

**Präparation von Ni-C-Multischichten und Mischsystemen
mit dem PLD-Zweistrahlverfahren
und Untersuchung der thermischen Stabilität der Schichtsysteme**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Phys. Andreas Sewing

geboren am 26.04.1963 in Schlüchtern (Hessen)

Gutachter: Prof. Dr. W. Möller
Prof. Dr. W. Pompe
Prof. Dr. R. L. Johnson

Eingereicht am: 24.02.2002

Tag der Verteidigung: 22.11.2002

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
Kapitel I	
Herstellung dünner Schichten mit dem PLD-Zweistrahilverfahren	7
1.1 Pulsed Laser Deposition	7
- Das Zweistrahilverfahren	10
1.2 Apparativer Aufbau	11
1.3 Untersuchung der Plasmaeigenschaften für den konventionellen PLD-Betrieb und das Zweistrahilverfahren	13
1.3.2 Optische Spektroskopie	13
1.3.3 Plasmaphotographie	17
1.3.1 Kinetische Energie der Ionen	19
- Häufigste kinetische Energie	23
1.4 Schichteigenschaften	24
- Tröpfchendichte	24
- Schichtdickenverteilung	26
- Gesamtenergieeintrag auf dem Substrat	28
1.5 Metall- und Kohlenstoffschichten im Ausgangszustand	31
1.5.1 Widerstandsmessungen an Einzelschichten	31
- Elektrische Leitfähigkeit dünner Metallschichten	31
- Widerstandsmessungen an Pt- und Ni-Schichten	32
1.5.2 Die Grenzschichten in Ni/C-Multischichten	34
- Simulation des Konzentrationsprofils der Grenzschicht	34
- Widerstandsmessungen an Multischichten	37
• Die Ni/C-Grenzschicht	37
• Die C/Ni-Grenzschicht	40
Kapitel II	
Thermisches Verhalten von Nickel / Kohlenstoff - Schicht- und Mischsystemen	44
2 Schichtsysteme	44
2.1 Stabilität von Schichtsystemen	45
2.1.1 Thermodynamische Triebkräfte	45
- Thermodynamische Grundbegriffe binärer Systeme	45
- Die frei Energie der Grenzschicht	47

	- Diffusionsgleichung	48
	- Beiträge mechanischer Spannungen	49
2.1.2	Kinetik des Massentransports	50
2.1.3	Das Ni/C-System	51
2.2	C/Ni/C-Dreischichtsystemen	54
	- Probenpräparation und Experiment	54
2.2.1	Morphologie und Phasengehalt als Funktion der Temperatur	55
	- Ausgangszustand	56
	- Nickelkarbid	56
	- Nickelkristallisation	58
	- Graphitbildung	59
2.2.2	Variation der Schichtdickenverhältnisse	61
2.2.3	Prozesse des Schichtzerfalls	67
	- Diffusionsgesteuerte Wachstumsinstabilitäten	67
	- Korngrenzenvertiefung	68
	- Entmischung von Ni und C	71
	- Graphitausscheidung	71
	- Lochwachstum infolge Grenzflächenreduzierung	72
3	Mischsysteme	73
3.1	Lasertempern dünner Schichten auf transparentem Substrat	73
	- Temperaturverteilung bei Laserbestrahlung	73
	- Einfluß des abbildenden Objektiv auf das Strahlprofil	75
	- Einfluß der optischen Eigenschaften der Probe auf das Temperaturprofil	76
3.2	Lokalisiertes Tempern von Ni-C-Mischsystemen	79
	- Probenpräparation und lokalisierter Energieeintrag im Laserrastermikroskop	79
3.2.1	Topographisches Bild der lasermodifizierten Bereiche	81
	- Kohlenstoffschichten	85
	- Nickelschichten	86
3.2.2	Magnetische Eigenschaften der lasermodifizierten Bereiche	87
3.2.3	Morphologie und Phasengehalt der lasermodifizierten Bereiche	89
	- Ausgangszustand	89
	- Linienstruktur	90
	• 40 at.% Kohlenstoffanteil	91
	• 80 at.% Kohlenstoffanteil	94
	- Diskussion	99
	Zusammenfassung	103
	Literaturverzeichnis	107
	Danksagung	112

Einleitung

Die Pulsed Laser Deposition (PLD) ist ein etabliertes Verfahren zur Herstellung dünner funktionaler Schichten mit ständig wachsenden Anwendungsfeldern. Neben der Mikroelektronik und den Hochtemperatursupraleitern beinhaltet dies z. B. auch die Bereiche der optischen und magnetischen Schichten und Schichtsysteme sowie dünne Schutzschichten mit besonderen tribologischen Eigenschaften oder zum Korrosionsschutz. Zusätzlich lassen im Bereich der Nanotechnologie Schichten mit Dicken von wenigen nm auch physikalische Eigenschaften erwarten, die von denen eines entsprechend ausgedehnten Festkörpers abweichen. Die Anforderungen an die Morphologie variieren bei diesen Anwendungen von epitaktischen Schichten über nanokristalline Strukturen bis hin zu amorphen Eigenschaften oder künstlichen Mischungen. Zur Erzeugung qualitativ hochwertiger Schichten mit den gewünschten Eigenschaften ist eine sorgfältige Optimierung der Abscheidebedingungen ebenso erforderlich wie eine genau Kenntnis der Abscheidecharakteristik des PLD-Verfahrens und der gewählten Anlage.

Beim PLD-Verfahren wird durch die Wechselwirkung eines hochenergetischen Laserstrahls mit dem Target Material abgetragen, das während der Dauer des Laserpulses in unmittelbarer Nähe der Targetoberfläche zu einem Plasma aufgeheizt wird, welches daraufhin ins Vakuum expandiert. Der Teilchenstrom besteht dabei aus zwei Geschwindigkeitskomponenten, den schnellen Ionen und Atomen des Plasmas und einem langsamen Anteil, bestehend aus Splittern oder Tröpfchen des Targetmaterials. Die langsame Komponente führt hierbei aufgrund ihrer Teilchenabmessungen zu einem Problem für den störungsfreien Schichtaufbau im nm-Bereich. Von den zur Vermeidung der Tröpfchenabscheidung auf dem Substrat eingesetzten Methoden stellt das in dieser Arbeit verwendete Zweistrahlverfahren eine Besonderheit dar. Zwei synchronisierte Laser erzeugen hierbei auf benachbarten Targets simultan zwei Plasmafackeln, die sich unter einem bestimmten Winkel überlappen. Die dadurch bewirkte Wechselwirkung der Teilchen in den Plasmafackeln führt zu einer Änderung der Ausbreitungsrichtung. Eine spezielle Blendenanordnung sorgt nun dafür, daß das Substrat nicht in der Sichtlinie der anfänglichen Plasmafackeln liegt und damit nur der Teil des Plasmas auf dem Substrat abgeschieden wird, der im Wechselwirkungsbereich seine Ausbreitungsrichtung geändert hat. Für Tröpfchen oder Splitter des Targetmaterials ist aufgrund der geringen Anzahl die Wahrscheinlichkeit für einen richtungsändernden Stoß im Wechselwirkungsbereich sehr gering, so daß eine wirkungsvolle Abschirmung des Substrats gewährleistet ist.

Die Eigenschaften des Plasmas werden für das konventionelle PLD-Verfahren durch an entsprechende Messungen angepaßte Modelle beschrieben. Eine kurze Übersicht wird in Abschnitt 1.1 gegeben. Während für die konventionelle PLD die kinetischen Energien und der Ionisationsgrad der Teilchen des Plasmastroms durch den anfänglichen, sich während der Dauer des Laserpulses einstellenden Plasmazustand gegeben sind, werden im Zweistrahlverfahren diese Plasmaparameter beim Durchlaufen der Wechselwirkungszone noch einmal verändert. Hier stellt sich also die offene Frage nach den Plasmaeigenschaften des Zweistrahlverfahrens, wozu bisher noch keine Untersuchungen bekannt sind. Daher werden in Abschnitt 1.3 die verschiedenen Plasmaparameter bestimmt und mit dem konventionellen PLD-Verfahren verglichen. Anhand von optischer Spektroskopie werden die Elektronentemperatur und -dichte sowie der Ionisationsgrad des Plasmas bestimmt. Plasmaphotographie ermöglicht es,

Aussagen über die Emissionsaktivität des Plasmas in einem bestimmten Wellenlängenbereich mit räumlicher Auflösung zu machen. Weiterhin ermöglichen die Messungen der kinetische Energie der Ionen, ein Bild der Geschwindigkeitsverteilung im Plasma zu entwickeln und die häufigste kinetische Energie, gemittelt über Atome und Ionen, abzuschätzen.

Von Seiten der Schichteigenschaften betrachtet, spielen neben den energetischen Eigenschaften des Plasmas und den Verunreinigungen durch Tröpfchen auch die zum Teil apparativ beeinflusste Abscheidecharakteristik eine Rolle. Die räumliche Verteilung des Plasmas folgt in der konventionellen PLD einer wohldefinierten Winkelverteilung, bezogen auf die Targetnormale am Ort des Laserspots, während im Zweistrahlverfahren der Wechselwirkungsbereich und die Blendengeometrie die Plasmaausbreitung steuern. Die Kenntnis der genauen Abscheidecharakteristik ist zum Erreichen einer homogenen Schichtdickenverteilung über die Substratfläche unerlässlich.

Das Wachstum einer Schicht wird neben den materialeigenen Wachstumseigenschaften durch den Gesamtenergieeintrag auf dem Substrat und den Grad der Übersättigung des Dampfes, der durch die Abscheiderate bedingt ist, bestimmt. Zum Gesamtenergieeintrag tragen neben der kinetischen Energie der Atome und Ionen im wesentlichen die thermische Abstrahlung des Plasmas und die Kondensationswärme der Teilchen bei. Die kinetische Energie der auftreffenden Teilchen bewirkt durch eine Implantation in einen oberflächennahen Volumenanteil der vorausgegangenen Schicht eine Durchmischung und damit die Ausbildung einer Grenzschicht. Weiterhin steht sie neben dem thermischen Energieanteil für Umordnungs- und Diffusionsprozesse der Grenzschicht und Oberfläche sowie das Lösen und Eingehen von Bindungen zur Verfügung.

Die instantane Abscheiderate hat im PLD-Verfahren durch die Pulsfolge des Lasers einen intervallartigen Charakter. Einer Phase mit sehr hoher Anzahl auftreffender Teilchen folgt eine Phase relativer Ruhe bis zum nächsten Laserpuls. Die hohe Übersättigung des Dampfes in der Phase mit großer Anzahl kondensierender Teilchen gewährleistet dabei eine hohe Dichte von Keimzentren, was ein rasches Zusammenwachsen der entstehenden Schicht erwarten läßt. Die Frage des Wachstumsverhalten wird daher in Abschnitt 1.5 anhand von Widerstandsmessungen für Metallschichten untersucht. Nachfolgend wird ein Bild der Grenzschichten in Ni/C-Multischichtsystemen entwickelt, das mit Simulationsrechnungen für das sich aufgrund der Teilchenenergien ergebende Grenzflächenprofil verglichen und im Rahmen der Literatur diskutiert wird.

Das Kapitel II dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem thermischen Verhalten von Nickel / Kohlenstoff Schicht- und Mischsystemen. Generell zeigt das Phasendiagramm des Ni-C-Systems eine weitgehende Nichtmischbarkeit von Nickel und Kohlenstoff. Während Nickel keine Löslichkeit in Graphit zeigt, erhält man unter Gleichgewichtsbedingungen für die Nickelphase mit gelöstem Kohlenstoffanteil eine maximale Löslichkeit von 2,7 at.% (1594 K). Im metastabilen Fall liegt die Löslichkeit für diese Phase bei Raumtemperatur im Zehntelprozentbereich. Als zusätzliche Phase tritt hier das metastabile Nickelkarbid Ni_3C auf. Die an Volumenproben durchgeführten Untersuchungen beschränken sich dabei in der Mehrzahl der Veröffentlichungen auf den Temperaturbereich oberhalb 700 K und betrachten in diesem Bereich auch die katalytische Wirkung von Nickel auf den Kohlenstoff, die zur Bildung von Graphit bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen führt. Die Frage der Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf das Verhalten von nm-Schicht- und Mischsystemen steht daher am Anfang der jeweiligen Abschnitte des zweiten Kapitels.

Generell sind Untersuchungen an Ni/C-Multischichtsystemen vor allem durch die Anwendung als röntgenoptische Elemente im VUV und im Bereich der weichen Röntgenstrahlung motiviert. Ausgenutzt wird hierbei die konstruktive Interferenz der Strahlung an den Grenzflächen eines Schichtstapels mit abwechselndem Material hoher und niedriger Elektronendichte, um das Reflexionsvermögen für normalen Einfall der Strahlung zu erhöhen. Ni/C-Multischichten für diese Anwendung haben typische Periodenlängen <10 nm. Solche Schichtsysteme stellen im Ausgangszustand einen metastabilen Zustand mit einem Überschuß an freier Energie dar. Die wesentlichen Beiträge hierzu erwachsen unter anderem aus der Grenzflächenenergie zwischen den einzelnen Schichten, der strukturellen Energie des amorphen Zustands, der Mischungsenergie der übersättigten Lösung von Kohlenstoff in Nickel sowie der elastischen Energie infolge mechanischer Spannungen zwischen den Schichten. Insbesondere die letzten beiden Punkte werden hierbei auch durch die Charakteristiken des Abscheideverfahrens beeinflusst. Diese thermodynamischen Triebkräfte sind in der Lage, bei Zufuhr der entsprechenden Aktivierungsenergie die kinetischen Prozesse anzutreiben, die zu strukturellen Veränderungen im Schichtsystem führen. Hier stellt sich die Frage welche der möglichen Mechanismen für den Schichtzerfall verantwortlich sind. Ausgehend von einer kurzen Beschreibung der thermodynamischen Grundbegriffe und der Triebkräfte, werden daher in Abschnitt 2 Morphologie und Phasengehalt von C/Ni/C-Dreischichtsystemen in Abhängigkeit von der Temperatur im TEM untersucht. Untersuchungsgegenstand sind dabei die beim globalen Tempern der Probe entstehenden Strukturen als Funktion der gewählten Schichtdickenkombinationen. Anhand der Ergebnisse werden nachfolgend unterschiedliche Mechanismen des Schichtzerfalls und des Lochwachstums diskutiert.

Geht man zu einem lokalisierten Energieeintrag über, so sind metastabile Schichtsysteme erfolgversprechende Kandidaten zur Erzeugung räumlich begrenzter physikalischer Kontraste zu umgebenden unbehandelten Bereichen. Dies läßt sich einerseits zum Einschreiben einer Information nutzen, ermöglicht aber auch die Beobachtung unterschiedlicher Zustände der strukturellen Umwandlung im lateral abfallenden Temperaturfeld. Als Methode des lokalisierten Energieeintrags wird in dieser Arbeit das Tempern mit einem steuerbaren Laserstrahl eines Laserrastermikroskops angewandt. Der Erwärmungsprozeß wird dabei durch die Leistung und Wellenlänge des Lasers auf der einen Seite und die optischen und thermischen Eigenschaften der Probe auf der anderen Seite bestimmt. Die Temperaturverteilung bei Laserbestrahlung, der Einfluß der abbildenden Optik auf das Strahlprofil und der Einfluß der optischen Eigenschaften auf das Temperaturprofil werden daher zu Beginn von Abschnitt 3 betrachtet.

Als metastabile dünne Schichten werden Ni-C-Mischsysteme untersucht, die im Vergleich zu Schichtsystemen einen weiter vom Gleichgewicht entfernten Zustand darstellen, der aber durch den Wegfall der Grenzschichten einen weniger komplexen Charakter hat. Neben den grundlegenden Aspekten können diese Mischsysteme auch als Modellsysteme für einzelne in Schichtsystemen ablaufende Vorgänge verstanden werden. Solche künstlichen Mischungen sind aufgrund der Schwierigkeit der Probenpräparation bisher nur wenig untersucht. Das PLD-Verfahren ist als ausgesprochener Nichtgleichgewichtsprozeß ein besonderes erfolgversprechendes Verfahren um künstliche Mischungen zu erzeugen. Hierbei wird von den in Kapitel I gewonnenen Erkenntnissen zur Durchmischung aufgrund der kinetischen Energien und den Übergangsbreiten der Grenzschichten ausgegangen. Die durch die Laserbestrahlung in den dünnen Schichten erzeugten Strukturen werden bezüglich ihrer Topographie und ihres magnetischen Kontrasts im AFM untersucht. Nachfolgend werden diese Ergebnisse mit TEM

Untersuchungen von Morphologie und Phasengehalt in Abhängigkeit vom Ort im lateral abfallenden Temperaturfeld verglichen und diskutiert.

Ziel dieser Untersuchungen am Ni/C-System ist neben dem grundlegenden Verständnis der Stabilität dünner Schichtsysteme und deren Zerfallsmechanismen unter thermischer Belastung auch eine Betrachtung der möglichen Anwendbarkeit dieser Mechanismen zur Erzeugung von Strukturen im nm-Bereich.

Kapitel I

Herstellung dünner Schichten mit dem PLD-Zweistrahilverfahren

Neben verschiedenen Sputterverfahren und thermischen Verdampfungsprozessen ist die Pulsed Laser Deposition (PLD) ein etabliertes Verfahren zur Herstellung dünner Schichten [1]. Als gepulstes Plasmaverfahren zeichnet sich die PLD unter anderen Abscheideverfahren durch die vergleichsweise hohe Energie der Teilchen, einen hohen Ionenanteil und die hohe Abscheiderate pro Puls aus. Dies ermöglicht bei geeigneter Prozeßführung ein weites Anwendungsfeld von der Herstellung epitaktischer Schichten bis zu amorphen Mehrschichtsystemen mit extrem glatten Grenzflächen [2, 3]. Als ausgeprägter Nichtgleichgewichtsprozeß ermöglicht die PLD die Synthese metastabiler Materialien [4], wie sie z. B. künstliche Mischungen aus eigentlich nicht mischbaren Elementen darstellen.

Im folgenden soll ein kurzer Einblick in die theoretische Beschreibung der PLD und der Plasmaparameter gegeben werden, wobei die Idee des Zweistrahilverfahrens gesondert betrachtet wird. Anschließend an den experimentellen Aufbau werden die speziellen Eigenschaften des Zweistrahilverfahrens anhand von Untersuchungen der Plasmaeigenschaften und Ionenenergien vorgestellt und die sich ergebenden Wachstumsbedingungen dünner Schichten mit dem konventionellen PLD-Verfahren verglichen. Das Wachstum von Einzelschichten wird mittels Widerstandsmessungen am Beispiel von Platin und Nickel betrachtet. Darauf folgend wird auf die Wachstumsbedingungen von Ni/C-Multischichten eingegangen, die zusätzlich anhand von Simulationsrechnungen des Konzentrationsprofils der Grenzschicht diskutiert werden.

1.1 Pulsed Laser Deposition

Im PLD-Prozeß führt die Wechselwirkung des fokussierten Laserstrahls mit der Targetoberfläche zur Verdampfung einer Schicht der Oberfläche. Das abgetragene Material wird während der Dauer des Laserpulses zu einem Plasma aufgeheizt, das zu expandieren beginnt. Mit Ende des Laserpulses setzt sich die Expansion als anisotroper adiabatischer Prozeß fort, der zum für die PLD charakteristischen Niederschlag der Teilchen des Plasmas auf dem Substrat führt. Anhand dieser drei Schritte wird der PLD-Prozeß im allgemeinen beschrieben [5]:

Die Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Targetmaterial ist bestimmt durch die Kopplung der Laserstrahlung an den Festkörper. Der Prozeß des Materialabtrags ist dabei überwiegend thermischer Natur, es spielen aber auch photophysikalische (nicht-thermische Anregungen) und photochemische (nicht-thermisches Brechen von Bindungen durch Photodissoziation oder indirekten Energietransfer über Defekte, ...) Anregungen eine Rolle [4], was insbesondere für Laserwellenlängen im UV-Bereich von Bedeutung ist. Der thermische Ver-

lauf des intensiven Aufheizens eines kleinen Volumens an der Targetoberfläche (Heizrate, Schmelzen, Verdampfen) ist abhängig von den Parametern des Lasers (Leistungsdichte Φ , Pulsdauer τ , Wellenlänge λ , Form des Laserspots, Energieverteilung im Laserspot) und den temperaturabhängigen optischen (Reflektivität, Absorptionskoeffizient) und thermophysikalischen (Wärmekapazität, Dichte, thermische Leitfähigkeit, etc.) Eigenschaften des Targetmaterials. Die Ableitung der Anregungsenergie über das abgetragene Volumen hinaus ist bei der PLD aufgrund der kurzen Pulsdauer τ weitgehend unterdrückt. Die Rate der abgetragenen Schichtdicke Δx ist dann je nach Eigenschaft des Targetmaterials von der thermischen Diffusionslänge $\delta=2(\kappa\tau)^{1/2}$ oder der optischen Eindringtiefe $1/\alpha$ bestimmt. Ist die thermische Diffusionslänge größer als die Absorptionslänge (Metalle), so läßt sich die Menge des verdampften Materials durch eine Energiebilanz abschätzen [4, 6, 7]. Die in das Target eingetragene Leistung verteilt sich auf die Erwärmung, das Schmelzen und Verdampfen des Materials. Verluste treten unter anderem durch Wärmeableitung und -strahlung sowie durch die Überschußenergie des Dampfes und Reaktionsenthalpien auf und werden gemeinsam durch die Verlustleistungsdichte Φ_1 berücksichtigt. Die Abschirmung des Laserlichts durch das verdampfte Material kommt durch den Absorptionsverlust im Plasma Φ_s zum Ausdruck. Für Leistungsdichten oberhalb des Ablationsschwellwerts, $\Phi > \Phi_{th}$, erhält man dann für Δx [4]:

$$\Delta x \approx \frac{(\Phi - \Phi_s)(1 - R) - \Phi_1}{\rho(\Delta H_v + \Delta H_m + c_p \Delta T)}, \quad (1.1)$$

mit den Enthalpien für Verdampfung ΔH_v und Schmelzen ΔH_m , der Dichte ρ und der spezifischen Wärme c_p des Targetmaterials. In einfachster Abschätzung vernachlässigt man die Verlustleistungen und ersetzt den Nenner durch ΔH_v . Damit ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Leistungsdichte und der Abtragsrate Δx , was in Übereinstimmung mit Meßergebnissen für Werte der Leistungsdichte knapp oberhalb des Ablationsschwellwerts steht [8]. Für höhere Leistungsdichten gewinnen die Absorptionsverluste im Plasma an Bedeutung und das Verhalten wird nichtlinear. Die Rolle der Plasmabildung im PLD-Prozeß wird in dem Modell von Phipps et al. [9] berücksichtigt, das eine Anpassung einer theoretischen Beschreibung an eine Vielzahl experimentell ermittelter Plasmaparameter aus verschiedenen Experimenten darstellt. Für die Massenabtragsrate $\rho\Delta x$ erhält man dort:

$$\dot{m} = 2,66 \cdot 10^{-6} A^{-1/4} \Psi^{9/8} (\Phi / \lambda \sqrt{\tau})^{1/2} [\text{gcm}^{-2}\text{s}^{-1}]; \quad (1.2)$$

mit $\Psi = A/2(Z^2(Z+1))^{1/3}$, der Massenzahl der Atome und Ionen A und dem mittleren Ionisationsgrad Z .

Die Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem abgetragenen Material heizt dieses weiter auf und führt zur Ausbildung des Plasmas. Die Absorption eines Photons erfolgt dabei durch den frei-frei Übergang eines Elektrons unter Beteiligung eines Stoßes mit neutralen oder ionisierten Atomen. Mit zunehmender Temperatur sind Elektron-Ion-Stöße der dominierende Energietransferprozeß im Plasma. Die Elektronen beziehen bei den hier betrachteten Leistungsdichten des Lasers ihre Energie durch den Prozeß der inversen Bremsstrahlung, d. h. durch die Absorption eines Photons durch ein freies Elektron. Der Absorptionskoeffizient des Plasmas α_p wird dann beschrieben durch:

$$\alpha_p = 3,69 \cdot 10^8 (n_e n_i Z^2 / T_e^{1/2} v^3) [1 - \exp(-hv / kT_e)], \quad (1.3)$$

mit der Elektronen- und Ionendichte n_e und n_i , der mittleren Ladung Z , der Elektronentemperatur T_e [K] und der Frequenz des Laserlichts ν [5, 9]. Aufgrund der Ladungsneutralität gilt $n_e = Zn_i$, womit der Absorptionskoeffizient proportional zu n_i^2 ist. Das Plasma absorbiert die Laserstrahlung also am stärksten im Bereich nahe der Targetoberfläche, wo die Dichte geladener Teilchen am größten ist. Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (1.3) ist, daß die Plasmafrequenz ($\omega_p^2 = n_e e^2 / \epsilon_0 m_e$) kleiner ist als die Frequenz der Laserstrahlung, da andernfalls das Laserlicht vom Plasma reflektiert würde. Dies begrenzt andererseits die mit einer bestimmten Laserwellenlänge durch inverse Bremsstrahlung zu erzielende Elektronendichte des Plasmas. Der Term in eckigen Klammern in Gleichung (1.3) beschreibt den Verlust durch induzierte Emission und bestimmt neben der Leistungsdichte und der Wellenlänge des Lasers die maximal erreichbare Temperatur des Plasmas.

Bei der Beschreibung des Plasmazustands wird zu Grunde gelegt, daß sich während der Dauer des Laserpulses ein selbstregulierendes Regime einstellt. Es besteht demnach ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Materialverdampfung, Strahlungsabsorption im Plasma und der schnellen Umwandlung von thermischer in kinetische Energie [5, 9, 10]. Singh et al. beschreiben das Plasma als ein Gas hoher Dichte und Temperatur, dessen schnelle Expansion in das Vakuum durch den großen Dichtegradienten bewirkt wird [5]. Anhand eines gaußförmigen Dichteprofiles des anfänglichen Plasmazustands ergibt sich eine Proportionalität der Ausbreitungsgeschwindigkeit zum Abstand vom Target. Der größte Dichtegradient verläuft senkrecht zum Target, weswegen in dieser Richtung die schnellste Expansion erfolgt.

Die wichtigsten Parameter zur Beschreibung des anfänglichen Plasmazustands sind nach Gleichung (1.3) die Elektronentemperatur T_e , die Elektronendichte n_e und der mittlere Ionisationsgrad Z . Folgt man dem Modell von Phipps et al., bei dem die Anpassung der Laserparameter an den mechanischen Kopplungskoeffizienten erfolgt, so erhält man neben Gleichung (1.2) für T_e und n_e [9]:

$$T_e = 2,98 \cdot 10^4 A^{1/8} (Z+1)^{-5/8} Z^{3/4} (\Phi \lambda \sqrt{\tau})^{1/2}; \quad (1.4)$$

$$n_e = 3,59 \cdot 10^{11} A^{5/16} Z^{-1/8} (Z+1)^{-9/16} \Phi^{1/4} \lambda^{-3/4} \tau^{-3/8}. \quad (1.5)$$

Innerhalb des Modells erfolgt die Strahlungsabsorption durch inverse Bremsstrahlung, womit die Vorhersage der Plasmaparameter Mittelwerte der Quell- und Kernbereiche des Plasmas umfaßt. Der Besetzungsgrad verschiedener Ionisationszustände im Plasma ergibt sich mit der Elektronentemperatur und -dichte aus der Saha Gleichung [2, 11].

Die Expansionsgeschwindigkeit der Ionen wird in Ref. [9] mit

$$v_{\text{ion}} = 1,37 \cdot 10^4 A^{1/8} \Psi^{-9/16} (\Phi \lambda \sqrt{\tau})^{1/4} \quad (1.6)$$

angegeben. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der Ionen und der Elektronentemperatur des Plasmas ergibt sich damit unter der Voraussetzung eines selbstregulierenden Regimes zu $E_{\text{kin}} = f(A, Z) k_B T_e$. Die Parameter des Modells von Phipps sind von Witke an die Eigenschaften von Aluminiumplasmen angepaßt worden [10].

Die Expansion des Plasmas in das Vakuum nach Beendigung des Laserpulses erfolgt adiabatisch, es werden keine neuen Teilchen mehr vom Target emittiert oder Energie absorbiert. Mit der Expansion des Plasmas ist ein rapider Abfall der Temperatur verbunden, der sich nur durch die bei Rekombinationsprozessen von Ionen freiwerdende Energie und die bevorzugte Ausbreitung senkrecht zum Target von einem $1/r^2$ Abfall unterscheidet. Die räumliche Vertei-

lung des Materials der Plasmafackel hat dabei die für die PLD charakteristische $\cos^p\theta$ Verteilung mit typischen Werten für p von 10-12, wobei θ der Winkel zur Targetnormalen ist.

Das Zweistrahilverfahren

Die Wechselwirkung des leistungstarken Laserstrahls mit der Targetoberfläche führt neben der Plasmaentstehung auch zu einem ungewollten Effekt, dem Abtrag von Splintern oder Tröpfchen (Droplets) von geschmolzenem Targetmaterial, die bei typischen Durchmessern von $1\ \mu\text{m}$ die Schichtstruktur mit Dicken im Nanometerbereich stören. Ansätze zur Verringerung des Tröpfchenabtrags setzen auf die Verbesserung der Targetqualität durch die Minimierung von Inhomogenitäten des Targetmaterials und der Oberflächentextur, sowie die Erhöhung der Targetdichte. Ebenso empfiehlt sich eine Optimierung der Leistungsdichte und ihrer Verteilung über das Strahlprofil [2]. Ein anderer Ansatz ist die Verwendung eines Geschwindigkeitsfilters aus rotierenden Blenden [12]. Hier wird davon Gebrauch gemacht, daß sich die Tröpfchen mit Geschwindigkeiten bewegen, die um einige Größenordnungen kleiner sind als die der Atome, Moleküle und Ionen des Plasmas.

Ein eleganterer Weg zur Minimierung der Tröpfchenanzahl auf dem Substrat ist das Zweistrahilverfahren, das auf Gaponov zurückgeht [13]. Das Prinzip des Aufbaus der in dieser Arbeit verwendeten Abscheidegeometrie ist in Abbildung 1.1 skizziert. Die Laserstrahlen von zwei synchronisierten Lasern werden so auf zwei rotierende Targets fokussiert, daß sich die entstehenden Plasmafackeln überlappen. Eine spezielle Blendenanordnung sorgt dafür, daß das auf der Symmetrieachse angeordnete Substrat nicht in der Sichtlinie der Auftreffpunkte der Laser auf den Targets liegt und somit außerhalb der Ausbreitungsrichtung der anfänglichen Plasmafackeln angeordnet ist. Auf dem Substrat wird folglich nur der Plasmaanteil abgeschieden, der im Überlappungsbereich der Plasmafackeln seine Ausbreitungsrichtung geändert

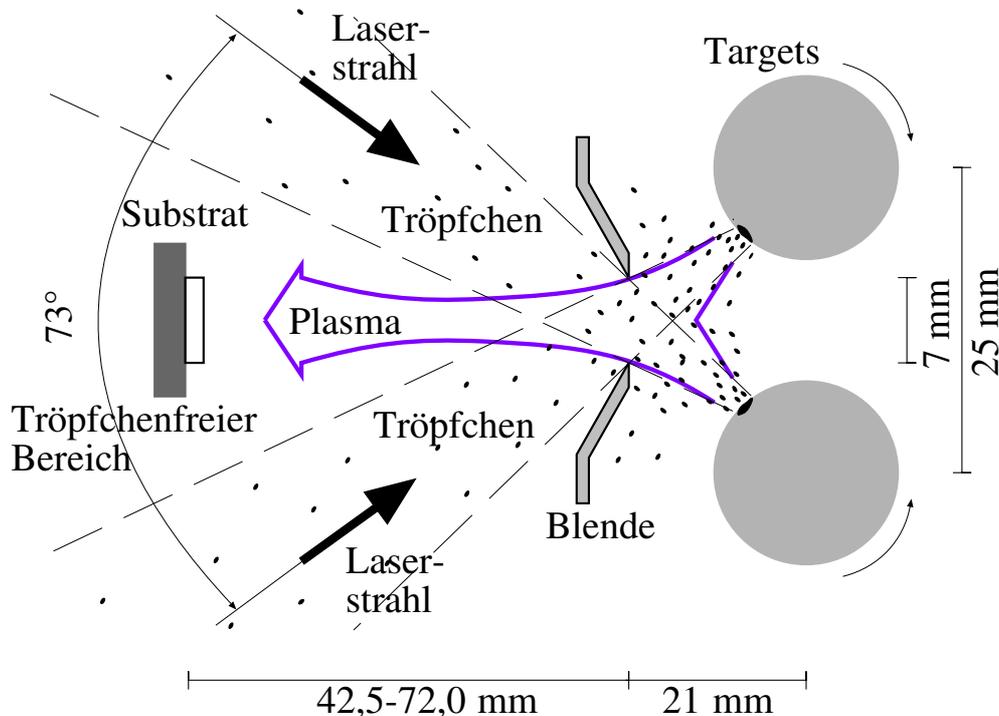


Abbildung 1.1: Schema der Abscheidegeometrie im Zweistrahilverfahren mit den wichtigsten Abmessungen.

hat. Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit in dieser Zone ist am größten für den dichtesten Teil des Plasmas. Für die relativ selteneren langsamen und sehr schnellen Teilchen ist die Wahrscheinlichkeit geringer, abgelenkt zu werden, wodurch die Wechselwirkungszone als gasdynamischer Geschwindigkeitsfilter wirkt. Die im Vergleich zum Plasma langsamen Tröpfchen erreichen die Wechselwirkungszone erst, wenn die Plasmadichte dort gering ist, und bleiben aufgrund ihrer Masse vom Plasma unbeeinflusst. Die Tröpfchendichte ist hier ebenfalls gering, und damit auch die Wahrscheinlichkeit, durch Stöße in Richtung Substrat abgelenkt zu werden.

Berichtet worden ist der Einsatz des Zweistrahlverfahrens bisher nur für die Präparation von Hochtemperatursupraleitern, wobei praktisch tröpfchenfreie Oberflächen hoher Güte erzielt worden sind [14, 15]. Untersuchungen zum Einfluß der gasdynamischen Vorgänge im Bereich der Wechselwirkungszone auf die Teilchenenergien oder die geometrische Charakteristik des Abscheidvorgangs sind bisher nicht bekannt. Daher wird nach einer kurzen Beschreibung des apparativen Aufbaus eine Charakterisierung der Plasmaeigenschaften vorgenommen und daran anschließend die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten behandelt.

1.2 Apparativer Aufbau

Die Zweistrahl-PLD-Anlage besteht aus einem Laserteil, einem Hochvakuumteil und einem Steuercomputer, der die Laser und die Schrittmotoren für Target- und Substratbewegung, und damit den gesamten Abscheidprozeß, steuert.

Laser: Das Lasersystem besteht aus zwei synchronisierten Neodym-Festkörperlasern der Firma Lagran vom Typ LTI-207, die speziell für das PLD-Verfahren entwickelt worden sind und sich daher durch eine besonders gleichförmige Verteilung der Laserstrahlung über das Strahlprofil auszeichnen.

LTI-207 Neodymlaser	
Wellenlänge λ	1,079 μm
Pulsenergie E	0,6 J
Wiederholrate	≤ 10 Hz
Pulsdauer τ	15 ns
Strahldurchmesser	8 mm
Strahldivergenz	7 mrad

Tabelle 1.1: Technische Daten der verwendeten Laser nach Herstellerangaben.

Der gesamte Strahlengang für beide Laser ist bis zum Einlenken des Strahls in die Vakuumkammer über ein justierbares Prisma und die Linse zur Fokussierung geschlossen aufgebaut.

Vakuumsystem: Das Vakuumsystem besteht aus der Hauptkammer und dem Schleusenbereich, die mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert werden. Die Hauptkammer wird im Standardbetrieb allein durch eine Ionengetterpumpe gepumpt und hat zu Beginn eines Abscheidprozesses einen Basisdruck $3 \cdot 10^{-7}$ Pa. Abbildung 1.2 zeigt eine technische Zeichnung der Hauptkammer mit den räumlichen Anordnungen von Targeteinheit, Laserfenstern und Substrat. Das Laden einer Probe aus der Schleuse in die Substrathalterung erfolgt mit Hilfe einer Transferstange. Die maximale Substratabmessung beträgt 10×20 mm². Das Substrat wird während einer Schichtabscheidung einmal um 360° gedreht. Dies erfolgt mit einer aus

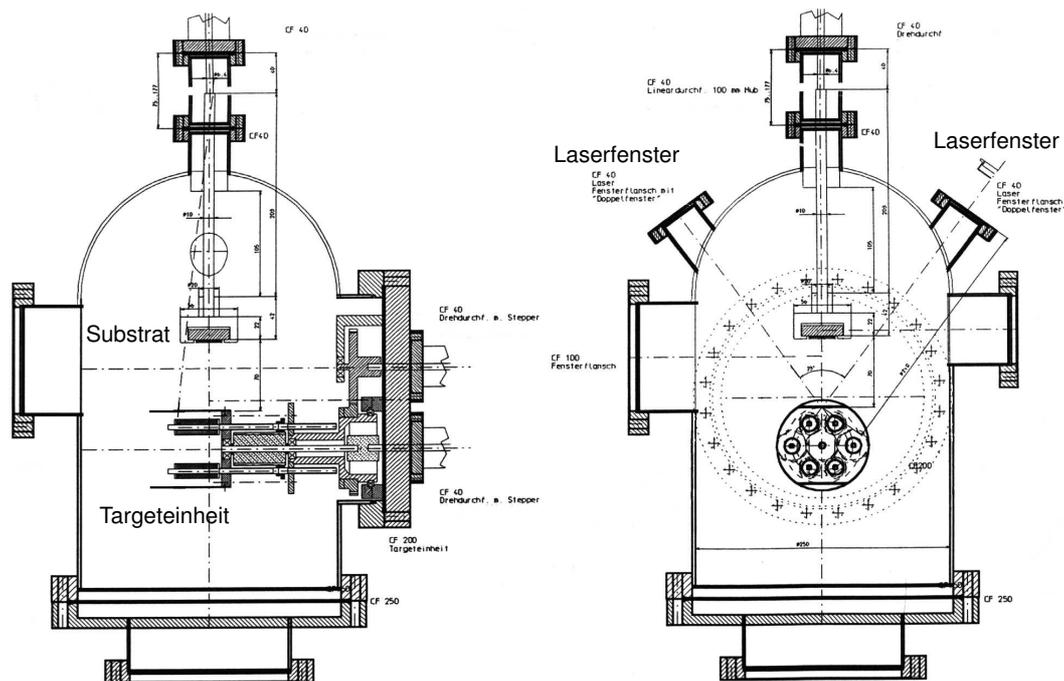


Abbildung 1.2: Technische Zeichnung der Hauptkammer mit der räumlichen Anordnung von Targeteinheit und Substrat. Die linke Darstellung entspricht der Blickrichtung des Schemas der Abbildung 1.1.

der Anzahl der Laserpulse berechneten Geschwindigkeit, um eine größtmögliche Homogenität der Schichtdicke über die Substratfläche zu gewährleisten. Der Target-Substrat-Abstand L (Abstand Einzeltarget- oder Blende-Substrat) kann zwischen 42,5 und 72 mm variiert werden. Um das Substrat in der Anlaufphase der Laser vor Beschichtung zu schützen, ist ein ebenfalls schrittmotorgesteuerter Shutter vorhanden.

