cryogelen.

Es ist realisierbar, in diese Systeme Biomoleküle wie z. B. Enzyme während der Elektronenstrahl-induzierten Polymerisation einzulagern. Am Beispiel von Trypsin sei dies näher gezeigt: Die gleichbleibende Aktivität des Enzyms nach der Elektronenbestrahlung bei tiefen Temperaturen wurde nachgewiesen. Trypsin, welches mit einer Dosis von 12 kGy bestrahlt wurde, zeigt nahezu keine Verluste in der Aktivität. Die Aktivität wurde mit einem Standardverfahren (Freisetzung von para-Nitroanilin durch Trypsin-katalysierte Hydrolyse des Substrates Benzoyl-L-argininparanitroanilid) photometrisch getestet.

Nachweisbar ist das eingelagerte Enzym mittels XPS über das Stickstoffsignal (Abb. 5.3.2). Es ist aufgrund der Sensitivität des XPS-Gerätes nunmehr möglich, selbst Konzentrationen im unteren At.-%-Bereich signifikant nachzuweisen, in diesem Fall den Stickstoff des immobilisierten Enzyms. Leider erlaubt der C 1s-Peak keine definitiven Aussagen darüber zu treffen, ob das Enzym physikalisch oder chemisch immobilisiert wurde. Und für eine einge-

hendere Analyse des N 1s-Peaks ist die Intensität zu klein. Verursacht wird dies durch die eher raue und nicht-ideale Oberfläche der Cryogele. Vermutet werden kann aber eine chemische Anbindung von Trypsin über die NH_2 -Gruppen. Diese Reaktion wurde bereits bei der Immobilisierung von Polyallylamin auf monolithischen Träger nachgewiesen.

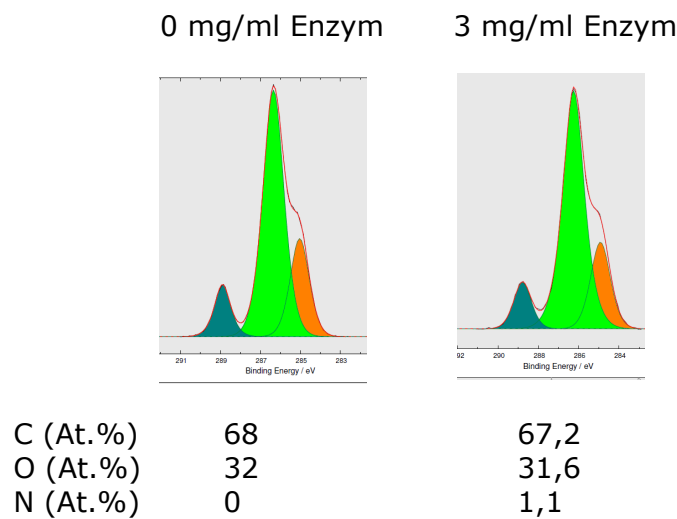


Abb. 5.3.2: Vergleich der chemischen Zusammensetzung anhand des C 1s-Peaks von Cryogelen mit und ohne eingelagertem/immobilisiertem Enzym.

(b) Poröse monolithische Polyacrylatmaterialien hergestellt über einen Phasenseparationsprozess und deren chemische Modifizierung

Die Herstellung poröser Polymermaterialien im präparativen Maßstab über Elektronenstrahl-induzierte Synthese mit Hilfe eines 10 MeV-Linearbeschleunigers führte bezüglich der chemischen Zusammensetzung zu sehr homogenen Materialien. Dies war aus Simulationsberechnungen zur Dosisverteilung als auch aus Dosimetrieexperimenten nicht zu erwarten gewesen (Abb. 5.3.3, Tab. V). Entsprechende XPS-Untersuchungen für die Elektronenstrahl-induzierte Anbindung von funktionellen Polymeren an die präparativen porösen Trägermaterialien sollen daher auch zukünftig fortgeführt werden.

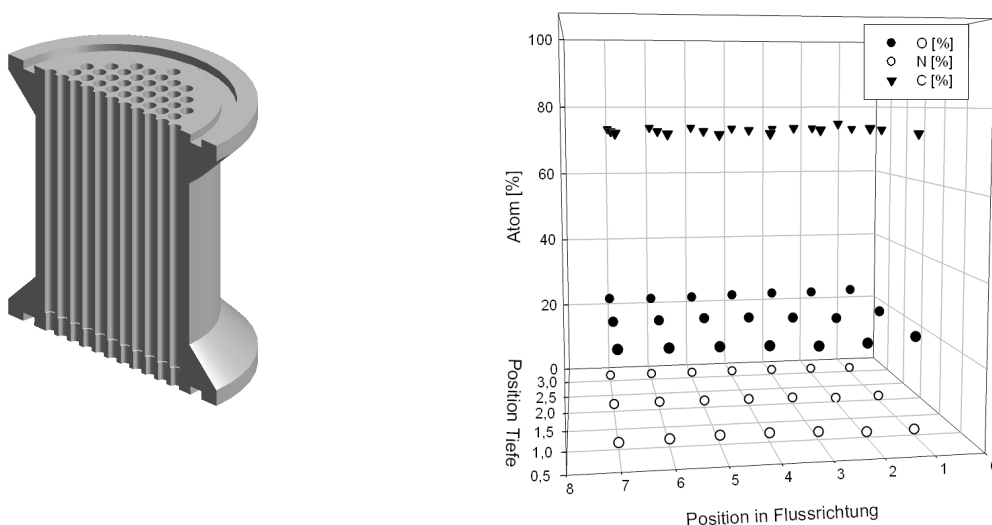


Abb. 5.3.3: Schnitt durch eine präparative Säulenkartusche (links, Durchmesser ca. 6 cm) und chemische Zusammensetzung der in der Säulenkartusche generierten porösen monolithischen Strukturen an unterschiedlichen Positionen.

O [At.%]	N [At.%]	C [At.%]	F [At.%]
24,1 ± 0,6	1,7 ± 0,3	74,2 ± 0,5	-
Nach Reaktion mit PFBA			
21,9	1,6	72,0	4,5
Monolith ohne PAAm-Modifizierung nach Reaktion mit PFBA als Kontrolle			
	26,4	73,6	

Tab. V: Chemische Zusammensetzung präparativer Polyacrylatmonolithen.

Hier kann man sich an bereits durchgeführten Untersuchungen an porösen Trägern im analytischen Format (Säulendurchmesser 3 mm) orientieren. Mit Hilfe von XPS-Untersuchungen konnten Synthesebedingungen entwickelt und optimiert werden, die zu einer hohen NH_2 -Funktionalität der Oberfläche führten.

Modifizierung	F [At.%] nach PFBA-Modifizierung
Unmodifiziert	0,9 - 1,6
Acryliertes Polyethylenimin	1,8 - 3,8
Acryliertes Polyallylamin	3,4 - 3,8
Polyallylamin	> 10,0 - 16,9

Tab. VI: Fluorgehalt an der Oberfläche NH_2 -Polymer-modifizierter Polyacrylatmonolithen nach Modifizierung mit Pentafluorbenzaldehyd.

Neben der strahlenchemischen Funktionalisierung inerte poröser Träger mit chemisch aktiven Verbindungen ist die *in situ*-Erzeugung immobilisierter Nanopartikel mittels 10 MeV-Elektronenbestrahlung zur Herstellung geträgerter Katalysatorsysteme oder für bioanalytische Fragestellungen, z. B. über die Plasmonenresonanz bei Bindung von Analytmolekülen (z. B. Proteinen), von Interesse. Untersuchungen wurden bezüglich der Elektronenstrahl-initiierten Synthese von Gold-Nanopartikeln an porösen Polymermaterialien mit EDX im Rasterelektronenmikroskop (Abb. 5.3.4) und mit XPS durchgeführt. Die hohe Sensitivität des Photoelektronenspektrometers erlaubte den Nachweis von 0,5 At.% Gold an der Oberfläche (Abb. 5.3.5). In Zukunft wird die XPS weiter eingesetzt werden, um den Gehalt, aber auch die Struktur geträgerter metallischer Nanopartikel zu untersuchen und zu optimieren.

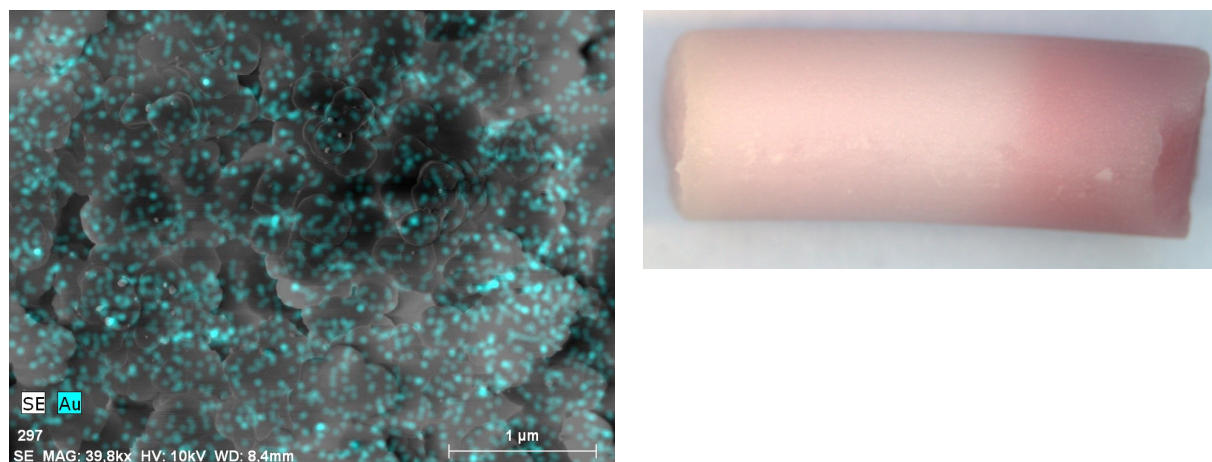


Abb. 5.3.4: Links: EDX-REM-Aufnahme von Gold-Nanopartikeln auf einem porösen monolithischen Polyacrylat-Trägermaterial; rechts: orts aufgelöste Funktionalisierung eines 3 mm dicken porösen, monolithischen Polyacrylat-Trägermaterials über Elektronenbestrahlung mit Gold-Nanopartikeln (violett, Übergangsbereich modifiziert-unmodifiziert).

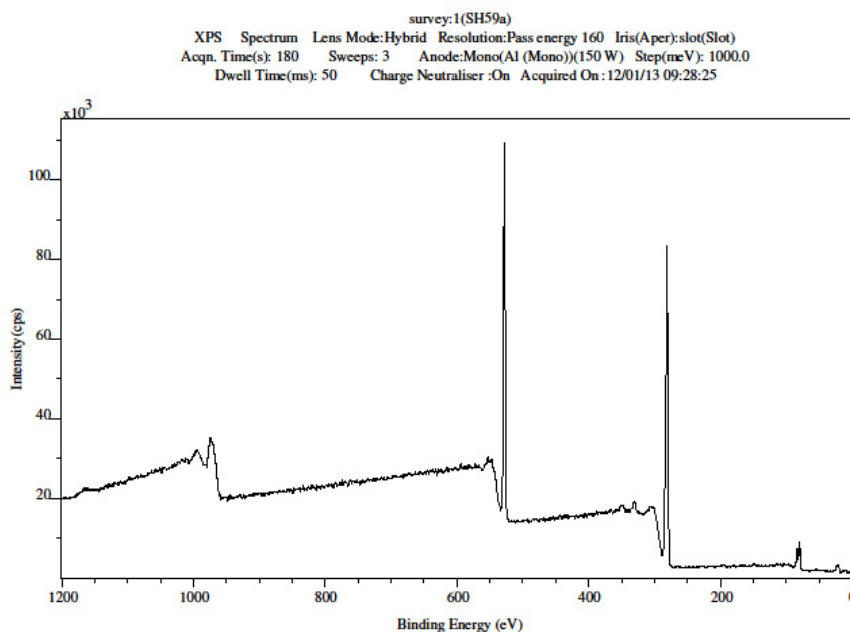


Abb. 5.3.5: XPS-Übersichtsspektrum eines mit Gold-Nanopartikeln modifizierten Polyacrylat-Monolithen; chemische Zusammensetzung: O 28,2, C 70,7, Au 0,5 (alle Angaben in At.%).

Zusammenfassend konnte anhand ausgewählter Beispiele die Bedeutung von XPS-Messungen im Bereich der biofunktionalen Oberflächen dargelegt werden. Insbesondere die hohe Sensitivität des nunmehr verfügbaren Photoelektronenspektrometers im unteren At.-%-Bereich ermöglicht definierte Aussagen über Veränderungsprozesse an Oberflächen mit biologischer Relevanz. Aufgrund des verbesserten spektralen Auflösungsvermögens des XPS-Systems lassen sich im Prinzip Bindungszustände noch akkurater charakterisieren. Dies ist bei der Analyse strahlenchemischer Modifizierungsprozesse äußerst nützlich. Bei Fragestellungen der kovalenten oder adsorptiven Anbindung von Proteinen an Oberflächen sind weitere Untersuchungen, eventuell auch vorerst an einfacheren Modellsystemen nötig, um hier hinreichende Aussagen treffen zu können.

Literatur

- [1] C.D. Wagner, *Anal. Chem.* **44** (1972) 967.
- [2] M.P. Seah, in *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. by D. Briggs and J.T. Grant, IM Publications 2003.
- [3] R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan, *Surf. Interface Anal.* **37** (2005) 589.
- [4] J.W. Gerlach, J. Mennig, B. Rauschenbach, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 061919.
- [5] M. Mäder, T. Höche, J.W. Gerlach, R. Böhme, K. Zimmer, B. Rauschenbach, *Phys. Status Sol. (RRL)* **2** (2008) 34.
- [6] T.B. Thiede, M. Krasnopolski, A.P. Milanov, T. de los Arcos, A. Ney, H.-W. Becker, D. Rogalla, J. Winter, A. Devi, R.A. Fischer, *Chem. Mater.* **23** (2011) 1430.
- [7] J. Hedmann, N. Martensson, *Phys. Scripta* **22** (1980) 176.
- [8] L. Neumann, J.W. Gerlach, B. Rauschenbach, *Thin Solid Films* **520** (2012) 3936.
- [9] M. Mäder, Th. Höche, J.W. Gerlach, R. Böhme, B. Rauschenbach, *Phys. Status Sol. B* **247** (2010) 1372.
- [10] D.C. Lim, I. Lopez-Salido, R. Dietsche, M. Bubek, Y.D. Kim, *Surf. Sci.* **600** (2006) 507.
- [11] C. Xu, T. Sriharan, S.G. Mhaisalkar, M. Srinivasan, S. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 6217.
- [12] J. Garcia-Serrano, A.G. Galindo, U. Pal, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **82** (2004) 291.
- [13] G.M. Veith, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, G.W. Ownby, N.J. Dudney, *J. Catal.* **231** (2005) 151.

- [14] Y.-F. Han, Z. Zhong, K. Ramesh, F. Chen, L. Chen, J. Phys. Chem. C **111** (2007) 3163.
- [15] Q. Deng, X.-M. Li, Z.-S. Peng, Y.-F. Long, L.-M. Xiang, T.-J. Cai, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **20** (2010) 437.
- [16] M. Schneider, W. Richter, R. Keding, C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids **226** (1998) 273.
- [17] I. Avramov, Th. Höche, G.S. Henderson, J. Non-Cryst. Solids **354** (2008) 4681.
- [18] Th. Höche, M. Grodzicki, F. Heyroth, P.A. van Aken, Phys. Rev. B. **72** (2005) 205111.
- [19] Ni et al., Thin Solid Films **516** (2008) 7422.

7 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Kosten verteilen sich auf die Positionen

- Photoelektronenspektrometersystem KRATOS AXIS Ultra DLD mit polyatomarer Ionenstrahlquelle,
- eine Wissenschaftlerstelle,
- Kongressreisen (In- und Ausland) und
- Verbrauchsmaterialien.

Die Kosten wurden wie im Förderantrag beschrieben eingehalten. Die Position „UPS-Erweiterung“ entfiel nach begründetem Verzicht und Zustimmung des Projektträgers (Begründung: siehe Punkt „Meilensteine“ auf Seite 4).

8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Das Vorhaben hatte die Funktion eines „Schlüsselexperiments“. Es sollte letztlich dazu dienen, Innovationen auf dem Gebiet der Material- und Werkstoffforschung insbesondere bei mikrodimensionalen bis hin zu nanodimensionalen Systemen zu befördern und für diese Systeme neue Anwendungsfelder zu erschließen. Eingedenk der Vielzahl der im Vorhaben zu bedienenden Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte, deren Diversität bezüglich den Anforderungen an die Untersuchungen und des einzugehenden Risikos hinsichtlich der Machbarkeit war es notwendig, ein solches Vorhaben durch staatliche Förderung zu realisieren.

9 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Der Nutzen des Vorhabens und die Verwertbarkeit der Ergebnisse stellt sich wie im Folgenden beschrieben dar:

- Die unmittelbare wissenschaftliche Verwertung der im Rahmen des Vorhabens erzielten Ergebnisse erfolgte bereits zum Teil in Form von Publikationen in renommierten, internationalen Fachzeitschriften, Fachvorträgen und Posterpräsentationen auf nationalen und internationalen Tagungen. Weitere Publikationen befinden sich im Stadium der Vorbereitung (bedingt durch die Verzögerungen aufgrund technischer Probleme ist hier eine gewisse Nachlaufzeit entstanden).
- Die veröffentlichten Ergebnisse bilden hierbei die Basis für eventuelle bzw. geplante Neu- oder Nachfolgeprojekte beispielsweise bei der DFG oder beim BMBF.
- Insbesondere Promotionsarbeiten, u. a. innerhalb der in Leipzig beheimateten Exzellenz-DFG-Graduiertenschule BuildMoNa, profitierten einerseits im wissenschaftlichen Sinne vom Vorhaben. So flossen Teilergebnisse aus dem Vorhaben bereits in eine

Dissertationsschrift ein und werden auch weit nach Ende der Vorhaben noch in mehrere weitere Dissertationsschriften einfließen.

- Das Vorhaben stellte andererseits einen wesentlichen Bestandteil in der Ausbildung qualifizierten Nachwuchses am IOM und über das IOM hinaus im Rahmen der Graduiertenschule BuilMoNa an der Universität Leipzig dar. Das XPS-System an sich und Teile der Ergebnisse wurden dazu in Lehrveranstaltungen, wie z. B. Vorlesungen an der Universität Leipzig mit einbezogen.
- Die wirtschaftliche Verwertbarkeit der Ergebnisse ist in einigen wenigen Teilbereichen des Vorhabens aufgrund des Grundlagencharakters der Untersuchungen erst in weiter Ferne zu sehen, aber für die Mehrzahl der Teilbereiche bestehen unmittelbar große Aussichten. Da die meisten der bearbeiteten Fragestellungen per se stark anwendungsorientiert sind, bilden die Ergebnisse daraus ein starkes und über viele Teilforschungsbereiche hinweg diversifiziertes Fundament, auf dem später neue Industrieprojekte entstehen können.

10 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Den während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen zu beschreiben gestaltet sich aufgrund der Vielzahl der Themenbereiche sowie der vielseitigen und vielschichtigen Aufgabenstellung als nicht ganz einfach und zu umfangreich für einen Schlussbericht. Daher beschränkt sich die folgende kurze Darlegung auf XPS-bezogene neue Erkenntnisse im Bereich der bearbeiteten Forschungs- und Entwicklungsthemen:

- AP 1: Die Plasmaimmersions-Ionenimplantation und -Deposition, wie sie am IOM angewandt wird, ist eine sehr spezialisierte Technologie zur Modifizierung von oberflächennahen Probenbereichen bzw. zur energetischen Deposition von Schichten. Vergleiche mit Proben, die mit anderen Verfahren hergestellt werden, sind in vielen Fällen nicht sinnvoll, da eine brauchbare Vergleichsbasis hinsichtlich der Phasen-, bzw. der Schichtbildungsprozesse fehlt. Im besonderen bei den photokatalytisch aktiven Titanoxidschichten ist dies der Fall, da in den letzten Jahren im Zuge des Fortschritts in der Nanotechnologie vor allem Nanopartikel, Nanodrähte, etc. aus diesem Material ins Zentrum der Aufmerksamkeit gerückt sind.
- AP 2: Weltweit existieren nur einige wenige Gruppen, die sich mit der Forschung an GdN beschäftigen, insbesondere zu nennen ist hier eine Gruppe in Neuseeland. Die in der letzten Zeit veröffentlichten Arbeiten zu GdN sind zum größten Teil Theoriearbeiten über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Materials. Experimentelle Arbeiten sind hingegen eher rar. Es findet sich nur eine Arbeit, in der XPS-Messungen inklusive Tiefenprofil von GdN-Schichten präsentiert werden [6]. Die darin gezeigten XPS-Messkurven von mit metallorganischer Gasphasenabscheidung hergestellten, polykristallinen GdN-Schichten bestätigen Linienlage und -form jener aus diesem Vorhaben. Bezüglich der Oberflächenchemie von GaN-Schichten gab es keine relevanten neuen Erkenntnisse. Da die DiMPLA-Methode bislang ausschließlich am IOM angewandt wird, gab es diesbezüglich keine anderen Stellen. Wohl aber gibt es Erkenntnisse über Au-Nanopartikel auf oxidischen Oberflächen für katalytische Anwendungen, die bereits im Ergebnisteil dieses Berichts zitiert wurden.
- AP 3: Die Kombination von Plasmajet-Methoden mit XPS-Messungen der behandelten Oberflächen ist an sich eher eine Seltenheit und daher finden sich in der neueren Literatur kaum Arbeiten dieser Art. In den meisten Fällen werden nur Ergebnisse des Ätzprozesses, wie z. B. die erreichte Ätzrate, die laterale Präzision der Ätzung, sowie die erhaltene Oberflächenrauheit angegeben. Beim reaktiven Ionenstrahlätzen unter Einsatz von NF_3 als Reaktivgas verhält es sich ähnlich. Bei der Schichtabscheidung mit Plasmajet-Verfahren werden an anderen Stellen in der Regel kohlenstoffhaltige

Präkursoren eingesetzt, um diverse, stark kohlenstoffhaltige Schichten zu erhalten. Die Verwendung siliziumhaltiger Präkursoren ist selten anzutreffen.

- AP 4: Ausgehend von Entwicklungen bei SIMS-Herstellern gab es auf dem Gebiet der Tiefenprofilerstellung organischer Materialien erste Schritte in Richtung von Ar-Clusterionen-Quellen als zusätzliche bzw. alternative Abtragsquellen zu den bereits existierenden polyatomaren Ionenquellen auf der Basis organischer Moleküle. Der Ansatz erscheint auch für die tiefenaufgelöste XPS-Analytik vielversprechend, aber Nachweise für die Eignung solcher Quellen insbesondere hinsichtlich eines schädigungsarmen Probenabtrags sind noch zu erbringen.
- AP 5: Biofunktionale Oberflächen mit XPS zu untersuchen ist nach wie vor eine Herausforderung aufgrund der Art und der Form des Probenmaterials. Ebene Proben mit homogener Bedeckung sind hier wegen der Anforderungen an die Funktionalität und an die äußere Form des erzeugten Materials nicht die Regel. Erzielte Fortschritte beziehen sich hier daher eher auf die analytische Vorgehensweise, wie z. B. das Einkühlen des Probenmaterials oder andere Probenpräparationstechniken.