Die Targetrotation und der Targetwechsel werden über zwei Drehdurchführungen betätigt. Es sind je zwei Positionen für den Einzel- und Zweitargetbetrieb vorhanden. Auf jeder Achse können auf einer Länge von 40 mm hintereinander Targetzylinder von 15 mm Durchmesser, verschiedener Länge und unterschiedlicher Materialien montiert werden. Die Targetachsen werden über Zahnräder in Rotation versetzt und laufen am hinteren Ende in einem Gewinde. Hierdurch wird gewährleistet, daß der Laserspot während des Abscheidvorgangs in definierter Weise über die Targetoberfläche scannt. Alle Schrittmotoren werden von einer vom Computer gesteuerten Kontrolleinheit aus betrieben.

Computersteuerung: Die Computersteuerung arbeitet mit entsprechenden Steuerkarten zur Kommunikation mit der Schrittmotorsteuerung und der Lasersteuerung. Das Steuerprogramm läuft unter MS-DOS und bietet eine fenstergeführte Benutzeroberfläche. Es gibt vier Hauptfenster:

- Das Laserfenster zeigt den Betriebszustand der Laser (Pulsamplitude, Lampenspannung) an und erlaubt es, die Werte der Laserparameter einzustellen.
- Das Schrittmotorfenster gibt Zugriff auf die Bewegungsposition der Motoren und erlaubt deren Initialisierung.
- Das Targetfenster definiert die Nummer und Position sowie den zugehörigen Scannbereich für jedes Target, damit das Abscheidprogramm darauf zugreifen kann.
- Das Abscheidfenster ermöglicht es, ein Abscheidprogramm zu schreiben, zu speichern, zu starten und dessen Ablauf zu überwachen.

1.3 Untersuchung der Plasmaeigenschaften für den konventionellen PLD-Betrieb und das Zweistrahlverfahren

Die Eigenschaften einer auf einem Substrat abgeschiedenen dünnen Schicht sind neben der Prozeßführung auch von dem zur Herstellung verwendeten Abscheideverfahren abhängig. Besonders interessiert hier, welchen Einfluß das Arbeiten mit gekreuzten Plasmafackeln im Zweistrahlverfahren auf die bekannten Besonderheiten der PLD hat. Im folgenden Abschnitt werden daher die Eigenschaften des lasererzeugten Plasmas für den Einzeltargetbetrieb und das Zweistrahlverfahren vergleichend beschrieben. Hierzu wurden Messungen am Plasma mittels optischer Spektroskopie und Photographie durchgeführt und der Teilchenstrom durch Messungen der Ionenenergien in einem Gegenfeldanalysator charakterisiert.

Alle nachfolgenden Untersuchungen sind mit flacher Blendengeometrie durchgeführt worden, um für die spektroskopischen Messungen eine freie Sicht auf das Plasma zu gewährleisten. Die Laser arbeiten bei einer Pulsenergie von 600 mJ und einer Wiederholrate von 1 Hz. Im Einzeltargetbetrieb beträgt die im optischen Mikroskop vermessene Spotfläche auf dem Target 0,64 mm², im Zweistrahlverfahren aufgrund des größeren Linse-Target-Abstands 2,73 mm². Daraus ergeben sich Leistungsdichten von $6,7 \cdot 10^9$ W/cm² und $1,5 \cdot 10^9$ W/cm². Diese unterschiedlichen Leistungsdichten entsprechen den Standardbetriebsbedingungen unserer Anlage und sind beim Vergleich von konventioneller PLD mit dem Zweistrahlverfahren zu beachten.

1.3.1 Optische Spektroskopie

Optische Spektroskopie und Photographie ermöglichen es, Informationen aus der Zeitspanne der Emissionsaktivität des Plasmas zu gewinnen. Das vom Plasma emittierte Licht wird über das rechtwinklig zur Targetlängsachse befindliche UHV-Fenster des Rezipienten und die Eingangsoptik des Spektrometers auf ein Strichgitter abgebildet und spektral zerlegt. Man erhält ein wellenlängenabhängiges Intensitätsspektrum des Lichts, das von einer bildverstärkenden CCD-Kamera am Ausgang des Spektrometers registriert wird [10]. Die Messungen sind als räumlich und zeitlich integral zu betrachten.

Abbildung 1.3 zeigt die Spektren für Aluminium und Kohlenstoff im Wellenlängenbereich von 350 bis 750 nm für Einzeltargetbetrieb und Zweistrahlverfahren. Die Spektren enthalten einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Untergrund und die Beiträge von Emissionslinien von Atomen und Ionen oder molekulare Bänder wie im Fall des Kohlenstoff im Zweistrahlverfahren. Das Anfangsstadium der Ausdehnung der Plasmafackel ist durch eine starke spektrale Emissionsintensität gekennzeichnet, die von Bremsstrahlungsemission (frei-frei Übergänge) herrührt. Die Bremsstrahlungsemission führt zu einem breiten Kontinuum der Strahlung, das sich über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums erstreckt. Diese ist hauptsächlich für den Untergrund in den Spektren für den Einzeltargetbetrieb verantwortlich. Im Spektrum für den Kohlenstoff-Einzeltargetbetrieb ist der mit zunehmender Wellenlänge abnehmende Bremsstrahlungsuntergrund, der einer Elektronentemperatur des Plasmas von $T_e \approx 5$ eV entspricht, als unterbrochene Linie eingezeichnet. Für den Aluminium-Einzeltargetbetrieb steigt der Untergrund zu höheren Wellenlängen wieder an, was auf den zusätzlichen Beitrag eines Planckschen Strahlers zurückgeführt wird.

Ein solcher Untergrund tritt nur in zeitlich integrierten Spektren auf, woraus geschlossen werden kann, daß hierfür hauptsächlich Droplets verantwortlich gemacht werden können, die bei abklingender bzw. nach der Bestrahlung von den heißesten Oberflächenbereichen des Targets

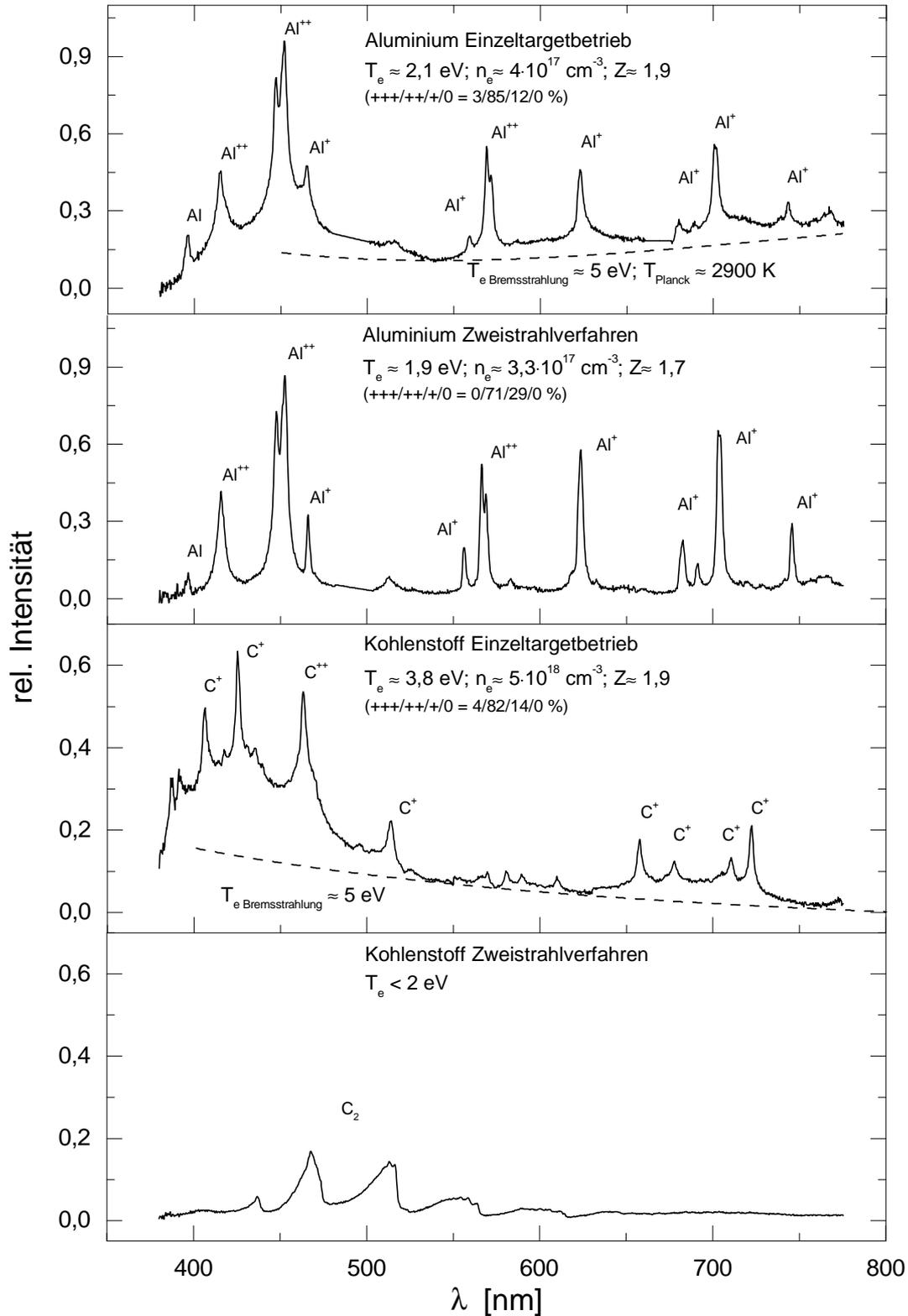


Abbildung 1.3: Emissionsspektren für Al und C im Einzeltargetbetrieb und im Zweistrahlfverfahren zwischen 375 und 775 nm Wellenlänge. Angegeben sind die ermittelten Werte für die Elektronentemperatur T_e , die Elektronendichte n_e , den Gesamtionisationsgrad Z und die prozentualen Anteile der Ionisationsgrade an der Plasmaemission.

emittiert werden [10]. Aufgrund ihrer Oberflächentemperatur emittieren sie mit $E_{\text{rad}} \sim T^4$ einen Großteil der gemessenen thermischen Strahlung, da sie ihre Wärme nicht ableiten können, sondern als Strahlung abgeben müssen. Paßt man dem Untergrund eine Planck-Kurve an, so erhält man eine Temperatur der Droplets von etwa 2900 K. Thermische Strahlung von der Targetoberfläche, die während der Bestrahlung emittiert wird, kann hingegen das Plasma nur geschwächt durchdringen und wird praktisch nicht detektiert. Nach der Bestrahlung kühlt die Targetoberfläche aufgrund der Wärmediffusion sehr schnell ab.

Nach einer Expansion um wenige Millimeter enthält ein PLD-Plasma generelle eine Ansammlung von Emissionslinien von Atomen und Ionen, deren Intensität stark vom Ort und der Zeit abhängt [2]. Die Zuordnung der Linien zu den Elektronenübergängen innerhalb des Atoms oder Ions erfolgt mit Hilfe von Tabellenwerken [17]. Der Ionisationsgrad des Plasmas stellt sich dabei entsprechend der Elektronentemperatur und -dichte ein.

Elektronentemperatur: Die Elektronentemperatur läßt sich aus den relativen Intensitäten der Linien für Übergänge bei verschiedenen Wellenlängen λ_{mn} bestimmen. Unter der Annahme, daß im Kernbereich des Plasmas eine genügend hohe Stoßfrequenz zu einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht innerhalb des Elektronensystems und der angeregten Zustände der Ionen und Atome führt, folgt die Besetzung der gebundenen Zustände einer Boltzmann-Verteilung [2, 11]. Wobei im Unterschied zu den freien Elektronen des Plasmas unter gebundenen Zuständen die Elektronen der Ionen und Atome zu verstehen sind. Die Strahlungsintensität I_{mn} eines Übergangs hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit und der Besetzungszahl des oberen Zustands ab. Für die Bestimmung der Elektronentemperatur wird die Formel für die Strahlungsintensität umgestellt:

$$\ln\left(\frac{I_{mn}\lambda_{mn}^3}{g_m f_{mn}}\right) = \ln\left(\frac{N}{Z}\right) - \frac{E_m}{kT_e} \quad (1.7)$$

E_m und g_m stehen für die Energie und Entartung des oberen Zustands und f_{mn} ist die Oszillatorstärke, die sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit $A_{mn} = (e^2 \omega^2 / 2\pi \epsilon_0 m_e c^3) \cdot f_{mn}$ berechnet. Trägt man die linke Seite für verschiedene Emissionslinien eines Ionisationszustand gegen E_m

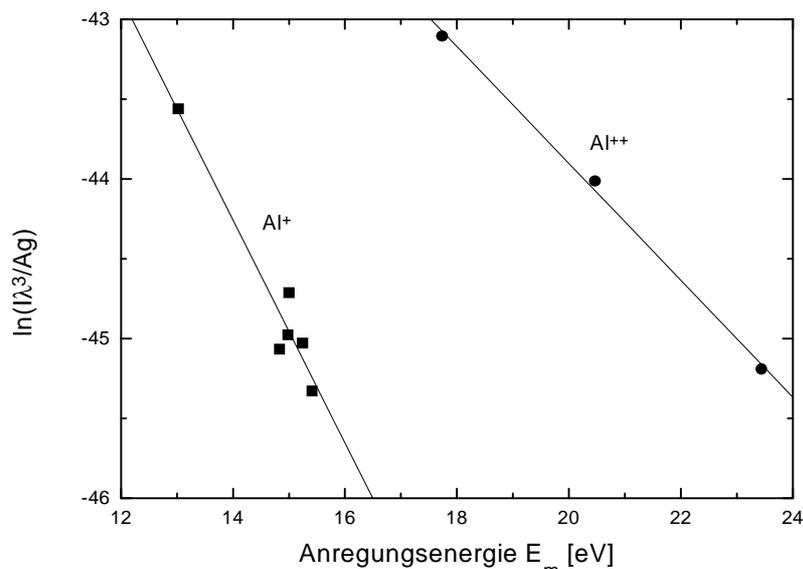


Abbildung 1.4: Boltzmann-Plot des Emissionsspektrum im Al-Einzeltargetbetrieb nach Gleichung (1.7) für die Intensitäten der Al^+ - und Al^{++} -Linien.

auf, so erhält man den sogenannten Boltzmann-Plot. Die Elektronentemperatur erhält man aus der Steigung der Ausgleichsgeraden, so daß die Teilchenzahl N und die Zustandsdichte Z nicht benötigt werden. Abbildung 1.4 zeigt den Boltzmann-Plot für Aluminium im Einzeltargetbetrieb. Die mittlere Elektronentemperatur des Plasmas liegt hier bei 2,1 eV und ergibt sich als Mittelwert aus den 2,7 eV der Al^{++} -Linien und den 1,4 eV der Al^+ -Linien. Zeitaufgelöste Untersuchungen in Ref. [10] an Nd:YAG-Laserplasmen zeigen, daß die höhere Elektronentemperatur eines Ionisationszustands auch mit früheren Zeiten der Plasmaentwicklung korreliert ist. Dies zeigt sich auch beim Vergleich der mit dem Gegenfeldanalysator gemessenen kinetischen Energie der Al-Ionen mit der mittleren Elektronentemperatur des Plasmas. Verwendet man das Modell zur Vorhersage der Plasmaparameter aus Ref. [9] und übernimmt die von Witke vorgenommene Anpassung an die Meßwerte von Al-Plasmen in Ref. [10], so ergibt sich: $T_e \approx (E_{\text{kin}} - 40)/50 + 1,1$. Ein kinetische Energie von 228 eV bedarf demnach einer Plasmatemperatur von rund 5 eV. Dies bedeutet, daß die kinetische Energie der Ionen vorwiegend aus dem Zeitintervall der Bremsstrahlungsaktivität des Plasmas stammt. Die Spektrallinien dominieren das Spektrum erst mit abnehmender Bremsstrahlungsintensität und damit sinkender Elektronentemperatur des Plasmas.

Elektronendichte: Die Elektronendichte wird aus der Linienverbreiterung der Al^+ -Linie bei 559,3 nm und der C^+ -Linie bei 657,8 nm gewonnen. Das Profil einer Spektrallinie wird durch drei Verbreiterungsmechanismen beeinflusst: die sehr geringe natürliche Linienbreite, die Dopplerverbreiterung und die Druckverbreiterung. Liegt die Zeit zwischen zwei Stößen innerhalb des Plasmas in der Größenordnung der Lebensdauer eines angeregten Zustands oder darunter, so bestimmt die Stoß- oder Druckverbreiterung die Breite der Spektrallinie. Da die Stöße im Plasma fast ausschließlich zwischen freien Elektronen und Ionen erfolgen, ist dieser Anteil der Linienbreite ein Maß für die Elektronendichte. Das reale Profil einer Spektrallinie hat die Form eines Voigt-Profiles, das eine Faltung eines Lorentz-Profiles aufgrund der Druckverbreiterung und eines durch den Dopplereffekt verursachten Gauß-Profiles darstellt. Da diese

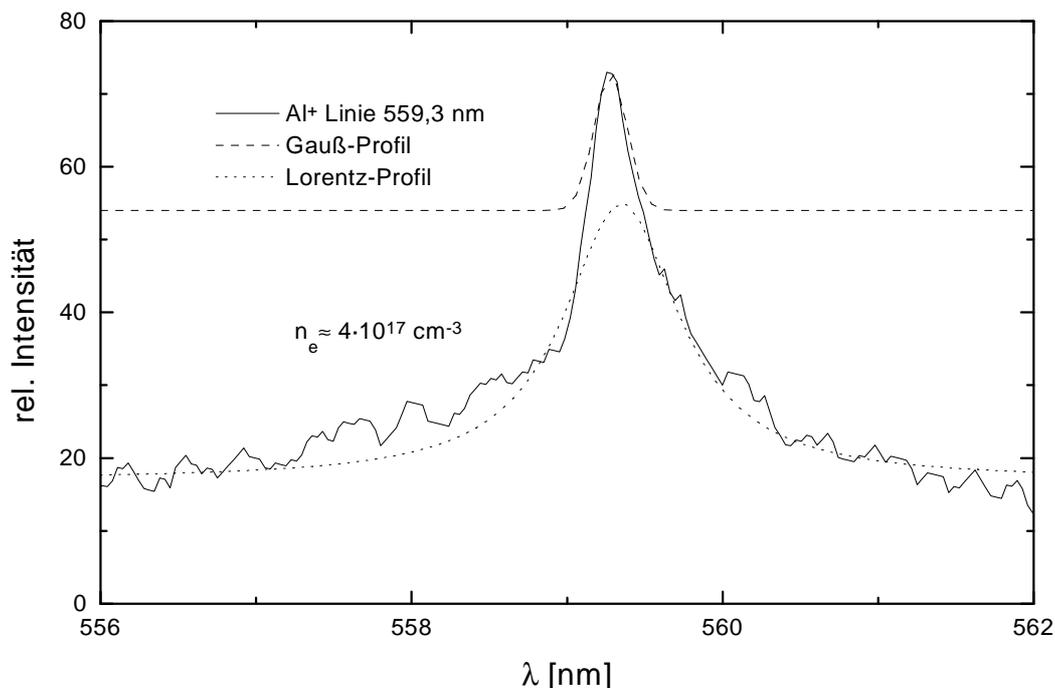


Abbildung 1.5: Hochaufgelöste Spektroskopie an der Al^+ -Linie bei 559,3 nm mit separiertem Lorentz- und Gauß-Anteil des Linienprofils zur Bestimmung der Elektronendichte n_e .

Kurvenprofile sich in ihrem Verlauf deutlich unterscheiden, ist eine näherungsweise Separation der Anteile am realen Linienprofil möglich, indem den Ausläufern der Linie ein Lorentz-Profil und dem Zentrum ein Gauß-Profil anpaßt (Abbildung 1.5). Die Breite des Lorentz-Profiles ist direkt proportional zur Elektronendichte n_e und berechnet sich mit Hilfe der in Ref. [11] tabellierten Werte.

Die auf diese Weise ermittelten Werte der Elektronendichte und -temperatur sind in Abbildung 1.3 enthalten. Das C-Plasma weist demnach mit $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ eine um eine Größenordnung höhere Elektronendichte auf als die Al-Plasmen.

Ionisationsgrad: Mit bekannter Elektronentemperatur und -dichte ergibt sich die Besetzung der verschiedenen Ionisationsgrade x_{Ion} aus der Saha-Gleichung [2, 11]. Der in Abbildung 1.3 zusätzlich angegebene Gesamtionisationsgrad Z berechnet sich nach:

$$Z = x_{\text{Al}^+} + 2x_{\text{Al}^{++}} + 3x_{\text{Al}^{+++}}, \quad (1.8)$$

und liegt für die Plasmen mit ausgeprägter Linienstruktur zwischen 1,7 für Al im Zweistrahlverfahren und 1,9 für C und Al im Einzeltargetbetrieb. Der Anteil der unterschiedlichen Ionisationsgrade zeigt, daß das Plasma praktisch vollständig ionisiert ist und einen hohen Anteil doppelt positiver Ionen enthält.

Das Spektrum des C-Zweistrahlverfahrens zeigt hingegen nur Molekülbanden von C_2 . Der Grund hierfür liegt in der Geometrie der Sichtlinie, die durch das vorhandene Fenster der Vakuumanlage vorgegeben ist. Durch die Blickrichtung senkrecht zur Targetachse ist im Zweistrahlverfahren zumindest ein Laserspot immer durch das Target verdeckt. Durch die Spotposition auf den Kohlenstofftargets liegt damit der anfängliche Plasmazustand nicht in der Sichtlinie des Spektrometers und trägt nicht zum Spektrum bei. Eine genauere spektroskopische Untersuchung des Zweistrahlverfahrens sollte daher mit einer Sichtlinie parallel zu den Targetachsen, wie in Abbildung 1.1, erfolgen. Zum näheren Verständnis der räumlichen Verteilung kann aber die im folgenden vorgestellte Plasmaphotographie beitragen.

1.3.2 Plasmaphotographie

Die Photographie des Plasmas mittels einer bildverstärkenden CCD-Kamera ermöglicht es, die Emissionen räumlichen Bereichen zuzuordnen, wobei durch entsprechende Bandpaßfilter das Licht einzelner Spektrallinien selektiert werden kann [10]. Die Beobachtung erfolgt hier durch das im Winkel von 45° zur Targetachse stehende Fenster. Der sich dadurch ergebende Blick auf den Target-Blenden-Bereich ist in Abbildung 1.6 zum besseren Verständnis der Photographien schematisch dargestellt. Die Belichtungszeit beträgt $10 \mu\text{s}$ und erfolgt synchron zum Laserpuls. Aufnahmen ohne Filter sind um den Faktor 2 elektronisch verstärkt, Aufnahmen mit Filter um den Faktor 5.

Die Aufnahmen für Aluminium und Kohlenstoff werden in den Abbildung 1.6 und 1.7 zur Kontrasterhöhung in Falschfarbendarstellung gezeigt. Die Gesamtemission des Plasmas entspricht den Aufnahmen ohne Filter. Die hellsten Bereiche liegen hier in der Umgebung der jeweiligen Laserspots. Für Aluminium zeigt sich im Überlappungsbereich der Plasmafackeln eine leichte Überhöhung der Gesamtemission, wie sie ähnlich auch bei den anderen untersuchten Metallen Pt und Ni auftritt. Im Licht der Al^+ -Ionen bei $620 \pm 10 \text{ nm}$ konzentriert sich die Emission stärker auf die Nähe der Laserspots, Al^{++} -Ionen bei $450 \pm 10 \text{ nm}$ lassen sich kaum mit nennenswerter Intensität nachweisen. Die Emissionen der Ionen sind für Aluminium also

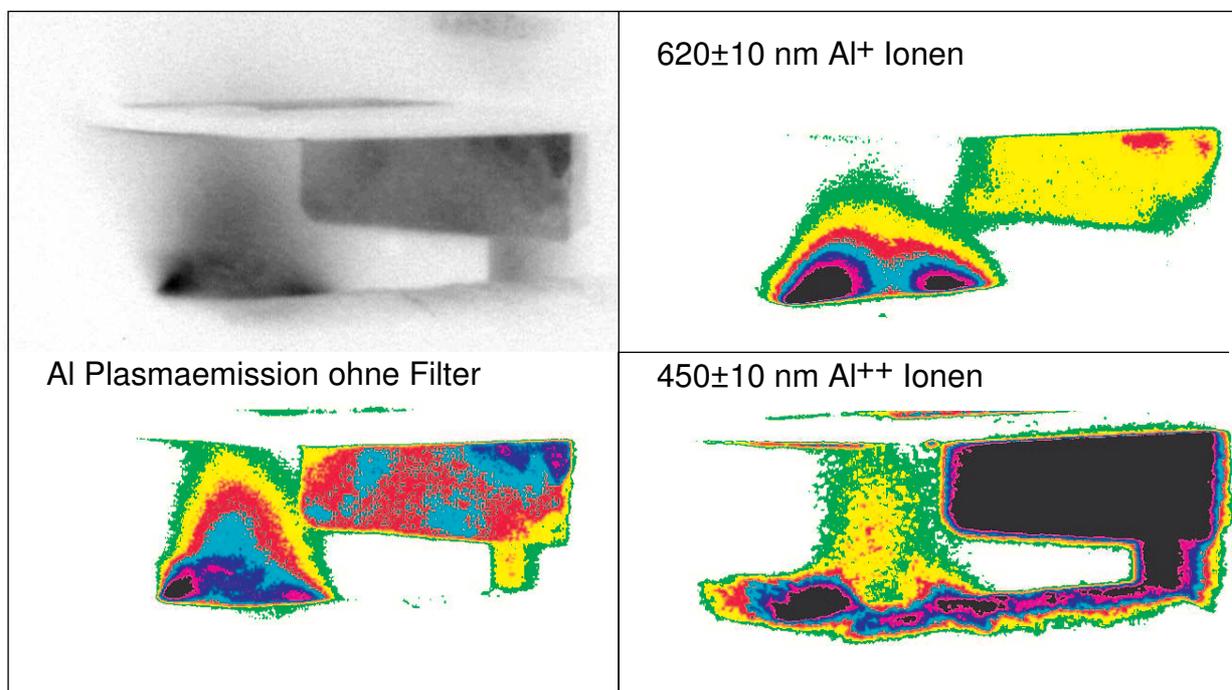
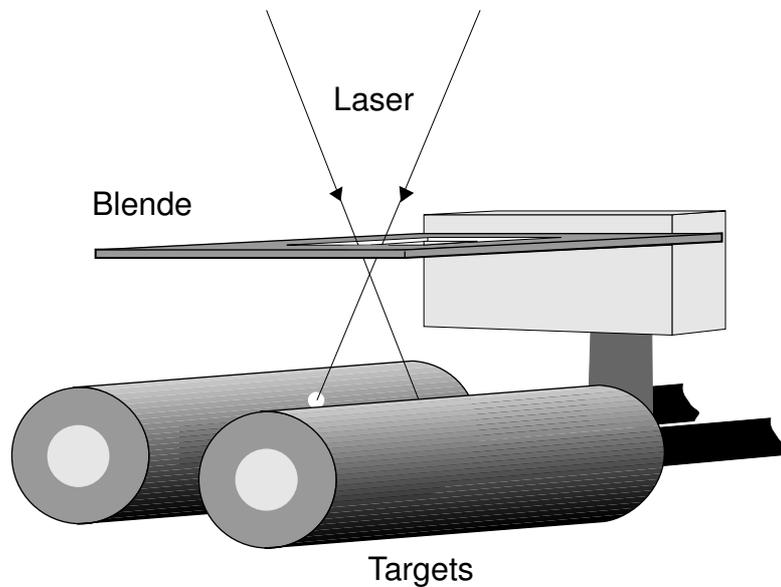


Abbildung 1.6: Aufnahmen des Al-Plasmas im Zweistrahlverfahren als Negativ- und Falschfarbdarstellung. Das Schema dient zur Illustration der Blickrichtung und ist im gleichen Maßstab gehalten, wie die nachfolgenden Photos.

auf die Regionen der anfänglichen Plasmaausdehnung, d. h. Bereiche hoher Elektronentemperatur des Plasmas, konzentriert, wie es nach der Saha-Gleichung zu erwarten ist.

Eindrucksvoller zeigt sich die Wechselwirkung im Überlappungsbereich der Plasmafackeln für Kohlenstoff. Das Plasma hat hier aufgrund der um eine Größenordnung höheren Abscheiderate als beim Aluminiumtarget auch eine entsprechend höhere Dichte, was sich bereits in den oben ermittelten Werten für die Elektronendichte gezeigt hat.

Für die Emission der C⁺-Ionen bei 660±10 nm Wellenlänge zeigt sich neben den Laserspots auch eine deutliche Intensitätszunahme im Wechselwirkungsbereich. Das Maximum der Emission von C₂-Molekülen liegt ausschließlich im Überlappungsbereich der Plasmafackeln, und charakterisiert damit einen späteren kühleren Zeitpunkt der Plasmaentwicklung. Dies steht

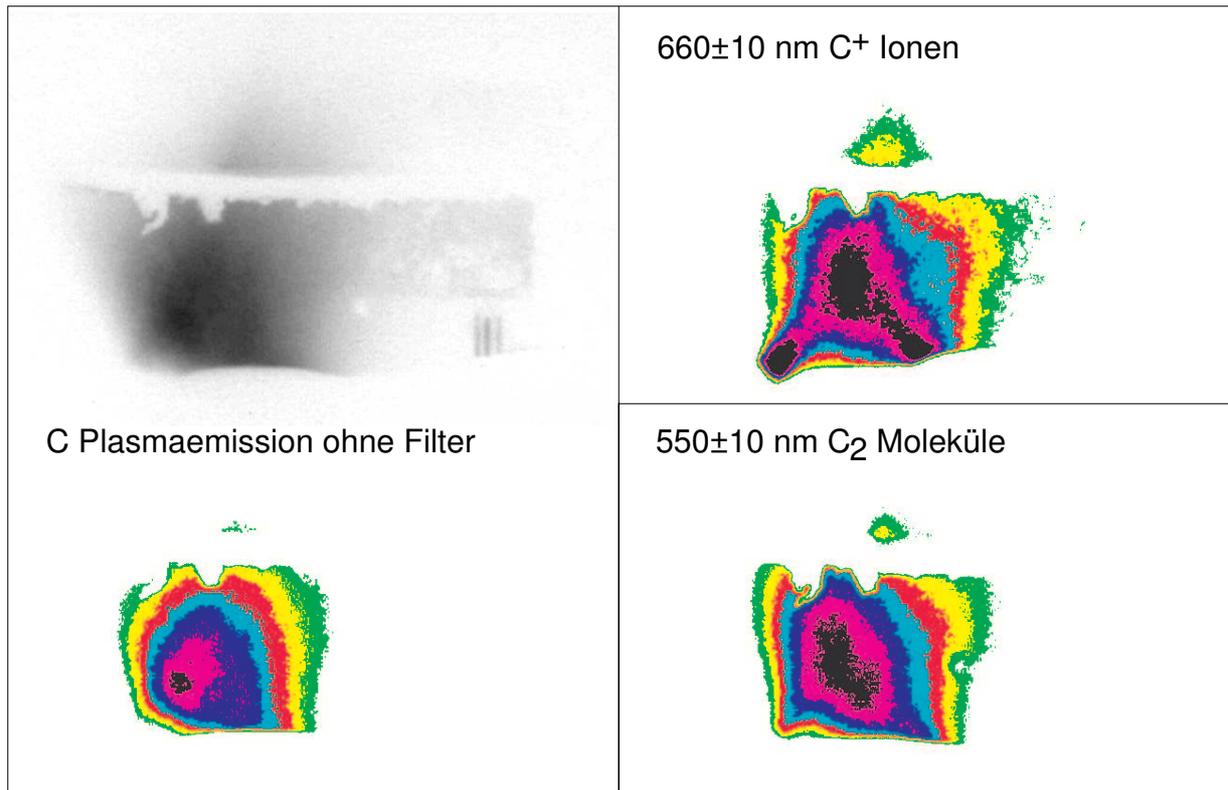


Abbildung 1.7: Aufnahmen des C-Plasmas im Zweistrahlverfahren als Negativ- und Falschfarbdarstellung.

in guter Übereinstimmung mit der Abwesenheit von Emissionslinien im Spektrum der Abbildung 1.3, das damit eher den Wechselwirkungsbereich repräsentiert als die Gesamtentwicklung des Plasmas.

1.3.3 Kinetische Energie der Ionen

Die einfachste Möglichkeit, Informationen über Geschwindigkeiten der Ionen im Plasma zu gewinnen, sind Flugzeitmessungen mit Langmuir-Sonden [2, 16]. Für die exakte Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung bzw. der Verteilung der kinetischen Energien sind diese aber nur dann anwendbar, wenn die Dauer des Laserpulses klein gegen die Flugzeit und die Ausdehnung der Quelle klein gegen die Flugstrecke ist, was insbesondere im Zweistrahlverfahren nicht gewährleistet ist. Ein eleganteres Verfahren stellt daher die Verwendung eines Gegenfeldanalysators dar.

Der Gegenfeldanalysator ist untergebracht in einem abschirmenden Zylinder mit Eintrittsblende und besteht aus einer Kombination von Gittern für die anzulegenden Potentiale und einem Faraday-Becher zum Nachweis der Ionen. Durch die Wahl einer genügend großen positiven Spannung U am Gegenfeldgitter werden Ionen der Ladung Q mit Energie größer $Q \cdot U$ selektiert und im Detektor nachgewiesen. Das Potential am davor liegenden Gitter hat die Aufgabe, Elektronen aus dem Plasmastrom zu separieren. Das dem Gegenfeldgitter folgende Gitter schirmt mit seinem Potential den Detektor vor Sekundärelektronen ab, die durch hochenergetische Teilchen erzeugt werden [2]. Das Signal des Detektors für eine feste Spannung des Gegenfeldes im Arbeitsbereich zwischen 0 und 350 V wird auf einem Speicheroszilloskop angezeigt und über 40 Laserpulse gemittelt. Auf diese Weise erhält man das Detektorsignal

als Funktion der Zeit für die gewählten Größen des Gegenfelds, woraus sich die Energieverteilung berechnen läßt. Durch Integration über die Zeit ergibt sich die Abhängigkeit vom Gegenfeld, aus der sich durch Differentiation das Energiespektrum dN/dE_{kin} ergibt.

Innerhalb der Anlage wird der Gegenfeldanalysator in einer Position montiert, die senkrecht oberhalb des Auftreffpunktes der Laser auf dem Target liegt. Für den Einzeltargetbetrieb bedeutet dies eine Ausrichtung längs der Targetnormalen des Auftreffpunkts, für das Zwei-strahlverfahren eine Zentrierung bezüglich der Blendenöffnung und ihrer Normalenrichtung. Der Abstand zwischen der Blende und der Eintrittsöffnung des Gegenfeldanalysators beträgt 7 cm. Für die einzelnen Messungen wird die Position des Laserspots auf dem Target anhand des Oszilloskopsignals optimiert.