11 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Publikationen

AP 1:

S. Mändl, C. Díaz, J.W. Gerlach, J.A. García,
Near Surface Analysis of Duplex PIII Treated CoCr Alloys,
Nucl. Instrum. Meth. B (in Vorbereitung).

AP 2:

L. Neumann, J.W. Gerlach, B. Rauschenbach,
Initial stages of the ion-beam assisted epitaxial GaN film growth on 6H-SiC(0001),
Thin Solid Films 520 (2012) 3936.

J.W. Gerlach, W. Assmann, B. Rauschenbach,
Origin of oxygen contamination during epitaxy of GdN films on YSZ(100) substrates,
(in Vorbereitung).

J.W. Gerlach, M. Mäder, Th. Höche, D. Hirsch, B. Rauschenbach,
Local elemental and surface chemistry analysis of laser-nanostructured ultrathin gold films,
(in Vorbereitung).

AP 3:

I.-M. Eichentopf, G. Böhm, T. Arnold,
Etching mechanisms during plasma jet machining of silicon carbide,
Surface & Coatings Technology 205 (2011) S430–S434.

T. Arnold, G. Boehm, I.-M. Eichentopf, M. Janietz, J. Meister, A. Schindler,
Plasma jet machining - A novel technology for precision machining of optical elements,
Vakuum in Forschung und Praxis 22 (4) (2010) 10.

A. Mießler, T. Arnold,
Surface treatment using a subaperture NF₃-reactive ion beam (Arbeitstitel),
(in Vorbereitung)

AP 4:

A. Sobottka, L. Drößler, M. Lenk, L. Prager, M. R. Buchmeiser,
An open argon dielectric barrier discharge VUV-source,
Plasma Process. Polym. 7 (8) (2010) 650-656.

L. Prager, L. Wennrich, W. Knolle, R. Heller, A. Prager, U. Decker,
In **Creation of organic-inorganic multilayer systems: aspects of photochemical-based fabrication of gas barriers,**
2nd International Conference on Thermosets 2011, Berlin, 21.-23.09. (2011), PYCO, F., Ed.
Berlin, 2011; p. 26.

L. Prager, L. Wennrich, M. Dubiel, R. Heller,
Aspekte der Herstellung und Charakterisierung von organisch/anorganischen Schichtsystemen am Beispiel von Barriereverbunden,
19. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, Dresden, 19.-20.10. (2011) p. 50-54.

L. Prager, L. Wennrich, S. Naumov, W. Knolle, A. Prager,
Absorption of acrylates and polysilazanes in the far UVC and VUV regions,
Mater. Chem. Phys. 134 (2012) 235-242.

L. Wennrich, H. Khalil, C. Bundesmann, U. Decker, J.W. Gerlach, U. Helmstedt, D. Manova, S. Naumov, L. Prager,
Photochemical production of aluminium oxide layers via vacuum-violet irradiation of an aluminium-organic precursor,
(in Vorbereitung)

AP 5:

A. Boulares-Pender, A. Prager, S. Reichelt, C. Elsner, M.R. Buchmeiser,
Functionalization of plasma-treated polymer surfaces with Glycidol,
J. Appl. Polym. Sci. 121 (2011) 2543-2550.

S. Reichelt, C. Elsner, A. Pender, M. Buchmeiser,
Tailoring the surface of magnetic microparticles for protein immobilization,
J. Appl. Polym. Sci. 121 (2011) 3628-3634.

Vorträge auf Tagungen, Workshops, etc.**AP 1:**

S. Mändl,
Biocompatibility of cobalt chromium alloys after PIII treatment,
11th Int. Workshop on Plasma Based Ion Implantation & Deposition (PBII&D), Harbin, China, 08.-12.09.2011.

AP 2:

J.W. Gerlach, L. Neumann, M. Abd El Khair, B. Rauschenbach,
Early stages of ion beam assisted epitaxial growth of GaN films on 6H-SiC(0001),
18th International Vacuum Congress (IVC-18), Beijing, China, 23.-27.08.2010.

J.W. Gerlach, W. Assmann, B. Rauschenbach,
Origin of oxygen contamination during epitaxy of GdN films on YSZ(100) substrates,
European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA), Cardiff, Wales, 04.-09.09.2011.

B. Rauschenbach,
Selbstorganisierte Nanostrukturen - Grundlagen und Applikationen,
Workshop 'Intelligente, ressourcenschonende Prozess-Technologien unter Nutzung von Selbstorganisationseffekten', Materials Valley Heraeus Hanau, 24.04.2011.

B. Rauschenbach,
Nanotechnologie an Oberflächen,
WGL-Forschungsfelddiskussion, Berlin, 07.06.2011

B. Rauschenbach,
Ionenstrahl induzierte Nanostrukturen - Grundlagen und Anwendung,
Kolloquium des Instituts für Funktionswerkstoffe, Universität Saarbrücken, Saarbrücken, 17.05.2011.

B. Rauschenbach,
Nanotechnologie am IOM Leipzig,
Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Leipzig, 12.05.2011.

B. Rauschenbach
Evolution of structures at surfaces by sputtering,
Workshop Sputtering, FhG Braunschweig, Braunschweig, 23.-24.02.2011.

B. Rauschenbach,
Low-energy ion beam induced nanostructures on surfaces, 17th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams, Harbin, China, 13.09.-17.09.2011.

L. Neumann, J.W. Gerlach, B. Rauschenbach,
Growth study: ultrathin GaN films on 6H-SiC(0001)
DPG-Frühjahrstagung, Berlin, 25.-30.03.2012.

AP 3:

I.-M. Eichentopf, G. Böhm, T. Arnold,
Untersuchungen zur Plasma-Oberflächenwechselwirkung während Plasmajet-gestützter Bearbeitung von SiC,
XVII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühleithen, 02.-04.03.2010.

M. Janietz, G. Böhm, T. Arnold,
Formgebung mittels lokaler Plasmajet-Abscheidung von Siliziumoxid,
XVII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühleithen, 02.-04.03.2010.

A. Mießler, C. Khare, T. Arnold,
Grundlagenuntersuchen zur Subapertur-Oberflächenbearbeitung mit reaktiven Ionenstrahlen,
XVII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühleithen, 02.-04.03.2010.

I.-M. Eichentopf, T. Arnold,
Ätzmechanismen bei der Bearbeitung von SiC mittels atmosphärischer Plasmajets,
DPG-Frühjahrstagung der Sektion AMOP (SAMOP), Hannover, 08.-12.03.2010.

M. Janietz, G. Böhm, T. Arnold,

Lokale Abscheidung von Siliziumoxidschichten mittels atmosphärischen Plasmajets,
DPG-Frühjahrstagung, Hannover, 08.-12.03.2010.

M. Janietz, G. Böhm, T. Arnold,

Lokale Abscheidung dünner Oxidschichten mittels atmosphärischen Plasmajets,
4. Workshop des AK-ADP: 'Abscheidung funktioneller Beschichtungen', Jena, 18.03.2010.

A. Mießler, T. Arnold, B. Rauschenbach,

Surface characterization after subaperture reactive ion beam etching,
DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 22.-26.03.2010.

I.-M. Eichentopf, T. Arnold,

Untersuchungen zu Ätzmechanismen bei der Plasmajetbearbeitung von Siliziumkarbid,

XVIII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühlleithen, 08.-10.03.2011.

M. Janietz, T. Arnold,

Precursoren für die Plasmajetbeschichtung,
XVIII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühlleithen, 08.-10.03.2011.

A. Mießler, A. Mill, J. W. Gerlach, T. Arnold,

Subapertur-Materialbearbeitung mit reaktiven Ionenstrahlen,
XVIII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühlleithen, 08.-10.03.2011.

A. Mießler, A. Mill, J. W. Gerlach, T. Arnold,

Pattern transfer on large samples using a sub-aperture reactive ion beam,
DPG-Frühjahrstagung, Dresden, 14.-18.03.2011.

I.-M. Eichentopf, G. Böhm, T. Arnold,

Untersuchungen zu Ätzmechanismen bei der Plasmajetbearbeitung von Siliziumkarbid,

DPG-Frühjahrstagung, Kiel, 28.-30.03.2011.

M. Janietz, T. Arnold,

Untersuchung verschiedener Precursoren zur lokalen Plasmajetbeschichtung,
DPG-Frühjahrstagung, Kiel, 28.-31.03.2011.

A. Mießler, A. Mill, Th. Arnold,

Pattern transfer on large samples using a sub-aperture reactive ion beam,
17th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies (VEIT 2011),
Sunny Beach, Bulgarien, 19.-23.09.2011.

A. Mießler, T. Arnold,

Oberflächenbearbeitung durch reaktive Ionenstrahlen,
XIX. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“,
Mühlleithen, 06.-08.03.2012.

A. Mießler, T. Arnold,

Pattern transfer on fused silica samples using sub-aperture Reactive Ion Beam Etching

DPG-Frühjahrstagung, Berlin, 25.-30.03.2012.

AP 4:

L. Prager, L. Wennrich, D. Decker, W. Knolle, R. Heller, U. Trimper, J. W. Gerlach, S. Rudakowski, C. Bundesmann, M. R. Buchmeiser,

UV-induzierte Umwandlung von Perhydropolysilazan- in SiO_x-Schichten als transparente Gasbarrieren,

5. Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Friedrichroda, 15.-16.09.2009.

L. Prager, L. Wennrich, J. W. Gerlach, C. Bundesmann, A. Prager, D. Decker, M. Roth,
Charakterisierung von mittels VUV-Strahlung unter Normaldruck und -temperatur auf Polymerfolien nasschemisch hergestellten polysilazanbasierten SiO_x-Schichten als Gasbarrieren,

XVII. Erfahrungsaustausch „Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen“, Mühlleithen, 02.-04.03.2010.

L. Prager, L. Wennrich, D. Decker, W. Knolle, R. Heller, A. Prager, M. Roth, U. Trimper,
UV-induzierte Umwandlung von Perhydropolysilazan- in SiO_x- Schichten als transparente Gasbarrieren - Entwicklungsstand,

11. Wörlitzer Workshop 'Anforderungen an Schichten auf flexiblen Substraten für Barrierschutz', Wörlitz/Sachsen-Anhalt, 09.06.2010.

L. Prager, L. Wennrich, W. Knolle, S. Naumov, M. Dubiel, J.W. Gerlach, R. Heller, A. Prager, U. Trimper,

Aspekte der Herstellung und Charakterisierung von organisch/anorganischen Schichtsystemen am Beispiel von Barriereverbunden,

19. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, Dresden, 19.-20.10.2011.

AP 5:

S. Reichelt, C. Elsner, W. Knolle, A. Prager, K. Umnus, J. Kuballa, M. R. Buchmeiser,

Electron beam derived polymeric monoliths for affinity separation,

Polymer Materials 2010, Halle, 15.-17.09.2010.

S. Reichelt, C. Elsner,

Biofunctionalization of electron beam-derived and plasma-modified surfaces,

Kolloquium Abteilung Biomaterialien, IPF, 28.06.2011.

S. Reichelt, C. Elsner,

Elektronenstrahl-initiierte 'Ein-Topf'-Synthese von polymerbasierten Enzymreaktoren,

14. Polymerseminar Polymermischungen, Halle, 14.-15.09.2011.

Poster auf Tagungen, Workshops, etc.**AP 1:**

J. Lutz, J.W. Gerlach, S. Mändl,

XPS Analysis of phase formation after nitrogen insertion in CoCr and FeCrNi alloys,

3rd Scientific Symposium of BuildMoNa, Leipzig, 29.-30.03.2010.

J. Lutz, J.W. Gerlach, S. Mändl,

XPS Analysis of phase formation after nitrogen insertion in CoCr and FeCrNi alloys,

DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 21.-26.03.2010.

S. Mändl, C. Díaz, J.W. Gerlach, J.A. García,

Near Surface Analysis of Duplex PIII Treated CoCr Alloys,

17th Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials, Qingdao, China, 02.-07.09.2012.

AP 2:

J.W. Gerlach, W. Assmann, B. Rauschenbach,
Complementary ion beam analysis and photoelectron spectroscopy study of oxygen contamination in epitaxial GdN films on YSZ substrates,
DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, 21.-26.03.2010.

J.W. Gerlach, M. Mäder, Th. Höche, D. Hirsch, B. Rauschenbach,
Local elemental and surface chemistry analysis of laser-nanostructured thin Au films,
DPG-Frühjahrstagung, Dresden, 14.-18.03.2011.

J.W. Gerlach, M. Mäder, Th. Höche, D. Hirsch, B. Rauschenbach,
Local elemental and surface chemistry analysis of laser-nanostructured ultrathin gold films,
European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA), Cardiff, Wales, 04.-09.09.2011.

AP 3:

I.-M. Eichentopf, T. Arnold,
Etching mechanisms during plasma jet machining of silicon carbide,
12th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, 13.-17.09.2010.

M. Janietz, T. Arnold,
Surface figuring of glass substrates by local deposition of silicon oxide with atmospheric pressure plasma jet,
12th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, 13.-17.09.2010.

A. Mießler, T. Arnold,
Surface characterization after subaperture Reactive Ion Beam Etching,
12th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE), Garmisch-Partenkirchen, 13.-17.09.2010.

AP 4:

L. Prager, L. Wennrich, W. Knolle, R. Heller, A. Prager, U. Decker,
Creation of organic-inorganic multilayer systems: aspects of photochemical-based fabrication of gas barriers,
2nd International Conference on Thermosets 2011 "From Monomers to Components", Berlin, 21.-23.09.2011.

AP 5:

S. Reichelt, C. Elsner, W. Knolle¹, A. Prager, K. Umnus, J. Kuballa, M. Buchmeiser,
Preparation of electron beam derived polymeric monoliths and their application for affinity separation,
1st International Symposium on POLYmer modification With High Energy ELEctrons, Dresden, 24.-26.11.2010.

S. Reichelt, C. Elsner,
Electron-beam induced fabrication and functionalization of porous monolithic polymers,
Biomaterialkolloquium Zeulenroda, Zeulenroda, 15.09.2011.

Dissertationen

Die im Rahmen dieses Vorhabens gewonnenen Ergebnisse flossen teilweise in folgende Abschlussarbeiten ein:

Johanna Lutz,

Diffusion Behavior and Phase Formation for Ion Implanted Austenitic Metal Alloys,

Dissertation, Uni Leipzig, 2010.

L. Neumann, Dissertation, i. A.

A. Mießler, Dissertation, i. A.

M. Volkmer (eh. Janietz), Dissertation, i. A.

I.-M. Eichentopf, Dissertation, i. A.

Anlage A

**Endgültige Version der Arbeitspaketbeschreibungen mit Arbeits- bzw. Zeitplan
nach Änderungen im Laufe der Bearbeitungszeit des Vorhabens**

Arbeitsprogramm AP 0: Installation des XPS-Systems und Probeuntersuchungen

Im ersten Monat nach Start des Vorhabens wird das System an einem seitens des IOM entsprechend den Anforderungen durch den Hersteller vorbereiteten Raum aufgestellt. Der Hersteller weist den verantwortlichen Wissenschaftler in die Bedienung des Gerätes ein. Erste Probeuntersuchungen werden durchgeführt.

Arbeitspaket AP 1: Funktionale Nanomaterialien durch Ionenimplantation

Die Herstellung funktionaler Nanomaterialien durch Implantation niederenergetischer Ionen in Oberflächen mit typischen Dimensionen von 2 - 50 nm ist ein zentrales Forschungsthema am IOM. Diese neuartigen Nanomaterialien haben Anwendungen in der Medizintechnik, Automobilindustrie, Lebensmittelindustrie sowie im Maschinenbau. Die Entwicklung spezifischer Oberflächenfunktionalitäten dieser Nanomaterialien erfordert absolute Quantifizierung von Elementkonzentrationen und Identifizierung chemischer Bindungen mit hoher Tiefenauflösung. Dieses Arbeitspaket ist in drei Teilpakete unterteilt:

AP 1.1: Identifizierung von CrN-Ausscheidungen in rostfreien Edelstählen

Die Implantation von Stickstoffionen in austenitischem Edelstahl bei Temperaturen von 300 bis 400 °C resultiert in der Bildung von sogenanntem „expanded austenite“, gekennzeichnet durch Vervierfachung der Oberflächenhärte und einer Erhöhung der Verschleißresistenz und damit von hoher Applikationsrelevanz. Aufgeklärt werden soll die Rolle des Chroms in diesem Stahl. Bei thermischer Behandlung dieser implantierten Edelstähle bilden sich Chromnitrid-Ausscheidungen mit einer typischen Größe von 2 - 5 nm. Diese Ausscheidungen binden das Chrom und verhindern die Ausbildung der wenige Nanometer dicken Oberflächenschutzschicht aus Chromoxid, die für die Korrosionsbeständigkeit von Edelstahl ursächlich ist. Konsequenterweise müssen folgende Aufgaben in diesem Arbeitspaket gelöst werden:

(a) Charakterisierung von rostfreiem austenitischem Edelstahl vor und nach Stickstoffionenimplantation

Für niedrige Prozesstemperaturen bei denen sich expanded austenite bildet, bleibt der implantierte Stickstoff in fester Lösung auf Zwischengitterplätzen mit einer – idealerweise – statistischen Verteilung der nächsten Nachbaratome entsprechend der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Stahlliegierung. Neben Eisen ist hauptsächlich Nickel und Chrom enthalten, bei der Hauptlegierung 1.4301 im Verhältnis 72:10:18, so dass auch für expanded austenite eine endliche Zahl von Stickstoffatomen als nächster Nachbar von Chrom auftreten wird. Hingegen tritt bei hohen Temperaturen ausschließlich die Bildung von CrN- und Cr₂N-Ausscheidungen auf.

In diesem Arbeitspaket soll daher eine eindeutige Bestimmung und Differenzierung der beiden Phasen, expanded austenite und CrN, mit Hilfe von XPS-Messungen an bekannten Proben, Edelstahl vor und nach Stickstoffimplantation sowie reinem Chrom vor und nach Stickstoffimplantation durchgeführt werden. In CrN-Präzipitaten ist jedes Chromatom von mehreren Stickstoffatomen umgeben, während für die Festkörperlösung mit weniger als 20 Atomprozent Stickstoff jeweils nur ein Stickstoffatom als nächster Nachbar angenommen werden kann. Hochauflösende Untersuchungen zur Peakposition bzw. Peakverschiebung sind hier zwingend nötig, parallel dazu muss auch die chemische Umgebung der Eisen- bzw. Nickelatome untersucht werden.

(b) Einfluss der Prozessparameter Zeit und Temperatur sowie der Stahllegierung auf die Bildung von CrN

Nach dem Nachweis von CrN-Ausscheidungen folgt in einem zweiten Arbeitspaket die Charakterisierung der Prozessbedingungen, die zu dieser Bildung von CrN-Ausscheidungen führen. In der Literatur sind unterschiedliche Untergrenzen in der Temperatur zwischen 380 und 420 °C zu finden, wobei Untersuchungen zum Zeitverlauf bzw. der Tiefenverteilung nicht bekannt sind.

Ziel ist die Aufstellung eines Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramms in dem die tatsächlichen Grenzen der CrN-Bildung eingetragen sind und nicht die Grenzen, ab der ein Nachweis mit Röntgenbeugung, d.h. Kristallitgröße oberhalb 5 - 10 nm, möglich ist. Zusätzlich soll aus der Temperaturabhängigkeit sowie der Tiefenverteilung eine kinetische Prozessmodellierung mit Bestimmung einer Aktivierungsenergie erfolgen.

Außerdem ist zu erwarten, dass die verwendete Stahllegierung einen zusätzlichen Einfluss auf die Bildung von CrN-Ausscheidungen besitzt. Insbesondere ist bei bekannten Nitridbildnern wie Molybdän oder Titan, die in höher legierten rostfreien austenitischen Edelstählen häufig zulegiert werden, zu erwarten, dass eine Konkurrenzsituation zu Chrom auftritt wobei abhängig von der Zeit und Temperatur unterschiedlich Nitride gebildet werden.

(c) Korrelation von CrN-Verteilung mit Korrosionsergebnissen

Die Korrosionsbeständigkeit von rostfreiem Edelstahl ergibt sich aus der Anreicherung von (mobilem) Chrom an der Oberfläche, sowohl bei trockenen als auch bei feuchten Umgebungsbedingungen. Ab einer Oberflächenkonzentration von etwa 30 - 35 At.% ergibt sich dann ein geschlossenes Netzwerk aus passivierendem Cr_2O_3 . Die Bildung von CrN-Ausscheidungen reduziert zwingend die Mobilität von Chrom bzw. erniedrigt den Anteil an mobilem Chrom im Edelstahl.

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Bestimmung der Bildung von Cr_2O_3 an der Oberfläche in Abhängigkeit vom Anteil des implantierten Stickstoffs in fester Lösung bzw. als CrN. Ein scharfer Übergang von mobilem Chrom im expanded austenite zu immobilisiertem Chrom als CrN ist nicht zu erwarten, da selbst Zwischenzustände wie Cr-I_N (Chrom mit Stickstoff auf benachbartem Zwischengitterplatz) aufgrund der relativ gesehen höheren Cr-N-Affinität schon zu einer reduzierten Beweglichkeit führen können. Aufbauend auf diese Ergebnisse kann dann erstmals eine eindeutige Aussage zur Korrelation der CrN-Bildung mit einer kompromittierten Korrosionsresistenz nach Stickstoffimplantation aufgestellt werden: CrN-Bildung ist ursächlich oder die Prozessbedingungen müssen auf eine andere, niedrigere Schwelle eingestellt werden.

Praktibilitätsüberlegungen bedingen hier *in situ* Experimente mit einer Präparationskammer direkt an dem XPS-System, in der bei definierter Temperatur und Sauerstoffbelegung der Diffusionsprozess sowie die Bildung von Cr-O-Bindungen nachvollzogen werden können. Entsprechend hohe Energieauflösung sowie Tiefenauflösung zum Nachweis von Submonolagen bzw. der Unterscheidung einer Monolage aus reinem Cr_2O_3 sowie einer Anreicherung von Cr_2O_3 über 3 - 5 Monolagen sind an das System zu stellen.