Abbildung 1.8 zeigt die Häufigkeitsverteilung der kinetischen Energien im Bereich zwischen

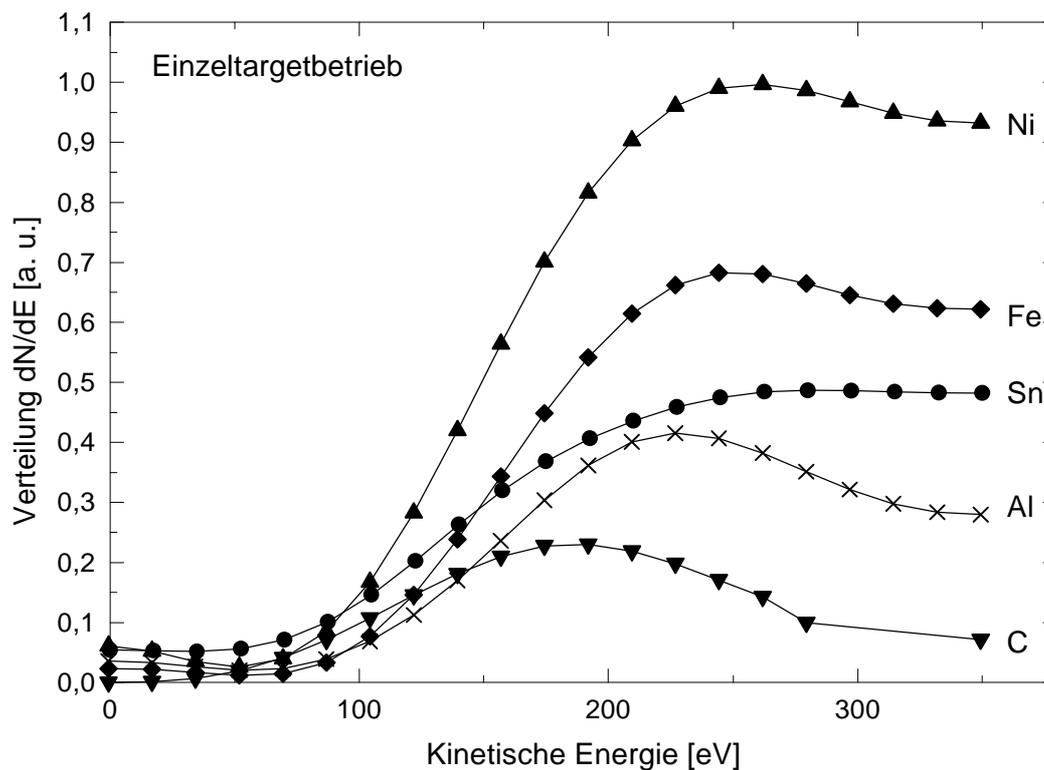


Abbildung 1.8: Häufigkeitsverteilung der kinetischen Energien für den Einzeltargetbetrieb mit einem Laser und verschiedene Elemente bei einer Leistungsdichte von $6,7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

0 und 350 eV für den Einzeltargetbetrieb mit einem Laser und für verschiedene Elemente. Die relativen Kurvenhöhen für die einzelnen Elemente werden durch den elementspezifischen Ionenanteil im Plasma, die Abscheideraten, die unterschiedlichen Targeteigenschaften und allgemein durch die Abscheidegeometrie bestimmt. Der Kurvenverlauf zeigt mit zunehmender kinetischer Energie einen raschen Anstieg bis zum Maximum der Verteilung, dem sich, analog einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, ein weniger steiler Abfall anschließt. Die abfallende Seite der Verteilung liegt für die meisten Elemente außerhalb des Meßbereichs und ist für Energien $>300 \text{ eV}$ durch das schlechter werdende Signal/Rausch-Verhältnis des Detektors beeinflusst. Die am häufigsten auftretende kinetische Energie der Ionen, d. h. das Maximum der Verteilung, ist in Tabelle 1.2 für die verschiedenen Elemente aufgelistet. Ermittelt wurden die Werte indem der ansteigenden Flanke der Verteilung eine Gaußkurve angepaßt wurde. In einfachster Näherung steigt die kinetische Energie der Ionen mit zuneh-

	Material	Masse [amu]	E_{kin} [eV]
Einzeltargetbetrieb mit einem Laser	C	12,01	192
	Al	26,89	228
	Fe	55,85	253
	Ni	58,70	261
	Sn	118,69	280
Zweistrahilverfahren mittlere Spotposition untere Spotposition obere Spotposition	Ni	58,70	107
	Pt	195,09	85
	Al	26,89	122
	Al	26,89	110
	Al	26,89	80

Tabelle 1.2: Häufigste kinetische Energien für die verschiedene Elemente und Betriebsverfahren.

mender Masse des Elements wie $E_{\text{kin}} \sim m^{1/6}$. Betrachtet man die Abhängigkeit der Ionen- geschwindigkeit im Peakmaximum von der Masse, so zeigt sich, daß die Geschwindigkeiten mit $v \sim m^{-5/12}$ dichter beieinander liegen als das erwartete $m^{-1/2}$ Verhalten, was auch anderweitig beobachtet wird [18]. Die Geschwindigkeitsverteilung ist für die PLD deutlich breiter als eine ideale Maxwellverteilung [19].

In Abbildung 1.9 wird die Verteilung der kinetischen Energien für die Elemente Platin, Aluminium und Nickel im Zweistrahilverfahren dargestellt. Beiträge von kinetischen Energien größer 200 eV sind in der Verteilung praktisch zu vernachlässigen. Die häufigste kinetische Energie liegt für Nickel mit 107 eV (Al 122 eV) niedriger als die 261 eV im Einzeltargetbetrieb (Al 228 eV). Dies liegt zum einen an den unterschiedlichen Leistungsdichten, beinhaltet aber auch einen Wechselwirkungseffekt, wie im folgenden gezeigt wird. Der Einfluß der ge-

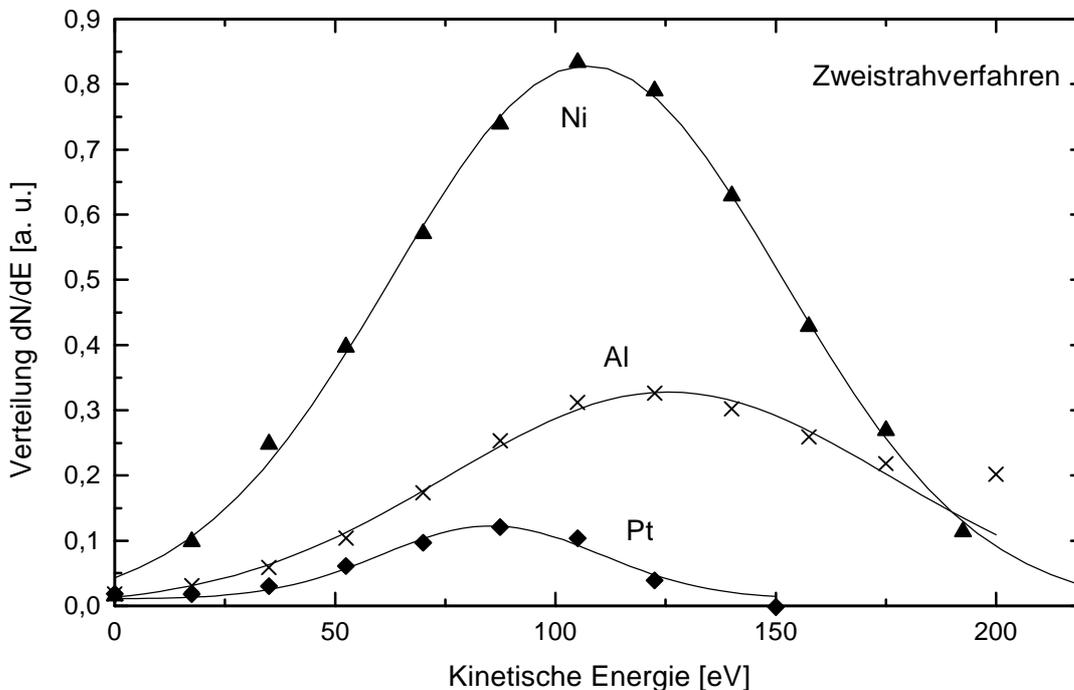


Abbildung 1.9: Verteilung der kinetischen Energien für Al, Ni und Pt im Zweistrahilverfahren bei einer Leistungsdichte von $1,5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

ringeren Leistungsdichte Φ auf die kinetische Energie läßt sich mit Hilfe des in Ref. [9] entwickelten Modells für die Parameter eines Laserplasmas abschätzen. Verwendet man die Proportionalität $E_{\text{kin}} \sim \Phi^{1/2}$ und macht Gebrauch von der für den Einzeltargetbetrieb gefundenen Masseabhängigkeit, so ergeben sich für $1,5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ kinetische Energien von etwa 107 eV für Al, 123 eV für Ni und 143 eV für Pt. Ein Vergleich mit Tabelle 1.1 zeigt, daß diese Werte für Al und Ni in der Nähe der Meßwerte liegen, die Masseabhängigkeit der kinetischen Energie aber ein dem direkten PLD-Verfahren entgegengesetztes Verhalten zeigt. Die mittlere kinetische Energie fällt im Zweistrahlverfahren mit zunehmender Masse des Elements. Der Grund hierfür muß im inelastischen Charakter der Stoßprozesse im Überlappungsbereich der Plasmafackeln liegen.

Im anfänglichen Plasma während der Dauer des Laserpulses erfolgt die Beschleunigung der Ionen durch Stöße mit Elektronen, die ihre Energie aus der Absorption der Laserstrahlung mittels inverser Bremsstrahlung beziehen. Die Beschleunigung der Ionen wird dabei vor allem von der Stoßfrequenz bestimmt und ist näherungsweise unabhängig von der Masse der Teilchen. Dies erklärt die Zunahme der kinetischen Energie mit der Masse im Fall des Einzeltargetbetriebs. Die Verteilung der kinetischen Energie im Zweistrahlverfahren ist das Ergebnis der Stöße von Ionen und Atomen in der Wechselwirkungszone, wo sich die beiden Plasmafackeln unter einem vorgegebenen Winkel überlappen, und hat daher andere Eigenschaften als das ursprüngliche Plasma. Da die Stoßwahrscheinlichkeit von der Teilchendichte in der Wechselwirkungszone abhängt, läßt sich dieses Verhalten als eine Art Geschwindigkeitsfilter deuten. Für die am häufigsten auftretende Teilchengeschwindigkeit in den beiden Plasmafackeln ist die Wahrscheinlichkeit am größten, in Richtung Substrat abgelenkt zu werden, für die relativ selteneren schnellen oder sehr langsamen Teilchen dagegen gering.

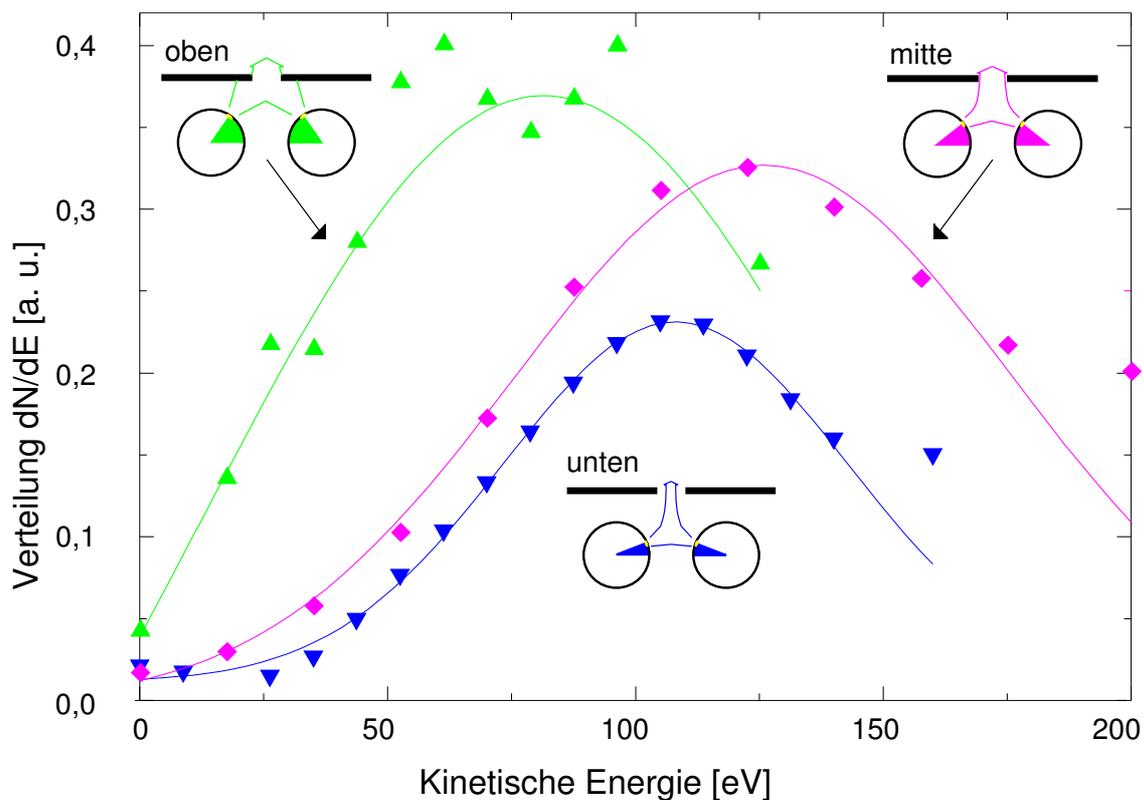


Abbildung 1.10: Verteilung der kinetischen Energie für drei verschiedene Spotpositionen der Laser auf einem Al-Target im Zweistrahlverfahren bei flacher Blendengeometrie.

Durch symmetrisches Verschieben der Laserspots auf den Targets lassen sich die Geschwindigkeitskomponenten in Substratrichtung und senkrecht dazu verschieben. Je weiter der Laserspot nach oben verschoben wird, um so kleiner wird der Winkel zwischen der Substratrichtung und der Targetnormalen des Auftreffpunkts und um so größer die Geschwindigkeitskomponente in Substratrichtung in den einzelnen Plasmafackeln. Der Einfluß auf das resultierende Plasma wurde für Aluminium untersucht und ist in Abbildung 1.10 dargestellt. Von der unteren zur mittleren Laserspotposition steigt die häufigste kinetische Energie von 110 eV auf 122 eV, für die obere Spotposition wird allerdings nur ein Wert von 80 eV gemessen. In dieser Position ist der Abstand zwischen Target und Blende jedoch gering, so daß die Blendenunterseite durch Streuung der Teilchen oder Abschneiden eines Raumwinkelbereichs die Vergleichbarkeit der Ergebnisse beeinflusst. Die Linien in Abbildung 1.10 sind Gaußprofile, die als Näherung der ansteigenden Flanke der Meßwerte angepaßt sind. Das Integral über die Kurven ist für die Annahme gleicher Verhältnisse von Ionen zu Neutralteilchen proportional zur Abscheiderate, die folglich mit zunehmend höher liegender Spotposition zunimmt. Das Verhältnis der Höhe der Verteilung zu ihrer Breite ist in dieser Näherung im Zweistrahlverfahren für alle Spotpositionen größer als im Fall der konventionellen PLD, wobei die Breite der Verteilung ebenfalls mit zunehmend höher liegender Spotposition zunimmt.

Das Zweistrahlverfahren zeichnet sich also durch eine der direkten PLD entgegengesetzte Masseabhängigkeit der kinetischen Energie aus, und ermöglicht es, durch symmetrisches Verschieben der Spotpositionen Einfluß auf die Energieverteilung zu nehmen. Ein genaueres Verständnis der Prozesse im Wechselwirkungsbereich muß allerdings gasdynamischen Rechnungen vorbehalten bleiben.

Häufigste kinetische Energie

Das Verhältnis von Ionen zu Neutralteilchen im Plasmastrom hängt von den Laserparametern und den Eigenschaften des Targetmaterials ab. Für Metalltargets beträgt der Ionenanteil im Plasma eines Nd:YAG-Lasers ($\lambda=1,06 \mu\text{m}$, $\tau=30 \text{ ns}$, $\Phi=0,4 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$) nach Ref. [20] im Abstand von 50 mm vom Target zwischen 15 und 30 %, wobei der höhere Ionenanteil mit einem höheren Schmelzpunkt des Targetmaterials korreliert ist. Die mittlere kinetische Energie der Atome beträgt nur etwa 1/10 der Ionenenergie. Geht man von den in dieser Veröffentlichung gemachten Angaben aus und nimmt einem Ionisationsgrad von 20 % an, so ergeben sich für die Elemente Al bis Ni aus Tabelle 1.2 häufigste kinetische Energien des gesamten Plasmastroms zwischen 64 und 73 eV.

Der Ionenanteil im Plasma des Zweistrahlverfahrens läßt sich grob anhand der Meßkurven des Gegenfeldanalysators für Ni und Al abschätzen, indem man die Fläche unter den Kurven für Einzeltargetbetrieb und Zweistrahlverfahren unter Berücksichtigung der Abscheideraten ins Verhältnis setzt. Vorausgesetzt wird dabei, daß die Verteilung der kinetischen Energie in beiden Verfahren den gleichen Charakter hat, die Targeteigenschaften identisch sind, und daß der Ionisationsgrad des Plasmas vor Erreichen der Wechselwirkungszone im Zweistrahlverfahren gleich dem des direkten Verfahrens ist. Letzteres läßt sich anhand der spektroskopischen Messungen überprüfen, die eine Differenz der Ionisationsgrade von 11 % aufweisen (Abbildung 1.3). Um einen möglichen Einfluß der Geometrieffekte dieser Messungen und der unterschiedlichen Leistungsdichten auf den Targetoberflächen auszuschließen, wurde dieser Ionisationsgrad mit dem Modell für Aluminiumplasmen aus Ref. [10] überprüft. Die Differenz der Ionisationsgrade ergibt sich dort mit $Z \cong 1,0 + 0,1 \cdot (\Phi \lambda \tau^{1/2} / \text{Wcm}^{-1} \text{s}^{1/2})^{1/2}$ zu etwa 15 %. Der Ioni-

sationsgrad des Plasmas vor Erreichen der Wechselwirkungszone ist also im Zweistrahlverfahren höchstens um 15 % geringer als im direkten Verfahren.

Unter diesen Annahmen vermindert sich der Ionisationsgrad des Plasmas beim Durchlaufen der Wechselwirkungszone für Al auf 36 % und für Ni auf 28 % der Werte des direkten Verfahrens. Der Ionenanteil im Zweistrahlverfahren ist damit <8 %. Die häufigste kinetische Energie gemittelt über die Anteile für Ionen und Neutralteilchen liegt für diesen Prozentsatz bei 21 eV für Al und 18 eV für Ni.

1.4 Schichteigenschaften

Der folgende Abschnitt betrachtet das PLD-Zweistrahlverfahren von der Seite der Schichteigenschaften. Neben den speziellen durch das Verfahren bedingten Eigenschaften wie Tröpfchendichte, Schichtdickenverteilung und Gesamtenergieeintrag wird das Wachstum von Einzelschichten und Schichtsystemen anhand von *in situ* Widerstandsmessungen diskutiert.

Tröpfchendichte

Das Zweistrahlverfahren ist, wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, eine spezielle Entwicklung zur Minimierung der Makropartikeldichte auf dem Substrat. Die Schichtstruktur störende Partikel entstehen im PLD-Verfahren im wesentlichen aus drei Gründen:

- Durch Kondensation des Plasmas bei hoher Übersättigung oder hohen Drücken einer Gasatmosphäre können Cluster mit Abmessungen im Nanometerbereich entstehen.
- Neben der Plasmaentstehung werden bei der Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Target auch Tröpfchen oder Splitter des Targetmaterials emittiert. Tröpfchen mit typischen

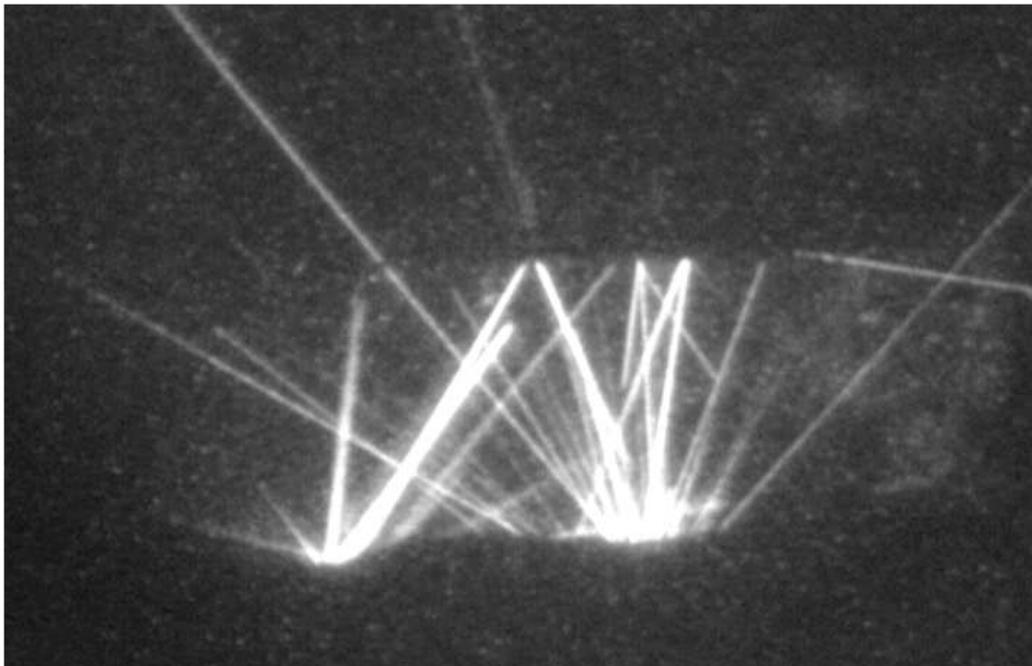


Abbildung 1.11: Foto der Makropartikelemission im Zweistrahlverfahren bei Kohlenstofftargets in der gleichen Geometrie wie Abbildung 1.6. Die Verzögerung zum Laserpuls beträgt 100 μ s, die Belichtungszeit 900 μ s bei einer Bildverstärkung um den Faktor 10.

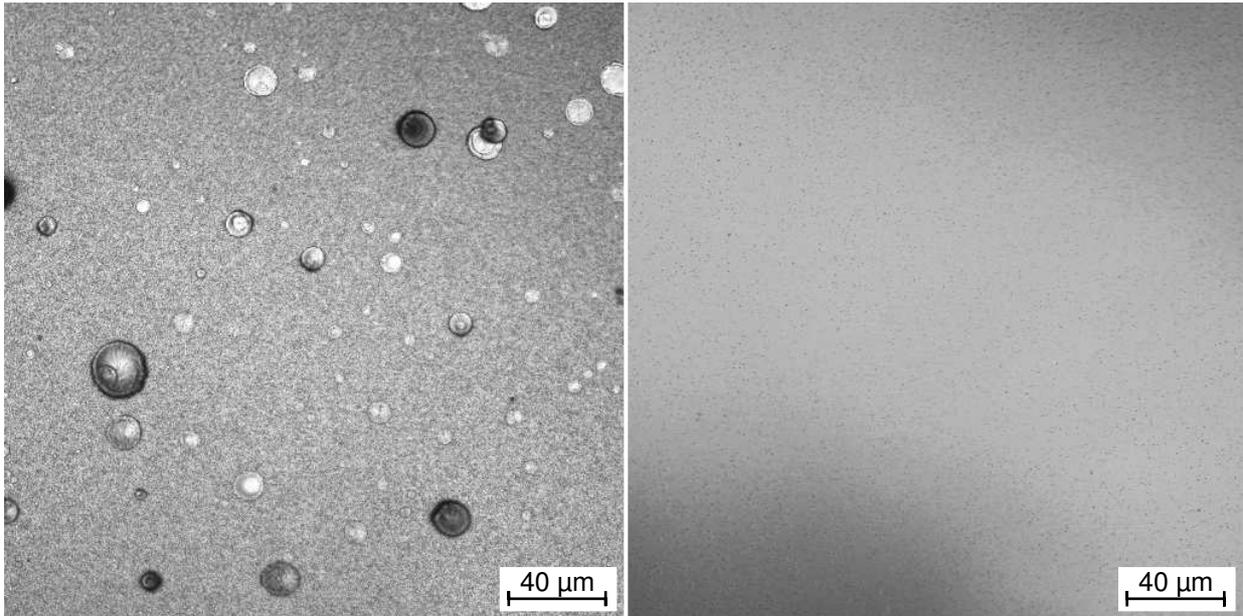


Abbildung 1.12: Laser Scanning Mikroskop-Aufnahmen von Zinnschichten, die mit zwei Lasern und jeweils 10350 Pulsen im direkten PLD-Verfahren (links) und im Zweistrahlverfahren (rechts) hergestellt wurden. Die Tröpfchendichte beträgt links $1,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ und ist im Zweistrahlverfahren $< 980 \text{ cm}^{-2}$ bei Schichtdicken von etwa 86 nm und 74 nm.

Durchmessern von 0,5-1 μm entstehen vor allem bei Metalltargets, während Splitter überwiegend bei spröden Materialien auftreten.

- Material, das durch die Wechselwirkung des Plasmas mit Teilen des apparativen Aufbaus abgetragen wird, kann auf dem Substrat abgelagert werden. Dies ist im konventionellen PLD-Betrieb mit freier Ausbreitung des Plasmas kaum von Bedeutung, stellt aber für das Zweistrahlverfahren mit der im Plasmastrom stehenden Blende eine mögliche Quelle von Verunreinigungen dar. Um zu verhindern, daß Bruchstücke der sich von der Unterseite der Blende nach längerem Betrieb ablösenden Schichten in den Plasmastrom geraten, verwenden wir anstatt ebener Blenden erfolgreich solche, deren Seitenflächen einen etwas flacheren Winkel zur Substratrichtung aufweisen als die einfallenden Laserstrahlen (siehe Abbildung 1.1).

Die Emission von Makropartikel aus dem Bereich des Laserspots zeigt Abbildung 1.11 für Kohlenstofftargets im Zweistrahlverfahren. Das Bild ist in der gleichen Geometrie aufgenommen wie die Plasmafotos in Abbildung 1.6 und 1.7, jedoch mit einer Verzögerung von 100 μs zum Laserpuls. Zu sehen sind die Spuren leuchtender Teilchen, die zum Teil an der Blende abgelenkt werden, über die Belichtungszeit von 900 μs .

Zur Demonstration der Separation der Makropartikel im Zweistrahlverfahren ist Zinn als Targetmaterial gewählt worden, da es aufgrund seines niedrigen Schmelzpunkts besonders stark zur Tröpfchenemission neigt. Der extreme Unterschied der Oberfläche von im konventionellen PLD-Verfahren und im Zweistrahlverfahren abgeschiedenen Zinnschichten bei der gleichen Anzahl von Laserpulsen wird in Abbildung 1.12 gezeigt. Die Oberfläche des im direkten PLD-Verfahren hergestellten Films ist mit großen Tröpfchen von 1-25 μm Durchmesser übersät. Die Auszählung über größere Flächenbereiche ergibt ein Tröpfchendichte von $1,6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Hingegen ist die Dichte von Makropartikeln auf der Oberfläche des im Zweistrahlverfahren hergestellten Films um mindestens zwei Größenordnungen kleiner. Für das in

dieser Arbeit hauptsächlich interessierende Nickel ist die Tröpfchenemission bereits im direkten PLD-Verfahren sehr viel geringer. Bezogen auf die Schichtdicken im Nanometerbereich liegt man damit im Zweistrahlverfahren bei Tröpfchendichten, die besser sind als das in der Mikroelektronik angewandte Kriterium von 1 pro cm^2 .

Schichtdickenverteilung

Die räumliche Verteilung des ablatierten Materials wird allgemein bezogen auf den Winkel θ zur Targetnormalen durch eine $\cos^p\theta$ Funktion beschrieben. Unterschieden wird zwischen der Winkelverteilung der Quelle $f(\theta)$ und dem Schichtdickenprofil $D(\theta)$ auf dem Substrat. Für ein ebenes Substrat ergibt sich für eine Quelle der Verteilung $f(\theta)=\cos^p\theta$ der Zusammenhang mit dem Schichtdickenprofil zu $D(\theta)=\cos^n\theta$ mit $n=p+3$, da der in ein Raumwinkelement $d\Omega$ emittierte Materialfluß auf einem Substratflächenelement der Größe $dA=L^2d\Omega/\cos^3\theta$ abgetrennt wird [2] (L =Target-Substrat-Abstand). Ausgegangen wird hierbei davon, daß alle einfallenden Teilchen auf dem Substrat haften und daß kein Wiederabtrag des Films durch den auftreffenden Teilchenfluß erfolgt. Werte für den Exponenten n sind für verschiedene Materialien und Lasereigenschaften in Ref. [2] zusammengetragen. Der stark vorwärts gerichtete Charakter des PLD-Verfahrens kommt hierbei durch Werte für $p \gg 1$ zum Ausdruck. Die Breite der Winkelverteilung nimmt mit abnehmendem Spotdurchmesser zu, was sich an rechteckigen Spotprofilen zeigen läßt. Dies Verhalten steht im Kontrast zur $\cos\theta$ Verteilung einer kleinen Verdampfungsquelle, deren Verteilung unabhängig vom Quelldurchmesser d ist ($d \ll L$).

Bei Akhsakhalyan et al. werden für Parameter, die mit den Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Anlage im Einzeltargetbetrieb weitgehend gleich sind, Werte von p für Metalle

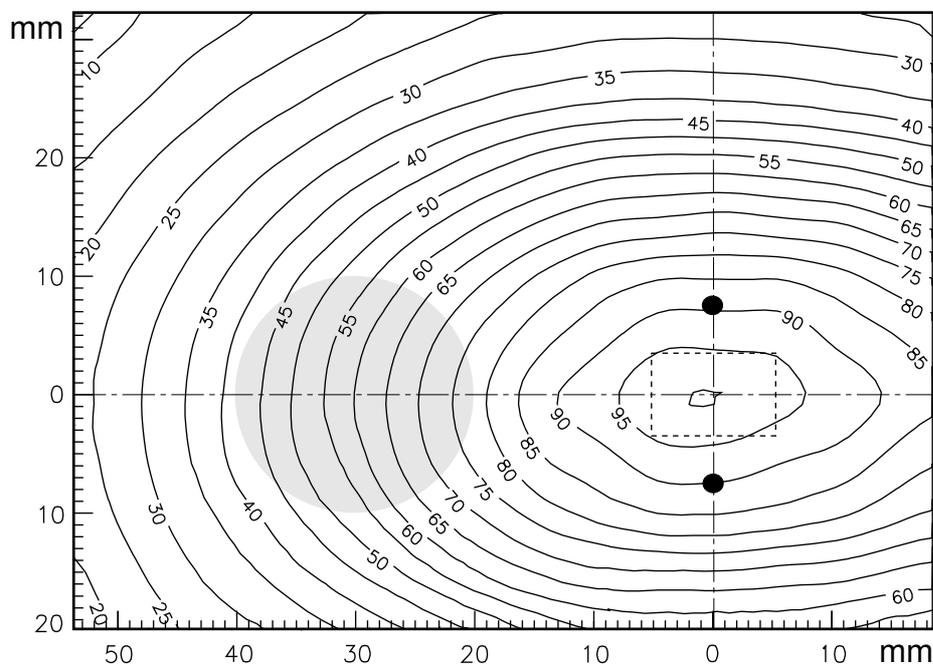


Abbildung 1.13: Aufsicht auf die Abscheidegeometrie im Zweistrahlverfahren mit dem überlagerten normierten Höhenlinienprofil eines Zinnfilms auf einer Glasplatte in der Position $L=34,5$ mm, das mikrodensitometrisch vermessen wurde. Die Targetlängsachse ist parallel zur Längsachse der Abbildung. Die zwei Punkte repräsentieren die Laserspots auf dem Target, das gestrichelte Rechteck die Blendenöffnung und der graue Kreis die Fläche, die das rotierende Substrat überstreicht.

zwischen 4,3 und 18,7 und für Kohlenstoff von $p=2,3$ gemessen [21].

Für das Zweistrahlverfahren ist die Schichtdickenverteilung über einer Fläche von 60×80 mm² für Zinn und Kohlenstoff mikrodensitometrisch vermessen worden. In Abbildung 1.13 ist das normierte Höhenlinienprofil einer Zinnschicht dargestellt, die in einem Target-Substrat-Abstand von $L=34,5$ mm auf einer Glasplatte abgeschieden wurde. Die Linien gleicher Schichtdicke haben in hinreichendem Abstand von der Blendenöffnung den Verlauf konzentrischer Ellipsen mit Hauptachsen in Richtung der Symmetrieachsen des Systems. Diese Verteilung ist zum einen das Ergebnis der komplexen gasdynamischen Prozesse in der Wechselwirkungsregion und zum anderen auf das Abschneiden von Raumwinkelementen des Plasmastroms durch die Blendengeometrie bedingt.

	n_{\parallel}	$\theta_{\parallel 1/2}$	n_{\perp}	$\theta_{\perp 1/2}$
Zinn	2,2	43°	4,5	31°
Kohlenstoff	1,3	54°	4,0	33°

Tabelle 1.3: Werte des Exponenten n der Schichtdickenverteilung und des Winkels zum Halbwert des Maximums der Schichthöhe, berechnet aus der densitometrisch gemessenen Verteilung und dem Abstand zum Wechselwirkungspunkt.

Den Schichtdickenprofilen in Längs- und in Querrichtung zur Blendenöffnung läßt sich eine $\cos^n \theta$ Verteilung sehr gut anpassen, deren Exponenten in Tabelle 1.3 aufgelistet sind. Insbesondere für die durch die Blendengeometrie wenig beeinflusste Richtung parallel zu den Targetlängsachsen sind die Werte der Exponenten sehr gering. Eine Quellverteilung wie im Fall der konventionellen PLD läßt sich hier nicht mehr angeben. Dies wird durch die im Vergleich zum Laserspot große räumliche Ausdehnung des Wechselwirkungsbereichs und dessen abweichenden Quellcharakter bedingt. Während sich die Quellverteilung des Laserspots durch die adiabatische Expansion des heißen Plasmas erklären läßt, wird der Quellcharakter des Wechselwirkungsbereichs durch die Stöße der überlappenden Plasmafackeln bestimmt.

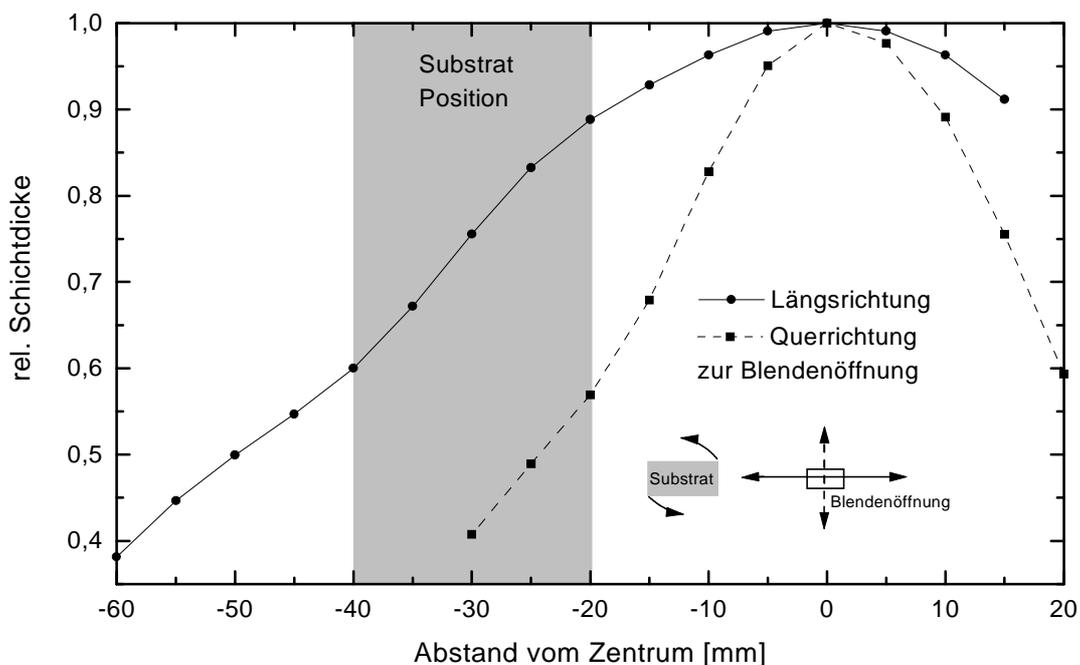


Abbildung 1.14: Schichtdickenprofil in Längs- und Querrichtung zur Blendenöffnung bzw. Targetachse für Kohlenstoff (d. h. $y=0$ und $x=0$ in Abb. 1.13). Angedeutet ist der in Längsrichtung um 30 mm verschobene Substratbereich.

Ein Maß für die Breite der Schichtdickenverteilung ist der Winkel $\cos\theta_{1/2}$ unter dem die Schichthöhe auf den halben Maximalwert abgefallen ist. Der Wert liegt für Zinn bei 43° , während die Kohlenstoffverteilung mit 54° deutlich breiter ist. Beide Winkel sind wiederum deutlich größer als $\theta_{1/2}$ für den niedrigsten Exponenten $n=5,3$ im konventionellen PLD-Verfahren, der einer Breite der Schichtdickenverteilung für Kohlenstoff von 29° entspricht [21].

Die Schichtdickengleichmäßigkeit über den Substratbereich wird durch die Positionierung des Substrats im Bereich des annähernd linearen Abfalls des Dickenprofils und eine volle Drehung pro abzuschneidender Schicht gewährleistet. Dies ist in Abbildung 1.14 für das Schichtdickenprofil von Kohlenstoff in Längsrichtung schematisch dargestellt. Die Konstanz der Schichtdicke über die Substratfläche ist durch die in Ref. [22] beschriebenen ellipsometrischen Messungen ermittelt worden und zeigt mit einer Variation $<2\%$ die hohe Leistungsfähigkeit der gewählten Abscheidegeometrie.

Gesamtenergieeintrag auf dem Substrat

Die während eines Beschichtungsvorgangs in das Substrat eingetragene Energie führt zu einer Temperaturerhöhung von Substrat und aufwachsender Schicht. Mit einem Sensor bestehend aus einem Kupferplättchen und einem Thermoelement ist die Temperaturzunahme am Ort des Substrats bei einer Wiederholfrequenz des Lasers von 10 Hz gemessen worden (Tabelle 1.4). Mit Beginn eines Abscheidungsprozesses steigt die Temperatur rasch an und erreicht einen Plateauwert bei dem der Energieeintrag mit dem Verlust des Sensors durch Abstrahlung und Wärmeleitung im Gleichgewicht ist. Nach Ref. [23] läßt sich die Wärmeverlustleistung dW/dt des Sensors aus dem Abfall der Temperatur dT/dt nach Beendigung des Abscheidungsprozesses berechnen, wenn die Wärmekapazität des Sensors ($c_s=0,012\text{ J/K}$) bekannt ist:

$$\frac{dW}{dt} = c_s \frac{dT}{dt} \quad (1.9)$$

Aus dem gemessenen Temperaturabfall ergibt sich hiermit für die Al-Abscheidung im konventionellen PLD-Verfahren eine Wärmeverlustleistung von 4,6 mW (siehe Tabelle 1.4). Für die auf die Sensorfläche A während des Abscheidungsprozesses einfallende Leistung P_s gilt andererseits:

$$P_s = dE/dt = E_p N_v A v_g \quad (1.10)$$

E_p steht für die Energie pro einfallendem Teilchen, N_v ist die Teilchendichte und v_g bezeichnet die Abscheiderate. Durch Gleichsetzen des Betrags der Gleichungen (1.9) und (1.10) läßt sich damit die mittlere Energie pro kondensierendem Teilchen E_p berechnen, die sich im wesentlichen aus den folgenden Beiträgen zusammensetzt:

- Die kinetische Energie auftreffender Teilchen. Unter Verwendung der aus den Messungen mit dem Gegenfeldanalysator ermittelten Werte beträgt der Anteil der kinetischen Energie am Gesamtenergieeintrag im konventionellen PLD-Verfahren für Al 20 % und für Ni 28 %. Im Zweistrahlverfahren ergeben sich für einen Ionenanteil von 8 % Beiträge von 41 % für Al und 43 % für Ni.
- Die thermische Abstrahlung des heißen Plasmas. Die Strahlungsleistung läßt sich abschätzen, indem man das anfängliche Plasma als schwarzen Strahler der Elektronentemperatur T_e mit der Ausdehnung des Laserspots für ein Zeitintervall der Emission betrachtet. Aus dem Stefan-Boltzmann-Gesetz erhält man die Strahlungsleistung. Versteht man die Elektronen-

temperaturen der spektroskopischen Messungen (Abbildung 1.3) als Mittelwerte über den Beobachtungszeitraum, so erhält man für die konventionelle PLD aus dem Bremsstrahlungsuntergrund und dem Boltzmann-Plot der Al^{++} - und Al^+ -Linien einen mittleren Wert von $T_{e1}=3$ eV. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Modell für Aluminiumplasmen aus Ref. [10]. Für das Zweistrahlverfahren erhält man aus dem Vergleich von Modell und Meßwert eine Elektronentemperatur von $T_{e2}=2$ eV. Die sich daraus ergebende Strahlungsleistung pro auf dem Sensor eintreffendem Teilchen variiert aufgrund der unterschiedlichen Spotdurchmesser für den Einzeltargetbetrieb und das Zweistrahlverfahren allerdings nur um 15 %. Der Anteil am Gesamtenergieeintrag beträgt im Einstrahlverfahren 74 % (=3,4 mW, Al). Für das Zweistrahlverfahren ist der gemessene Gesamtenergieeintrag deutlich niedriger als der hier abgeschätzte Strahlungsanteil. Dies ist auf die abschirmende Wirkung der Blendengeometrie zurückzuführen, die so angeordnet ist, daß die Laserspots nicht in der Sichtlinie des Substrats liegen. Der überwiegende Teil der thermischen Strahlung kann daher nicht direkt auf das Substrat einwirken, sondern macht sich nur durch das langsame Aufheizen von Teilen der Apparatur bemerkbar.