(d) Zusammenhang zwischen Stickstoffgehalt und Korrosion

Neuere Untersuchungen zeigen, dass bei der Nitrierung von rostfreien Edelstählen ein gewisses Mindestangebot an Stickstoff notwendig ist um einerseits eine anisotrope Gitteraufweitung von über 5 % und andererseits eine schnelle Diffusion zu ermöglichen. Der Übergang von etwa 15 auf 20 - 25 At.% Stickstoffkonzentration beeinflusst zusätzlich die Korrosionseigenschaften. Für niedrige Stickstoffgehalte findet man eine erhöhte Korrosion während hohe Stickstoffgehalte durch Korrosionsresistenz gekennzeichnet sind. Insbesondere Lochfraß und interkristalline Korrosion führen zu lokal inhomogenen Effekten, die mittels XPS-Mapping gut charakterisiert werden können. Es sollen vor allem Aufschlüsse über die elementaren Segregationsprozesse

während der Korrosion gewonnen werden. Im Vergleich mit den XPS-Messungen vor den Korrosionsuntersuchungen ist hier eventuell ein Ansatzpunkt zur Klärung dieses konzentrationsabhängigen Effekts möglich.

(e) Untersuchungen zu CoCr-Legierungen nach Stickstoffeinbau

CoCr-Legierungen zeigen hinsichtlich Stickstoffeinbau, -diffusion und Korrosionsverhalten ähnliche Eigenschaften wie austenitische Edelstähle. Sie sind neben Hochtemperaturanwendungen vor allem aufgrund ihrer höheren Festigkeit im Medizinbereich weit verbreitet. Neueren Untersuchungen zufolge führt schon eine niedrige Prozesstemperatur zur deutlichen Reduktion der Chrombeweglichkeit, ohne dass aber CrN-Ausscheidungen gebildet werden und damit die schützende Cr_2O_3 -Oberflächenschicht nicht mehr schnell genug ausgebildet werden kann. Hier sind detaillierte Untersuchungen zur Elementsegregation im Oberflächenbereich nötig, um dieses Verhalten zu beschreiben und die Prozessparameter entsprechend steuern zu können, so dass harte, verschleiß- und korrosionsresistente Oberflächen entstehen.

AP 1.2: Quantifizierung von Segregationseffekten in NiTi

Mittels geeigneter Oberflächenbehandlung kann eine Barrierschicht im Nanometerbereich aufgebaut werden, um die Freisetzung von toxischen Nickelionen aus superelastischem Formgedächtnismaterial aus NiTi in der Medizintechnik zu verhindern. Ionenimplantation bietet sich hier als Methode der Wahl an, da insbesondere für superelastische Substrate bei konventioneller Schichtabscheidung eigentlich immer mit Rissen oder Abplatzungen aufgrund der mechanischen Beanspruchung zu rechnen ist. Aus der allgemeinen Zielstellung ergeben sich die folgenden Arbeitspakete:

(a) Quantifizierung des Segregationseffektes durch oberflächensensitive XPS-Messungen

Bei Sauerstoffimplantation in NiTi findet bei erhöhter Temperatur eine Verdrängung des Nickels aus dem oberflächennahen Bereich durch zwei Prozesse statt: selektive und präferentielle Zerstäubung von Ni sowie zusätzliche Diffusion von Ni in die Tiefe durch chemisch induzierte Prozesse. Hauptaufgabe dieses Arbeitspakets ist eine absolute Quantifizierung des verbleibenden Nickels in der Oberfläche, abhängig von den Prozessparametern Temperatur, Zeit und Ionenenergie sowie die Bestimmung des Tiefenprofils für einen Bereich von 10 – 40 nm. Neben einer hohen Empfindlichkeit im Promillebereich und darunter ist eine extrem hohe Tiefenauflösung erforderlich.

Zusätzlich kann mit XPS erstmals die chemische Umgebung des verbleibenden Nickels mit der des Titans verglichen werden. Die primäre Fragestellung ist die Ursache für die präferentielle Zerstäubung von Ni die alleine aufgrund der sehr geringen Massenunterschiede nicht auftreten dürfte. Unter der Vorsetzung, dass Ni metallisch ist und Ti als Oxid vorliegt, können die unterschiedlichen Zerstäubungsausbeuten erklärt werden.

(b) Grenzflächenbildung bei Sauerstoffimplantation

Das Vorliegen einer reinen Rutil/ TiO_2 -Schicht an der Oberfläche nach hinreichend hoher Sauerstoffionenfluenz bei ausreichend hoher Implantationstemperatur ist bereits abgesichert. Jedoch ist die chemische Umgebung der darunterliegenden Zone, die nominell wenig bis gar keinen Sauerstoffgehalt enthält, aber an Ni angereichert ist noch nicht weiter untersucht worden.

Die Breite der Grenzflächen TiO_2 - Ni_3Ti sowie Ni_3Ti -NiTi ist in den bisher untersuchten Proben in der Größenordnung der Tiefenauflösung von SIMS bei 5 - 15 nm, abhängig von der Tiefe und der initialen Rauheit der Oberfläche. Es ist jedoch anzumerken, dass der jeweilige Abfall der Ionenzählraten im SIMS durch Matrixeffekte verstärkt werden kann. XPS ist hier sowohl besser quantifizierbar als auch mit einer höheren Tiefenauflösung besser einsetzbar.

Problematisch für Anwendungen sind atomar scharfe Übergänge, die entsprechend aufgrund unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften bei Belastung zu Adhäsionsproblemen führen können. Es ist ein geeignetes Implantationsregime zu finden, das zu einer verbesserten Haftung der Verarmungszone sowie einer erhöhten Ermüdungsfestigkeit der funktionalen Oberfläche führt. Der Einbau von Sauerstoff in die unterliegenden Schichten ist prinzipiell im Sinne einer Gradientenschicht zur Anpassung der mechanischen Eigenschaften sinnvoll, jedoch ist ab etwa 5 - 10 At.% mit einer ungewollten Versprödung des Materials zu rechnen.

AP 1.3: Charakterisierung von photokatalytisch aktiven TiO₂-Oberflächen

Der Einsatz von superhydrophilen oder photokatalytisch aktiven Oberflächen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Dabei sind insbesondere Titanoxidschichten von zentraler Bedeutung. Diese oxidische Verbindung kann auch auf temperatursensitiven Substraten hergestellt werden, wenn Verfahren wie die Ionenimplantation oder die ionengestützte Schichtabscheidung eingesetzt werden.

(a) Bestimmung des Ti/O-Verhältnisses sowie des Sauerstoffoxidationszustandes inklusive lateraler und vertikaler Gradienten

Die Photoaktivität von TiO₂-Oberflächen ist neben der Phasenzusammensetzung (amorph/Rutil/Anatas) maßgeblich durch Sauerstoffleerstellen bzw. den Oxidationszustand von Titan verursacht. XPS bietet nahezu als einziges Verfahren die Möglichkeit, diese Eigenschaften zu messen. Jedoch ist zu bemerken, dass erzeugte Ladungsträger über Defekte, i. e. Stöchiometrieabweichungen, aus der Reaktionszone abtransportiert oder rekombinieren können.

Entsprechend sind Sauerstoffgehalt und Oxidationszustand von Titan über die gesamte abgeschiedene Schicht zu messen, wobei vertikale Profile oder Gradienten bevorzugt aufzunehmen sind. Jedoch ergibt sich bei Tiefenprofilierung mittels Abtrag durch energetische (Argon-)Ionen in der Regel eine präferentielle Änderung des Oxidationszustandes für Übergangsmetalle und insbesondere Titan. Verstärkte Anstrengungen sowie eine Parameteroptimierung bei diesen XPS-Messungen sind notwendig für eine sichere Extrapolation der Messergebnisse auf den Ausgangszustand. Hier ist begleitend eine kritische Evaluierung sowie Fortentwicklung der Methodik notwendig.

(b) Einfluss des Substrates auf das Ti-O-Verhältnis

Voruntersuchungen zeigen, dass auf Quarzglas und auf Siliziumsubstraten eine unterschiedliche Phasenbildung bei simultaner Schichtabscheidung auf den beiden Substraten zu beobachten ist. Nachdem Silizium eine bekannt hohe Sauerstoffaffinität besitzt, wird vermutet, dass es im Falle des Siliziumsubstrates hier in Verbindung mit einer transienten Mobilitätserhöhung der schichtbildenden Teilchen während des energetischen Ionenbeschusses zu einer präferentiellen Anreicherung von Sauerstoff im Substrat, verbunden mit einer Abreicherung in der TiO₂-Schicht bzw. der Nukleationszone an der Grenzfläche kommt.

Sensitive XPS-Messungen hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration bzw. der Lokalisation in der Schicht oder im Substrat sind notwendig zur Überprüfung der Hypothese und zu ihrer Bestätigung oder Widerlegung. Im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung von temperaturempfindlichen Polymersubstraten, die ebenfalls unterschiedliche Affinitäten für Sauerstoff besitzen, und der industriellen Umsetzung des Verfahrens ist die Aufklärung des Mechanismus keine rein akademische Untersuchung.

(c) Korrelation zwischen Oberflächenstrukturen und chemischer Umgebung

Bei bestimmten Abscheideparametern von TiO₂-Schichten (niedriger Sauerstoffdruck, hoher Ionenbeschuss) hat sich herausgestellt, dass es zur Ausbildung von Oberflächenstrukturen kommt, die einer spinodalen Entmischung ähnlich sehen. Untersuchungen mittels Elektronen-

mikroskopie zeigen keinen chemischen Kontrast, d.h. die Zusammensetzung selbst sollte nicht die Ursache dieses Effektes sein. Mikro-Ramanuntersuchungen an den einzelnen Bereichen zeigen im deponierten Zustand keine Linien. Es ist einerseits herauszufinden, inwieweit der Unterschied im optischen Aussehen der beiden Bereiche durch unterschiedliche chemische Umgebungen zustande kommt und andererseits, ob es sich um einen Oberflächeneffekt bzw. Volumeneffekt handelt. Korrelation mit Untersuchungen zur Photoaktivität sollen zeigen, ob diese Strukturen höhere Photoaktivität besitzen und ob es sinnvoll ist, diesen Effekt weiter zu charakterisieren und auszunutzen.

Arbeitspaket AP 2: Synthese ultradünner funktioneller Schichten und Laserstrukturierung

Die Anwendung dünner Schichten, hergestellt durch ionenstrahlgestützte Deposition, ist abhängig von der Struktur und der Zusammensetzung an der Oberfläche bzw. der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Eine ähnliche Aussage kann für die Strukturierung mit Laserstrahlen (Laserrückseitenätzen, Maskenprojektionslaserablation mit Excimerlasern sowie Materialmodifizierung auf Oberflächen und im Inneren transparenter Medien mittels eines Femtosekundenlasers) getroffen werden. Im letzteren Fall beeinflusst der Laserstrahl die Oberfläche des strukturierten Bereichs, wobei insbesondere die Modifizierung der chemischen Bindung im Oberflächenbereich derzeit nur sehr unzureichend bekannt ist.

Da die Oberflächen beziehungsweise deren Funktionalisierung jedoch eine entscheidende Rolle in diesen beiden Teilgebieten der Forschung am IOM einnehmen, ist die Etablierung eines Messplatzes für XPS essentiell. So können beispielsweise bei Messfleckgrößen von 10 µm Durchmesser und im Nanometerbereich tiefe aufgelöste Profile der chemischen Bindungsverhältnisse in einer Weise zum tiefgreifenden Verständnis oberflächenphysikalischer Prozesse führen, wie diese bisher noch nicht denkbar war.

Die mit XPS zu gewinnenden zusätzliche chemische Informationen vervollständigen die Aufklärung der Prozesse zur Phasenbildung, die während des Schichtwachstums bzw. der Schichtstrukturierung ablaufen. Im Detail sollen folgende Arbeitsgebiete bearbeitet werden:

AP 2.1: Oxidation von GdN-Schichten durch reinen Sauerstoff bzw. Umgebungsatmosphäre

Je kleiner die Schichtdicken bzw. die Strukturgrößen der erzeugten Nanostrukturen werden, desto größer ist der Einfluss von Oxidation auf die physikalischen Eigenschaften der Schichten bzw. Strukturen, wie z. B. elektrische Leitfähigkeit (TiN), Lumineszenzeigenschaften (GaN), oder ferromagnetische Eigenschaften (GdN). Gezielte Experimente zur Oxidation unter kontrollierten Bedingungen bzw. zur Beseitigung von Oxidschichten durch Ionenbestrahlung könnten in einer zur XPS-Analysekammer benachbarten Präparationskammer durchgeführt werden. Nach jedem Oxidations- bzw. Bestrahlungsschritt könnte dann eine entsprechende XPS-Analyse erfolgen. Insbesondere bei GdN-Schichten, bei denen, falls sie nicht durch eine Deckschicht geschützt werden, eine nahezu vollständige Substitution des Stickstoffs durch Sauerstoff erfolgt,¹ könnte durch diese Vorgehensweise das Verständnis der Oxidbildung vertieft werden und Wege eröffnet werden, diesen Effekt zu verringern.

AP 2.2: Oxidation von Nitridschichten auf oxidischen Substraten durch Sauerstoffionen aus dem Substrat selbst

Bei ultradünnen Schichten mit Schichtdicken von weniger als 50 nm ist das Verhältnis von Schichtoberfläche zu Schichtvolumen im Vergleich zu herkömmlichen dünnen Schichten sehr groß und nimmt mit abnehmender Schichtdicke stark zu. Gleichermäßen nimmt der Einfluss der

Oberflächenchemie auf die physikalischen Eigenschaften der Schicht zu, sei es durch Einwirkung seitens des Substrates, wie z. B. Eindiffusion von Atomen aus dem Substrat in die Schicht, oder durch Einwirkung von außen auf die Schicht, z. B. bei Oxidation durch den Luftsauerstoff. So wurde beispielsweise für GaN-Schichten ein enger Zusammenhang zwischen der Oxidschichtdicke und einer oberflächennahen Bandverbiegung im Valenzband gefunden, die sich auf die elektronischen Eigenschaften des Materials auswirkt.² Die Analyse der chemischen Bindungsverhältnisse von GaN bzw. GdN nach Oxidation mit Sauerstoff bzw. in der Umgebungsatmosphäre zielt auf die Aufklärung der Bindungsverhältnisse und auf die Untersuchung der auftretenden chemischen Bindungstypen in Abhängigkeit von der Tiefe bei hoher Tiefenauflösung von 5 nm und weniger. Von besonderem Interesse ist die Analyse der Konzentrationsverteilung des Sauerstoffs und der Bindungsverhältnisse an der inneren Grenzfläche der epitaktischen GdN- bzw. GaN-Schicht mit dem Substrat. Die Eindiffusion und die daraus resultierenden chemischen Bindungsverhältnisse sollen als Funktion der Temperatur bzw. Behandlungsdauer mit dem Ziel untersucht werden diese Grenzfläche die Anwendungen in der Optoelektronik zu optimieren.

AP 2.3: Laserbearbeitung, Rückstände der Laserbearbeitung/Laserrückseitenätzen

Sauerstoff- bzw. kohlenstoffhaltige Rückstände, die nach der Laserbearbeitung auf der Oberfläche der Probe zurückbleiben, beeinträchtigen in vielen Fällen deren Verwendung

Die hohe Energieauflösung des XPS-Systems erlaubt die Auswertung von dicht liegenden Intensitätsmaxima, um die zu Grunde liegenden spektralen Strukturen bestmöglich separieren zu können. Speziell bei Oxidverbindungen ist die XPS zur Identifikation der vorliegenden Phasen anhand der chemischen Bindungen ein sehr nützliches Instrument; insbesondere für Ultradünnschichten bzw. substratgebundene Nanostrukturen bei denen aufgrund der kleinen Volumina die sonst angewandte Phasenanalyse mittels Röntgenstrahlbeugung wegen Reflexverbreiterung sehr schwierig ist.

Ein wichtiges Anwendungsfeld stellt die Untersuchung von Rückständen dar, die beim Laserrückseitenätzen entstehen.^{3,4} Ein Excimerlaserstrahl durchdringt dabei ein transparentes Substrat und geht eine Wechselwirkung mit einem dieses Substrat rückseitig benetzenden, absorbierenden Medium ein. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte, welche sich auf der bearbeiteten Oberfläche ablagern, sollen hinsichtlich der Bindungsverhältnisse in diesen Rückständen detailliert untersucht werden, um das Verständnis der zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Wechselwirkung beim Rückseiten-Ätzprozess zu erhöhen.

AP 2.4: Oberflächennahe Kristallisation von fresnoitischen Gläsern

Zwar sind heute erreichbare Strahldurchmesser bei der XPS mit ca. 10 µm immer noch deutlich größer als die Strukturgrößen von Nanostrukturen. Dennoch können, etwa durch die Anwendung räumlicher Differenztechniken, wichtige Informationen über Nanostrukturen und Gefügedetails mit Größen von wenigen Mikrometern erhalten werden.

Beim fs-Laserschreiben von Kristallisationsspuren im Inneren transparenter, fresnoitischer Gläser ($[2-x] \text{ BaO} - x \text{ SrO} - \text{TiO}_2 - [2-y] \text{ SiO}_2 - y \text{ GeO}_2$ mit $x, y \leq 2$) kann die Wertigkeit polyvalenter Elemente, die einen wesentlichen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten haben, mit hinreichender Ortauflösung untersucht werden. Dies ist von großem Interesse, da aufgrund der ausgeprägten nichtlinear-optischen Eigenschaften von Kristallen aus dem Fresnoit-System auf diese Weise erzeugte Spuren als Wellenleiter und zur Herstellung optimierter Frequenzverdoppler genutzt werden können.⁵ Mittels XPS-Messungen soll die Wertigkeit polyvalenten Titans, welches auf die Netzwerkstruktur des Glases und damit auf das Kristallisationsverhalten maßgeblichen Einfluss hat, bestimmt werden. In diesem Glassystem wirkt Ti^{4+} netzwerkbildend, während Ti^{3+} als ein Netzwerkwandler fungiert. Dies eröffnet die Möglichkeit, durch lokale Reduktion Kristallisationsprozesse anzustoßen und so gezielt Einfluss auf das Gefüge der entstehenden Glaskeramik zu nehmen.^{6,7,8}

Arbeitspaket AP 3: Ultrapräzisionsbearbeitung mit atomaren Teilchenstrahlen

Ein Schwerpunkt des Forschungsvorhabens ist die Aufklärung von Wechselwirkungsphänomenen bei der Einwirkung von Plasmajets und Ionenstrahlen auf Oberflächen im Sinne einer hochdeterministischen lokalen Bearbeitung, der zur Unterstützung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Rahmen der BMBF-Nachwuchsforscherguppe „Ultrapräzisionsbearbeitung mit atomaren Teilchenstrahlen“, einem InnoProfile-Vorhaben dient. Angewendet werden hier vor allem chemische Prozesse bzw. physikalisch unterstützte chemische Prozesse. Ziel ist die Erweiterung der Palette der zu bearbeitenden Materialien, die zwingend mit einer Erweiterung der Reaktivgasarten einhergeht. Untersucht werden sollen chemische Wechselwirkungsprozesse zwischen Plasmajet/Ionenstrahl und der Oberfläche. Erarbeitet werden Abhängigkeiten des Ätzabtrag von Materialien wie Edelstahl, Keramiken (Al_2O_3 , Al_3N_4 , WC, SiC, CeSiC, CIS-Halbleitermaterial usw.) und optischen Gläsern mit F-, Cl- oder O_2 -Radikalen von den Parametern Anregungs- und Gastemperaturen im Plasma, temporärer Temperatureintrag in die Oberfläche, Ausbeute der reaktiven Teilchen, Leistung, Pulsregime, Gasarten und -flüsse und Entladungsgeometrie.

Die nanometergenaue Plasmajet-Abscheidung von Si, Si_xO_y , Si_xN_y , Acrylatpolymeren, Kohlenstoff-Hartstoffschichten und Metallen mit dem aus Si-organischen, metallorganischen und C_xH_y -Precursormolekülen ist ein weiterer Aspekt der Untersuchungen.

In diesem Zusammenhang ist für die Prozessentwicklung eine chemische Charakterisierung der geätzten Oberflächen bzw. der abgeschiedenen Schichten von großer Bedeutung, wofür XPS ausgezeichnet geeignet ist. Nur durch die Charakterisierung der Bindungsverhältnisse sowie die Art von Oberflächenkontamination können Rückschlüsse auf mikroskopische Effekte, z. B. die Bildung von Oxiden, Fluoriden, Chloriden, Nitriden, Kohlenstoff, CF-Polymeren gezogen und die Prozesse entsprechend optimiert werden.

Da insbesondere die Plasmajets lokal sehr inhomogen wirken, sind lateral aufgelöste Messungen erforderlich. Eine Auflösung von $< 50\mu\text{m}$ ist daher wünschenswert.

Im Zuge der Entwicklung des Plasmajet-Verfahrens hat sich als notwendig herausgestellt, die oberflächennahen Bereiche hinsichtlich ihrer Stöchiometrie zu charakterisieren, um Rückschlüsse auf Ätzmechanismen zu ziehen.

Die nanometergenaue Plasmajet-Abscheidung von Si, $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_y$, Kohlenstoff-Hartstoffschichten und Metallen mit dem aus Si-organischen, metallorganischen und C_xH_y -Precursormolekülen ist ein weiterer Aspekt der Untersuchungen. Aus der allgemeinen Zielstellung ergeben sich die folgenden Arbeitspakete:

AP 3.1: Untersuchungen von Oberflächen nach der Behandlung mit mikrowellen- und HF-angeregten chemisch reaktiven Plasmajets

Das Plasmajet-Verfahren arbeitet an Luft unter Normaldruck. Es treten außerdem hohe Teilchenstromdichten reaktiver Spezies auf, die abhängig vom behandelten Material zu verschiedenen Oberflächenreaktionen beitragen.

Durch die quantitative Charakterisierung der Bindungsverhältnisse sowie die Art von OF-Kontamination auf den Materialien WC, SiC, Al_2O_3 , Al_3N_4 , Si, und SiO_2 können Rückschlüsse auf mikroskopische Effekte, wie selektives Ätzen von Oberflächenkomponenten oder die Bildung von Oxiden, Fluoriden, Chloriden, Nitriden, Kohlenstoff oder CF-Polymeren gezogen werden. Nur mit Kenntnis der chemischen Verhältnisse an der Oberfläche können die Prozessparameter gezielt optimiert werden. Da die Plasmajets lokal sehr inhomogen wirken, sind lateral aufgelöste Messungen sowie tiefenaufgelöste Messungen erforderlich.

AP 3.2: Untersuchungen zu Oberflächenreaktionen mit reaktiven Ionenstrahlen auf Keramiken und Metallen

Reaktive Ionenstrahlprozesse zur Formgebung und zum Strukturübertrag basieren auf der Kombination von chemischen Reaktionen und physikalischen (Sputter-)prozessen. Im Rahmen der Untersuchungen zur Prozessoptimierung hinsichtlich minimaler Rauheit und maximaler Ätzraten sind quantitative chemische Analysen vor allem zu Reaktionen zwischen chemisch reaktiven Ionen und Resistlacken bzw. Metall- und Keramikoberflächen durchzuführen. Ziel ist zum einen die Charakterisierung der Stabilität der Resistlacke und zum anderen die Aufklärung des selektiven chemischen Angriffs der Oberflächen.