	ΔT [K]	P_s [mW]	E_p [eV/Atom]	E_{kin} [eV/Atom]		$E_{strahlung}$ [eV/Atom]		$E_{kondensation}$ [eV/Atom]	
Einzeltargetbetrieb									
Al	32,2	4,6	320	64	20 %	253	79 %	3,7	1 %
Ti	22,2	3,0	197	69					
Fe	25,1	3,4	165	71					
Ni	23,8	3,1	256	73	28 %				
Zweistrahlfverfahren									
Al	6,5	0,6	51	21	41 %	26	52 %	3,7	7 %
Ti	7,4	0,8	53	19					
Ni	4,8	0,6	43	18	43 %				
Pt	2,9	0,2	30	15					

Tabelle 1.4: Meßwerte für die Temperaturerhöhung ΔT und errechnete Werte für die auf dem Sensor einfallende Leistung P_s , sowie den Energieeintrag pro Atom E_p . Für Al sind die Anteile an E_p wie im Text beschrieben abgeschätzt worden, wobei sich der Strahlungsanteil im Zweistrahlverfahren aus der Differenz zu E_p ergibt. Die Werte der häufigsten kinetischen Energie stammen aus den Messungen des Abschnitts 1.3.3 oder sind anhand der dortigen Ergebnisse berechnet.

- Die Kondensationswärme und die Abkühlung abgeschiedener Teilchen. Für Aluminium beträgt die Kondensationswärme $294 \text{ kJ/mol} = 3,05 \text{ eV/Atom}$ und durch Abkühlung der Teilchen auf die Plateautemperatur unterhalb des Siedepunktes werden noch mal etwa $67 \text{ kJ/mol} = 0,69 \text{ eV/Atom}$ frei [24]. Dies entspricht im konventionellen PLD-Verfahren etwa 1 % des Gesamtenergieeintrags und im Zweistrahlverfahren etwa 7 %.
- Neben der thermischen Strahlung des Plasmas ist ein gestreuter Anteil der Laserstrahlung zu berücksichtigen, der in Richtung der Targetnormalen bis zu 1 % der Pulsenergie pro Sterad erreichen kann [23]. Dies bedeutet maximal einen zusätzlichen Leistungseintrag von $\leq 0,36 \text{ mW}$. Da das Substrat in der hier verwendeten Abscheidegeometrie stark off axis versetzt ist, läßt sich ein deutlich geringerer Beitrag erwarten, der im direkten PLD-Verfahren in der Größenordnung der verbleibenden 5 % des Gesamtenergieeintrags liegen sollte. Im Zwei-

strahlverfahren kann aufgrund der Abschirmung durch die Blenden der Beitrag der gestreuten Laserstrahlung vernachlässigt werden.

Weitere Beiträge zum Energieeintrag können in geringer Höhe von der thermischen Abstrahlung des Targets und der Tröpfchen ausgehen.

In Tabelle 1.4 sind die abgeschätzten Beiträge am Gesamtenergieeintrag pro Teilchen für Al zusammengefaßt und Meßwerte für weitere Metalle angegeben. Die im Zweistrahlverfahren auf den Sensor einfallende Leistung beträgt im Mittel nur etwa 20 % der Leistung im konventionellen PLD-Verfahren. Trotz des geringeren Ionenanteils hat die kinetische Energie einen hohen Anteil am Gesamtenergieeintrag, da die Plasmastrahlung durch die Blendengeometrie wirkungsvoll abgeschirmt wird. Das Zweistrahlverfahren ermöglicht damit ein Schicht unter deutlich verringerter thermischer Belastung aufwachsen zu lassen.

Ein Beispiel für eine thermisch sensitive Beschichtung stellt die Verwendung biologischer Nanostrukturen als Template dar. Bestimmte bakterielle Zellhüllenproteine weisen eine zweidimensionalen periodische Charakter der Oberfläche mit typischen Gitterkonstante um 10 nm auf. Ergebnisse der metallisierung solcher Strukturen zur Erzeugung periodischer metallischer Nanostrukturen sind in Ref. [25] veröffentlicht.

1.5 Metall- und Kohlenstoffschichten im Ausgangszustand

1.5.1 Widerstandsmessungen an Einzelschichten

Widerstandsmessungen ermöglichen es, Aussagen über die Schichtdicke des Einsatzes der elektrischen Leitung und die Grenzschichten zwischen unterschiedlichen Materialien zu machen.

Elektrische Leitfähigkeit dünner Metallschichten

Die Beschreibung der elektrischen Leitung in einem Metall erfolgt über die Bewegung und Streuung freier Elektronen im periodischen Feld des Kristallgitters. Der Elektronentransport unter Einfluß äußerer Felder läßt sich im Boltzmann-Formalismus durch die zeitliche Veränderung der elektronischen Verteilungsfunktion beschreiben [26, 27]. Allgemein verwendet man die Boltzmann-Gleichung für den stationären Fall und die Relaxationszeitnäherung, in der der Streumechanismus durch eine charakteristische Relaxationszeit τ (mittlere Stoßzeit) beschrieben wird. Bei bekannter Verteilungsfunktion läßt sich damit die elektrische Leitfähigkeit berechnen, die für isotrope Metalle die bekannte Form:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (1.11)$$

mit der Elektronendichte n und effektiven Elektronenmasse m annimmt [28].

Geht man vom unendlich ausgedehnten Festkörper zu dünnen Schichten über, so gewinnt mit abnehmender Schichtdicke neben den Stößen mit Gitterdefekten, Verunreinigungen und Phononen die Streuung der Elektronen an der Oberfläche der Schicht an Bedeutung. Die theoretische Beschreibung der Leitfähigkeit dünner Schichten geht auf Fuchs zurück [29]. Die Oberflächenstreuung wird hier für von planparallelen Flächen begrenzte Metallschichten durch den Spiegelungsparameter p berücksichtigt. Für $p=1$ tritt keine Oberflächenstreuung auf, die Elektronen werden an der Oberfläche, ohne Änderung der Geschwindigkeitskomponente in Richtung des elektrischen Felds, spiegelnd reflektiert. Für $p=0$ erfolgt die Streuung der Elektronen an der Oberfläche diffus in alle Richtungen, wodurch sich ein zusätzlicher dickenabhängiger Beitrag zum Widerstand ergibt. Damit erhält man für den spezifischen Widerstand ρ in der Näherung von Sondheimer [30]:

$$\rho = \rho_0 + \frac{3}{8} \frac{l\rho_0}{d}(1-p), \quad (1.12)$$

mit dem spezifischen Widerstand ρ_0 , und der mittleren freien Weglänge l des Volumenmaterials ($l(300\text{ K}) \approx 20\text{-}30\text{ nm}$ [31, 32]). Diese für große Schichtdicken ($d > l$) abgeleitete Näherung stimmt bis etwa $d/l=0,1$ innerhalb von 3 % mit der Fuchs-Theorie überein [32].

Die makroskopische Rauigkeit der Oberfläche wird im Modell von Fuchs-Namba berücksichtigt [33]. Eine polykristalline Schicht besteht aus zufällig orientierten Kristalliten, die eine, verglichen mit der atomaren Rauigkeit, langwellige Oberflächenrauigkeit der Amplitude H verursachen. Dies hat einen schwankenden Schichtquerschnitt in Stromrichtung zur

folge, der bei Namba durch eine eindimensionale Fourierentwicklung beschrieben wird. Als Näherung erhält man:

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \left(\frac{H}{d} \right)^2 \right)^{-1/2} + \frac{3}{8} \frac{l \rho_0}{d} (1-p) \left(1 - \left(\frac{H}{d} \right)^2 \right)^{-3/2} . \quad (1.13)$$

Wird für den im Fuchs-Namba-Modell nicht enthaltenen Grenzfall sehr dünner Schichten die Rauigkeit größer als die mittlere Schichtdicke und besteht die Metallschicht aus unzusammenhängenden kleinen Inseln, so wird der Widerstand unendlich groß.

Widerstandsmessungen an Pt- und Ni-Schichten

Die Widerstandsmessung während des Schichtwachstums erfolgt mit einer Vierpunktmethode, um den Beitrag von Zuleitungswiderständen auszuschließen [34]. Der Spannungsabfall über eine rechteckige, durch eine Maske begrenzte Fläche (Breite b , Länge s , Schichtdicke d) wird bei einem Konstantstrom von 5, 10 oder 100 μA gemessen. Den spezifischen Widerstand erhält man aus der Geometrie durch:

$$\rho = R \frac{db}{s} . \quad (1.14)$$

Abbildung 1.15 zeigt den Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit von Nickel als Funktion der Schichtdicke d . Die Abscheidung erfolgt im Zweistrahlverfahren auf Floatglas als Substratmaterial. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt im Bereich geringer Schichtdicken sehr rasch zu und strebt oberhalb etwa 15 nm langsam gegen den Wert für Volumenmaterial ($1,4 \cdot 10^7$

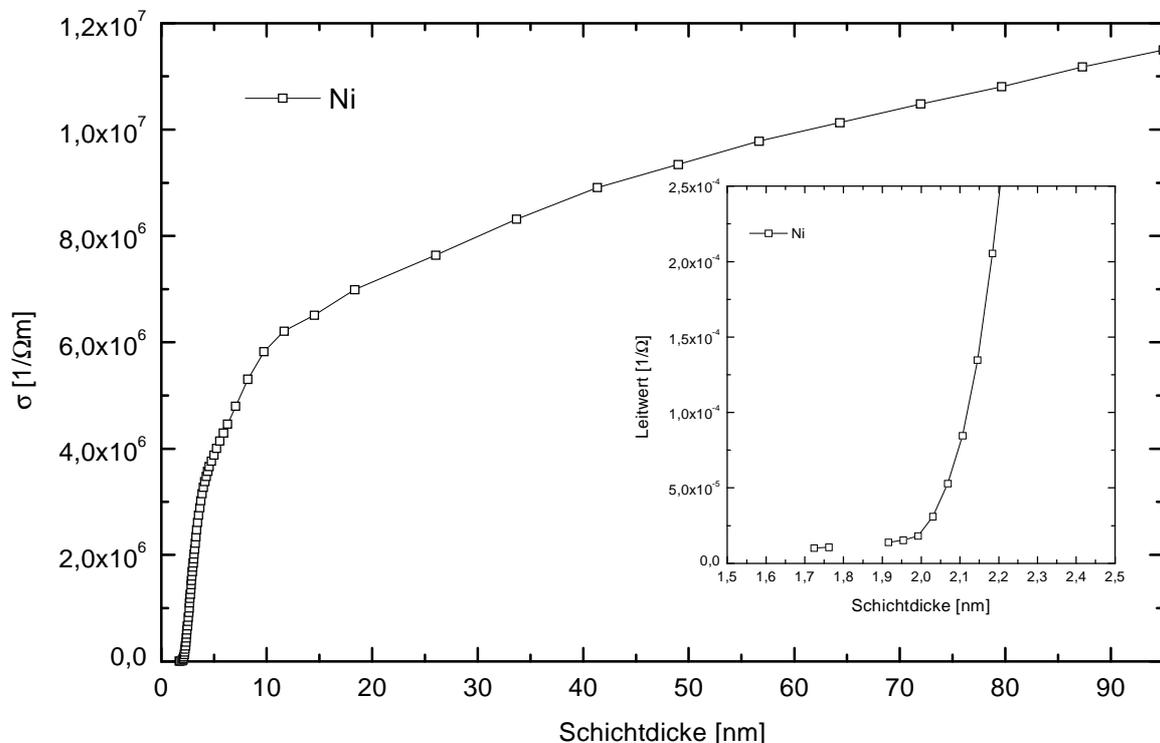


Abbildung 1.15: Die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der Schichtdicke für Nickel. Die Abscheidung erfolgt im Zweistrahlverfahren auf Floatglas. Als Einschub ist der Leitwertverlauf für den Ansatzpunkt der Kurve dargestellt.

$(\Omega\text{m})^{-1}$ [31]). Der Einsatzpunkt der elektrischen Leitung charakterisiert die Schichtdicke, ab der die Schicht für den Meßstrom einen zusammenhängenden Strompfad bildet. Bei einem Strom von $5\ \mu\text{A}$ liegt dieser Kontinuitätsschwellwert, angezeigt durch den Beginn des raschen Leitfähigkeitsanstiegs, für Nickel bei etwa $2,0\ \text{nm}$ und für Platin bei etwa $1,6\ \text{nm}$ Schichtdicke. Die entsprechenden Leitwertkurven sind als Einschübe in Abbildung 1.15 und 1.16 enthalten.

Zur Anpassung der Widerstandsmodelle von Sondheimer und Fuchs-Namba an die Meßwerte empfiehlt sich die Darstellung der Abbildung 1.16. Die Ermittlung der Parameter in der Sondheimer-Näherung erfolgt aus dem linearen Kurvenanstieg oberhalb etwa $10\ \text{nm}$, wobei eine mittlere freie Weglänge von $30\ \text{nm}$ vorgegeben wird, da l und p nach Gleichung (1.12) keine unabhängigen Parameter sind. Der starke Anstieg des Widerstands unterhalb $5\ \text{nm}$ entspricht der Verengung des Strompfads im Fuchs-Namba-Modell (unterbrochene Linie). Die Anpassung der Rauigkeitsamplitude H erfolgt hier nach Gleichung (1.13) mit den in der Sondheimer-Näherung gewonnenen Parametern (Tabelle 1.5). Der spezifische Widerstand ρ_0 liegt für Platin nur um etwa $10\ \%$ höher als der Tabellenwert, für Nickel liegt die Abweichung bei rund

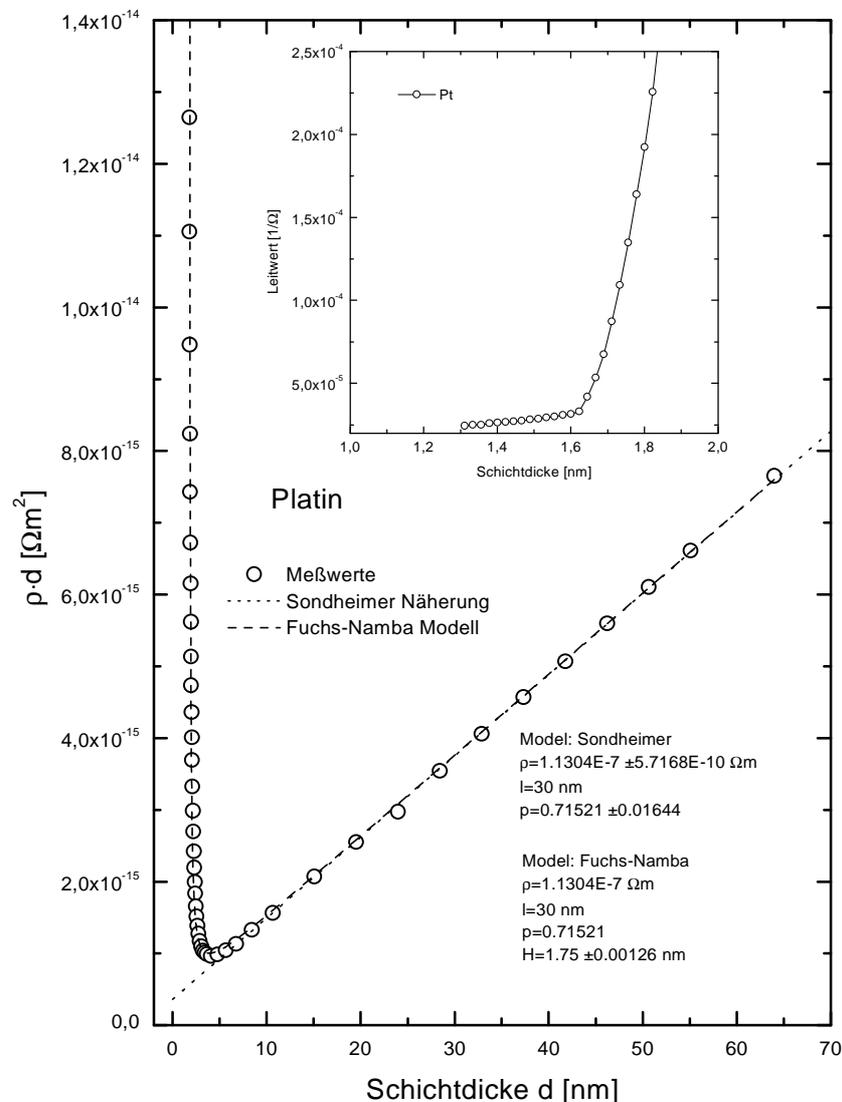


Abbildung 1.16: Anpassung der Sondheimer-Näherung (gepunktete Linie) und des Fuchs-Namba-Modells (unterbrochene Linie) an die Meßwerte für eine Platinschicht auf Floatglassubstrat. Der Einschub zeigt den Einsatzpunkt des Leitwerts.

40 %. Der kleinere Wert des Spiegelungsparameters p weist für Nickel auf einen stärker diffusen Charakter der mikroskopischen Oberflächenstreuung hin. Ebenso ist die Amplitude der makroskopischen Rauigkeit H für Nickel größer als für Platin. Platinschichten erweisen sich damit unter den gegebenen Abscheidebedingungen sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch als weniger rau als Nickelschichten. Diese Eigenschaft von Platinschichten wird auf anderen Gebieten (z. B. Elektronenmikroskopie) oftmals gezielt ausgenutzt.

	Literaturwerte		Sondheimer-Näherung			Fuchs-Namba	Einsatzwert
	ρ_0 [Ωm]		ρ_0 [Ωm]	l [nm]	p	H [nm]	[nm]
Ni	$7,0 \cdot 10^{-8}$	[31]	$9,8 \cdot 10^{-8}$	30	0,28	2,0	2,0
Pt	$10,4 \cdot 10^{-8}$	[31]	$11,3 \cdot 10^{-8}$	30	0,72	1,8	1,6

Tabelle 1.5: Anpassung der Parameter der Sondheimer-Näherung und des Fuchs-Namba-Modell an die Widerstandsmeßwerte in Abhängigkeit von der Schichtdicke für Nickel und Platin, und die Schichtdicke des Einsatzwerts der elektrischen Leitung.

1.5.2 Die Grenzschichten in Ni/C-Multischichten

In einem Multischichtsystem stellt die jeweils vorausgehende Schicht das Substrat für die nachfolgende Schicht dar. Die Art des Wachstum der unterschiedlichen Materialien aufeinander wird dabei zum einen durch den sich aufgrund der Materialeigenschaften einstellenden Wachstumsmodus bestimmt [1] und zu anderen durch die speziellen Eigenschaften des Abscheideverfahrens beeinflusst. Als gepulstes Abscheideverfahren zeichnet sich die PLD hierbei durch eine hohe Übersättigung des Dampfes, gefolgt von einer Pause bis zum nächsten Puls, und durch die vergleichsweise hohe Energie der Teilchen aus.

Die kinetische Energie der Teilchen führt bei der Wechselwirkung mit dem Substrat zu unterschiedlichen Effekten. Überschüssige Energie steht für die Oberflächendiffusion oder das Brechen von Bindungen physisorbierter oder chemisorbierter Atome der Oberfläche zur Verfügung. Letzteres führt zur Desorption schwach gebundener Atome und mit zunehmender Energie der eintreffenden Teilchen zu Sputtern und zur Implantation in die Substratschicht. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schichten bildet sich daher eine Grenzschicht mit einem Übergangsprofil charakteristischer Breite aus, welches nicht nur durch die im Kapitel 2 diskutierten thermodynamischen Eigenschaften der Materialien bedingt ist, sondern im PLD-Verfahren überwiegend durch die Teilchenenergien beeinflusst wird.

Simulation des Konzentrationsprofils der Grenzschicht

Die Wechselwirkung energiereicher Ionen mit einem Substrat läßt sich durch das Computerprogramm TRIDYN simulieren [35]. Das Abbremsen der Ionen und die damit verbundenen Kaskaden von Rückstreuatomen werden dabei in der Näherung binärer Stöße für ein amorphes Material betrachtet. Für die atomaren Stöße wird ein abgeschirmtes Coulombpotential verwendet und der Energieverlust durch eine lokale oder nichtlokale freie-Elektronengas-Näherung beschrieben. Die dynamische Veränderung der lokalen Zusammensetzung, verursacht durch die Implantation von Ionen und den kollisionsbedingten Transport von Substrat-Atomen, wird berücksichtigt.

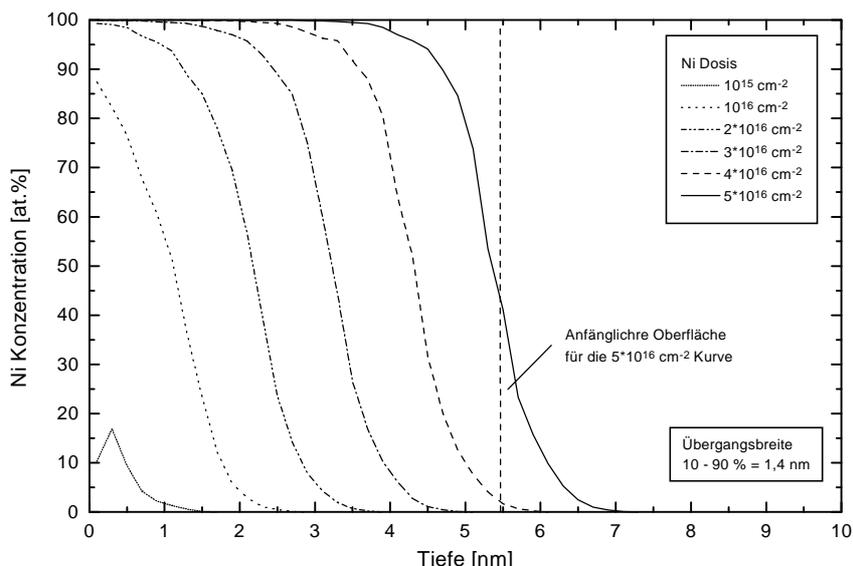


Abbildung 1.17: Konzentrationsprofile für das Abscheiden von Ni auf C im Zweistrahlverfahren bei unterschiedlichen Materialmengen. Für die Simulation im TRIDYN-Verfahren wurde ein Verhältnis von Ionen zu Neutralteilchen von 8 zu 92 % und kinetische Energien von 107 und 11 eV verwendet.

Auf diese Weise sind Konzentrationsprofile der Grenzschicht für das Wachstum von Ni auf C und für C auf Ni simuliert worden [36], wobei die in Abschnitt 1.3.3 ermittelten häufigsten kinetischen Energien im Zweistrahlverfahren oder für den konventionellen PLD-Betrieb verwendet wurden. Abbildung 1.17 zeigt den sich einstellenden Konzentrationsverlauf für das Wachstum einer Ni-Schicht im Zweistrahlverfahren bei einem Ionenanteil an den auftreffenden Ni-Atomen von 8 % (107 eV). Die verschiedenen Kurven stehen für unterschiedliche Mengen abgeschiedenen Materials, wobei ein sich wiederholender Verlauf des Konzentrationsprofils bereits bei $2 \cdot 10^{16}$ Atomen/cm² erreicht ist, was einer Ni-Schichtdicke von etwa 2,2 nm entspricht. Der annähernd parallele Verlauf des Profils für $1 \cdot 10^{16}$ cm⁻² zeigt aber, daß die Beeinflussung der C-Schicht durch die auftreffenden Ni-Ionen bereits bei geringeren Schichtdicken weitgehend abgeschlossen seien muß. Betrachtet man die Übergangsbreite

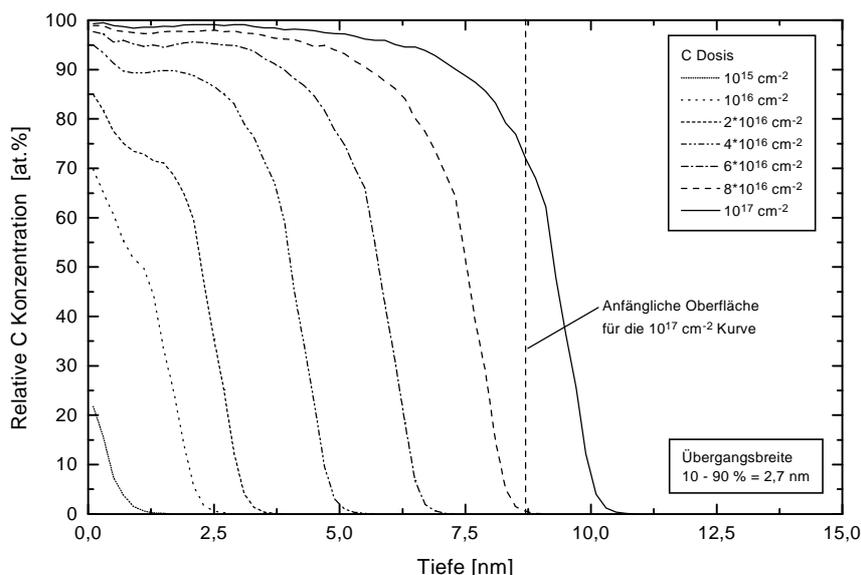


Abbildung 1.18: Konzentrationsprofile für das Abscheiden von C auf Ni im Zweistrahlverfahren bei unterschiedlichen Materialmengen. Die in der Simulation verwendete Ionenenergie von 121 eV (8 %) stellt eine Abschätzung nach oben dar (Neutralteilchen 12 eV, 92 %).

zwischen 10 und 90 % relativer Ni-Konzentration, so erhält man im Bereich des stationären Verlauf des Profils eine Breite von 1,4 nm.

Das analoge Konzentrationsprofil für das Wachstum von C auf Ni ist in Abbildung 1.18 dargestellt. Die angenommene Ionenenergie von 121 eV ist eine grobe obere Abschätzung, da die für Metalle gefundene Massenabhängigkeit der kinetischen Energie auf Kohlenstoff übertragen wurde. Das Übergangprofil der Konzentration ist hier stärker asymmetrisch als in Abbildung 1.17. Auch für die relativ große C-Materialmenge der letzten simulierten Kurve (~9 nm) verbleibt eine Restkonzentration Ni im Kohlenstoff. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Verteilung der Rückstreuwinkel für C oder Ni als Projektil. Beim Abscheiden von Ni auf C trifft bei Stößen ein schwereres Element auf ein leichtes, wodurch die Rückstreakaskaden überwiegend vorwärts, in Richtung C-Schicht, gerichtet sind. Im umgekehrten Fall ist die Streuwinkelverteilung sehr viel breiter, was zu einer stärkeren Durchmischung beim Abscheiden von C auf Ni führt. Die Übergangsbreite des Konzentrationsprofils liegt daher bei 2,7 nm.

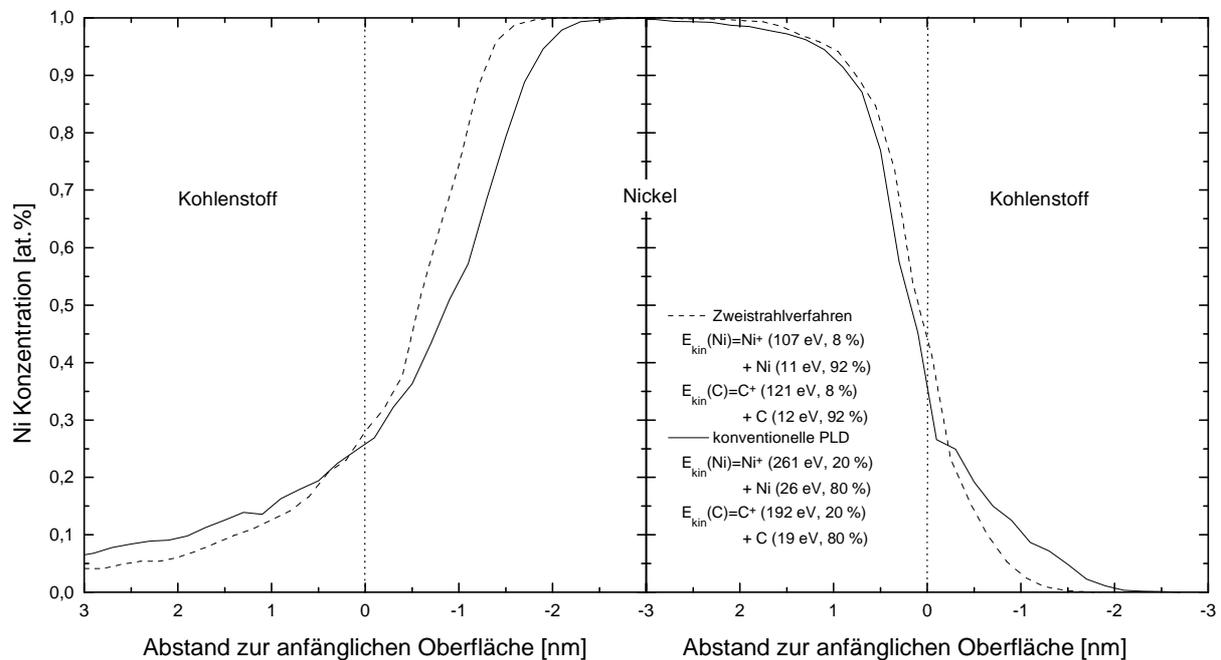


Abbildung 1.19: Vergleich der Konzentrationsprofile im Zweistrahlverfahren und für die konventionelle PLD beim Abscheiden von C auf Ni (links) und Ni auf C (rechts). Die Abstände sind bezogen auf die anfängliche Schichtoberfläche angegeben. Die Übergangsbreiten betragen für die konventionelle PLD 3,6 nm für C auf Ni und 1,9 nm für Ni auf C.

Ein Vergleich der Konzentrationsprofile für das Zweistrahlverfahren und den konventionellen PLD-Betrieb mit ihren unterschiedlichen Energieverteilungen der Teilchen ist in Abbildung 1.19 dargestellt. Die für das Zweistrahlverfahren vorgestellten Tendenzen sind bei den höheren Ionenenergien noch deutlicher ausgeprägt. Die Übergangsbreite im Zweistrahlverfahren beträgt nur etwa 73 % der Breite für das konventionelle PLD-Verfahren. Beim Abscheiden von Nickel verlaufen die Konzentrationsprofile für Abstände größer Null annähernd parallel, bei negativen Abständen zeigt sich die im konventionellen PLD-Verfahren aufgrund der höheren Teilchenenergien stärker ausgeprägte Implantation von Ni in die C-Schicht.

Die hier vorgestellten Konzentrationsprofile nach dem TRIDYN-Verfahren beinhalten nur Stoßeffekte. Phasenbildung, thermisch oder ballistisch induzierte Diffusion, Trennungs- oder Ausscheidungsvorgänge sind in einer solchen Simulation nicht enthalten. Es soll daher im

folgenden anhand von Widerstandsmessungen ein Bild der unterschiedlichen Grenzschichten entwickelt und mit der Literatur verglichen werden.

Widerstandsmessungen an Multischichten

Der Verlauf des Leitwerts beim aufeinanderfolgenden Abscheiden von Ni und C ist in Abbildung 1.20 für drei Perioden und eine abschließende C-Schicht dargestellt. Die Beschichtung erfolgt hier im Zweistrahlverfahren mit Schichtdicken von 1,5 nm für Ni und 5,5 nm für C auf einem oxidiertem Siliciumsubstrat (517 nm SiO₂). Jede Metallschicht ist mit einer Zunahme des Leitwerts um einen festen Betrag verbunden, jede Kohlenstoffschicht vermindert die Leitfähigkeit geringfügig und zeigt dann einen konstanten Leitwert.

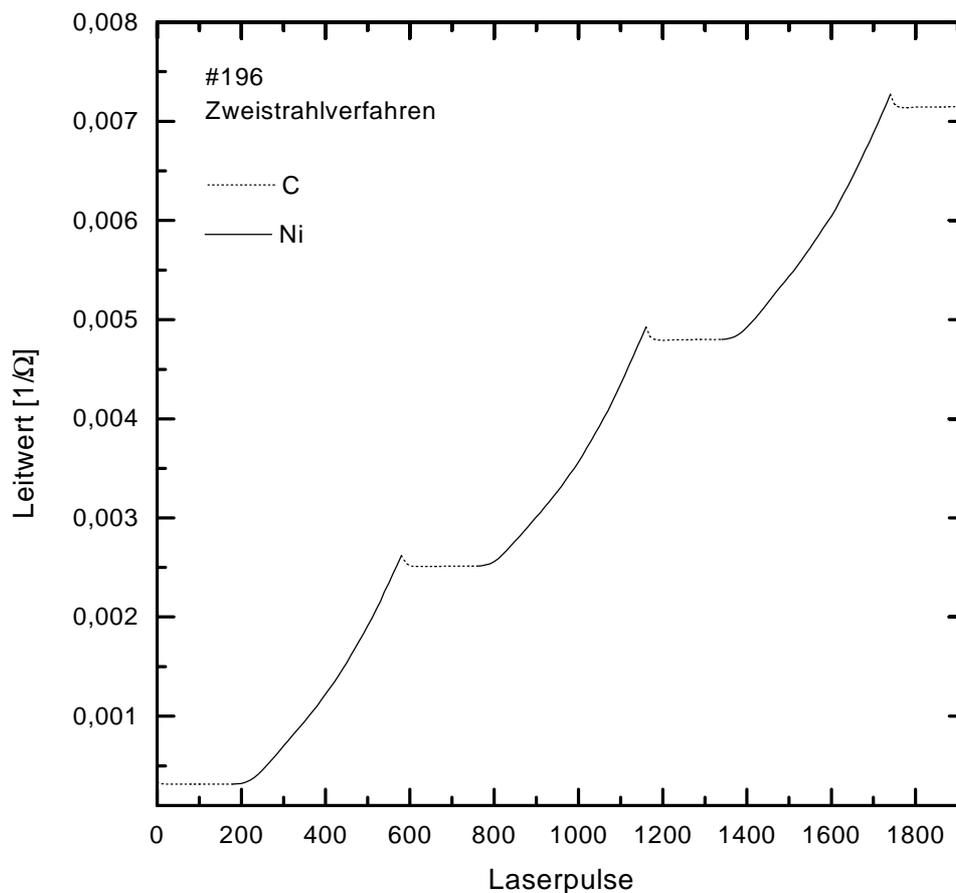


Abbildung 1.20: Verlauf der Leitwertkurve beim Abscheiden einer Ni/C-Multischicht im Zweistrahlverfahren als Funktion der Laserpulszahl. Die Schichtdicken betragen 5,5 nm für C und 1,5 nm für Ni.

Die Ni/C-Grenzschicht: Der typische Verlauf der Leitwertkurve für eine aufwachsende Nickelschicht auf C ist in Abbildung 1.21 dargestellt, er zeichnet sich durch eine anfangs langsame, dann raschere Zunahme des Leitwerts aus. Die Steigung des Kurvenverlaufs nimmt für die Meßpunkte bis etwa 0,3 nm stark zu und erreicht dort ein Plateau, das sich bis zu einer Schichtdicke von 0,5-0,6 nm erstreckt. Daran schließt sich ein Bereich mit annähernd linearer Zunahme der Steigung an.

Betrachtet man die aufwachsende Ni-Schicht und die bereits vorhandenen Schichten als ein Parallelschaltung von Widerständen, so lassen sich die zugehörigen Anteile separieren. Für

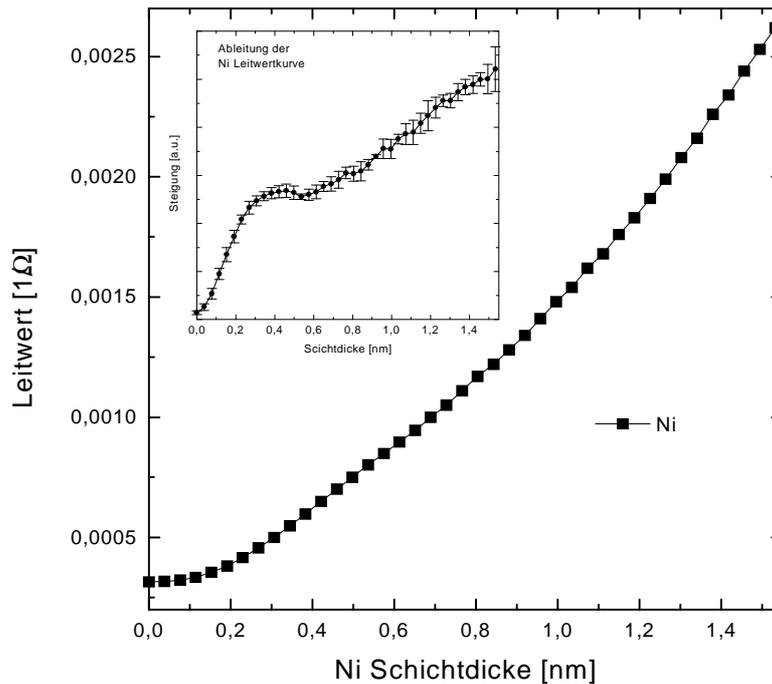


Abbildung 1.21: Typischer Verlauf des Leitwerts einer Ni-Schicht aus Abb. 1.20. Als Einschub ist die Ableitung nach der Schichtdicke dargestellt.

die so erhaltene Abhängigkeit des Ni-Schichtanteils am Widerstand von seiner Schichtdicke läßt sich qualitativ eine Analyse wie oben für die Ni- und Pt-Einzelschichten durchführen.