AP 3.3: Untersuchungen von plasmajet-abgeschiedenen SiO_xN_y -Schichten

Die deterministische lokale Abscheidung von dünnen brechungsindex-angepassten optischen Schichten bietet den Vorteil einer Oberflächenformgebung durch ein additives Verfahren. Bei den Schichten handelt es sich um SiO_xN_y , dessen Brechungsindex von der Stöchiometrie der Verbindung abhängt.

Für die quantitative Charakterisierung und Aufklärung der Stöchiometrie sind anfangs XPS-Untersuchungen notwendig, die im Laufe des Vorhabenfortschrittes durch UPS-Untersuchungen ergänzt werden sollten. Hierbei ist insbesondere eine Kombination von lateral aufgelösten Messungen (Auflösung 50 μm) und Tiefenprofilanalyse durchzuführen, da die inhomogene Struktur des Plasmajets und der teilweise auftretende Überlapp (100 - 200 μm) von einzeln abgeschiedenen Streifen zu Inhomogenitäten im abgeschiedenen Material führt. Eine Aufklärung der chemischen Schichteigenschaften führt dann zur Optimierung der Prozessparameter.

Arbeitspaket AP 4: Barrierschichten mittels photochemischer Konversion von PHPS

Das Forschungsverbundvorhaben zur Herstellung von SiO_x -Barrierschichten aus Poly-silazanen bei Normaldruck und niedriger Temperatur mittels VUV-Strahlung hat u. a. die Aufgabe die Umwandlung der um 100 nm dicken Schichten anhand von Tiefenprofilen zu untersuchen, da die zunehmende Ausbildung der Gasbarriere die Nachdiffusion des Reaktanden Sauerstoff und das Abdampfen des Reaktionsproduktes Ammoniak behindert. Das bisher eingesetzte SIMS-Verfahren erlaubt keine quantitative Bestimmung der Konzentration als Funktion der Tiefe.

AP 4.1: Korrelation der ToF-SIMS-Tiefenprofile mit XPS-Tiefenprofilen

In einem ersten AP soll durch Vergleiche der Signalstärken und Signalverläufe eine Kalibrierung von SIMS-Tiefenprofilen anhand von schadigungsarmen XPS-Tiefenprofilmessungen erzielt werden.

AP 4.2: Schädigungsarme chemische Tiefenprofilierung von Barrierschichten unter Verwendung einer polyatomaren (Coronen-)Ionenquelle

Ein weiteres Ziel ist es die chemische Bindung des Kohlenstoffs an organisch substituierten Polysilazanen tiefenabhängig zu verfolgen. Infolge des UV-strahlungsinduzierten Konversionsprozesses der Silazan- in Siloxanstrukturen kommt es gleichzeitig zu Degradationsprozessen der organischen Substituenten auf direktem Weg sowie indirekt durch Oxidationsprozesse. Hierzu sind unter anderem Schichtdickenuntersuchungen erforderlich, die mit tiefenaufgelöster XPS effektiv zu ermitteln sind, wobei gleichzeitig quantitative Ergebnisse zur Schichtzusammensetzung und zur Aushärtung der Einzelschichten anfallen.

Die Mehrzahl der durchzuführenden Arbeiten erfolgt an organischen Verbindungen, die sehr empfindlich auf die bei der Herstellung von Tiefenprofilen erforderliche Sputter-Technik mit Ar-Ionen reagieren und sich dabei signifikant verändern können. Um diese Vorgänge zu minimieren, wurden mit C_{60} - bzw. $C_{24}H_{12}$ -Molekülen betriebene Zerstäubungsquellen entwickelt, deren Einsatz für die hier kurz skizzierten Arbeiten von großem Interesse sind. Erst mit solch einer polyatomaren Ionenquelle werden XPS-Messungen weitgehend unverfälscht messbar werden. Daraus folgt eine Neubewertung bzw. Verfeinerung der bisher in den Vorarbeiten bereits (mit veralteter Messtechnik) gewonnenen XPS-Ergebnissen.

Arbeitspaket AP 5: Biofunktionale Oberflächen

In einem Forschungsvorhaben am IOM sollen Mikrotiterplatten (384 Wells) mittels Plasmen und VUV-Strahlung so modifiziert werden, dass die nachfolgenden chemischen Reaktionsschritte die Anbindung von Biomolekülen gewährleisten, die für die Glykoproteinanalytik bedeutsam sind. Die in diesem Vorhaben erzielten Ergebnisse könnten dazu beitragen, dass einerseits derartig modifizierte Titierplatten kommerziell verwertet werden können und andererseits die Herstellung stark miniaturisierter Formate (Glykoproteinanalytik auf Chips) möglich werden könnte. Die Photoelektronenspektroskopie soll intensiv genutzt werden, um die strahlenchemische Modifizierungen zu quantifizieren und die erzeugten funktionellen Gruppen an der Oberfläche nachzuweisen.

AP 5.1: XPS-Tiefenprofilmessungen an biofunktionalen Oberflächen mit höchster Tiefenauflösung unter Verwendung der schädigungsarmen polyatomaren (Coronen-)Ionenquelle

Mit einer optimalen Auflösung können verschiedene funktionelle Gruppen auf der Oberfläche nachgewiesen, unterschieden und quantifiziert werden. Dies ermöglicht eine schnelle Beurteilung des Einflusses verschiedener Plasma- und VUV-Bedingungen auf die funktionellen Schichteigenschaften als auch eine Beurteilung nachfolgender chemischer Reaktionsprozesse, z. B. ob tatsächlich die Ausbildung einer kovalenten Bindung erfolgte oder ob das entsprechende Molekül lediglich an der Oberfläche adsorbiert wurde. Beispielsweise wurde Polystyren einem Stickstoff-Plasma und nachfolgend einer Behandlung mit Ammoniak, Glutaraldehyd (GA) und Hydroxymethylacrylat (HEMA) ausgesetzt. Es wird versucht, die experimentell erhaltenen Ergebnisse den Dekonvolutionsparametern aus der Literatur anzupassen.

In diesem Arbeitspaket soll die oberflächensensitive XPS-Identifizierung der funktionellen Gruppen nach Bestrahlung bzw. Plasmabehandlung der Oberflächen in der Präparationskammer, d. h. ohne die Proben der Umgebungsluft aussetzen zu müssen, erfolgen und die Zeitabhängigkeit der Funktionalisierung der Oberflächen untersucht werden.

AP 5.2: Untersuchung von biofunktionalen Oberflächen bei hoher spektraler Auflösung

Moderne Geräte besitzen eine viel größere Auflösung durch Fokussieren des Röntgenstrahles auf eine extrem kleine Fläche, die es ermöglicht, ein chemisches Profil einer Oberfläche abzuscanen. Dies ist insbesondere dann von enormer Bedeutung, wenn man mit Polymeren und Biomolekülen arbeitet, die empfindlich gegenüber der anregenden Röntgenstrahlung sind. Bereits die Aufnahme eines gesamten Spektrums führt hierbei in nahezu allen Fällen zu einer Veränderung der chemischen Oberflächenzusammensetzung durch Degradation. Im Arbeitspaket sollen biofunktionalisierte Oberflächen, um das Material so wenig wie möglich zu belasten, zweckmäßigerweise so gemessen werden, dass jeder Probenbereich nur einmal zu vermessen und eine Spektrenakkumulation durch abscanen verschiedener Rasterpunkte einer Probe realisiert wird. Die Reduzierung der Schädigung soll abgeschätzt werden.

AP 5.3: Untersuchung des Härtungsprozesses und der Funktionalisierung poröser Medien für den Einsatz in der Affinitätschromatographie

Es werden am IOM derzeit monolithische Materialien für die Anwendung in der Affinitäts-trennung von Glykoproteinen synthetisiert. Diese porösen Systeme werden als Separations-medium (Chromatographie) und im Bereich der heterogenen Katalyse eingesetzt. Der Vorteil von monolithenbasierten, chromatographischen Säulen ist u. a. der geringe Gegendruck der Festphase, der somit eine schnellere Separation der Moleküle bei höheren Flüssen erlaubt. Die Synthese der polymeren Monolithen erfolgt *in situ* direkt in der Säule und der Monolith kann durch die Auswahl geeigneter Monomere bzw. Comonomere entsprechend der jeweiligen Anwendung maßgeschneidert werden. Polymere Monolithen eignen sich insbesondere für die Auftrennung von größeren Molekülen wie Enzyme oder Proteine. Eine Vielzahl von Polymerisationstechniken kann für die Monolithenherstellung eingesetzt werden. Hier werden die Monolithen in einer elektronenstrahlinitiierten Vernetzungsreaktion von doppelbindungshaltigen multifunktionellen Acrylaten oder Methacrylaten hergestellt, wobei vollständig auf den Zusatz von teuren Initiatoren verzichtet wird. Im Gegensatz zu verbreiteten UV- und thermischen Verfahren können auch intransparente Säulen und Formate im Litermaßstab hergestellt werden. In einem nachfolgenden Bestrahlungsschritt werden die Monolithen mit funktionellen Polymeren bzw. Monomeren modifiziert, welche die Anbindung von Biomolekülen ermöglichen, welche für die Glykoproteinanalytik bedeutsam sind.

Die XPS soll intensiv genutzt werden, um den strahlenchemischen Härtungsprozess zu analysieren und den Grad der Funktionalisierung zu quantifizieren. Der chemische Aufbau der Monolithen wird dabei durch die Atomkonzentrationen der mittels XPS detektierten Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Silizium wiedergegeben. Im Einzelfall kann eine Markierungsreaktion mit z.B. fluorhaltigen Reagenzien weitere Aufschlüsse über den Grad der Funktionalisierung mit z.B. NH_2 -Gruppen liefern. Die Elementverhältnisse erlauben Rückschlüsse auf die Pflropfdichte. Zudem können gerätespezifische Oberflächenmapping-Varianten eingesetzt werden, welche Aussagen zur Homogenität der jeweiligen Modifizierung in „größeren“ Abschnitten liefern kann. Die Untersuchungen sind die Grundlage für die Auswahl der geeigneten Modifizierungsreagenzien und die spätere kommerzielle Verwertung der Affinitätsmedien.

Der Zeitplan für die Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete ist in folgendem **Balkenplan** dargestellt:

			1. Projektjahr				2. Projektjahr				3. Projektjahr				Verläng.	
Arbeitspakete		MM	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II
AP0		2														
AP1	1.1a	3														
	1.1b	2														
	1.1c	1														
	1.1d	1														
	1.1e	1+1														
	1.2a	2														
	1.2b	1														
	1.2c	0														
	1.3a	2+1														
	1.3b	1														
	1.3c	1														
AP2	2.1	2+1														
	2.2	2														
	2.3	1														
	2.4	1														
AP3	3.1	2														
	3.2	1+1														
	3.3	1														
AP4	4.1	2														
	4.2	2+1														
	4.3	0														
AP5	5.1	2														
	5.2	1														
	5.3	2														
Meilensteine										↑				↑		↑
Mannmonate gesamt		36+5														

-
- ¹ J. W. Gerlach, J. Mennig, B. Rauschenbach, Epitaxial gadolinium nitride thin films, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 061919.
 - ² M. A. Garcia, S. D. Wolter, T.-H. Kim, S. Choi, M. Losurdo, G. Bruno, Surface oxide relationships to band bending in GaN, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 013506.
 - ³ R. Böhme, A. Braun, K. Zimmer, Backside etching of UV-transparent materials at the interface to liquids, *Appl. Surf. Sci.* **186** (2002) 276-281.
 - ⁴ K. Zimmer, R. Böhme, D. Ruthe, B. Rauschenbach, Backside laser etching of fused silica using liquid gallium, *Appl. Phys. A* **84** (2006) 455-458.
 - ⁵ Y. Dai, B. Zhu, J. R. Qiu, H. L. Ma, B. Lu, S. X. Cao, B. K. Yu, Direct writing three-dimensional $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 181109.
 - ⁶ R. Keding, R. Rüssel, Electrochemical nucleation for the preparation of oriented glass ceramics, *J. Non-Cryst. Solids* **219** (1997) 136-141.
 - ⁷ Th. Höche, R. Keding, R. Rüssel, R. Hergt, Microstructural characterization of grain-oriented glass-ceramics in the system $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2$, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 195-208.
 - ⁸ I. Avramov, R. Keding, C. Rüssel, Crystallization kinetics and rigidity percolation in glass-forming melts, *J. Non-Cryst. Solids* **272** (2000) 147-153.

Anlage B

Installationshistorie und Betriebskalender des Photoelektronenspektrometers

Zeitlicher Ablauf (Stand: 14.02.2012, Projektabschlussstreffen)

30.04.09:	Aufstellung des Photoelektronenspektrometers durch KRATOS
20.05.09:	Funktionsprüfung (Parameter) (abgeschlossen)
16.-19.06.09:	Bedienereinweisung (Teil 1)
10.08.09:	1. Projekttreffen
20.-28.10.09:	Filamentwechsel in der Mono-Röntgenstrahlquelle sowie Nachjustierarbeiten durch deutschen Serviceingenieur
19.01.-04.02.10:	1. Anlauf der Installation einer polyatomaren Ionenquelle
02/10 - 04/10:	Fehlerfindungsversuche durch KRATOS von Manchester aus
29.04.10:	2. Projekttreffen
27.04.-12.05.10:	2. Anlauf der Installation einer polyatomaren Ionenquelle (neu gebaut, bauartverbessert)
12.05.10:	Volle Betriebsbereitschaft der polyatomaren Ionenquelle in allen Betriebsmodi hergestellt; Abnahme der Ionenquelle vollzogen
19.05.10:	Kurzschluss in polyatomarer Ionenquelle zwischen Extractor- und Grid-Elektroden festgestellt
02.06.-09.06.10:	Besuch Serviceingenieur aus Manchester
07.06.10:	Steuerelektronik der polyatomaren Ionenquelle aufgrund von HV-Überschlägen beschädigt
08.06.10:	Steuerelektronik der polyatomaren Ionenquelle zu KRATOS nach Manchester geschickt
08.06.10:	Synchronisierung der beiden Probenkamarasysteme erfolgt
08.07.10:	Steuerelektronik der polyatomaren Quelle repariert zurückerhalten
09.07.10:	Kühlwasserbereiter defekt (undichter Simmerring in Wasserpumpe)
13.07.10:	Ofentemperaturmessung der polyatomaren Ionenquelle funktioniert nicht mehr
14.07.10:	Neue Wasserpumpe (inkl. Motor) für Kühlwasserbereiter erhalten und selbst installiert
15.07.10:	Ofentemperaturmessung der polyatomaren Ionenquelle wieder funktionsfähig (Glasfaserkabelverbindung war schlecht)

- 16.07.10: Kühlwasserbereiter wieder funktionsfähig
- 03.08.10: Ausfall der Laborklimatisierung (30 °C Labortemperatur); Messbetrieb muss eingestellt werden
- 06.08.10: Labor wieder kühl; XPS-System wieder betreibbar
- 09.08.10: Austausch des Filaments in der Mono-Röntgenstrahlquelle ist umgehend nötig (nach 9 ½ Monaten in Benutzung)
- 12.08.-13.08.10: Filamentwechsel in der Mono-Röntgenstrahlquelle sowie Nachjustierarbeiten durch deutschen Serviceingenieur
- 29.09.-30.09.10: Ausfall des Wien-Filters in der polyatomaren Ionenquelle
- 05.10.10: Filamentbruch in der polyatomaren Ionenquelle; Weiterbetrieb mit Zweitfilament
- 29.04.10: 3. Projekttreffen
- 02.11.-05.11.10: Besuch Serviceingenieur aus Manchester; Nachjustierung des Monochromators; Filamentwechsel in polyatomarer Ionenquelle; Hochspannungsbehandlung („Spot-Knocking“) der Ionenquelle mit bis zu 22 kV; Ergebnis: Ionenquelle nur bis 18 kV stabil betreibbar statt bis zu 20 kV
- 15.11.10: Überschläge in der polyatomaren Quelle bereits bei 16 kV, kein stabiler Betrieb im Coronen-Ionenmodus mehr möglich
- 18.11.10: Kein stabiler Betrieb im Ar-Ionenmodus mehr möglich; Entscheidung des Herstellers, eine komplett neue polyatomare Ionenquelle zu bauen (die dritte)
- 09.03.-24.03.11: Besuch Serviceingenieur aus Manchester; Installation der dritten polyatomaren Quelle; Probleme mit der Ionenoptik → Verwenden der Ionenoptik der zweiten Ionenquelle mit dem Quellen- und Wienfilterteil der dritten Quelle; Betrieb im Ar-Ionenmodus (bis zu 5 kV) und im Coronen-Ionenmodus (bis zu 20 kV) erfolgreich demonstriert; Nachjustierung des Monochromators; Nachjustierung des Imagingmodus; Reinigung der Kühlwasserreduzierung für die Magnetlinse → Probleme beim Kühlwasserbereiter damit erledigt
- 25.03.-23.06.11: Testversuche mit der polyatomaren Quelle im Hinblick auf:
- (i) Langzeitstabilität im Ar-Ionen- und Coronen-Ionenbetrieb (Abtragsraten)
 - (ii) Stabilität gegenüber (häufigem) Wechsel zwischen Ar-Ionen- und Coronen-Ionenbetrieb
 - (iii) Qualität der Sputterkrater (homogener Abtrag, Form)
 - (iv) Qualität der Tiefenprofile
 - (v) Vorteile des Abtrags mit Coronen-Ionen gegenüber dem mit Ar-Ionen bei organischen und anorganischen Materialien
 - (vi) Aufladungsproblematik bei Tiefenprofilmessungen von vollständig oder partiell elektrisch isolierenden Probensystemen
- Ausführung der entsprechenden noch zu bearbeitenden Arbeitspakete (zeitlich nach hinten verschobene und neue)

- 23.06.11: Austausch des Filaments in der Mono-Röntgenstrahlquelle ist nötig (nach 10 ½ Monaten in Benutzung); Weiterarbeit mit der Dualanoden-Röntgenstrahlquelle
- 06.07.-07.07.11: Filament- und Anodenwechsel in der Mono-Röntgenstrahlquelle sowie Nachjustierarbeiten durch deutschen Serviceingenieur
- 07.07.-24.07.11: Kühlwasserbereiter nicht benutzbar (Elektromotor defekt); Installation und Testlauf eines Ersatzmotors mit Pumpe
- 28.07.: Ausfall des Wien-Filters in der polyatomaren Ionenquelle; kein Coronen-Ionenbetrieb mehr möglich; nur Notbetrieb (ohne Filter) mit 5 keV-Ar-Ionen möglich; Austausch der Ionenquelle durch eine neu gebaute ist nötig
- 11.10.11: 4. Projekttreffen
- 02.11.-11.11.11: Besuch Serviceingenieur aus Manchester; Installation der vierten polyatomaren Quelle unter Verwendung der Ionenoptik der zweiten Ionenquelle mit dem Quellen- und Wienfilterteil der vierten Quelle; Betrieb im Ar-Ionenmodus (bis zu 5 kV) und im Coronen-Ionenmodus (bis zu 20 kV) erfolgreich demonstriert; Nachjustierung des Monochromators, Überprüfung und Nachjustierung des Imagingmodus, Überprüfung und Nachjustierung der Energieskala im Rahmen der sog. Vorsorglichen Wartung (preventative maintenance)
- 22.11.-25.11.11: Besuch Serviceingenieur aus Manchester zur Fortsetzung der Ionenquellenjustierung und zur Demonstration der Spezifikationen; Optimierung von Strahlprofil und Strahlraster im Ar-Ionenmodus und Tiefenprofil demonstration; begonnene Optimierung von Strahlprofil und Strahlraster im Coronen-Ionenmodus
- 28.11.11: Kühlwasserbereiter erneut defekt (undichter Wellendichtring in Wasserpumpe); Schnellreparatur
- 28.11.-30.11.11: Fortsetzung der Optimierung von Strahlprofil und Strahlraster im Coronen-Ionenmodus durch Serviceingenieur von Manchester aus über Webverbindung
- 08.12.11: Komplettausfall der Steuerelektronik der polyatomaren Ionenquelle; Warten auf Ersatzeinheit
- 23.-25.01.12: Neue Steuerelektronik der polyatomaren Ionenquelle eingetroffen; Betriebstests der Ionenquelle mit dem neuen Netzteil und Nachjustierung der Einstellungen für den Ar-Ionenbetrieb
- 28.01.-01.02.12: Kühlwasserbereiter erneut defekt (undichter Wellendichtring in Wasserpumpe); Installation einer neuen Pumpeneinheit mit magnetischer Kopplung der Wasserpumpe an den Elektromotor

	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
09/08																																09/08
10/08																																10/08
11/08																																11/08
12/08																																12/08
01/09																																01/09
02/09																																02/09
03/09																																03/09
04/09																																04/09
05/09																																05/09
06/09																																06/09
07/09																																07/09
08/09																																08/09
09/09																																09/09
10/09																																10/09
11/09																																11/09
12/09																																12/09
01/10																																01/10
02/10																																02/10
03/10																																03/10
04/10																																04/10
05/10																																05/10
06/10																																06/10
07/10																																07/10
08/10																																08/10
09/10																																09/10
10/10																																10/10
11/10																																11/10
12/10																																12/10
01/11																																01/11
02/11																																02/11
03/11																																03/11
04/11																																04/11
05/11																																05/11
06/11																																06/11
07/11																																07/11
08/11																																08/11
09/11																																09/11
10/11																																10/11
11/11																																11/11
12/11																																12/11
01/12																																01/12
02/12																																02/12

	Gerät noch nicht aufgestellt
	Gerät nicht einsatzbereit wegen Defekt, Installations- bzw. Reparatur- oder Wartungsarbeiten
	Bedienereinweisung
	Gerät nur im Spektroskopiemodus einsetzbar, KEINE Ionenzerstäubung möglich, KEINE Ladungskompensation möglich
	Gerät nur im Spektroskopiemodus einsetzbar, KEINE Ionenzerstäubung möglich
	Gerät funktionsfähig mit Interims-Ionenquelle
	Gerät funktionsfähig nur mit improvisiertem 5 keV Ar-Ionenmodus (ohne Wien-Filter); kein anderer Ionenquellenbetriebsmodus nutzbar
	Gerät funktionsfähig mit polyatomarer Ionenquelle (nur mit niedrigen Betriebsspannungen bis zu maximal 12 kV)
	Gerät funktionsfähig mit polyatomarer Ionenquelle (nur mit Betriebsspannungen bis zu maximal 16 kV)
	Gerät funktionsfähig mit polyatomarer Ionenquelle (nur mit Betriebsspannungen bis zu maximal 18 kV)
	Gerät voll funktionsfähig mit polyatomarer Ionenquelle (bis zur maximalen Betriebsspannung in beiden Betriebsmodi)
	Projekttreffen