Wählt man eine Darstellung wie in Abbildung 1.16 für Pt, so erhält man den in Abbildung 1.22 gezeigten Verlauf der Kurve für das Produkt aus spezifischem Widerstand und Schichtdicke. Das Minimum der Kurve liegt bei etwa 0,3 nm, woran sich für den untersuchten Schichtdickenbereich kein Anstieg linear in d anschließt, sondern nach Durchlaufen des Wendepunkts bei etwa 0,6 nm, ein Kurvenverlauf mit langsam abnehmender positiver Steigung. Dies läßt sich unter der Annahme eines 2D-Wachstums der Ni-Schicht in der Sondheimer-Näherung qualitativ interpretieren, wenn man berücksichtigt, daß die abgeschiedene Ni-Materialmenge nur ein effektives Maß für die neu zur Leitung beitragende Schichtdicke ist. Die Berechnungen nach dem TRIDYN-Verfahren haben gezeigt, daß bei einer Ni-Schichtdicke von 0,3 nm die aufgrund der Teilchenenergien beeinflusste Schicht bereits >1 nm ist (Abb. 1.17). Die abnehmende Steigung des Kurvenverlaufs läßt sich damit durch die Veränderung des spezifischen Widerstands ρ_0 (Gleichung 1.12) aufgrund des sich ändernden Mischungsverhältnisses von C und Ni erklären. Für zunehmende Ni-Schichtdicke und damit verschwindendem Kohlenstoffanteil wird sich der Wert für ρ_0 daher den Werten der Tabelle 1.5 für eine reine Ni-Schicht annähern.

Das hier entworfene Bild der Ni/C-Grenzschicht stimmt gut mit ellipsometrischen Messungen an gesputterten Ni/C-Multischichten bei Boher et al. überein [37]. Dort schließt sich an einen als Mischung von Ni und C bezeichnete Schicht von 0,3 nm ein Bereich an, dessen optische Eigenschaften sich durch eine zu höheren Schichtdicken abnehmende Kohlenstoffkonzentration beschreiben lassen.

Bei im konventionellen PLD-Verfahren abgeschiedene Ni-Schichten ist der in Abbildung 1.22 gezeigte Übergang zu einer reinen Ni-Schicht weniger stark ausgeprägt, was in der oben entworfenen Interpretation durch eine langsamere Abnahme der Kohlenstoffkonzentration in der Ni-Schicht gedeutet werden kann. Beim Vergleich von konventioneller PLD und Zwei-

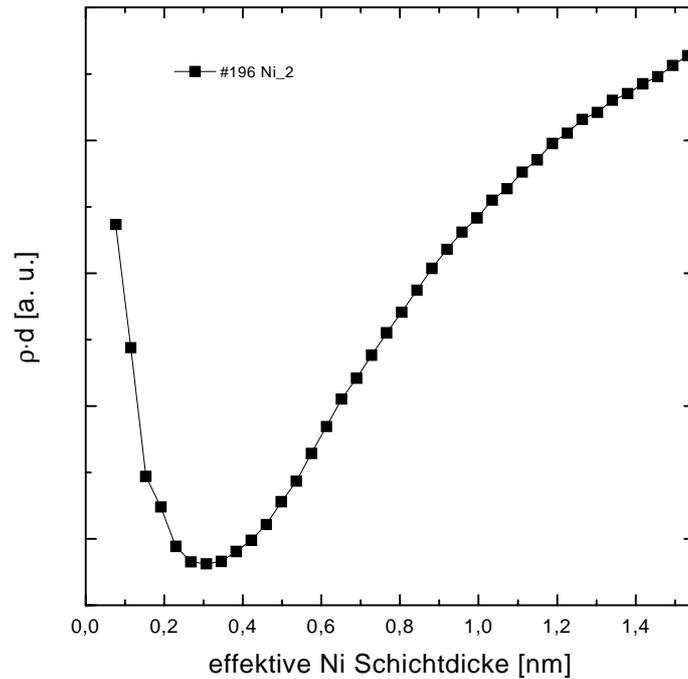


Abbildung 1.22: Der separierte Widerstandsanteil einer Nickelschicht dargestellt als Produkt aus spezifischer Widerstand und Schichtdicke gegen die effektive Nickelschichtdicke.

strahlverfahren müssen aber auch mögliche Unterschiede im Wachstumsverhalten der Ni-Schicht berücksichtigt werden. Bei Humphreys et al. [38] zeigt sich beim Vergleich des Wachstums von Ni-Schichten auf Diamant für das MBE-Verfahren eine eher 3D-Nukleation, während für die Elektronenstrahlverdampfung ein weitgehend 2D-Wachstum erzielt wird. Ebenso ist im konventionellen PLD-Betrieb neben den höheren Teilchenenergien mit einer höheren Übersättigung des Dampfes in einem kürzeren Abscheideintervall als im Zweistrahlverfahren zu rechnen. Es ist daher möglich, daß der 2D-Charakter der Nukleation im konventionellen PLD-Verfahren stärker ausgeprägt und damit der Kurvenverlauf in Abbildung 1.22 auch durch die im Zweistrahlverfahren aufgrund von Inselbildung geringere effektive Schichtdicke beeinflusst wird.

Die Anfangsphase des Wachstums von Nickel auf amorphem Kohlenstoff bei einer Temperatur von 623 K wird bei Anton et al. untersucht [39, 40]. Als Besonderheit tritt hier für Nickel eine deutlich verzögerte Keimbildung auf, was als Hinweis dafür gewertet wird, daß ein Mengenanteil des Metalls fein-dispers in submikroskopischer Form im Substrat gespeichert wird. Verantwortlich gemacht werden hierfür besondere Bindungsplätze, wahrscheinlich Poren auf dem amorphen Kohlenstoff, an denen Adatome stärker gebunden sein können als sonst. Bezogen auf die hier vorgestellten Leitfähigkeitsuntersuchungen bewirken so gebundene Adatome ebenso wie implantierte Atome eine Dotierung der hochohmigen Kohlenstoffschicht und sind damit für die Leitfähigkeitsänderungen zu Beginn des Abscheideprozesses verantwortlich.

Die Schichtdicke, bei der ein Zusammenwachsen der Nickelschicht erfolgt, ist durch das Abscheideverfahren beeinflusst. Evans et al. [41] beobachten beim Abscheiden von Ni auf amorphem Kohlenstoff bei Raumtemperatur durch Ion Beam Sputtering eine minimale Schichtdicke von etwa 0,8 nm, die durch die kritische Größe der Ni-Cluster bedingt ist. Diese Schichtdicke wird als die minimale Schichtdicke interpretiert, die notwendig ist, um eine stabilen Nickelkeim zu bilden. Bei Youn et al. [42] wird als Schwellwert für das Zusam-

menwachsen der Nickelschicht auf amorphen Kohlenstoff von etwa 1,0 nm angegeben (d.c. Triode Sputtering).

Als Einsatzpunkt eines eigenständigen Beitrags der wachsenden Nickelschicht zur Leitung kann man das Ende des Plateaus der Steigung der Leitwertkurve bei 0,6 nm interpretieren, oberhalb dessen man über den betrachteten Schichtdickenbereich eine annähernd lineare Zunahme der Steigung erhält. Nach den für kontinuierliche Schichten geltenden Gleichungen (1.12) oder (1.13) erwartet man einen Verlauf der Steigung, der für kleine Schichtdicken rasch zunimmt und bei abnehmender Bedeutung der Schichtdicke für die Leitung gegen einen konstanten Wert strebt. Die annähernd lineare Zunahme der Steigung oberhalb 0,6 nm im Zweistrahlverfahren kann daher als Zeichen für eine bereits kontinuierliche Nickelschicht, die wie oben gezeigt einen gewissen Anteil Kohlenstoff enthält, angesehen werden. Im konventionellen PLD-Betrieb liegt der Ansatzpunkt etwas niedriger zwischen 0,4 und 0,5 nm Schichtdicke, wofür eine höhere instantane Übersättigung des Dampfes aufgrund des kürzeren Abscheideintervalls verantwortlich gemacht werden kann.

Die Änderung des Widerstands ist also für Ni-Schichtdicken $< 0,3$ nm durch die Dotierung der hochohmigen C-Schicht mit Ni-Atomen gekennzeichnet, woran sich ein durch Perkolationseffekte bestimmtes Verhalten anschließt, das bereits für sehr geringe Schichtdicken in eine kontinuierliche leitfähige Ni-Schicht mit zu höheren Schichtdicken abnehmendem Kohlenstoffanteil übergeht.

Die C/Ni-Grenzschicht: Ausgehend von einer leitfähigen Ni-Schicht als Substrat, erfolgt bei Beginn der C-Beschichtung ein rascher Abfall der Leitfähigkeit (Abbildung 1.23). Verantwortlich hierfür ist eine Zunahme der Streuzentren in der Ni-Schicht und an deren Oberfläche durch Implantation von C-Atomen und die Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch die wachsende C-Schicht. Der Leitwert durchläuft dabei ein Minimum, das für Ni-Schichtdicken > 2 nm im Zweistrahlverfahren bei etwa 1,4 nm liegt. Diese Schichtdicke entspricht

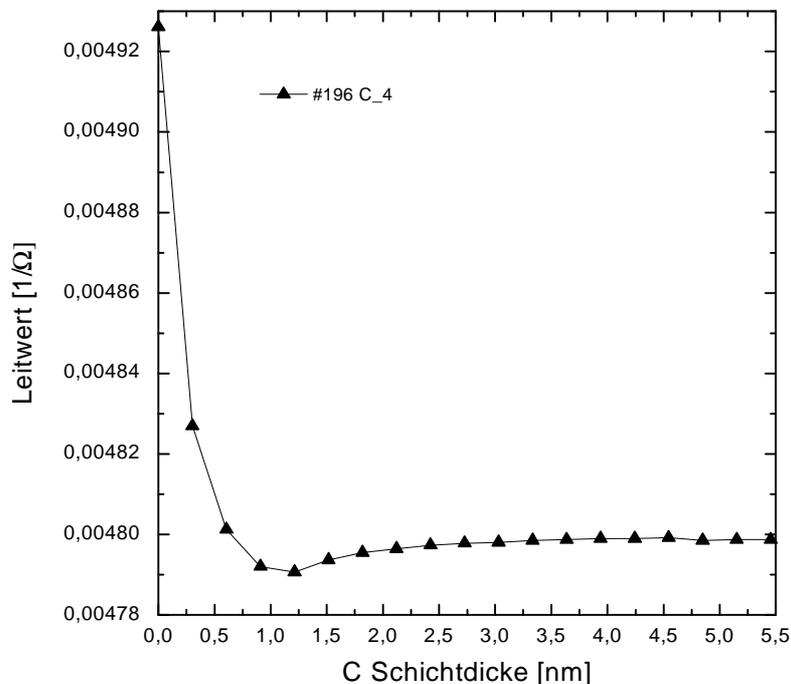


Abbildung 1.23: Typische Leitwertkurve für das Wachstum einer C-Schicht auf einer Ni-Schicht im Zweistrahlverfahren.

damit der maximalen Menge an Kohlenstoff, die Veränderungen in der Leitfähigkeit der Ni-Schicht verursacht, und kann daher als ein Maß für den Übergangsbereich betrachtet werden. Aufgrund der höheren Teilchenenergien im konventionellen PLD-Betrieb ist die C-Materialmenge, die den Widerstand der Ni-Schicht erhöht, hier deutlich größer. Ein Sättigung wird erst oberhalb 3 nm erreicht, da die Implantation von C in die Nickelschicht hier eine größere Bedeutung hat. In Abbildung 1.24 ist die effektive C-Schichtdicke am Ort des Leitwertminimums als Funktion der Dicke der darunterliegenden Ni-Schicht dargestellt. Das Leitwertminimum liegt unterhalb des Sättigungsbereichs in der Nähe der Kurve $d(C)=d(Ni)$, was darauf hindeutet, daß hier das gesamte Volumen der Nickelschicht durch die Kohlenstoffabscheidung beeinflusst wird. Dies macht sich in SNMS (Secondary Neutral Mass Spectroscopy) -Analysen von Ni/C-Multischichten, die im PLD-Verfahren hergestellte wurden, durch ein Übersättigung bei Ni-Schichten ≤ 3 nm mit etwa 15 at.% Kohlenstoff bemerkbar [43].

Nach Durchlaufen des Minimums steigt der Leitwert wieder leicht an und erreicht dann einen Plateauwert. Möglich Erklärungen für die leichte Abnahme des Widerstands wäre ein Beitrag eines Teils der Grenzschicht zu Leitung oder eine Abnahme der Streuzentren aufgrund einer leichten Entmischung oder Glättung des Grenzschichtbereichs. Beides kann auch durch die Bildung von Nickelkarbid beeinflusst werden.

Die Wechselwirkung von C^+ -Ionen im Energiebereich von 3-300 eV mit einer Ni (111) Oberfläche ist von Kang et al. untersucht worden [44]. Die Reaktionswahrscheinlichkeit P_r wird hier definiert als das Verhältnis von Reaktionsprodukten auf der Oberfläche zur Zahl der eintreffenden Ionen, jeweils bezogen auf eine Flächeneinheit. Für C^+ -Ionen mit einer Energie von 5 eV liegt P_r für die Karbidbildung bei 90 %, für 50 eV bei 60 % und fällt dann weiter auf etwa 30 % bei 300 eV ab. Die generelle Abnahme der Reaktionswahrscheinlichkeit wird bei niedrigen kinetischen Energien auf die Notwendigkeit der Abgabe überschüssiger Energie zurückgeführt, bevor eine reaktive Bindung an einen Oberflächenplatz erfolgt. Bei höheren kinetischen Energien ist die Abnahme von P_r durch die Oberflächensensitivität des Meßver-

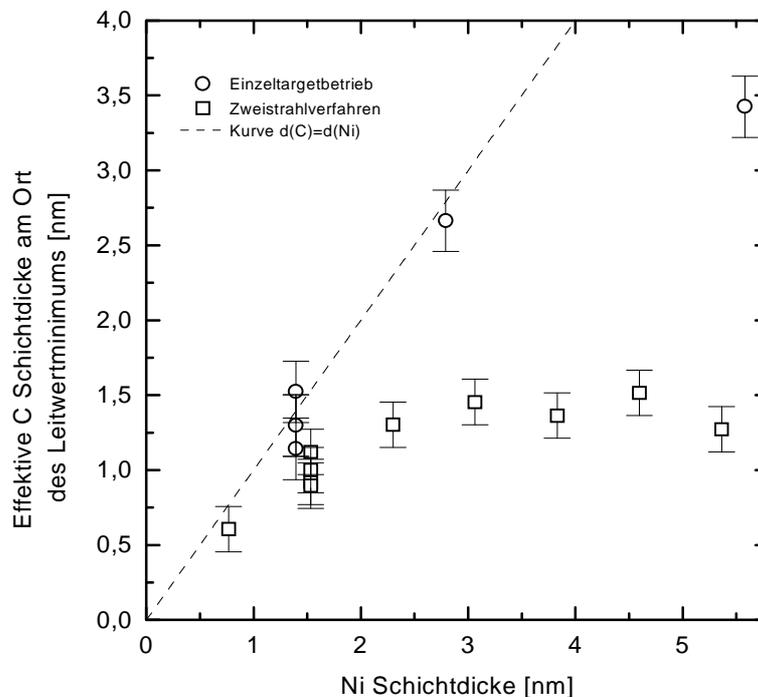


Abbildung 1.24: Effektive C-Schichtdicke am Ort des Leitwertminimums (Abb. 1.23) als Funktion der darunterliegenden Ni-Schichtdicke.

fahrens (AES, XPS) beeinflusst, da implantierte C-Atome in Schichten unterhalb der Oberfläche kaum zum Signal beitragen. Die Reaktionswahrscheinlichkeit nimmt daher bei Energien, die hinreichend hoch sind, um eine Implantation zu bewirken, wieder zu. Implantierter karbidisch gebundener Kohlenstoff wird auch in AES-Tiefenprofilanalysen an der Form des C-KLL-Augersignals im Volumen der Ni-Schicht nachgewiesen [43]. Ebenso zeigt sich in Fluoreszenz-EXAFS-Untersuchungen in der Ni-Schicht eine Übereinstimmung der Abstände zwischen Ni und den nächsten C-Nachbarn, die gut mit der Ni_3C -Phase übereinstimmt [45]. Die Übergangsbreite für eine durch CO_2 -Laser-PLD hergestellte C-Schicht auf Ni ist in Ref. [23] mittels ARXPS untersucht worden und zeigt eine Breite von etwa 1 nm zwischen 10 und 90 % der relativen Kohlenstoffkonzentration. AES-Tiefenprofile haben aufgrund des Sputterverfahrens und der Ausdringtiefe der Augerelektronen eine begrenzte Auflösung. Als Beispiel sei daher auf Kasi et al. [46] verwiesen, wo ein Tiefenprofil für das Abscheiden von 75 eV C^+ -Ionen auf eine Ni (111) Oberfläche angegeben wird, das eine Übergangsbreite bezogen auf die Gesamtkonzentration von etwa 1,2 nm aufweist. Beim Aufwachsen einer C-Schicht bei Ionenenergien zwischen 40 und 180 eV erhält man für C^+ -Ionendosen, die etwa zwei Monolagen Ni entsprechen, ein ausgeprägtes Ni_3C -Augersignal und für eine weitere sich anschließende etwa gleich dicke Schicht ein Signal, das als Mischung von Ni und C interpretiert wird [46].

Die Entstehung des metastabilen Ni_3C in einem Bereich der C/Ni-Grenzschicht im PLD-Verfahren kann damit als gesichert betrachtet werden. Der leichte Anstieg des Leitwerts im Anschluß an das Minimum in Abbildung 1.23 kann aber auch durch thermisch aktivierte Entmischungs- und Umordnungsprozesse im Grenzschichtbereich verursacht werden, die durch implantierte Teilchen ausgelöst werden. Mit dem Thermal Spike-Modell lassen sich die durch den Energieübertrag eines implantierten Teilchens in einem kleinen Volumen für sehr kurze Zeit verursachten starken Gitterschwingungen als Temperaturerhöhung beschreiben [47]. Es werden hierbei Temperaturen erreicht, die sowohl die Oberflächendiffusion als auch die Diffusion im Grenzschichtbereich begünstigen.

Verglichen mit den im TRIDYN-Verfahren abgeschätzten Übergangsbreiten sind die real sich einstellenden Konzentrationsprofile durch die Ni_3C -Bildung und Umordnungsprozesse begünstigt und damit deutlich schärfer als die Simulation erwarten lassen würde. Ebenso ist damit der Unterschied zwischen der C/Ni- und der Ni/C-Grenzschicht weniger stark ausgeprägt.

Die vorausgehende Diskussion hat gezeigt, daß in den einzelnen Schichten ein mit zunehmender Schichtdicke abnehmender Anteil des jeweils anderen Elements vorhanden ist. Dies bewirkt bei dünnen Schichten, die überwiegend aus Grenzschichtbereichen bestehen, eine Übersättigung, die deutlich über der Löslichkeitsgrenze der Materialien liegt (siehe Abschnitt 2.1.3). Unterschiedliche Übergangsbreiten für die Ni/C- und C/Ni-Grenzschichten lassen sich anhand der Messungen nicht signifikant ableiten. Vergleicht man für die Ni/C-Grenzschicht im Zweistrahlverfahren die mit dem TRIDYN-Verfahren erhaltene Breite mit der durch das Leitwertminimum erhaltenen C-Materialmenge, die die Leitfähigkeit der Ni-Schicht beeinflusst, so erhält man eine annähernd gleiche Breite des Übergangsbereichs. Da diese Abschätzung des C/Ni-Grenzbereichs nicht unmittelbar dem Konzentrationsprofil entspricht und auch in die Ni-Schicht implantierte Teilchen enthält, kann der Konzentrationsverlauf hier auch schärfer sein. In der Literatur finden sich Hinweise für eine geringere Rauigkeit der C/Ni-Grenzschicht [43, 45], wobei die Rauigkeit allerdings nicht notwendig mit dem Konzentrationsprofil korreliert sein muß, da eine Ni_3C -Schicht zwar zur Konzentration beiträgt nicht aber unbedingt zur Rauigkeit. Für in einem Diod rf-Sputtering-System hergestellte Proben

wird bei Boher et al. [48] anhand ellipsometrischer Messungen ebenfalls eine geringeren Breite der C/Ni-Grenzschicht abgeleitet.

Die analoge Betrachtung für die Grenzschichtbreite im konventionellen PLD-Betrieb bestätigt eher die Tendenz der TRIDYN-Simulationsrechnungen als die oben diskutierten aus der Literatur bekannten Ergebnisse. Ein möglicher, die Interpretation der Übergangsbreite beeinflussender, Aspekt ist hier ebenfalls die Bildung einer amorphen Ni_3C -Schicht im Übergangsbereich, die für Ionenenergien größer etwa 180 eV Dicken bis zu vier Monolayern Nickel annehmen kann [46]. Eine genauere Analyse bleibt daher weiterführenden Untersuchungen vorbehalten.

Kapitel II

Thermisches Verhalten von Nickel / Kohlenstoff - Schicht- und Mischsystemen

Nickel / Kohlenstoff-Systeme sind unter verschiedenen Aspekten Forschungsgegenstand. Die vorangegangene Beschreibung von Nickel- und Kohlenstoff-Einzelschichten und ihrer Grenzschichten bildet die Grundlage für den Aufbau von Multischichtsystemen, wie sie als optische und spektroskopische Elemente im VUV- und Röntgenbereich eingesetzt werden [49]. Bei Volumenmaterial liegt das Interesse vor allem auf der Bestimmung von Mischbarkeitsgrenzen und Phasengehalt sowie auf der katalytischen Wirkung des Nickel auf den Kohlenstoff [50-52]. Der Bereich der Oberflächenphysik beschäftigt sich vor allem mit den kohlenstoffinduzierten Oberflächenrekonstruktionen definierter Kristallebenen des Nickel sowie mit dem Einfluß von gelöstem Kohlenstoff und dessen Ausscheidung als Oberflächenschicht [53, 54]. Bei der Mehrzahl der bekannten Veröffentlichungen liegt der betrachtete Temperaturbereich des Untersuchungsgegenstands oberhalb 700 K. Arbeiten zum Verhalten bei niedrigeren Temperaturen beschäftigen sich überwiegend mit der thermischen Stabilität von Ni/C-Multischichtsystemen und bleiben dabei meist auf den Phasengehalt und die Änderung der röntgenoptischen Eigenschaften bei unterschiedlicher Temperatur an exemplarischen Proben beschränkt [55-58]. Ausgehend hiervon soll im folgenden die Stabilität von Schichtsystemen im Temperaturbereich bis 1000 K hinsichtlich Morphologie und Phasengehalt für verschiedene Schichtdickenkombinationen untersucht werden. Ziel ist dabei, einerseits das grundlegende Verständnis über Ni/C-Schichtsysteme zu erweitern und andererseits die Möglichkeiten aufzuzeigen, die der metastabile Ausgangszustand eines Schicht- oder Mischsystems bietet, eine Strukturierung durch unterschiedliche Arten des Energieeintrags zu erzeugen. Zwei Methoden des lokalisierten Energieeintrags sind in unserer Gruppe angewandt worden, um eine Strukturierung in topographischer oder physikalischer Hinsicht zu erzielen. Das Tempern mittels Laserstrahl wird in Abschnitt 3 vorgestellt, während für den Energieeintrag durch das Anlegen von Spannungspulsen zwischen einer STM Spitze und der Multischichtoberfläche auf Ref. [59] verwiesen wird.

2 Schichtsysteme

Die theoretischen Ausführungen im nachfolgenden Abschnitt sollen die thermodynamischen Eigenschaften eines Schichtsystems beschreiben und die möglichen Mechanismen des Zerfalls aufzeigen. Daran anschließend wird anhand von TEM-Untersuchungen von Kohlenstoff / Nickel / Kohlenstoff-Dreischichtsystemen auf die Besonderheiten der thermischen Stabilität dieser Materialkombination eingegangen werden. Für den Parameter Temperatur werden hierbei im Temperaturbereich bis 1000 K Morphologie und Phasengehalt untersucht, und für den

Parameter Schichtdicke der Einfluß unterschiedlicher Schichtdickenkombinationen von Nickel und Kohlenstoff diskutiert.

2.1 Stabilität von Schichtsystemen

Der Ausgangszustand der hier betrachteten Schichtsysteme stellt einen metastabilen Zustand mit erhöhter freier Energie dar. Der Überschuß an freier Energie erwächst im wesentlichen aus folgenden Beiträgen:

- der Grenzflächenenergie zwischen den einzelnen Schichten,
- der strukturelle Energie des amorphen Zustands,
- der Korngrenzenenergie des feinkristallinen Nickels,
- der Mischungsenergie der übersättigten Lösung von Kohlenstoff in Nickel aufgrund der ballistischen Durchmischung bei Teilchenenergien um 100 eV im PLD-Verfahren,
- sowie der elastischen Energie infolge mechanischer Spannungen. Diese können durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten oder die speziellen Eigenschaften des Abscheidungsverfahrens bereits vorhanden sein oder auch erst durch die Diffusionsprozesse selbst entstehen.

All diese thermodynamischen Triebkräfte können bei Bereitstellung der nötigen Aktivierungsenergie die kinetischen Prozesse antreiben und damit zu strukturellen Veränderungen im Schichtsystem führen. Eine Verringerung der freien Energie kann sich also aus dem Relaxieren von Spannungen, der Verringerung der Grenzfläche, der Kristallisation von amorphem Nickel oder Kohlenstoff und der Entmischung der übersättigten Lösung ergeben.

Die Kinetik wird hierbei durch die Diffusion im Volumen und an Grenz- oder Oberflächen bestimmt. In Abhängigkeit von den Eigenschaften des Systems treten unterschiedliche Prozesse auf, welche die morphologischen Änderungen bewirken können und deshalb im Rahmen der Meßergebnisse Abschnitt 2.1.3 diskutiert werden.

2.1.1 Thermodynamische Triebkräfte

Thermodynamische Grundbegriffe binärer Systeme

Die Stabilität eines Systems ist für Umwandlungen, die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck erfolgen, durch die Gibbsche freie Energie $G=H-TS=U+pV-TS$ gegeben. Für kleine ΔV kann man den pV Term vernachlässigen und erhält die freie Energie $F=U-TS$.

Im Modell der regulären Lösung wird die Mischungsenthalpie nur durch die Bindungsenergien der nächsten Nachbaratome bestimmt. Die innere Energie einer zufälligen zweikomponentigen Mischung aus insgesamt N Atomen mit Nc Atomen der Sorte A und $N(1-c)$ Atomen der Sorte B ergibt sich damit zu:

$$U = \frac{1}{2}NZ \left[c^2 V_{AA} + (1-c)^2 V_{BB} + 2c(1-c)V_{AB} \right],$$

wobei V_{ij} für die Bindungsenergie zwischen den Atomen i und j steht und Z die Anzahl nächster Nachbarn angibt. Zieht man hiervon die innere Energie der reinen Komponenten ab, so erhält man die Energie der Mischung:

$$\Delta U = NZc(1-c)\epsilon \quad \text{mit} \quad \epsilon = V_{AB} - \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}).$$

Der Entropieterm der freien Energie wird im Modell der regulären Lösung gleich der Entropie der idealen Lösung ($\Delta H=0$) gesetzt:

$$\Delta S = -k_B N [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)].$$

Für den Wechselwirkungsparameter ϵ kann man folgende Fälle unterscheiden:

$\epsilon=0$ entspricht dem Fall der idealen Lösung, die Atome sind völlig zufällig verteilt.

$\epsilon < 0$ bedeutet, daß Paare ungleicher Atome energetisch bevorzugt sind. $F(c)$ hat konkave Form ($F'' > 0$), es existiert nur eine Gleichgewichtsphase einer bestimmten Konzentration.

$\epsilon > 0$ bedeutet, daß Paare gleicher Atome energetisch bevorzugt sind. Für kleine Temperaturen hat $F(c)$ einen konvexen Teil ($F'' < 0$). Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Verlauf der freien Energie für diesen Fall. Instruktiv ist auch die Darstellung als Temperatur-Konzentrations-Phasendiagramm (Abbildung 2.1 rechts). Die Ortskurve der Wendepunkte P (unterbrochenen Linie) ergibt die Spinodale, die den Bereich labiler Zusammensetzung einschließt. Die Ortskurve der Gleichgewichtszusammensetzungen, gegeben durch die Tangentenkonstruktion an $F(c)$, stellt die Gleichgewichtsphasengrenze dar. Außerhalb dieses Bereichs sind die Phasen α bzw. β stabil. Eine Lösung der Zusammensetzung c_0 , die durch abschrecken von einer Temperatur oberhalb T_c in den spinodalen Bereich gelangt, vermindert ihre freie Energie durch den Zerfall in zwei Phasen der Gleichgewichtszusammensetzungen c_α und c_β . Dies erfolgt durch das Wachstum infinitesimaler Fluktuationen der Zusammensetzung, die sogenannte spinodale Entmischung, welche immer dann auftreten kann, wenn der Verlauf der freien Energie eine negative Krümmung hat ($F'' < 0$) [60]. Konzentrationen im schraffierten Bereich zwischen der Spinodale und der Gleichgewichtsphasengrenze sind metastabil. Kleine Variationen der Zusammensetzung führen hier zu einer Zunahme der freien Energie. Ein Zerfall ist aber durch den Prozeß des Keimwachstums möglich, der erfolgt, wenn Keime einer von der Matrix hinreichend verschiedenen, stabileren Zusammensetzung und einer die kritische Keimgröße übersteigenden Abmessung vorhanden sind.

Für Schichtsysteme mit künstlicher Phasengrenzfläche oder System, in denen bereits Keime

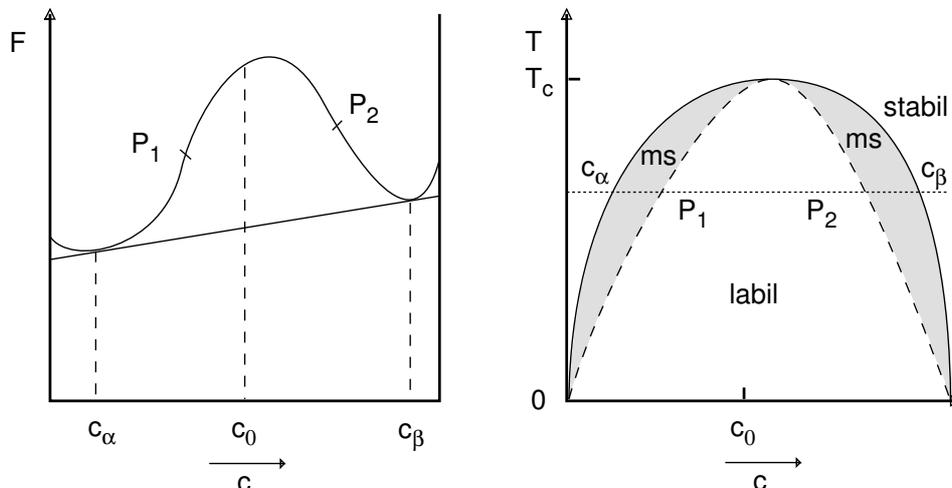


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der freien Energie bei konstanter Temperatur für ein phasentrennendes System als Funktion der Konzentration (links), und das entsprechende Temperatur-Konzentrations-Phasendiagramm (rechts).

unterschiedlicher Phasen entwickelt sind, ist es sinnvoll den Beitrag der freien Energie der Grenzschicht zu separieren.

Die freie Energie der Grenzschicht

Ein Ausdruck für die freie Energie einer Grenzschicht zwischen zwei koexistierenden Phasen ergibt sich aus dem Ansatz von Cahn und Hilliard [61], die eine allgemeine Gleichung für die freie Energie eines Systems herleiten, das eine räumliche kohärente Variation in einer seiner intensiven Zustandsgrößen, wie Zusammensetzung oder Dichte, hat.

Hierzu wird die freie Energie pro Volumen f um f_0 , die freie Energie einer homogenen Lösung der Konzentration c , nach Ableitungen der Konzentration entwickelt. Für eine ebene Grenzschicht der Größe A zwischen zwei koexistierenden isotropen Phasen α und β der Konzentrationen c_α und c_β erhält man unter Vernachlässigung von Ableitungen höher als zweiter Ordnung für die freie Energie:

$$F = AN_V \int_{-\infty}^{+\infty} [f_0(c) + \kappa(dc/dx)^2] dx, \quad (2.1)$$

worin N_V die Anzahl Atome im Einheitsvolumen angibt, und κ der Gradientenenergiekoeffizient ist. Damit ist in erster Näherung die freie Energie einer inhomogenen Lösung ausgedrückt durch die Summe zweier Beiträge, deren erster die freie Energie der homogenen Lösung repräsentiert, und einen zweiten Gradientenenergieterm, der eine Funktion der lokalen Zusammensetzung ist.

Die freie Energie der Grenzschicht wird nun bezogen auf eine Einheitsfläche der Grenzschicht definiert als die Differenz zwischen der aktuellen freien Energie der Grenzschicht und der freien Energie zweier entsprechender separierter Volumina der Phasen α und β :

$$\sigma = N_V \int_{-\infty}^{+\infty} [\Delta f(c) + \kappa(dc/dx)^2] dx, \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta f(c) &= f_0(c) - [c\mu_B(e) + (1-c)\mu_A(e)] \\ &= c[\mu_B(c) - \mu_B(e)] + (1-c)[\mu_A(c) - \mu_A(e)]. \end{aligned}$$

Die chemischen Potentiale $\mu_A(e)$ und $\mu_B(e)$ sind die der Komponenten A und B in den Phasen α und β unter Gleichgewichtsbedingung. $\Delta f(c)$ kann also verstanden werden als die freie Energie, bezogen auf einen Referenzzustand einer Gleichgewichtsmischung von α und β .

Der Beitrag des Gradientenenergieterms zu σ wird mit zunehmend diffusem Charakter der Grenzschicht kleiner. Diese Abnahme der Energie kann nur dadurch erreicht werden, daß mehr Material mit Nichtgleichgewichtszusammensetzung der Grenzschicht zugeführt wird, mit der Folge, daß der Beitrag von $\Delta f(c)$ zum Integral ansteigt. Im Gleichgewicht ist die Variation der Zusammensetzung so, daß das Integral einen Minimalwert annimmt. Für diesen Fall läßt sich zeigen:

$$\Delta f(c) = \kappa(dc/dx)^2.$$

In der Umgebung der kritischen Temperatur T_c , oberhalb der nur noch eine Phase existiert, läßt sich damit das Konzentrationsprofil $x(c)$ abschätzen [61]. Man erhält einen Verlauf in Form eines Tangens hyperbolicus mit einer Übergangsbreite proportional zu $(T_c - T)^{-1/2}$. Die

Breite der Grenzschicht nimmt mit zunehmender Temperatur zu und wird für die kritische Temperatur unendlich.

Diffusionsgleichung

Die Bedingung für die Stabilität eines inhomogenen Systems erhält man durch Minimierung der freien Energie unter der Nebenbedingung der Massenerhaltung [62]. Wird davon ausgegangen, daß der Parameter κ unabhängig von c ist, so ist die Stabilitätsbedingung gleichbedeutend mit der Konstanz des Potentials α durch das gesamte System:

$$\alpha = \frac{\partial f}{\partial c} - 2\kappa \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Bei Abwesenheit des Gradientenenergieterms folgt hieraus das klassische Potential der Diffusion $(\mu_A - \mu_B)/\Omega = f'$, mit Ω als dem atomarem Volumen. Der Diffusionsfluß J ergibt sich, indem man das klassische Diffusionspotential in der entsprechenden Gleichung durch α ersetzt:

$$-J = M\Omega \frac{\partial \alpha}{\partial x} = M\Omega \left[f'' \frac{\partial c}{\partial x} - 2\kappa \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right].$$

Der Faktor M steht für die immer positive Beweglichkeit. Mit dem Massendiffusionskoeffizienten $D = M\Omega f''$ erhält man über die Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung) folgende Diffusionsgleichung in der Näherung kleiner Änderungen in c :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } J = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{2\kappa}{f''} \frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right].$$

Als Beispiel wird eine räumliche Abhängigkeit der Form $c = c_0 + A(t) \cos \beta x$ mit $\beta = 2\pi/\lambda$ und λ als der Modulationslänge behandelt. Durch Einsetzen in die Kontinuitätsgleichung ergibt sich die Zeitabhängigkeit der Modulationsamplitude $A(t)$ [62]:

$$A(t) = \exp \left[-D\beta^2 \left(1 + \frac{2\kappa\beta^2}{f''} \right) t \right].$$

Instruktiv ist die Angabe der relativen Amplitudenänderung, die zur Definition des effektiven modulationslängenabhängigen Diffusionskoeffizienten D_λ führt:

$$R = \frac{d \ln A}{dt} = -D \left(1 + \frac{2\kappa\beta^2}{f''} \right) \beta^2 = -D_\lambda \beta^2.$$

Das Verhalten von Schichtsystemen unterschiedlicher Materialeigenschaften läßt sich damit als Funktion der Periodenlänge λ darstellen (Abbildung 2.2) [62].

Für phasentrennende Systeme, in denen Paare gleicher Atome energetisch bevorzugt sind ($\epsilon > 0$), ist der Gradientenenergiekoeffizient κ positiv.

$f'' < 0$ Innerhalb des spinodalen Kompositionsbereichs ist $f'' < 0$, und damit ist der Diffusionskoeffizient D ebenfalls negativ (Bergauf-Diffusion). In diesem Bereich erwartet man, daß die Modulation der Zusammensetzung mit einem Temperprozeß wächst. Die Diffusion nimmt mit abnehmender Periodenlänge λ zu und wird für λ_c positiv:

$$\lambda_c = 2\pi \sqrt{2\kappa/|f''|}.$$

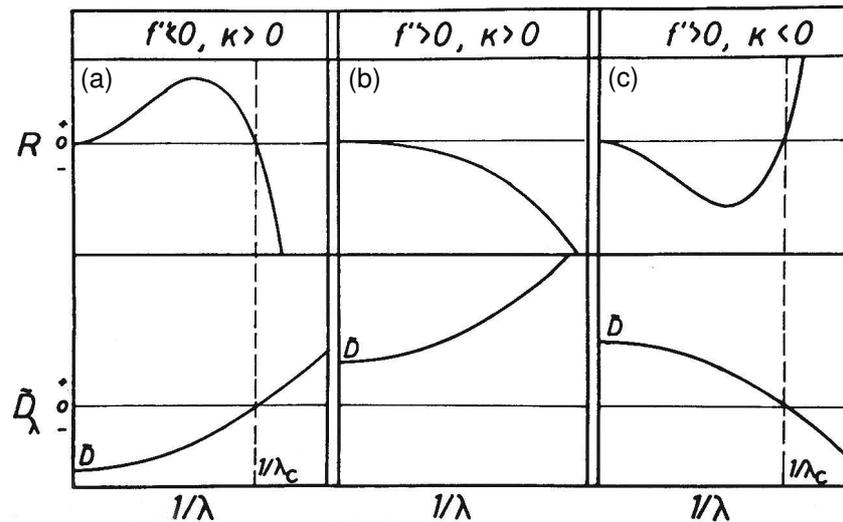


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der relativen Modulationsamplitudenänderung R und des effektiven Diffusionskoeffizienten D_λ von der Modulationslänge λ für ein phasentrennendes System innerhalb (a) und außerhalb des Spinodal (b), und für ein mischbares System (c) [62].

Dies wird auf den positiven Beitrag ($\kappa > 0$) der Grenzschicht zur Freien Energie zurückgeführt, der die Homogenisierung fördert.

$f'' > 0$ Im Kompositionsbereich außerhalb der Spinodale ist mit $f'' > 0$ auch D positiv. Der Diffusionskoeffizient D_λ nimmt mit abnehmender Periodenlänge zu und bleibt daher im gesamten Bereich positiv.

Für Systeme, in denen Paare ungleicher Atome energetisch bevorzugt sind ($\epsilon < 0$), ist der Gradientenenergiekoeffizient κ negativ.

$f'' > 0$ Der Diffusionskoeffizient D ist damit ebenfalls positiv. D_λ nimmt mit abnehmender Periodenlänge ab und wird unterhalb λ_c negativ. Als mögliche Erklärung für negative D_λ wird die Bildung geordneter Kristallite als Bergauf-Diffusion auf atomarer Ebene angeführt.

Beitrag mechanischer Spannungen

Mechanische Spannungen in Schichtsystemen bewirken einen Anteil zum Überschuss an freier Energie vor allem aufgrund der folgenden drei Beiträge:

- Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichtmaterialien und des Substrats entwickeln sich Spannungen zwischen dem Zustand des mechanischen und thermischen Gleichgewicht am Ende des Abscheideprozesses und dem abgekühlten Zustand bei Raumtemperatur. Die Temperaturerhöhung des Substrats während des Abscheidvorgangs von Nickel oder Kohlenstoff liegt im Einstrahlverfahren unterhalb 28 K und im Zweistrahlverfahren unterhalb 11 K. Die thermische Ausdehnung liefert daher keinen wesentlichen Spannungsbeitrag zum Ausgangszustand.
- Weiterhin entstehen Spannungen durch die spezifische Wechselwirkung der einfallenden Teilchen mit der aufwachsenden Schicht. Zugspannungen treten in porösen Schichtstrukturen auf, bei denen auftreffende Teilchen zu einer Kompaktierung der Schicht führen, während Druckspannungen in bereits kompakten Schichten durch Defekte entstehen, die durch Implantation verursacht werden. Mit zunehmender kinetischer Energie nimmt die Verdichtung des Schichtmaterials zu und die Zugspannungen erreichen ein Maximum, wenn die Poren geschlossen sind. Ein weiterer Ionenbeschuss führt zu Druckspannungen, die propor-

tional zur Wurzel aus der Teilchenenergie zunehmen [63]. Aufgrund der in Abschnitt 1 beschriebenen Schichteigenschaften und gemessenen Ionenenergien läßt sich also ein Druckspannungsbeitrag für die Schichtabscheidung im PLD-Verfahren erwarten.

Die Eigenspannungen von mit dem PLD-Verfahren hergestellten Nickel- und Kohlenstoffschichten sind von Kallis [23] anhand der Substratdurchbiegung gemessen worden. Für Schichtdicken zwischen 5 und 50 nm ergeben sich Druckspannungen von etwa 3,8-2,0 GPa in den Kohlenstoffschichten und 1,0-0,3 GPa in den Nickelschichten.

- Zusätzlich zu diesen bereits im Ausgangszustand vorhandenen Spannungen können Diffusionsprozesse nicht nur Spannungen abbauen, sondern auch Spannungen erzeugen und damit die morphologische Entwicklung des Schichtsystems beeinflussen. Ist das Produkt $M \cdot \Omega$ aus der Beweglichkeit M und dem atomaren Volumen Ω für die Komponenten eines System unterschiedlich, führt die Diffusion zu einem Nettovolumentransport, der zu biaxialen Spannungen alternierenden Vorzeichens in den Schichten des Multilayers führt [64]. Dies kann durch die Abhängigkeit der Gitterkonstante $a(c)$ von der Konzentration mit Hilfe des Spannungsparameters $\eta = d(\ln a)/dc$ ausgedrückt werden. Damit ist auch die Periodenlänge des Schichtsystems von der Konzentration abhängig, was zu einem zusätzlicher Beitrag zur freien Energie führt und in Gleichung (2.1) als weiterer Term im Integranden berücksichtigt werden kann. Es ergibt sich ein positiver Beitrag, der in Abhängigkeit von seiner Größe die Homogenisierung fördert und damit spinodale Entmischung unterdrückt.

2.1.2 Kinetik des Massentransports

Alle Veränderungen in den Nickel-Kohlenstoff-Schicht- oder Mischsystemen erfolgen bezüglich ihrer Kinetik durch den Transport von Atomen und damit durch die Diffusion der Elemente im Volumen, an Grenzflächen oder auch an Oberflächen. Für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante gilt $D = D_0 \exp(-E/RT)$, mit E als der für den Prozeß nötigen Aktivierungsenergie [31].

In Tabelle 2.1 sind Werte zur Diffusion aus verschiedenen Tabellenwerken und Einzelveröffentlichungen zusammengetragen und die Diffusionskonstante für 673 K aus den meist bei höheren Temperaturen gemessenen Angaben extrapoliert worden. Weiterhin wird die Größenordnung der Diffusionslänge $l_d = (D \cdot t)^{1/2}$ für eine Zeit von 20 min bei 673 K angegeben. Atomarer Transport mit charakteristischen Diffusionslängen $l_d < 1$ nm kann als praktisch eingefroren betrachtet werden. Die Selbstdiffusion von Nickel oder Kohlenstoff kann daher vernachlässigt werden. Die Diffusion von Kohlenstoff in Nickel ist der schnellste Volumendiffusionsvorgang, es ergeben sich Diffusionslängen > 100 nm. Für die Diffusion von Nickel in Kohlenstoff sind nur die Daten für Graphit bekannt, die lediglich in der Richtung senkrecht zur c -Achse Diffusionslängen > 10 nm ergeben.

Neben der Volumendiffusion ist der Massentransport entlang der Nickel / Kohlenstoff-Grenzschicht und entlang der Korngrenzen in den Nickelschichten von Bedeutung. Bekannt sind hierzu lediglich die Werte für die Selbstdiffusion von Nickel in Korngrenzen und an Oberflächen, die in Tabelle 2.1 als Abschätzung aufgenommen worden sind. Die entsprechenden Diffusionslängen für die gewählten Wärmebehandlung ergeben Werte $l_d \gg 100$ nm, so daß diese Diffusionswege hinreichend schnell sind, um zu morphologischen Veränderungen im Schichtsystem beizutragen.

Die Grenzflächendiffusion ist zwar bei allen Temperaturen schneller als die Volumendiffusion, die entlang der Grenzfläche transportierte Materialmenge aber beschränkt. Aufgrund der

	Temperatur [K]	D_0 [cm ² /s]	E [kJ/mol]	D bei 673 K [cm ² /s]	$l_d(20 \text{ min})$ bei 673 K	Ref.
Volumendiffusion						
Ni in Ni						
	973-1673	2,5	288	$1,1 \cdot 10^{-22}$	$\ll 1 \text{ \AA}$	[65]
Ni Einkristall	748-923	1,9	280	$3,7 \cdot 10^{-22}$		[66]
C in C						
	2273-2573	5	682	$5,4 \cdot 10^{-53}$	$\ll 1 \text{ \AA}$	[67]
Ni in C						
Graphit \perp c	813-1193	102	198	$4,7 \cdot 10^{-14}$	75 nm	[67]
Graphit \parallel c	1023-1333	2,2	223	$1,1 \cdot 10^{-17}$	1 nm	[67]
C in Ni						
0,5 at.% C	873-1673	0,012	137	$2,8 \cdot 10^{-13}$	180 nm	[65]
	400-1300		146	$2,2 \cdot 10^{-13}$	160 nm	[68]
Korngrenzendiffusion						
Ni-Ni						
Grenzwinkel 20°-70°	748-923	0,07	115	$8,3 \cdot 10^{-11}$	3 μm	[65]
	1123-1373	$1,75 \cdot 10^{-2}$	118	$1,9 \cdot 10^{-11}$	1,5 μm	[66]
Oberflächendiffusion						
Ni-Ni						
(100) [110]	1173-1773	$2,6 \pm 1,6$	149	$1,4 \cdot 10^{-11}$	1,3 μm	[69]
(110) [001]	1173-1773	$12,8 \pm 4$	168	$2,3 \cdot 10^{-12}$	525 nm	[69]
(110) [110]	1173-1773	$23,8 \pm 6,4$	178	$6,9 \cdot 10^{-13}$	288 nm	[69]

Tabelle 2.1: Liste der bekannten Diffusionsdaten zum Ni-C System.

schnellen Kohlenstoffdiffusion in Nickel und der verschwindenden Selbstdiffusion des Kohlenstoffs könnte daher auch der Lösungsvorgang von Kohlenstoff in Nickel der die Transportrate bestimmende Prozeß sein.

2.1.3 Das Ni-C-System

Allgemein läßt sich das Verhalten einer Mischung aus Nickel und Kohlenstoff in Abhängigkeit vom relativen Atomprozentanteil für verschiedene Temperaturen in einem binären Phasendiagramm darstellen. Abbildung 2.3 zeigt ein Gleichgewichts- und metastabiles Phasendiagramm, das auf Daten von Ershova et al. [70] beruht und aus Ref. [50] entnommen wurde. Im Gleichgewicht (durchgezogene Linien) beträgt die maximale Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel 2,7 at.% bei einer Temperatur von 1594 K. Für niedrigere Temperaturen nimmt die Löslichkeit stark ab, so daß man im Gleichgewicht von einem nichtmischbaren System sprechen kann. Das metastabile Phasendiagramm (unterbrochene Linien) erhält man durch die Analyse von schnell abgekühlten Proben einer Schmelze aus Nickel und Kohlenstoff. Unabhängig von der Kohlenstoffkonzentration der Ausgangsschmelze von 8-12 at.% hat die erstarrte Masse einen Kohlenstoffanteil von etwa 8 at.% und besteht aus einem Gemisch von in Nickel gelöstem Kohlenstoff, graphitischen Einschlüssen und Ni₃C [71]. Das Fenster in Abbildung 2.3 zeigt Meßwerte aus Ref. [50] und die zugehörige unterbrochene Linie, die als

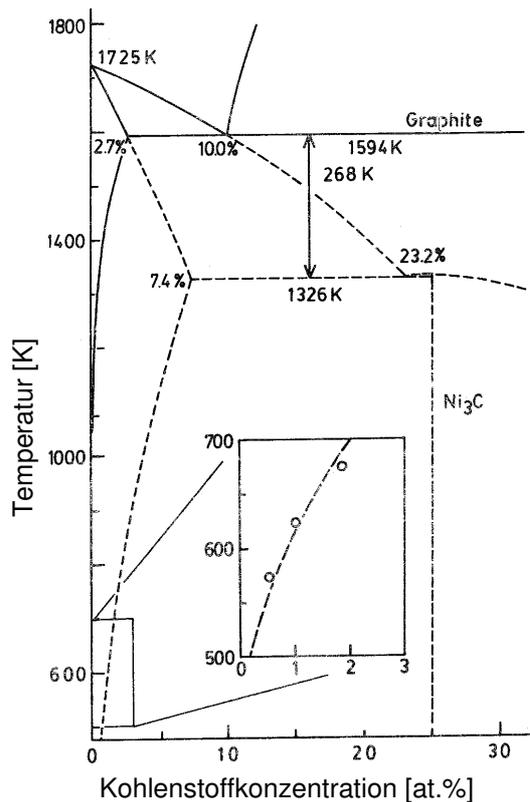


Abbildung 2.3: Phasendiagramm für Ni-C im Gleichgewicht (durchgezogene Linie) und im metastabilen Fall (unterbrochene Linie) nach Ref. [50].

gelagerte Proben stabil sind. Weitere Untersuchungen zur Zerfallsrate von Ni_3C bei Temperaturen um 620 K und um 473 K findet man bei Hofer [73] und bei Sinharoy [74]. In einer neueren Veröffentlichung von Shi et al. [75] werden Mischsysteme mit einem Kohlenstoffanteil von 75 at.% untersucht, die bei Substrattemperaturen bis 773 K durch gleichzeitiges Abscheiden von Nickel und Kohlenstoff mit einer Plasma- und einer Sputterquelle hergestellt wurden. Auch hier bestätigt sich eine Stabilitätsgrenze für Ni_3C zwischen 673 und 773 K. Als Zerfallsprodukte von Ni_3C bei Temperaturen unterhalb seiner Stabilitätsgrenze wird bei allen Autoren von Nickel und amorphem Kohlenstoff ausgegangen. Bei Temperaturen oberhalb der Stabilitätsgrenze zerfällt Ni_3C abrupt. Coad et al. haben dünne Nickelfolien bei Temperaturen bis zu 1200 K mittels Augerelektronenspektroskopie untersucht [76]. Ein Ni_3C -Überzug wird durch das schnelle Abkühlen der Nickelfolie von etwa 1200 K auf Temperaturen unter 623 K erzeugt. Das Karbid zeigt sich als Feinstruktur im AES-Spektrum, die sich bei Temperaturen oberhalb 673 K abschwächt und in ein Linienmuster übergeht, das mit Graphit identifiziert wird. Für höhere Temperaturen kann das Graphitsignal wieder verschwinden, wenn die Lösbarkeitsgrenze für die entsprechende Menge Kohlenstoff in Nickel erreicht ist.

Das Auftreten von Graphit bei diesen relativ niedrigen Temperaturen wird auf die katalytische Wirkung des Nickel zurückgeführt und ist nicht auf den Oberflächeneffekte beschränkt, sondern wird als katalytische Wirkung auf amorphem Kohlenstoff für verschiedene Metalle beobachtet [77]. Ohne die Anwesenheit eines solchen Metalls liegen die Temperaturen, bei

die metastabile Löslichkeitsgrenze für Kohlenstoff in einer Ni-C-Mischung bei ausschließlicher Anwesenheit der Ni_3C -Phase interpretiert wird. Metall-Kohlenstoff-Systeme werden danach in zwei Gruppen eingeteilt, ob sie in der Lage sind ein stabiles Karbid zu bilden wie z. B. Eisen, oder ob die Karbidphase metastabil ist wie im Fall des Ni_3C und der im folgenden als Beispiele herangezogenen Metall-Kohlenstoff-Systeme. Die thermische Stabilität von Ni_3C ist bisher fast ausschließlich an dünnen Nickelfolien oder Pulver untersucht worden, welche unter CO-Gasfluß und vorgegebener Temperatur in Karbid umgewandelt wurden. Nagakura [72] beobachtet die Bildung von Ni_3C bei Temperaturen zwischen 523 K und 723 K, wobei die höchste Reaktionsrate bei 623 K liegt. Im Vakuum erfolgt der Zerfall für eine mit einer Rate von 2-4 K/min aufgeheizten Probe relativ abrupt bei 704 K. Das Elektronenbeugungsbild von Ni_3C geht hier innerhalb von 2 min in das von Nickel über. Bei einer Temperatur von 673 K ist eine Zeit von 2-4 Stunden notwendig, bis das Karbid vollständig zerfallen ist. Bei 573 K zeigen sich nach 21 Stunden im Beugungsbild sowohl Ni- als auch Ni_3C -Ringe, während bei Raumtemperatur

denen eine Graphitisierung von ungeordnetem Kohlenstoff beginnt, deutlich oberhalb 1000 K, wobei die Art des ungeordneten Kohlenstoffs in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren einen wesentlichen Einfluß hat [78]. Veröffentlichungen für die Festkörperreaktion im Temperaturbereich unterhalb 1000 K beschränken sich allerdings auf Cobalt [79], Platin, Palladium und Nickel [80]. Bei Konno et al. werden C/Co/C-Dreischichtsysteme mit Cobaltschichtdicken von 7, 14 und 21 nm zwischen 65 nm dicken Kohlenstoffschichten in Aufsicht und als Querschnitt im TEM untersucht [79]. Die Temperatur für das Auftreten heller Bereiche mit polykristallinem Graphit in TEM-Aufsichten liegt zwischen 773 und 873 K. Anhand von Differential Scanning Calorimetry-Messungen wird gezeigt, daß die exotherme Reaktion bei etwa 773 K einsetzt, die maximale Energiefreisetzung aber für größere Co-Schichtdicken bei niedrigeren Temperaturen erfolgt und die Reaktion hier auch schneller abläuft. Lamber et al. haben diskontinuierliche Metallschichten auf Kohlenstofffilme aufgedampft und unter Vakuumbedingungen getempert [80]. Die Schwelltemperaturen für das Auftreten von Graphitreflexen im Elektronenbeugungsbild oder von mit einer Graphithülle umgebenen Metallclustern in hochaufgelösten Aufnahmen, liegen für Palladium bei 870 K, für Platin bei 1275 K und für Nickel bei 730 K. Bei dieser Temperatur ist die Ordnung in der Graphitphase noch recht gering, nimmt aber für Temperaturen oberhalb 870 K (Ni) höhere Grade der Orientierung an. Zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkung des Nickel werden zwei Wege vorgeschlagen. Zum einen ein Lösungs-Diffusions-Ausscheidungs-Vorgang für Kohlenstoff in Nickel und zum anderen ein Prozeß, der über die Beteiligung von Ni_3C als metastabiler Zwischenphase abläuft. Um die Wahrscheinlichkeit dieser Prozesse näher einzugrenzen, ist es sinnvoll, die Oberflächenausscheidungen C-übersättigter Nickelproben näher zu betrachten: Neben der bereits zitierten Arbeit von Coad et al. ist dies auch von Eizenberg und Blakely im Temperaturbereich oberhalb 1000 K untersucht worden, die Kohlenstoff bis zur Gleichgewichtsanteile in Nickel gelöst haben, indem sie entsprechende Proben in Anwesenheit von Kohlenstoff über sehr lange Zeit getempert haben [53]. Anhand der 'Peak zu Peak'-Höhen für einen Kohlenstoff- und einen Nickel-Augerübergang werden drei Phasen des Lösungs-Ausscheidungs-Vorgangs für die (111) Oberfläche beobachtet. Für Temperaturen oberhalb der Präparationstemperatur, d. h. größerer C-Lösbarkeit, wird nur eine sehr geringe Kohlenstoffbedeckung beobachtet. Sinkt die Temperatur unter eine sogenannte Trennungstemperatur, so bildet sich abrupt ein zweidimensionaler kristalliner Graphitmonolayer aus. Dieser Temperaturwert liegt etwa 10-12 % oberhalb der Ausscheidungstemperatur im Gleichgewicht, unterhalb der die Graphitschicht durch weitere Kohlenstoffausscheidung weiter wächst. Die Stabilität des Graphitmonolayers wird auf eine um $\sim 0,06$ eV größere Bindungsenergie pro Kohlenstoffatom als in Graphit ($\sim 7,4$ eV) zurückgeführt. Von den hier untersuchten Oberflächenorientierungen zeigen nur die (100) und (210) Flächen ein qualitativ anderes Verhalten. Die Monolayerbildung wird ebenfalls beobachtet, der Übergang erfolgt aber mit langsam zunehmender Kohlenstoffkonzentration und das AES-Linienprofil zeigt die Form von Ni_3C . Mit Erreichen der Gleichgewichtslösbarkeitsgrenze erweisen sich jedoch alle Oberflächenorientierungen mit Ausnahme der Ni (111) Ebene als instabil und reagieren mit der Bildung entsprechender Facetten. Dieser Lösungs-Ausscheidungs-Mechanismus ohne Beteiligung einer Zwischenphase wird auch von Derbyshire bestätigt [51]. Weiter Untersuchungen zur Stabilität von Ni_3C und Graphit für unterschiedliche Oberflächenorientierungen des Nickel und zu kohlenstoffinduzierten Oberflächenrekonstruktionen sind aus der Oberflächenphysik bekannt. Da aber keine kohlenstoffgesättigten Nickelproben

betrachtet werden, soll hier nur die Arbeit von Nakamura kurz vorgestellt werden [81]. Das Auftreten einer Graphitphase wird an unter CO getemperten Proben für alle Oberflächenorientierungen bei 640 K mittels LEED und AES beobachtet. Während diese Temperatur für die (111) Fläche auch der Zerfallstemperatur von Ni_3C entspricht, ist das Karbid auf der Ni (100) Ebene bis 750 K stabil und mit Graphit überzogen. Dieses Ergebnis der LEED Messungen kann Nakamura allerdings nicht durch das Auftreten der Ni_3C -Linienstruktur im AES-Spektrum belegen, wo sich nur Anzeichen von Graphit finden.

Die Untersuchungen an Oberflächen zeigen also das für die (111) Orientierung die Beteiligung einer Zwischenphase bei der Graphitbildung ausgeschlossen werden kann und für andere Oberflächenorientierungen aber in Abhängigkeit von Prozeßführung und Temperaturbereich nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Bei Schichtsystemen mit Einzelschichtdicken im Nanometerbereich sind die Phasenumwandlungen und morphologischen Veränderungen auch durch der Materialmenge beeinflusst. Oben wurde bereits erwähnt, daß in C/Co/C-Schichtsystemen die Graphitbildung mit steigender Co-Schichtdicke verstärkt abläuft [79]. Auch die Morphologie des Endzustands wird von den Schichtdickenverhältnissen beeinflusst. Systematische Untersuchungen für Metall-Kohlenstoff-Systeme im Schichtdickenbereich ≤ 10 nm sind aus der Literatur nur für C/Ru/C-Dreischichtsysteme bekannt [82]. Für 1 nm Ruthenium und Kohlenstoffschichtdicken von 0,5, 1 und 2 nm zeigt sich hier nach einer Temperaturbehandlung von 30 min bei 1073 K ein Zerfall der Ru-Schicht in separierte Cluster, umgeben von Kohlenstoff, wobei eine deutliche Abnahme der mittleren Ru-Clustergröße mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke beobachtet wird. Verdoppelt man die jeweiligen Schichtdicken, so enthalten die Proben Cluster, deren Größenverteilung kaum variiert und in der Größenordnung der anfänglich Ru-Schichtdicke von 2 und 4 nm liegt. Wählt man das feste Verhältnis von Kohlenstoff- zu Rutheniumschichtdicke von 1/2, so steigt die Clustergröße mit abnehmender Gesamtschichtdicke. Eine quantitative Auswertung wird von Nguyen et al. allerdings nicht vorgenommen.

2.2 C/Ni/C-Dreischichtsysteme

Die morphologischen Wandlungen in C/Ni/C-Schichtsystemen bei Wärmebehandlung sind Gegenstand des nachfolgenden Abschnitts. Untersucht werden die auftretenden Phasen und die Stabilität der Schichtstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur, wobei ein breites Spektrum von Schichtdickenkombinationen ≤ 10 nm betrachtet wird. Im Anschluß an die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse werden die Prozesse des Schichtzerfalls diskutiert, die durch die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Triebkräfte bewirkt werden.

Probenpräparation und Experiment

Die Experimente erfolgen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in Aufsicht auf das Schichtsystem. Dies hat den großen Vorteil gegenüber Querschnitten, daß eine Beeinflussung des Schichtsystems durch das Präparationsverfahren praktisch ausgeschlossen werden kann und Veränderungen in Morphologie und Phasengehalt simultan über einen großen Temperaturbereich beobachtet werden können. Die Präparation von Querschnittsproben ist hingegen mit hohem Aufwand verbunden, um den Ausgangszustand nicht schon im Verlauf des Abdünnverfahrens zu verändern [83]. Bei einer in situ Temperung einer abgedünnten Probe würde weiterhin der Charakter des Schichtsystems verloren gehen.

Untersucht worden sind C/Ni/C-Dreischichtsysteme mit Kombinationen der Schichtdicken von 2, 5 und 10 nm für die Kohlenstoffschichten und 1, 3, 6 und 10 nm für die Nickelschichten. Alle untersuchten TEM-Proben sind im PLD-Zweistrahlverfahren auf frisch gespaltene NaCl-Flächen abgeschieden worden und dann durch Abflottieren in hochreinem Wasser auf elektronenmikroskopische Cu- oder für den Temperversuch auf Mo-Netzchen aufgebracht worden. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV an einem Philips CM20FEG, welches mit einer Feldemissionskatode, einer Scanningeinheit und einem energiedispersiven HPGe-Röntgendetektor ausgerüstet ist. Morphologie und Phasenzustand werden durch elektronenmikroskopische Hell- und Dunkelfeldbilder sowie Beugungsdiagramme dokumentiert. Einzelne Proben wurden zusätzlich in einem Low-Background-Probenhalter mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) analysiert.

Die Temperaturbehandlung der Proben erfolgte in einem Vakuumofen bei einer Temperatur von 773 ± 5 K für eine Stunde. Um einen guten thermischen Kontakt zu gewährleisten, schwimmt das Substrat hierbei auf einem oberhalb 505 K flüssigen Zinnsee. Der Druck war über die gesamte Zeitdauer des Tempervorgangs besser als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. In einem speziellen Heizhalter ist zusätzlich eine 10 nm C / 3 nm Ni / 10 nm C -Probe direkt im TEM in Schritten von 100 K bis zu einer Temperatur von 1000 K getempert worden. Die Temperaturmessung erfolgt über ein am Halter angebrachtes Thermoelement und hat im überstrichenen Temperaturbereich abhängig von der Höhe der Temperatur einen Fehler von ± 10 -40 K.

2.2.1 Morphologie und Phasengehalt als Funktion der Temperatur

Anhand der in situ getemperten 10 nm C / 3 nm Ni / 10 nm C -Probe wird im folgenden Morphologie und Phasengehalt in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben. Der Übersichtlichkeit halber erfolgt die Gliederung anhand der neu auftretenden Phasen.

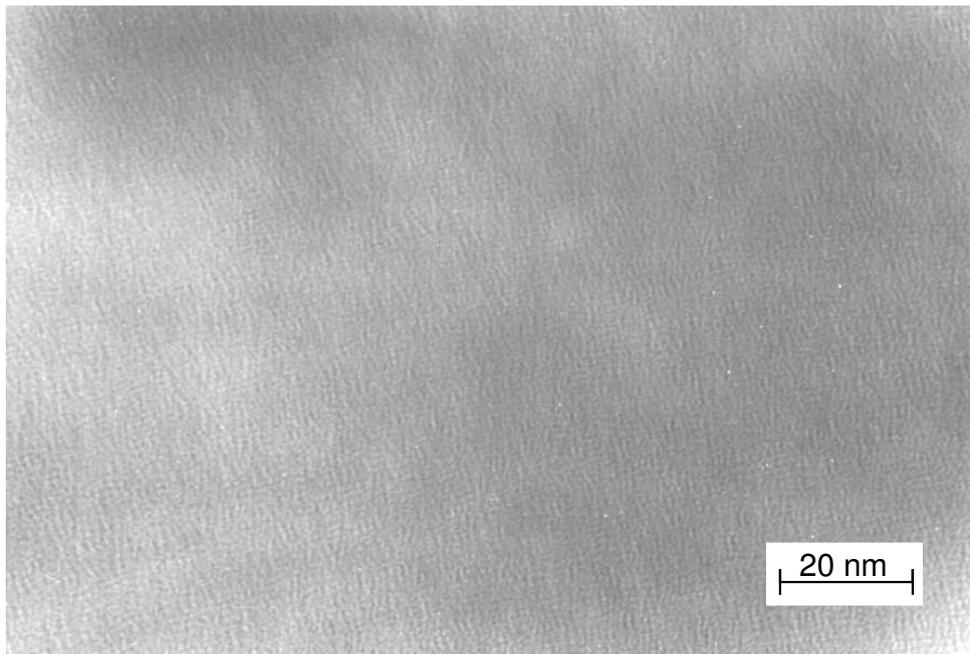


Abbildung 2.4: Hellfeldbild des Ausgangszustands für die Schichtfolge 10 nm C / 3 nm Ni / 10 nm C.

Ausgangszustand

Abbildung 2.4 zeigt den Ausgangszustand (Raumtemperatur) für eine 10 nm C / 3 nm Ni / 10 nm C -Schichtfolge. Das Hellfeldbild zeigt lediglich einen schwachen Phasenkontrast, die Schicht ist amorph. Das zugehörige Beugungsbild (Abbildung 2.7) weist im wesentlichen einen diffus verbreiterten Ring mit einem Radius von 17,1 mm auf, der etwa dem Netzebenenabstand 2,04 Å des (111) Reflexes von Nickel entspricht. Im Nickel-Ringdiagramm ist dies der intensitätsreichste Ring. Dies deutet auf eine Nahordnung in der Schicht hin, deren Vorzugsabstände etwa den Abständen der Atome im Nickelgitter entsprechen.

Ein amorpher Ausgangszustand wird für Nickelschichtdicken ≤ 3 nm gefunden, für Dicken von 6 und 10 nm sind die Nickelschichten polykristallin mit Korngrößen von einigen nm.

Der anfängliche Probenzustand bleibt bis zu einer Temperatur von etwa 480 K stabil.

Nickelkarbid

488 K: Bei 488 K zeigt das Hellfeldbild wiederum Phasenkontrast, dem allerdings dunkle Bereiche überlagert sind, die durch einen schwachen Beugungskontrast hervorgerufen werden (Abbildung 2.5a). Das Beugungsbild (Abbildung 2.7) weist hier eindeutig auf eine feinkristalline Phase hin, die sich als hexagonales Ni_3C (Strukturtyp A3, $a_h=2,64$ Å, $c_h=4,33$ Å)

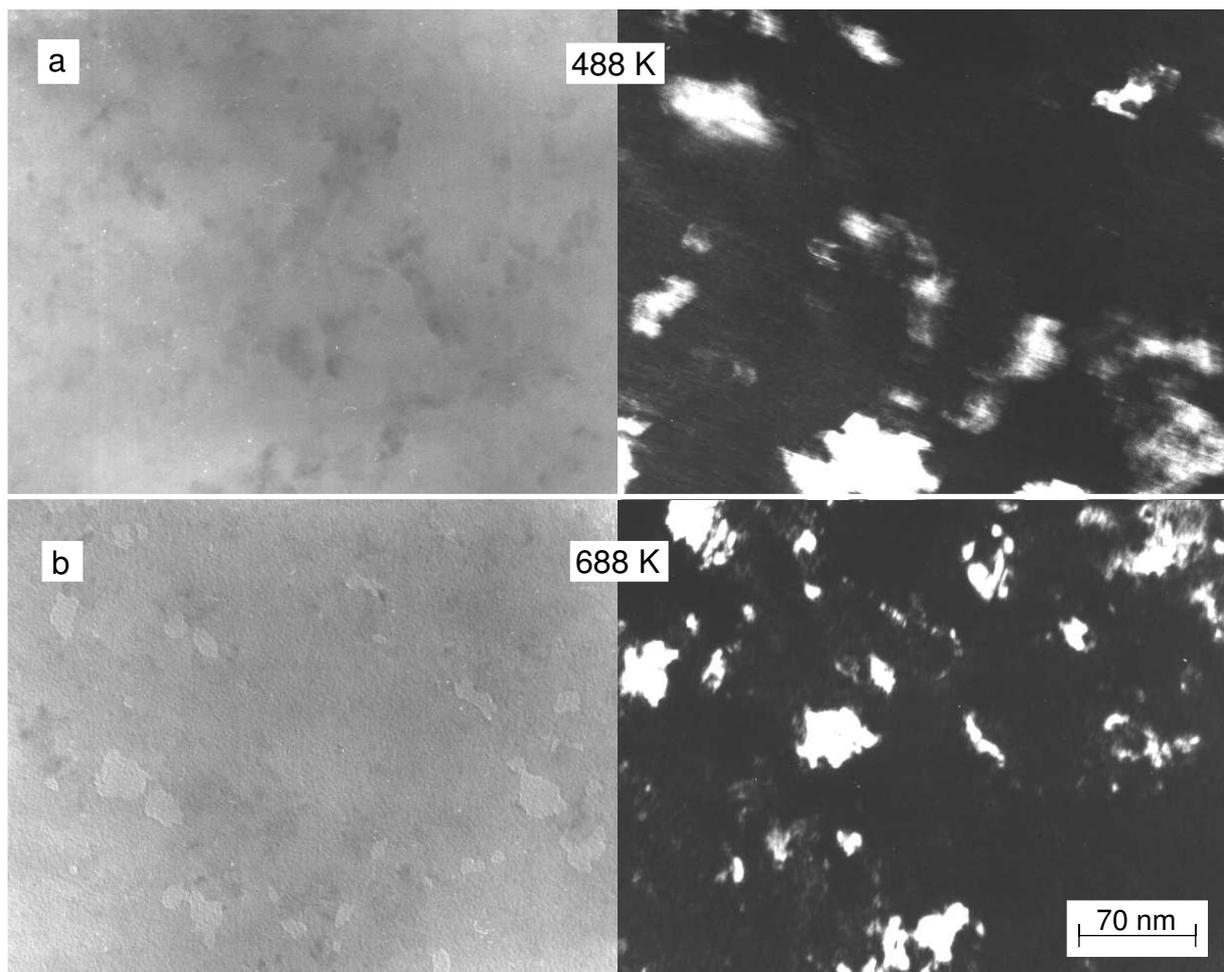


Abbildung 2.5a,b: Hell- und Dunkelfeldbilder für identische Probenbereiche einer 10 nm C / 3 nm Ni / 10 nm C -Dreifachschicht nach Temperaturbehandlung bei a) 488 K und b) 688 K.

identifizieren läßt [72, 84]. Die Daten für die Elektronenbeugung an Ni_3C gehen hierbei auf eine Veröffentlichung von Nagakura zurück [72], der zusätzlich zum obigen Kristallsystem bei besonders lang auskristallisierten Proben ein hexagonales Übergitter mit den Gitterkonstanten $a=3^{1/2}a_h=4,55 \text{ \AA}$ und $c=3c_h=12,92 \text{ \AA}$ beschreibt. Die Übergitterreflexionen sind verglichen mit den Hauptreflexen sehr schwach und werden während der Probenverweilzeit im Stabilitätsbereich der Ni_3C -Phase nicht beobachtet. Ein weiteres in der Literatur vorgeschlagenes Kristallsystem ist orthorhombisch (D0_{11} -Typ) mit Gitterkonstanten von $a=5,08 \text{ \AA}$, $b=6,73 \text{ \AA}$ und $c=4,51 \text{ \AA}$ [85]. Das hierzu berechnete theoretische Ringdiagramm ergibt eine eher bandartige Verteilung der einzelnen Ringe, die sich mit dem gemessenen Beugungsbild nicht in Übereinstimmung bringen läßt.

Um die Größe der sich ausbildenden Körner abzuschätzen, wurden Dunkelfeldbilder aufgenommen. Der für das Dunkelfeldbild ausgewählte Blendenbereich umfaßt ein Umfangssegment der drei hellen benachbarten Ringe im Beugungsbild. Diese gehören zu den Ni_3C (100), (002) und (101) Reflexen. Die Kristallite erscheinen im Dunkelfeldbild etwas in diagonaler Richtung verzerrt, was auf eine Drift der Probe um einige nm während der vergleichsweise langen Belichtungszeit (ca. 10 s) der Aufnahme zurückzuführen ist. Im Vergleich der zueinander gehörenden Hell- und Dunkelfeldbilder zeigen sich Konglomerate aus mehreren Kristalliten mit Kristallitgrößen zwischen 5 und 50 nm, wobei der Schwerpunkt bei etwa 10 nm liegt.

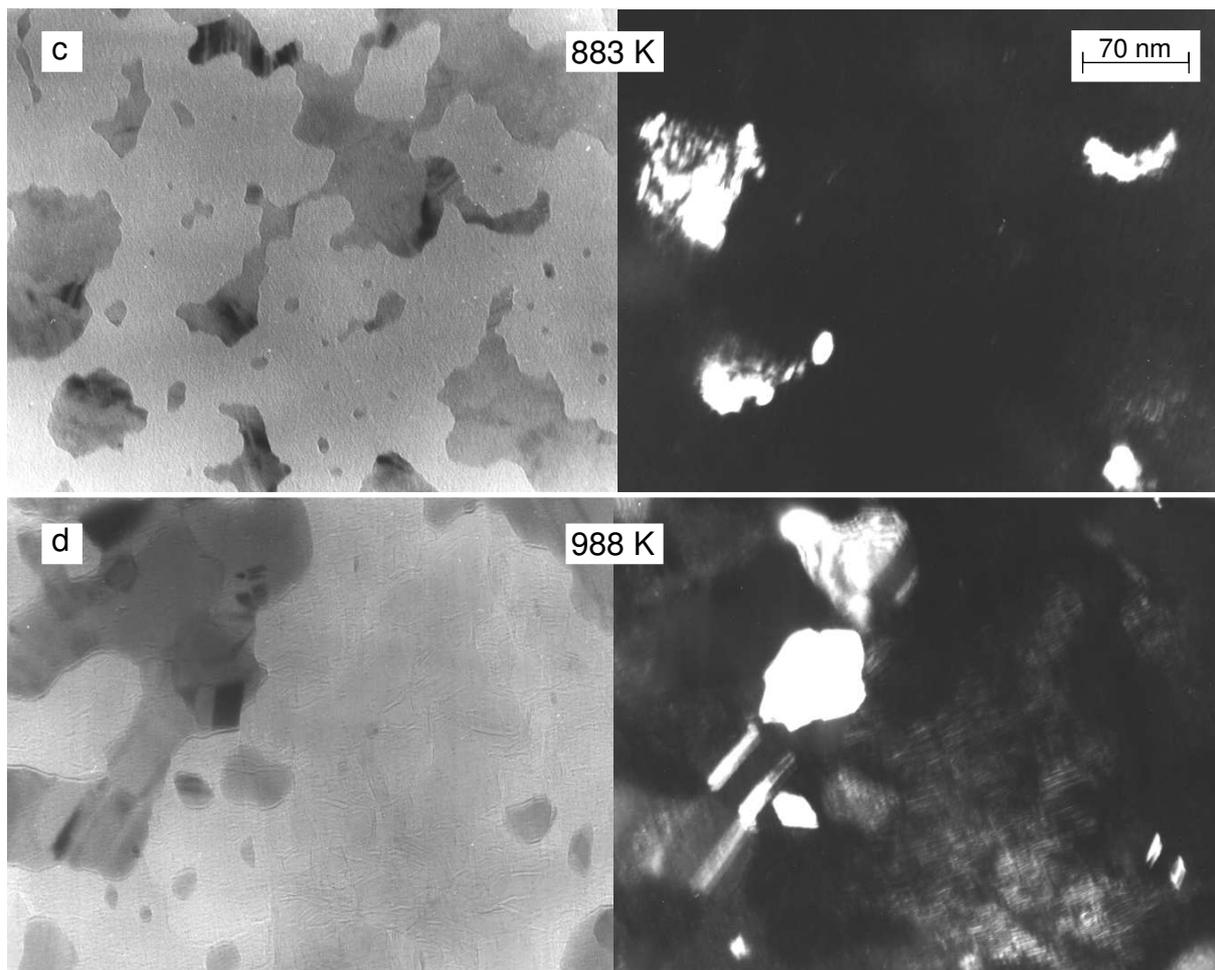


Abbildung 2.5c,d: Hell- und Dunkelfeldbilder für identische Probenbereiche einer 10 nm C / 3 nm Ni / 10 nm C-Dreifachschicht nach Temperaturbehandlung bei c) 883 K und d) 988 K.

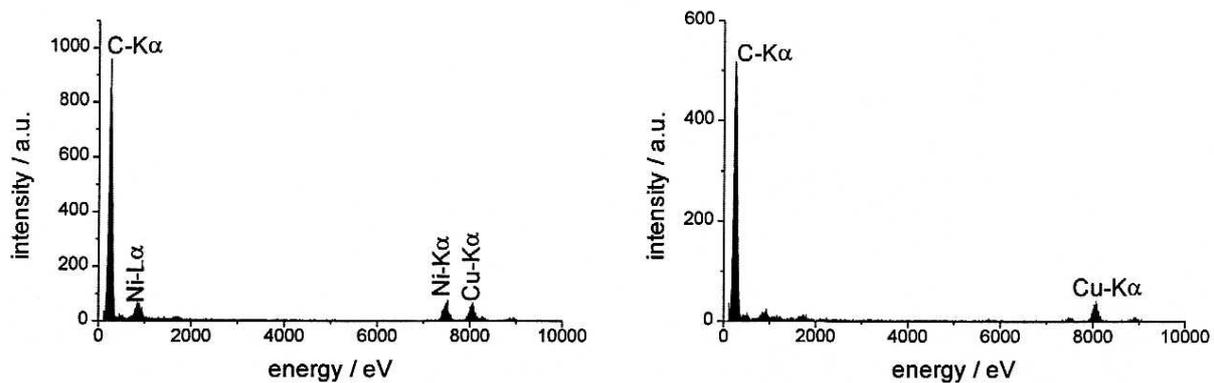


Abbildung 2.6: EDXS-Analyse für die dunklen (links) und hellen (rechts) Bereiche im Hellfeldbild bei 773 K. Das Nickel ist in den dunklen Flächenanteilen konzentriert, während die hellen nickelfrei sind.

Im Temperaturbereich zwischen 488 K und 680 K werden keine Veränderungen im Beugungsbild oder der Kristallitgröße der Ni_3C -Phase beobachtet. Dies gilt zumindest für eine Verweilzeit von 75 min bei Temperaturen oberhalb 473 K, wonach der nächste Temperaturschritt eingeleitet wurde.

Nickelkristallisation

688 K: Die signifikanteste Veränderung des Schichtsystems beginnt bei etwa 680 K (Abbildung 2.5b). Neben dem schwachen Beugungscontrast der dunklen Bereiche treten scharf begrenzte helle Felder auf, die Ausdehnungen zwischen 5 und 25 nm erreichen. Das Beugungsbild (Abbildung 2.7) zeigt das typisch Ringmuster für feinkristallines Nickel. Die inneren drei benachbarten Ringe sind dem intensitätsreichen Nickel (111) Ring gewichen und etwas weiter außen tritt der zu den (200) Reflexen von Nickel gehörende Ring auf, der nicht mit den Ringen anderer Phasen verwechselt werden kann. Die leicht symmetrisch variierende Intensitätsverteilung über den Ringumfang weist auf eine schwache [011] Textur hin, die im Temperaturbereich von etwa 700 bis 800 K insbesondere bei Proben mit Nickelschichtdicken >3 nm beobachtet wird. Da die einzige ausgezeichnete Richtung die Schichtebene selbst ist, läßt sich eine Vorzugsorientierung senkrecht dazu nur schwer erklären.

Die im Dunkelfeldbild (der Blendenbereich umfaßt ein Umfangssegment des Ni (111) Rings im Beugungsbild) hell erscheinenden Teilchen sind Nickelkristallite mit Größen zwischen 10 und 30 nm. Genauere Betrachtung zeigt, daß in Bereichen, die im Hellfeldbild hell abgegrenzt erscheinen, keine Kristallite zu finden sind. Diese Bereiche erscheinen im Dunkelfeldbild eher dunkler als ihre Umgebung.

773 K: Mit zunehmender Temperatur wird der Flächenanteil der hellen Gebiete größer und die Nickelkörner zeigen stärkeren Beugungscontrast.

Zur Analyse der Elementverteilung wird das Verfahren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDXS) angewandt. Hierbei macht man sich zu nutze, daß in Folge einer Anregung als Konkurrenzprozeß zur Emission eines Augerelektrons die durch den Elektronenübergang erzeugte Energie auch als für das Element ebenso charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben werden kann [86]. Da eine EDXS-Analyse im Heizhalter nicht möglich ist, wurde eine identischen Probe untersucht, die für eine Stunde im Vakuum bei 773 K getempert wurde, bevor sie für die elektronenmikroskopische Untersuchung präpariert wurde. Ein EDXS-Verteilungsbild für das Element Nickel zeigt eine inhomogene Verteilung über den gewählten Probenbereich. In Einzelspektren (Abbildung 2.6) zeigt sich, daß die hellen Bereiche aus

Kohlenstoff bestehen und die dunklen den Nickelanteil enthalten. Der Cu-Peak stammt vom Cu-Objektträgernetzchen, er wird durch vagabundierende Rückstreuelektronen verursacht. In gleicher Weise entstehen die nur wenig aus dem Untergrund herausragenden Ni-Peaks im Spektrum für die hellen Flächenanteile. Sie sind kein Indiz für Nickelanteile innerhalb dieser Bereiche.

883 K: Abbildung 2.5c dokumentiert den Probenzustand bei 883 K nach einer Zeit von 50 min bei Temperaturen oberhalb 680 K. Die bei niedrigeren Temperaturen zusammenhängenden Nickelbereiche zerreißen und bilden Agglomerate von Körnern mit stärkerem Beugungs- kontrast. Eventuell wachsen die Körner in der Dicke.

Graphitbildung

988 K: Der im vorhergehenden Temperaturschritt beschriebene Prozeß setzt sich mit zunehmender Temperatur oder Temperdauer fort. In Abbildung 2.5d sind in den hellen, bei niedrigen Temperaturen unstrukturierten Kohlenstoffbereichen sowohl im Hell- als auch im Dunkel- bild Kontraste mit lamellenartiger Struktur zu erkennen. Im Beugungsbild (Abbildung 2.7) treten im Vergleich zu Nickel drei zusätzlich Ringe auf, der erste am Rand des vom (000)

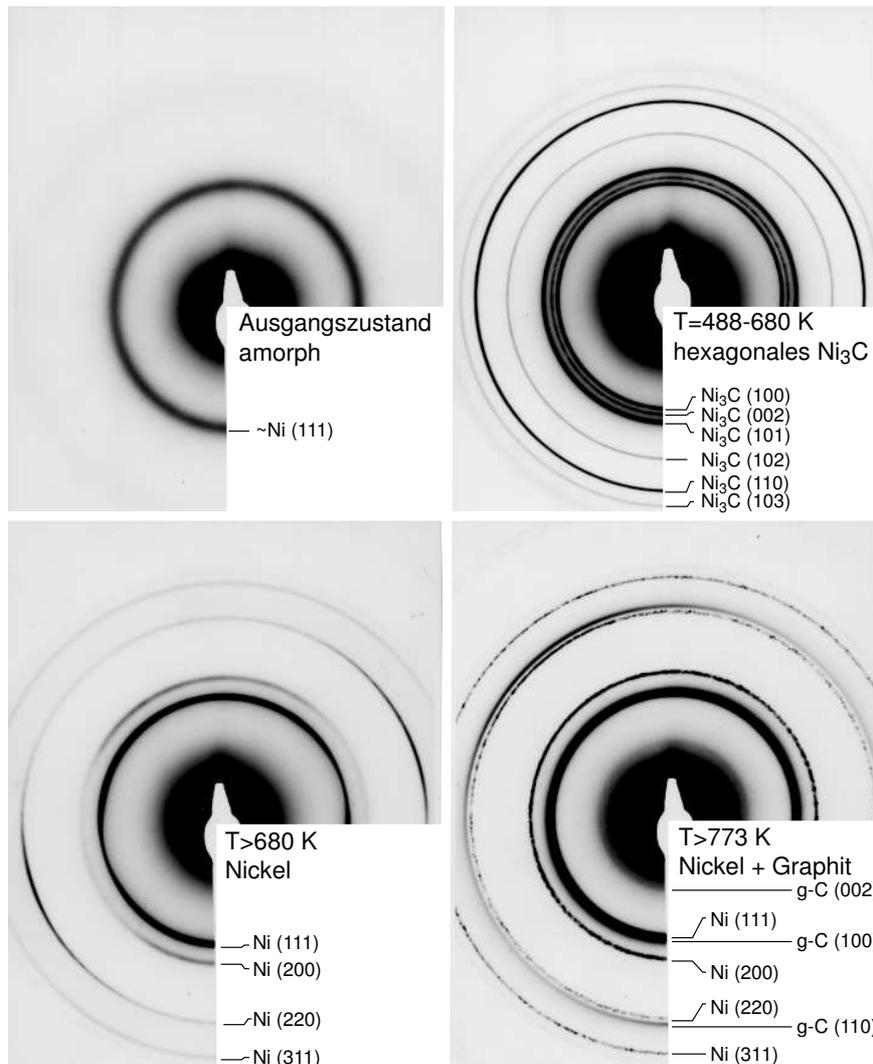


Abbildung 2.7: Beugungsdiagramme für die Elektronenbeugung der Probe aus Abbildung 2.4 und 2.5. Angegeben sind der Temperaturbereich und die Identifizierung der einzelnen Ringe.

Reflex überstrahlten Bereichs bei einem Radius von 10,5 mm. Der Ring des (111) Reflexes im Nickeldiagramm ist deutlich verbreitert, und der dritte Ring des Nickeldiagramms (220) ist aufgespalten in einen weiteren Ring mit dem Radius 28,6 mm. Ein Vergleich mit dem theoretischen Ringdiagramm von Graphit zeigt, daß die Veränderung durch die Überlagerung des Beugungsbildes von Nickel mit dem von hexagonalem Graphit beschrieben werden kann. Der erste Ring gehört zu den (002) Reflexen von Graphit, was einem Netzebenenabstand von 3,36 Å entspricht, der zweite zu den (100) und der äußere Ring zu den (110) Reflexen. Die spotartige Intensitätsverteilung auf den Nickelringen weist auf eine Zunahme der Kristallitgröße von Nickel hin, die sich auch im Hellfeldbild an den dunkel erscheinenden Körnern bis zu 50 nm Durchmesser zeigt.

Anzeichen für Graphit lassen sich auch bei den Proben finden, die bei 773 K ex situ getempert wurden. Insbesondere bei den Proben mit Nickelschichtdicken von 3 und 10 nm zeigen sich im Beugungsbild die oben beschriebenen Hinweise auf feinkristallinen Graphit. Wählt man als Blendenausschnitt für das Dunkelfeldbild einen Bereich der Ringe bei 28 mm Radius, so erscheinen vereinzelte Nickelkristallite hell, die zum (220) Reflex des Nickel beitragen. Die hellen Bereiche des Hellfeldbilds erscheinen unter diesen Bedingungen auch im Dunkelfeldbild aufgehellt, wofür die (110) und (112) Reflexionen von Graphit verantwortlich gemacht werden können. Diese hellen und mittels EDXS als nickelfreie charakterisierten Bereiche enthalten also nicht nur amorphen Kohlenstoff, sondern auch Graphit.

Für das betrachtete Schichtsystem ergibt sich anhand der Meßergebnisse und der diskutierten Literatur damit das folgende Bild. Die Ni_3C -Phase bildet sich bei Temperaturen oberhalb 488 K und ist bis etwa 680 K im Beugungsbild nachzuweisen. Ein Wachstum, wie es für die Nickelkristallite oberhalb 688 K mit zunehmender Temperatur und Temperdauer beobachtet wird, ist für die Ni_3C -Kristallite über den betrachteten Zeitraum nicht nachzuweisen, obwohl die Kristallitbildung beim Erreichen von 488 K relativ rasch erfolgt. Dies läßt vermuten, daß sich die Ni_3C -Phase in ihrem Stabilitätsbereich zwischen 488 und 680 K in einem Schichtsystem mit amorpher Nickel-Ausgangsschicht in einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht befindet oder Wachstums und Zerfallsprozesse mit sehr großen Zeitkonstanten erfolgen. Der direkte Zerfall von Ni_3C wird erst bei Erreichen der Stabilitätsgrenze bei etwa 680 K

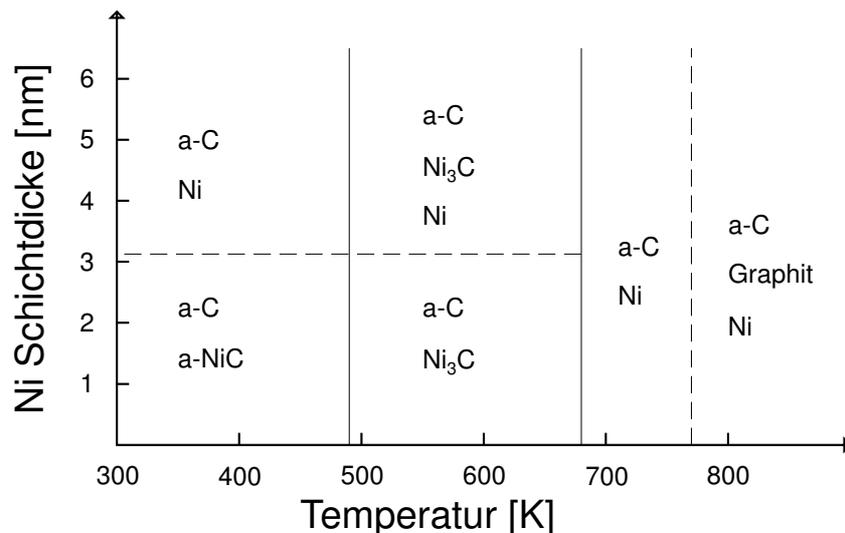


Abbildung 2.8: Schematische Übersicht zum Phasengehalt von C/Ni/C-Schichtsystemen als Funktion der Nickelschichtdicke und der Temperatur. Der Übergangsbereich der Grenzschicht, in dem auch im Ausgangszustand a-NiC und Ni_3C gefunden werden können ist hier nicht enthalten (siehe hierzu Abschnitt 1.5.2).

beobachtet, bei der das Beugungsbild in das von Nickel übergeht. Ein Temperaturintervall, in dem sowohl Nickel als auch Nickelkarbid beobachtet werden, wie es nach Ref. [81] auftreten müßte, ist dabei nicht gefunden worden. Betrachtet man einen Ni₃C-Kristallit der Abbildung 2.5a, der über seine Stabilitätsgrenze erwärmt wurde, so stellt die Mischung aus Nickel und Kohlenstoff eine stark übersättigte Lösung dar. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel liegt im Gleichgewicht bei 700 K im Zehntelprozentbereich und im metastabilen Fall bei etwa 2 at.%, wie man dem Phasendiagramm 2.3 entnehmen kann. Die Ausscheidung des überschüssigen Kohlenstoff geht mit starken morphologischen Veränderungen einher, und kann für Temperaturen ≥ 773 K in Form von Graphit nachgewiesen werden. Die niedrigste bekannte Temperatur für das Auftreten von Graphit ist 730 K [80]. Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, daß Graphit bereits bei niedrigeren Temperaturen (>680 K) ausgeschieden wird, aufgrund der geringen Menge, niedrigen Orientierung und hohen Transparenz aber nicht nachgewiesen werden kann. Dieser Prozeß setzt sich über den reinen Zerfall der übersättigten Lösung hinaus als Lösungs-Diffusions-Ausscheidungs-Mechanismus fort und bewirkt die katalytische Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Graphit. Die Beteiligung einer Zwischenphase kann nicht nachgewiesen werden und ist daher unwahrscheinlich. Der Phasengehalt als Funktion der Nickelschichtdicke und der Temperatur ist in Abbildung 2.8 zur Übersicht schematisch zusammengefaßt.

Der morphologischen Zerfall der kontinuierlichen Struktur der Nickelschicht zeigt sich im Auftreten von nickelfreien Flächen ab 680 K, die mit zunehmender Temperdauer und Temperatur anwachsen, bis die Agglomerate von Nickelkristalliten als Inseln in der Kohlenstoffmatrix zurückbleiben.

2.2.2 Variation der Schichtdickenverhältnisse

Der Einfluß der Schichtdickenverhältnisse auf den morphologischen Zustand des Schichtzerfalls bei der Temperatur von 773 K nach einer Stunde ist Gegenstand der folgenden Betrachtungen. Zum Vergleich der Ergebnisse empfiehlt sich ein Vorgehen anhand von Proben konstanter Nickelschichtdicke und unterschiedlicher Kohlenstoffschichtdicke.

Nickelschichtdicke 1 nm: Abbildung 2.9 zeigt Hellfeldbilder für eine Nickelschichtdicke von 1 nm und Kohlenstoffschichtdicken von 2, 5 und 10 nm. Zu sehen sind einzelne Nickelcluster unterschiedlicher Größenverteilung, eingebettet in die Kohlenstoffschichten, deren amorpher Charakter durch den leichten Phasenkontrast in den hochaufgelösten Bildern deutlich wird. Der kristalline Charakter der Nickelcluster läßt sich durch Mikrobeugung an einzelnen Clustern nachweisen.

Proben: C/Ni/C	2 nm/1 nm/2 nm	5 nm/1 nm/5 nm	10 nm/1 nm/10 nm
Mittlerer Durchmesser	7,9 nm	5,2 nm	4,4 nm
Standardabweichung	7,6 nm	2,2 nm	1,5 nm
Flächenanteil Ni für Kreisfläche	20,0 %	18,7 %	9,3 %
Volumenanteil Ni für Kugelform	832 %	231 %	89 %
Abplattung eines Ellipsoids	1/3	1/2	1

Tabelle 2.2: Statistische Auswertung der Nickelclusterverteilung in Abbildung 2.9. Flächen- und Volumenanteile sind unter der vereinfachenden Annahme von Kreis- und Kugelform aus den ermittelten Durchmesser berechnet. Die Abplattung einer angenommenen Ellipsoidform für die Nickelcluster ergibt aus dem realen Nickelvolumen für 1 nm Schichtdicke.

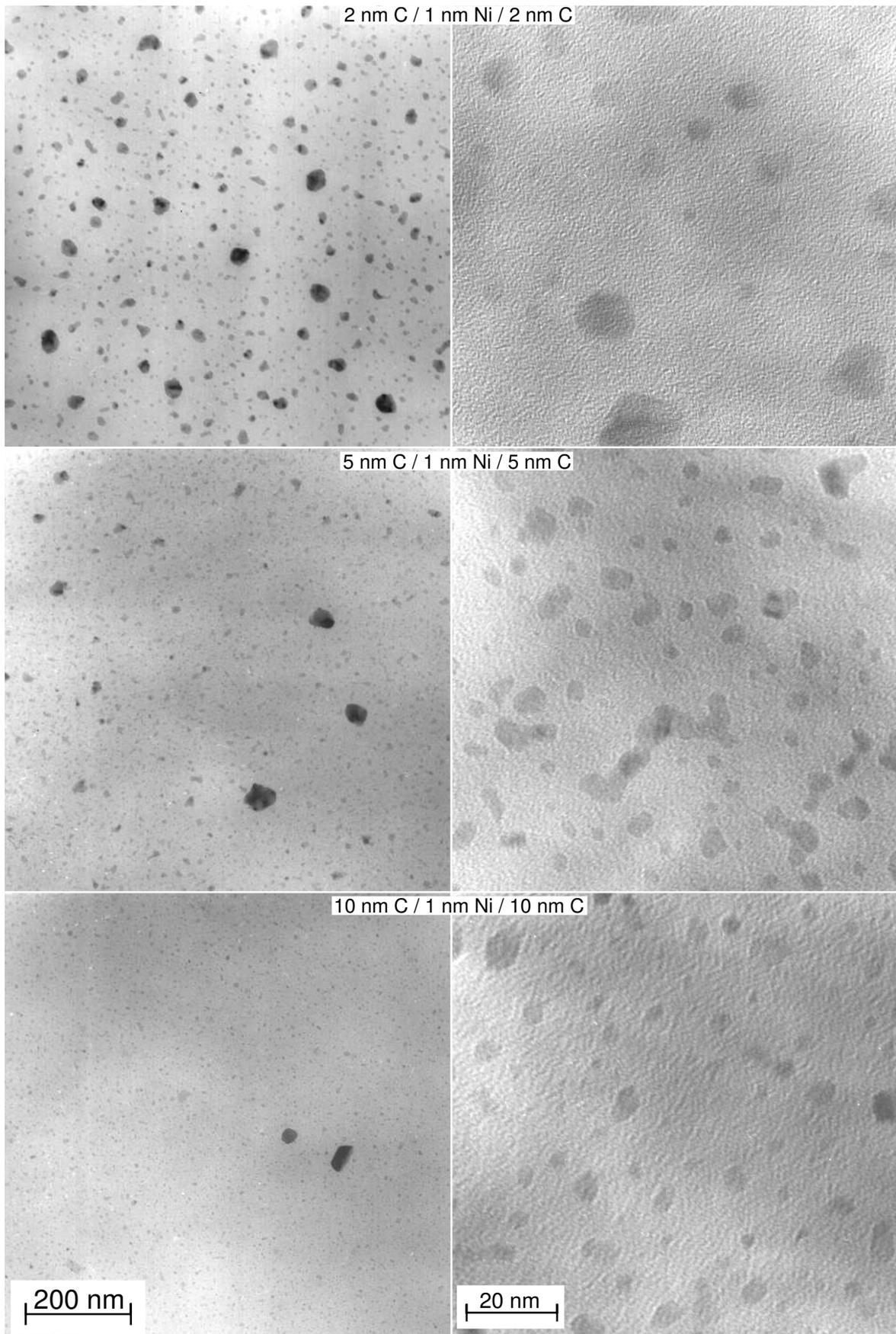


Abbildung 2.9: Hellfeldbilder für die angegebenen Schichtdickenkombinationen nach 1h bei 773 K.

Die maximale Größe der auftretenden Nickelcluster beträgt in allen Aufnahmen etwa 50 nm, wobei die Häufigkeit des Auftretens mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke abnimmt. Eine Verarmungszone an Clustern kleineren Durchmessers ist um diese Nickelteilchen nicht festzustellen. Die Vermutung liegt daher nahe, daß die großen Nickelcluster auf der Oberfläche der Kohlenstoffschichten aufgrund der schnellen Oberflächendiffusion zusammengelaufen sind oder mit Unregelmäßigkeiten der Kohlenstoffschichten in Verbindung stehen.

Löcher, die auf die Temperaturbehandlung zurückzuführen wären und das gesamte Schichtsystem durchtrennen, treten bei allen in diesem Abschnitt betrachteten Proben allerdings nicht auf. Die Häufigkeitsverteilung der Clustergrößen ist für verschiedene Vergrößerungsmaßstäbe der TEM-Bilder aus Vergleichen von Hell- und Dunkelfeldbildern ausgewertet worden. Statistisch erfaßt worden ist hierfür jeweils ein mittlerer Durchmesser. In Abbildung 2.10 sind die Balkendiagramme für die Auszählung der Bilder mit 540000 facher Vergrößerung dargestellt. Aufgrund der relativ geringen Clusterzahl für die 2 nm C / 1 nm Ni / 2 nm C -Probe

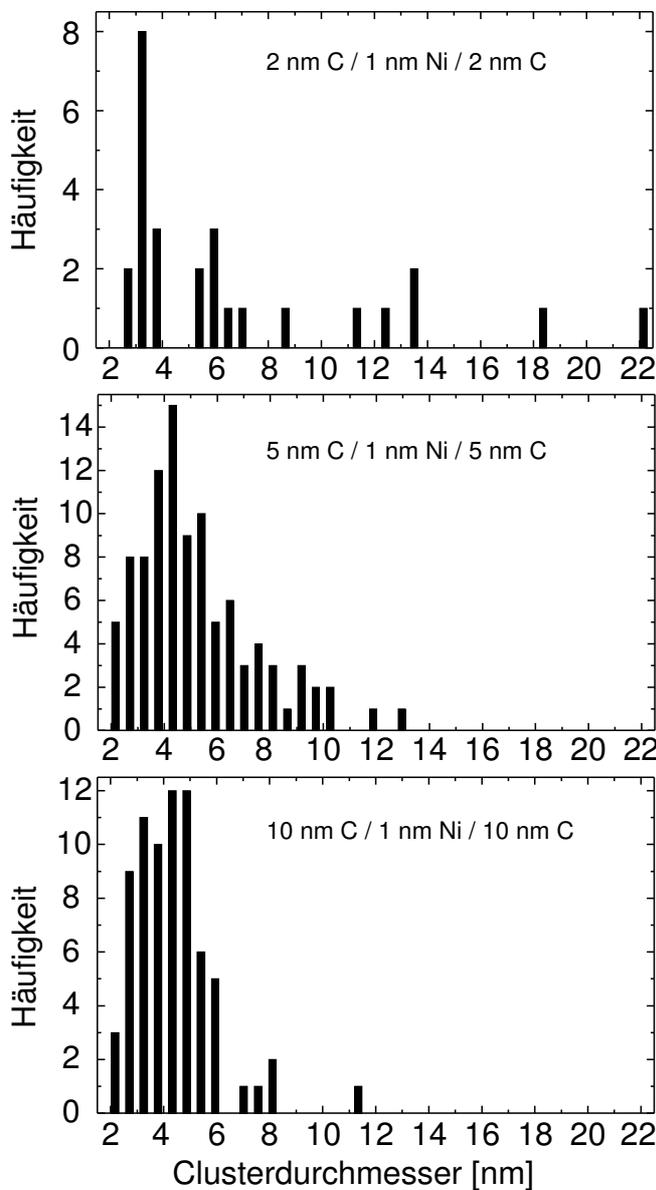


Abbildung 2.10: Häufigkeitsverteilung der Clusterdurchmesser für 1 nm Ni- und variierende C-Schichtdicke.

sind auch Bilder mit geringerer Vergrößerung ausgezählt worden. Die Abweichungen vom mittleren Clusterdurchmesser bei besserer Statistik sind jedoch kleiner $\pm 0,4$ nm. Die mittlere Größe der Nickelcluster und die Standardabweichung der Verteilung sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Die Breite der Verteilung ist für die Kohlenstoffschichtdicken von 2 nm am größten und nimmt mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke ab. Gleiches gilt für die mittlere Clustergröße, die mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke von 7,9 nm auf 4,4 nm Durchmesser abfällt.

Aus den ausgezählten Clusterdurchmessern läßt sich unter der vereinfachenden Annahme von Kreis und Kugelform der Flächen- und Volumenanteil für die Nickelcluster berechnen. Für die 10 nm C / 1 nm Ni / 10 nm C -Probe ergibt sich nach dieser Abschätzung ein Volumenanteil von 89 % des Volumens der kontinuierlichen Nickelschicht des Ausgangszustands. Da die Kugelform für sphärisch angenommene Teilchen zwischen den Kohlenstoffschichten das maximale Volumen aufweist, sollte für Clusterdurchmesser größer als die anfängliche Schichtdicke diese eine Volumenabschätzung nach oben darstellen. Demnach wäre hier ein Prozentsatz grö-

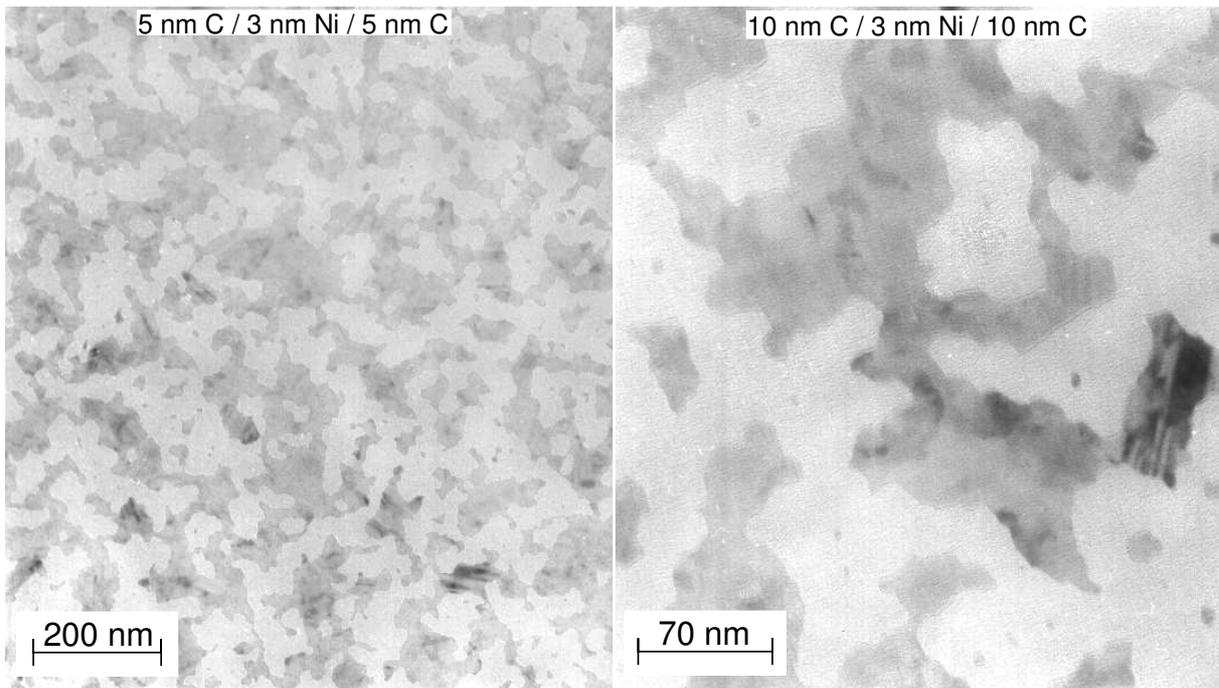


Abbildung 2.11: Hellfeldbilder für 3 nm Nickelschichtdicke nach 1 h bei 773 K.

ßer 100 % zu erwarten gewesen. Ein Grund hierfür könnte darin liegen, daß ein Rest Nickel noch im Kohlenstoff verblieben ist, oder Cluster mit kleinen Durchmessern (<2 nm) infolge ihres geringen Beugungskontrasts oder ihrer Orientierung durch das Raster der Auswertung fallen und somit in der Volumenabschätzung fehlen.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ergibt sich, wenn die fehlenden Volumenprozent durch bereits im Ausgangszustand in der Nickelschicht vorhandene Kohlenstoffatome ersetzt werden. Ein Volumenprozentanteil von 11 % würde einem Atomprozentanteil für Kohlenstoff von 15 at.% entsprechen. Dies Ergebnis stimmt für die einfache Art der Abschätzung erstaunlich gut mit Meßergebnissen für die Übersättigung der Nickelschichten mit Kohlenstoff überein, wie sie an Multilayern gewonnen wurden. Für Nickelschichtdicken ≤ 3 nm ergeben sich aus SNMS (Secondary Neutral Mass Spectroscopy) Analysen des Ausgangszustands Kohlenstoffkonzentrationen von ebenfalls etwa 15 at.% in den Nickelschichten [43]. Ursache hierfür ist vor allem die bereits in Abschnitt 1.5.2 behandelte Durchmischung der Materialien an der Grenzschicht aufgrund der im PLD-Verfahren auftretenden Teilchenenergien. Der bei dieser Probe gemessene zu geringe Volumenanteil der Nickelcluster läßt sich also gut durch die Entmischung der mit Kohlenstoff übersättigten Nickelschicht beschreiben.

Für die Proben mit 5 nm und 2 nm Kohlenstoffschichtdicken liegen die für die Kugelform ermittelten Volumenanteile deutlich über 100 %. Die Ausdehnung in der Schichtebene muß daher größer sein als senkrecht dazu. Unter der Vorgabe des konstanten Nickelvolumens der

Nickel Flächenanteil		
Schichtdicken	5 nm C	10 nm C
1 nm Ni	18,7 %	9,3 %
3 nm Ni	53 %	42 %
10 nm Ni	95 %	62 %

Tabelle 2.3: Flächenanteile der nickelenthaltenden Bereiche in TEM-Aufsichtaufnahmen für 5 nm und 10 nm Dicke der umgebenden Kohlenstoffschichten.

Ausgangsschicht kann man die Abplattung eines Ellipsoids berechnen. Demnach ergibt sich eine Verkürzung der senkrechten Halbachse von $1/2$ für 5 nm und $1/3$ für 2 nm Kohlenstoffschichtdicke. Die Form der Nickelcluster ändert sich also mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke von groß und flach zu klein und kugelförmig, wobei die Breite der Verteilung ebenfalls mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke abnimmt.

Nickelschichtdicke 3 nm: Für 3 nm Nickelschichtdicke sind Proben mit 5 und 10 nm dicken Kohlenstoffschichten untersucht worden. Abbildung 2.11 zeigt zwei Hellfeldbilder unterschiedlicher Vergrößerung. Die dunkleren nickelenthaltenden Bereiche bilden eine zerklüftete Inselstruktur in den weitgehend miteinander verbundenen nickelfreien Bereichen. Der Kon-

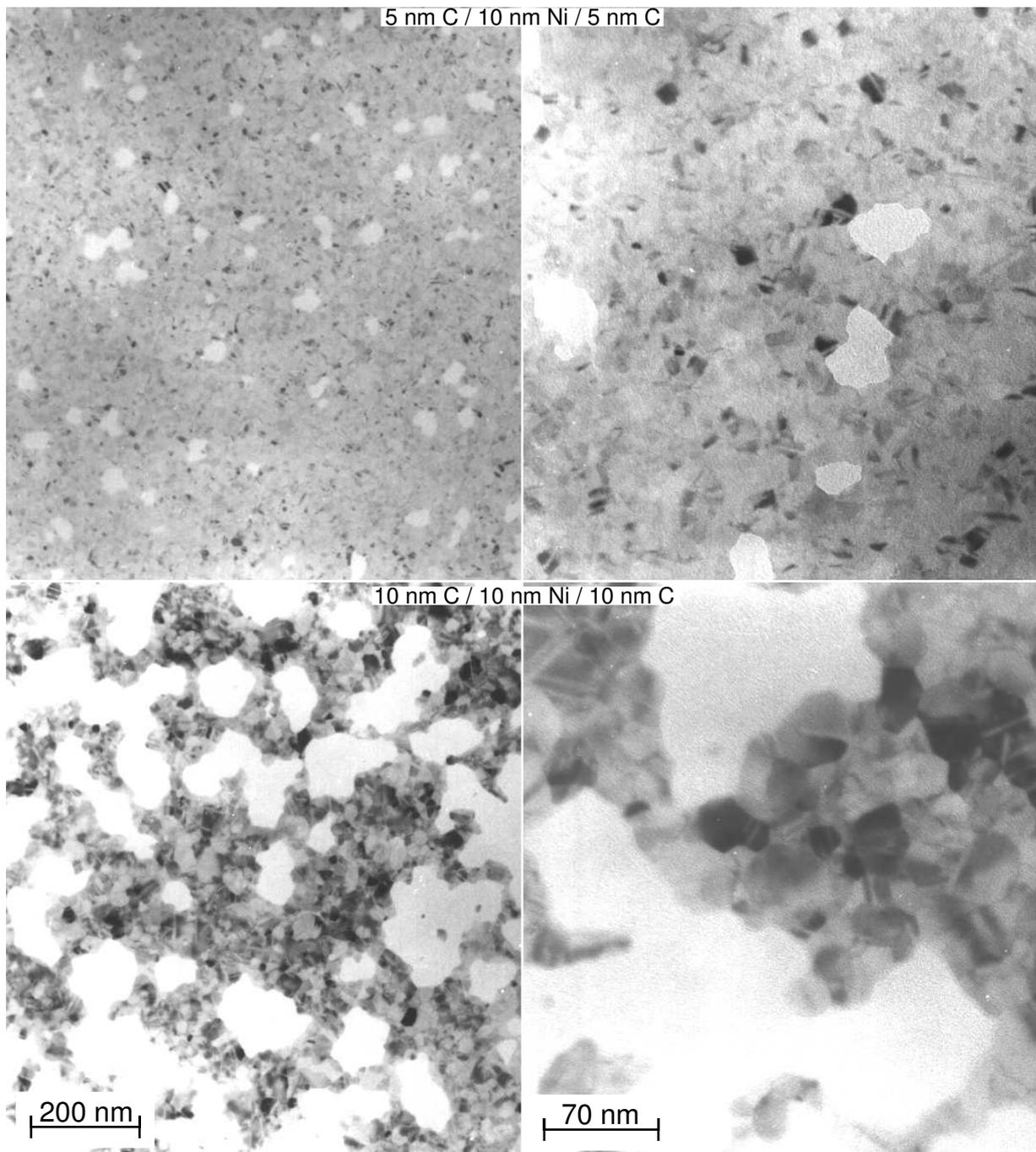


Abbildung 2.12: Hellfeldbilder für 20 nm Nickelschichtdicke nach 1 h bei 773 K. Bilder gleicher Vergrößerung sind untereinander angeordnet.

trastunterschied zwischen diesen Bereichen ist relativ gering, was auf eine flache Form der Nickelkristallite hindeutet, die laterale Ausdehnungen bis zu etwa 50 nm erreichen. Signifikante Unterschiede für die Kohlenstoffschichtdicken von 5 und 10 nm treten nicht auf. Lediglich der Flächenanteil der nickelhaltigen Bereiche ist für die größere Kohlenstoffschichtdicke etwas geringer, die Agglomeration somit bereits geringfügig weiter fortgeschritten (siehe Tabelle 2.3).

Nickelschichtdicke 10 nm: Für zunehmende Nickelschichtdicke verstärkt sich der Effekt der weiter fortgeschrittenen Agglomeration der Nickelschichten bei dickeren umgebenden Kohlenstoffschichten (Abbildung 2.12). Bei 5 nm Kohlenstoff sind lediglich vereinzelte nickelfreie Bereiche mit Durchmessern von etwa 50 nm zu erkennen, während für 10 nm Kohlenstoff die Nickelbereiche nur noch über Brücken miteinander verbunden sind. Der Flächenanteil fällt von 95 % auf 62 %. Weiterhin steigt die mittlere Größe der Nickelkristallite von etwa 10 nm auf etwa 40 nm Durchmesser mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke.

Betrachtet man allein den Flächenanteil der Nickelbereiche als Maß für den Ablauf des Zerfallsprozesses der Nickelschicht, so ist für eine bestimmte Nickelschichtdicke der Übergang in einzelne Ni-Cluster oder in Agglomerate von Clustern um so weiter fortgeschritten je dicker die umgebenden Kohlenstoffschichten sind. Für die Proben mit 1 nm Nickelschichtdicke kann dieser Prozeß als abgeschlossen betrachtet werden, wenn man vom Wachstum größerer Körnern auf Kosten von kleineren absieht. Die mittlere Clustergröße nimmt hier mit zunehmender Kohlenstoffschichtdicke ab, was in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Nguyen et al. [82] an C/Ru/C-Dreischichtsysteme steht. Die bei gleicher Metallschichtdicke und zunehmender Kohlenstoffschichtdicke weiter fortgeschrittene Agglomeration läßt sich dort allerdings nicht bestätigen, da der Prozeß bei den gewählten Temperbedingungen bereits abgeschlossen zu sein scheint.

Generell ist die Agglomeration der Nickelschicht mit zunehmender Schichtdicke aufgrund der Materialmenge weniger weit fortgeschritten. Andererseits erfolgt die katalytische Umwandlung des amorphen Kohlenstoff in Graphit nach der Betrachtung von Konno et al. [79] an C/Co/C-Dreischichtsystemen ($d_C=65$ nm, $d_{Co} \geq 7$ nm) um so stärker, je dicker die Cobaltschicht ist. Diese Beobachtung von Konno läßt sich nicht ohne weiteres auf kleinere

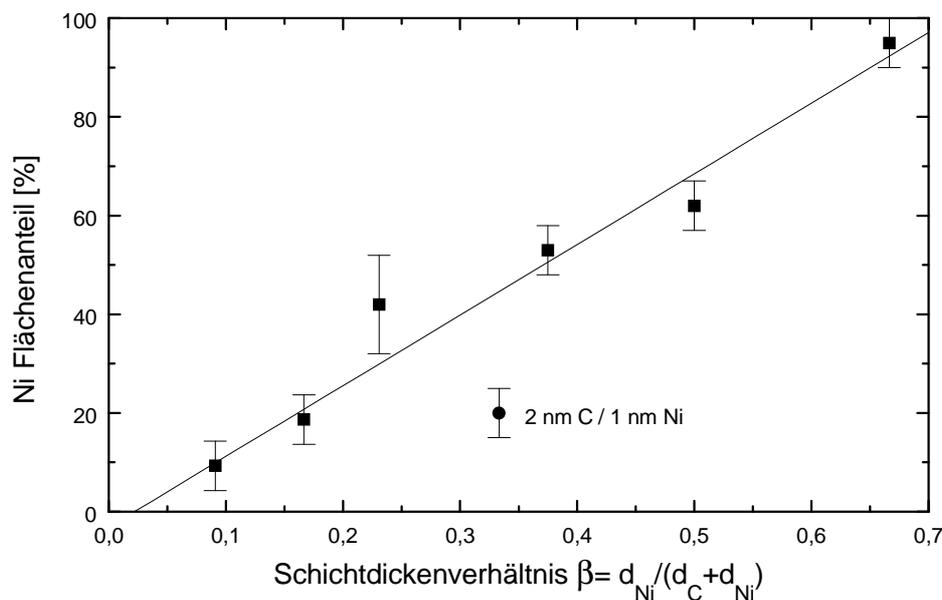


Abbildung 2.13: Nickelflächenanteil als Funktion des Parameters β .

Kohlenstoffschichtdicken übertragen, was insbesondere an den 10 nm Nickelproben deutlich wird, wo für Kohlenstoff- zu Nickel Schichtdickenverhältnis <1 der Zerfall der Nickelschicht weniger weit fortgeschritten ist als bei gleichen Schichtdicken. Für Schichtdickenverhältnisse $d_C/d_{Ni} \geq 1$ und $d_{Ni} \geq 3$ nm scheint sich die für Cobalt gemachte Beobachtung auch für Nickel zu bestätigen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, zeigen gerade diese Proben in den zugehörigen Beugungsbildern Anzeichen von Graphit, und in Dunkelfeldbilder im Licht des Rings bei 28 nm erscheinen die nickelfreien Bereiche aufgehellt. Diese Proben enthalten also einen höheren Graphitanteil als die anderen Schichtdickenkombinationen.

Betrachtet man anstelle des Schichtdickenverhältnis den Parameter $\beta = d_{Ni}/(d_C + d_{Ni})$, der bei Multilayern verwandt wird, um den relativen Dickenanteil der Metallschicht zu beschreiben, so ergibt sich eine vereinheitlichte Darstellung der Meßergebnisse (Abbildung 2.13). Die Meßwerte der Tabelle 2.3 liegen für diese Art der Darstellung in guter Näherung auf einer Geraden. Eine Ausnahme bildet die Probe mit 1 nm Ni und 2 nm C, die einen zu geringen Ni Flächenanteils aufweist. Aufgrund der sehr geringen Schichtdicken und der relativ großen Cluster kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß hier Transportprozesse an der Oberfläche des Schichtsystems eine bedeutende Rolle spielen, und somit der Zerfall schon weiter fortgeschritten ist als bei den anderen Proben. Der Stand der Agglomeration der Nickelschichten für eine bestimmte Temperaturbehandlung, gemessen am noch mit Nickelkristalliten bedeckten Flächenanteil, hängt also nicht allein von der Nickelschichtdicke ab, sondern vom relativen Nickel- bzw. Kohlenstoffschichtdickenanteil.

2.2.3 Prozesse des Schichtzerfalls

Anhand der vorausgehenden TEM-Untersuchungen wurde gezeigt, daß die für den Zerfall des Schichtsystems wesentlichen Veränderungen mit der Nickelschicht verbunden sind, deren Übergang in Cluster oder Agglomerate von Clustern mit der Bildung von Löchern in der anfänglich kontinuierlichen Schichtstruktur beginnt. Als mögliche Prozesse für die Lochentstehung werden Wachstumsinstabilitäten bei der Entmischung von Nickel und Kohlenstoff, die Vertiefung von Korngrenzen und die verschiedenen Ausscheidungsprozesse für Kohlenstoff diskutiert und ihre Bedeutung anhand der Diffusionskinetik abgeschätzt. Für das Lochwachstum mit zunehmender Temperatur oder Zeit wird das Fortschreiten der Ausscheidungsprozesse und die Wirkung von Kapillarkräften betrachtet.

Diffusionsgesteuerte Wachstumsinstabilitäten

Wachstumsinstabilitäten bei der Herausdiffusion von Kohlenstoff aus den Nickelschichten senkrecht zur Schichtebene können zu einer Aufrauung der Grenzfläche führen, die den Zerfall der Nickelschicht begünstigt. Solche diffusionsgesteuerte Wachstumsinstabilitäten entstehen an lokalen Störungen einer ebenen Grenzfläche, die bei diffusionskontrolliertem Wachstum (moving boundary) instabil anwachsen können (W. W. Mullins, R. F. Sekerka [87]). Die Kohlenstoffmaterialmenge, die bei Nickelschichtdicken im Nanometerbereich zum Wachstum einer Grenzflächenfluktuation beitragen kann, ist durch die Schichtdicke und die Kohlenstoffkonzentration begrenzt. Bei einer Übersättigung der Nickelschichten mit 15 at.% C ist für die hier betrachteten Schichtdicken die sich bei einer Entmischung senkrecht zur Schichtebene ergebende Aufrauung der Grenzfläche zu gering, um einen wesentlichen Beitrag zu den Prozessen der Lochbildung zu leisten.

Korngrenzenvertiefung

Das Wachstum von Vertiefungen der Oberfläche an den Korngrenzen eines getemperten polykristallinen Materials, im folgenden Korngrenzenvertiefung genannt, kann zur Entstehung von Löchern in der Schichtstruktur führen. Durch Materialtransport entlang der Grenzfläche oder durch das Volumen können in Schichtsystemen diese Vertiefungen wachsen, bis die Körner voneinander getrennt sind. Die Theorie des als ‘thermal grooving’ von Korngrenzen bekannte Prozeß geht auf Mullins [88] zurück. Schematisch ist eine solche Vertiefung einer Korngrenze in Abbildung 2.14 dargestellt. Aus einem idealisierten rechtwinkligen Auftreffen der Korngrenze auf die Grenzfläche entsteht ein solches gekrümmtes Profil aufgrund des Bestrebens nach einem Gleichgewicht zwischen der Grenzflächenenergie der Phasen und der Korngrenzenenergie. An der Wurzel der Vertiefung ist das Gleichgewicht zwischen der Korngrenzenenergie γ_{gb} und der Ni/C-Grenzflächenenergie γ_i gegeben durch $\gamma_{gb} = 2\gamma_i \cdot \sin\beta$.

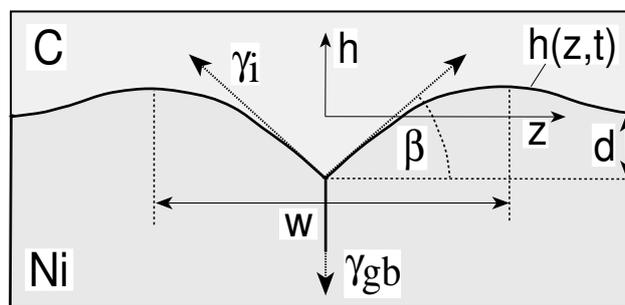


Abbildung 2.14: Schema der mit einer Korngrenze verbundenen Vertiefung der Grenzfläche mit den im folgenden verwendeten Bezeichnungen.

Grenzflächendiffusion: Betrachtet wird der Fall des ausschließlichen Materialtransports entlang der Grenzfläche, wobei die Korngrenzen der Einfachheit halber als senkrecht zur Grenzfläche angenommen werden. Die Zunahme des chemischen Potentials eines Atoms, das von einem Platz der Krümmung null auf ein Platz der Krümmung K bewegt wird, ist gegeben durch:

$$\Delta\mu(K) = K\gamma_i\Omega, \quad (2.3)$$

worin γ_i die Grenzflächenenergie und Ω das atomare Volumen bezeichnen. Für den Transport entlang der Ni/C-Grenzfläche sind der Fluß der Nickelatome j_{Ni} und der Fluß der Kohlenstoffatome j_C durch die Bedingung für die Volumenerhaltung $\Omega_{Ni} \cdot j_{Ni} + \Omega_C \cdot j_C = 0$ verknüpft. Der Fluß der Komponenten entlang der Grenzfläche ist proportional zum Gradienten des jeweiligen chemischen Potentials, das von der Krümmung der Grenzfläche und der hier nicht betrachteten Normalenkomponente der Spannung an der Grenzfläche abhängt:

$$j_{Ni} = \frac{n_{Ni} \delta D_{i,Ni}}{kT} \nabla\mu_{Ni}. \quad (2.4)$$

n ist hierin die Zahl der Atome pro Volumen und δ die Grenzschichtbreite. Die Formel für die Nickel-Kohlenstoff-Gegendiffusion entlang der Grenzfläche unter Volumenerhaltung läßt sich analog der Vorgehensweise in Ref. [88] ableiten [89]. Als Entwicklungsgleichung für das Grenzschichtprofil $h(z,t)$ erhält man in der Näherung für kleine Steigungen ($\partial h/\partial z \equiv h'(z,t) \ll 1$):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = B \frac{\partial^4 h(z, t)}{\partial z^4}, \quad (2.5)$$

mit:

$$B = (\Omega \delta D_i)_{\text{eff}} \cdot \gamma_i / kT. \quad (2.6)$$

Der Faktor $(\Omega \delta D_i)_{\text{eff}}$ kann als ein effektiver kinetischer Koeffizient betrachtet werden, der den Gesamtmasstransport entlang der Grenzschicht charakterisiert.

Die Lösung von Gleichung (2.5) wird bei Mullins für folgende Randbedingungen angegeben: $h(z,0)=0$ entspricht dem ebenen Ausgangszustand, $h'(0,t)=m=\tan\beta$ und $h'''(0,t)=0$. Die letzte Bedingung steht für einen verschwindenden Massenfluß aus der Korngrenze heraus. Die Lösungsfunktion $h(z,t)$ wird als Reihenentwicklung mit rekursiv berechneten Koeffizienten angegeben. Für die Tiefe der Vertiefung an der Korngrenze ergibt sich:

$$d = 0,78 \cdot m(Bt)^{1/4}, \quad (2.7)$$

und für die Breite zwischen den beiden Maxima:

$$w = 4,6 \cdot (Bt)^{1/4}. \quad (2.8)$$

Ein Loch in der Nickelschicht entsteht dann, wenn sich im Verlauf des Temperns die Wurzeln der Vertiefungen von den beiden Seiten einer Nickelkorngrenze treffen, das heißt: $2d=d_{\text{Ni}}$. Mit der aus dem Experiment gewonnenen hierfür nötigen Zeit läßt sich aus Gleichung (2.6) und der Korn- und Grenzflächenenergie ein effektiver Grenzflächendiffusionskoeffizient D_i berechnen. In Abschnitt 2.2.1 wurde gezeigt, daß die ersten Löcher in einer 3 nm Nickelschicht zwischen zwei 10 nm Kohlenstoffschichten nach rund 20 min bei etwa 680 K zu beobachten sind. Auch in TEM-Querschnitten von Multilayern findet man die Nickelschicht durchtrennende Kohlenstoffkanäle nach Temperaturbehandlung von 20 min bei etwa 670 K [55].

Benötigt werden weiterhin die Korngrenzenenergie γ_{gb} und die Grenzflächenenergie γ_i zwischen Nickel und Kohlenstoff. Die Korngrenzenenergie hängt von der Fehlorientierung der Körner untereinander ab und erreicht für Ni (110) Flächen Werte bis zu $1,7 \text{ J/m}^2$ bei 60° [90]. Als mittlerer Wert läßt sich mit den in Ref. [90] angegebenen Koeffizienten ein Wert von $\gamma_{\text{gb}} \approx 1 \text{ J/m}^2$ bei 680 K ermitteln. Für die Grenzflächenenergie γ_i sind aus der Literatur keine Werte bekannt. Die Abschätzung eines Maximalwerts für γ_i stellt die Summe der Oberflächenenergien von Nickel ($1,9 \text{ J/m}^2$ [91]) und amorphen Kohlenstoff dar, wobei letztere größer sein sollte als die Oberflächenenergie von Graphit ($0,07 \text{ J/m}^2$ [92]) und daher für die folgende Betrachtung gleich 1 J/m^2 gesetzt wird. Nach Gleichung (2.2) nimmt die Grenzflächenenergie ihr Minimum zwischen einem Zustand gänzlich entmischter Systeme und einer weitgehend diffusen Grenzschicht an. Die Abschätzung einer oberen Grenzflächenenergie γ_i von $\sim 3 \text{ J/m}^2$ entspricht dabei der Annahme entmischter Systeme und ist aufgrund der endlichen Ausdehnung des realen Übergangs zwischen den Nickel- und Kohlenstoffschichten gerechtfertigt.

Um innerhalb von 20 min bei 680 K ein Loch in einer 3 nm Nickelschicht zu erzeugen ist demnach ein Grenzschichtdiffusionskoeffizient von mindestens $D_i = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ erforderlich (mit $\gamma_i = 3 \text{ J/m}^2$, $\gamma_{\text{gb}} = 1 \text{ J/m}^2$, $\Omega = 9,2 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$, $\delta = \Omega^{1/3}$). D_i liegt damit im Bereich der in Tabelle 2.1 angegebenen Diffusionskonstanten für die Diffusion von C in Ni. Für niedrigere Werte von γ_i sinkt auch der notwendige Diffusionskoeffizient, der für $\gamma_i = 2 \text{ J/m}^2$ bereits im Bereich der schnelleren Diffusionsrichtung für Ni in C liegt. Der Materialtransport entlang der

Grenzschicht erfolgt also schnell genug, um die Entstehung von Löchern durch Korngrenzenvertiefung bewirken zu können.

Volumendiffusion: Betrachtet man anstelle der Oberflächen- bzw. Grenzflächendiffusion die Volumendiffusion einer Komponente der Gleichgewichtskonzentration n_e und deren Anreicherung in der Korngrenze als geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß für die Korngrenzenvertiefung, so kann man dem in Ref. [93] von Mullins vorgeschlagenen Weg folgen. Auf die Einzelheiten der Herleitung soll hier nicht eingegangen werden, dafür aber das für die Abschätzung der erforderlichen Volumendiffusionskonstante notwendige Ergebnis vorgestellt werden. Als Lösung erhält man für die der Gleichung (2.5) analoge Gleichung für die Tiefe d der Korngrenzenvertiefung:

$$d = 0,86 \cdot m(At)^{1/3}, \quad (2.9)$$

und für die Breite zwischen den Maxima:

$$w = 5,0 \cdot (At)^{1/3}. \quad (2.10)$$

Der Faktor A steht für:

$$A = \Omega^2 D_v n_e \cdot \gamma_i / kT, \quad (2.11)$$

worin n_e die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit und D_v der Volumendiffusionskoeffizient sind.

Für die Entstehung eines Lochs in einer 3 nm Nickelschicht durch Volumentransport von Kohlenstoff in Nickel und Gleichgewichtskonzentration der Lösung erfolgt die Abschätzung der Volumendiffusionskonstante analog dem Vorgehen für den Grenzflächentransport. Es ergeben sich für $\gamma_i \geq \gamma_{gb}$ Diffusionskonstanten, die um mindestens eine Größenordnung größer sein müßten als die Diffusion von C in Ni nach Tabelle 2.1 ($\gamma_i \geq \gamma_{gb} = 1 \text{ J/m}^2$ folgt: $D_v \geq 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$). Der Volumentransport von Kohlenstoff in Nickel und dessen Anreicherung in Korngrenzen erscheint daher als weniger bedeutend.

Nachbarkorngrenzen: Die obige Betrachtung der Korngrenzenvertiefung ging von einer einzelnen Korngrenze aus. Wenn jedoch die Breite der Vertiefung w in die Größenordnung der Korngröße g kommt, müssen auch die benachbarten Korngrenzen berücksichtigt werden. Ein Gleichgewichtszustand ohne weitere Vertiefung der Korngrenze kann erreicht werden, wenn die Krümmung über die gesamte Kornoberfläche konstant wird. Dies erfolgt für einen Gleichgewichtswinkel β , unter dem sich Korngrenze und Oberfläche treffen. Für die Tiefe der Korngrenze d_e gilt dann [94]:

$$d_e = \frac{w}{2} \cdot \frac{2 - 3 \cos \beta + \cos^3 \beta}{3 \sin^3 \beta}. \quad (2.12)$$

Bleibt die Gleichgewichtstiefe der Korngrenze kleiner als die halbe Schichtdicke, so können sich keine Löcher bilden. Dieser Zustand ist in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt. Es gibt also eine kritische Korngröße $g_c = w$, die die Körner der Schicht mindestens aufweisen müssen, damit Löcher durch Korngrenzenvertiefung entstehen können.

Die beobachteten Korngrößen sind aber für alle untersuchten Nickelschichtdicken bis zu 7 mal kleiner als die berechneten g_c , was insbesondere für $\gamma_i > \gamma_{gb}$ gilt. Dieser Tatbestand scheint den Mechanismus der Korngrenzenvertiefung also nicht zu bestätigen. Andererseits ist die Größenverteilung der Kristallite nicht einheitlich, und das Vorhandensein von Dreifachkorn-

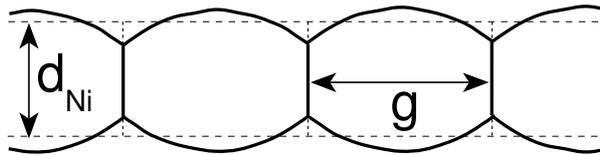


Abbildung 2.15: Gleichgewichtszustand, wie er im Verlauf der Korngrößenvertiefung bei kleinen Korngrößen an der Nickel / Kohlenstoff-Grenzschicht auftreten kann.

grenzen als womöglich bevorzugter Orte für Vertiefungen muß bei einer genaueren Betrachtung berücksichtigt werden.

Entmischung von Ni und C

Die laterale Entmischung der übersättigten Nickelschichten oder der Zerfall des Ni_3C können zu Kohlenstoffausscheidungen innerhalb der Nickelschicht führen, die bei weiterem Anwachsen die Schicht durchtrennen. Löcher können also auch bei kleineren Kristallitgrößen als g_c durch das Ausscheiden von Kohlenstoff in den Nickelschichten entstehen. Bevorzugte Zentren der Keimbildung sind hier die Nickelkorn Grenzen, insbesondere die Dreifachkorn Grenzen aufgrund der verringerten Keimbildungsenergie dieser Plätze, verglichen mit einer homogenen Keimbildung in der Nickelschicht.

Die katalytische Umwandlung von amorphen Kohlenstoff in Graphit durch den Mechanismus der Lösung, Diffusion und Ausscheidung von Kohlenstoff in Nickel ist für Temperaturen ≥ 773 K beobachtet worden. Eine Lochentstehung durch die Ausscheidung von Graphit an Orten bevorzugter Keimbildung kann aber für Temperaturen > 680 K nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Graphitausscheidung

Die entstandenen Löcher in den Nickelschichten wachsen, wie in Abschnitt 2.2.1 gezeigt, mit fortschreitender Temperdauer und steigender Temperatur. Graphitausscheidungen in den nickelfreien Bereichen sind für die Dreischichtsysteme bei Temperaturen ≥ 773 K nachgewiesen worden. Nach dem hierfür vorgeschlagene Lösungs-Diffusions-Ausscheidungs-Mechanismus geht amorpher Kohlenstoff in Nickel in Lösung, wird durch Volumen- oder Grenzschichtdiffusion transportiert und als Graphit wieder ausgeschieden. Antreibend wirkt hierbei die Verringerung der freien Energie des Kohlenstoff beim Übergang vom amorphen Zustand nach Graphit. Geht man davon aus, daß die Volumendiffusion den Hauptmasstransport trägt, so läßt sich die Wachstumsgeschwindigkeit einer Graphitausscheidung aus dem Kohlenstofffluß ermitteln:

$$j = n_c (D_c / kT) \nabla \mu_c \quad (2.13)$$

Hierbei wird der Gradient des chemischen Potentials auf die einfachste Art und Weise abgeschätzt: $(\mu^{a-C} - \mu^{g-C}) / (d_{\text{Ni}}/2)$. Die Differenz $\mu^{a-C} - \mu^{g-C}$ wird anhand der in Ref. [79] gewonnenen Kristallisationswärme (19 kJ/mol) für die Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Graphit bei der Beteiligung von Co berechnet. Für die Wachstumsgeschwindigkeit der Graphitausscheidungen wird aus dem Experiment ein Wert von $v = j \cdot \Omega_c = 0,01$ nm/s abgeschätzt, was der Entstehung eines Lochs von 10 nm Durchmesser in einer Zeit von 1000 s entspricht. Bei einer 3 nm Nickelschicht wäre also nach Gleichung (2.13) bei 800 K ein Volumendiffusionskoeffizient von $D_v = 2,3 \cdot 10^{-13}$ cm^2/s und bei 700 K von $D_v = 2,0 \cdot 10^{-13}$ cm^2/s notwendig, um das

beobachtete Lochwachstum zu erklären ($n_C=2,6 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $\Omega_C=8,9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$). Beide Werte stimmen gut mit den Tabellenwerten für die Volumendiffusion von C in Ni überein (Tabelle 2.1), womit sich das Lochwachstum gut durch die fortschreitende Graphitausscheidung, angetrieben durch die Differenz der freien Energie von amorphem Kohlenstoff und Graphit, beschreiben läßt.

Lochwachstum infolge Grenzflächenreduzierung

Die Reduzierung der Grenzflächenenergie zwischen Nickel und Kohlenstoff erfolgt bei der Agglomeration der Nickelschichten durch einen Übergang zu einem günstigeren Verhältnis von Volumen zu Oberfläche. Betrachtet man die Kapillarkräfte aufgrund der variierenden Krümmung entlang der Grenzschicht als Triebkraft des Lochwachstums, so läßt sich für vorwiegende Grenzschichtdiffusion das Lochwachstum durch eine Gleichung wie (2.5), aber ohne die Näherung schwacher Steigung beschreiben [88]. Die Wachstumsgeschwindigkeit eines großen Lochs (Lochradius $> d_{Ni}$) ist dabei gleich der Schrumpfgeschwindigkeit eines zweidimensionalen in Kohlenstoff eingebetteten Nickelteilchens. Für ein ellipsoidales Nickelteilchen mit den Halbachsen c und a ($c > a$) ergibt sich die Schrumpfgeschwindigkeit in Längsrichtung durch Einsetzen der Ellipsengleichung in (2.5):

$$v = 3Bc(a^2 - c^2) / a^6 .$$

Wählt man $a=d_{Ni}/2=1,5 \text{ nm}$, $c=3 \text{ nm}$ und verwendet den oben aus Gleichung (2.7) erhaltenen Parameter $B \approx 10^{-37} \text{ m}^4/\text{s}$, so ergibt sich eine Geschwindigkeit von $v=-0,5 \text{ nm/s}$. Dies ist deutlich schneller als die aus dem Experiment ermittelte Geschwindigkeit. Die Abschätzung zeigt also, daß der Übergang der flachen Nickelinseln in eine sphärische Form hinreichend schnell erfolgen kann.

Die wahrscheinlichsten Mechanismen für Lochentstehung und Wachstum sind also Ausscheidungs Vorgänge von Kohlenstoff. Oberhalb 773 K erfolgt dies in der Form von Graphit als Lösungs-Diffusions-Ausscheidungs-Mechanismus. Für vorherrschenden Materialtransport entlang der Grenzschicht ist eine Lochentstehung auch durch Korngrenzenvertiefung möglich. Das Wachstum der in der Nickelschicht entstandenen Löcher wird durch Kapillarkräfte angetrieben. Für den Fall der Graphitausscheidung wirkt die Differenz der freien Energie zwischen amorphem Kohlenstoff und Graphit als zusätzliche Triebkraft.

Der Grad des Zerfallsprozesses für unterschiedliche Schichtdickenkombinationen bei 773 K läßt sich durch den relativen Ni-Schichtdickenanteil β beschreiben. Der Übergang in einzelne Nickelcluster oder Bereiche von Clusteragglomeraten ist demnach bei kleinerem β weiter fortgeschritten. Die mittlere Clustergröße und die Breite der Verteilung läßt sich durch die Wahl der Schichtdickenkombination steuern.

3 Mischsysteme

Im vorangegangenen Abschnitt wurde ein Bild der Stabilität von Nickel / Kohlenstoff-Schichtsystemen entworfen. Reine Mischsysteme stellen im Vergleich dazu zwar einen vom Gleichgewicht weiter entfernten metastabilen Zustand dar, der durch den Wegfall der Grenzschichten aber weniger komplex ist. Aufgrund der Schwierigkeit der Probenpräparation sind Mischsysteme bisher allerdings kaum untersucht. In der Literatur findet man hierzu Veröffentlichungen mit dem Ziel, die Bildung von Ni₃C zu untersuchen [75] oder die Stabilität von Karbiden der Übergangsmetalle oder Ni-C-Mischungen bei Oxidation zu betrachten [95, 96]. Künstliche Mischungen lassen sich aber auch als Modellsysteme verstehen, an denen einzelne in den Schichtsystemen auftretende Vorgänge exemplarisch betrachtet werden können. In Ref. [75] ist auf diese Weise die Bildung von Ni₃C bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden, wobei die Schichten durch simultanes Abscheiden von Nickel und Kohlenstoff aus ECR-Plasmaquellen erzeugt wurden.

Als ausgesprochener Nichtgleichgewichtsprozeß eignet sich die PLD besonders gut, dünne Schichten künstlicher Mischungen herzustellen, deren Stabilität unter lokalisiertem Energieeintrag im folgenden Abschnitt betrachtet wird. Dazu wird erst eine kurze theoretische Einführung in das Lasertempern dünner Schichten gegeben, wobei auf die Temperaturverteilung und die optischen Eigenschaften eingegangen wird. Der lokalisierte Energieeintrag durch Laserbestrahlung dient dann dazu, im sich ergebenden lateral abfallenden Temperaturfeld unterschiedliche Stadien der morphologischen Veränderungen zu erzeugen. Die erhaltenen Strukturen werden hinsichtlich Topographie und magnetischem Kontrast im AFM untersucht und diese Ergebnisse mit Morphologie und Phasengehalt aus TEM-Untersuchungen vergleichend diskutiert.

3.1 Lasertempern dünner Schichten auf transparentem Substrat

Der Hauptvorteil bei der Verwendung eines Lasers als Wärmequelle liegt in der Möglichkeit, den Energieeintrag sowohl räumlich als auch zeitlich zu begrenzen. Für den Erwärmungsprozeß sind auf der einen Seite die Laserleistung und die gewählte Wellenlänge, auf der anderen Seite die optischen und thermischen Eigenschaften der Probe bestimmend. Die dabei verwendeten Laserleistungen sind relativ moderat, so daß als einzig gewollter Effekt der Bestrahlung die Temperaturerhöhung des gewählten Probenmaterials erfolgt, welches dann aufgrund seiner eigenen Eigenschaften reagiert.

Bevor im folgenden auf die speziellen Substrateigenschaften eingegangen wird, soll die Temperaturverteilung in einem Festkörper in Abhängigkeit von den Bestrahlungsbedingungen behandelt werden.

Temperaturverteilung bei Laserbestrahlung

Der gebräuchlichste Ansatz für die laterale Intensitätsverteilung in einem Laserstrahl ist ein zylindersymmetrisches Gaußprofil.

$$I(r) = I(r = 0) \exp(-r^2/R_0^2).$$

Hierin ist $I(r=0)$ die Intensität auf der Achse und $R_0=r_{1/e}$ bezieht sich über $R_0=r_{\text{HWHM}}/(\ln 2)^{1/2}$ oder $R_0=r_{1/e^2}/2^{1/2}$ auf die gebräuchlichen Strahlradien. Strenggenommen gilt diese Verteilung nur für einen Laser, dessen Resonator in der TEM₀₀-Mode betrieben wird, was im folgenden vorausgesetzt wird.

Als Lösung der Wärmeleitungsgleichung erhält man mit diesem gaußförmigen Strahl für einen sich über einen Halbraum erstreckenden Körper folgende Ausdrücke für die Temperaturerhöhung an der Oberfläche ($z=0$) [6].

- Der zeitlichen Verlauf der Temperaturzunahme auf der Strahlachse ($r=0$):

$$T(r=0, t) = \frac{A \cdot P}{R_0 \cdot k \cdot \pi^{3/2}} \cdot \arctan\left(\frac{2\sqrt{kt}}{R_0}\right). \quad (3.1)$$

- Der radiale Temperaturverlauf im stationären Fall ($t=\infty$):

$$T(r, t = \infty) = \frac{A \cdot P}{2 \cdot R_0 \cdot k \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{R_0^2}\right) \cdot I_0\left(\frac{r^2}{R_0^2}\right). \quad (3.2)$$

- Der stationären Fall ($t=\infty$) auf der Strahlachse ($r=0$):

$$T(r=0, t = \infty) = \frac{A \cdot P}{2 \cdot R_0 \cdot k \cdot \sqrt{\pi}}, \quad (3.3)$$

wobei P die Laserleistung, A der absorbierte Anteil der Strahlung, k die Wärmeleitfähigkeit und $2(kt)^{1/2}=\delta$ die thermische Diffusionslänge des bestrahlten Materials ist. Die Funktion I_0 ist die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung. Ein gaußförmiges Strahlprofil führt also zu einer stationären Temperaturverteilung. Abbildung 3.1 zeigt den normierten radialen Verlauf des Temperaturprofils für einen Laserspottadius von $R_0=349$ nm im Vergleich zum zugehörigen Intensitätsprofil des Laserstrahls.

Die stationäre Lösung erweist sich als anwendbar, da sich aus dem Vergleich von Gleichung

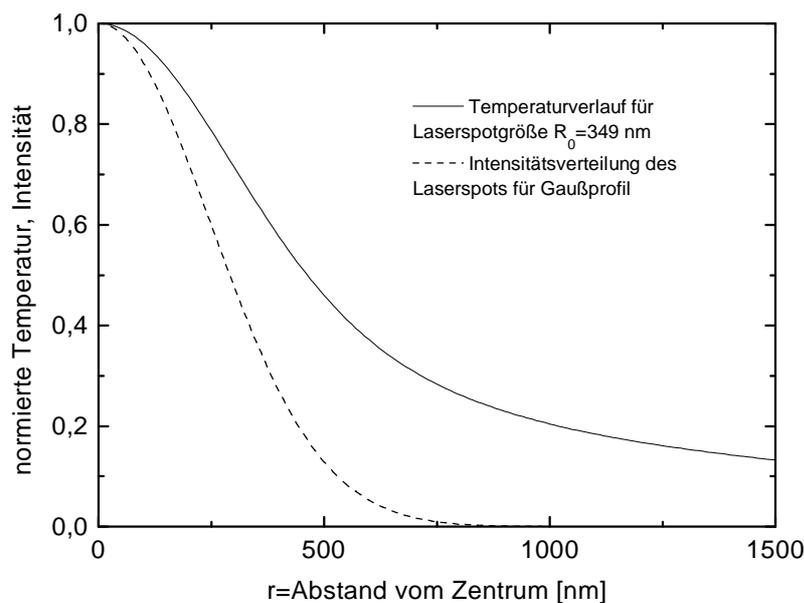


Abbildung 3.1: Normiertes Temperaturprofil nach Gleichung (3.2) für eine Laserspottadius von 349 nm und gaußförmigen Intensitätsverteilung des Laserspots.

(3.1) und (3.3) abschätzen läßt, daß 90 % der Temperatur des stationären Zustands bei $r=0$ in einer Zeit $t \approx 10 \cdot R_0^2 / \kappa$ erreicht wird, was für das Quarzglassubstrat (Wärmediffusionskoeffizient $\kappa = 8,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$) nach 150 ns der Fall ist. Im scannenden Betrieb bewegt sich der Laserstrahl mit einer Geschwindigkeit von 1,3 mm/s und hat sich somit nach 150 ns um weniger als einen nm weiterbewegt. Auch die Abschätzung der thermischen Diffusionslänge zeigt, daß die stationäre Näherung das Temperaturprofil sehr genau beschreibt. In der Zeit, in der der Laserstrahl um einen μm gewandert ist, beträgt die Diffusionslänge $\delta = 2\sqrt{\kappa t} \approx 49 \mu\text{m}$.

Einfluß des abbildenden Objektivs auf das Strahlprofil

Der Einfluß eines abbildenden Systems, wie es das Objektiv des Mikroskops darstellt, soll als nächstes betrachtet werden. Ein Strahl gaußförmiger Intensität, der sich in einem beugungslimitierten System ausbreitet, bleibt immer gaußförmig, solange Apertureffekte nicht berücksichtigt werden. Vernachlässigt man also in erster Näherung Beugungseffekte aufgrund endlicher Ausdehnung von Linsen und Blenden, so gilt dies auch für einen fokussierten Strahl in der Nähe des Brennpunkts [4, 6]. Unter dieser Annahme kann man die Intensitätsverteilung im Abstand z von der Fokusebene ($z=0$) berechnen, um die Tiefe des Fokusbereichs abzuschätzen, der eine bestimmte Mindestleistung zur Verfügung stellt. Der gaußsche Strahl wird längs seiner Ausbreitungsrichtung dazu durch eine Radiusfunktion $r(z)$ beschrieben [4, 97]:

$$r(z) = R_0 \sqrt{\left(\frac{z}{c}\right)^2 + 1}. \quad (3.4)$$

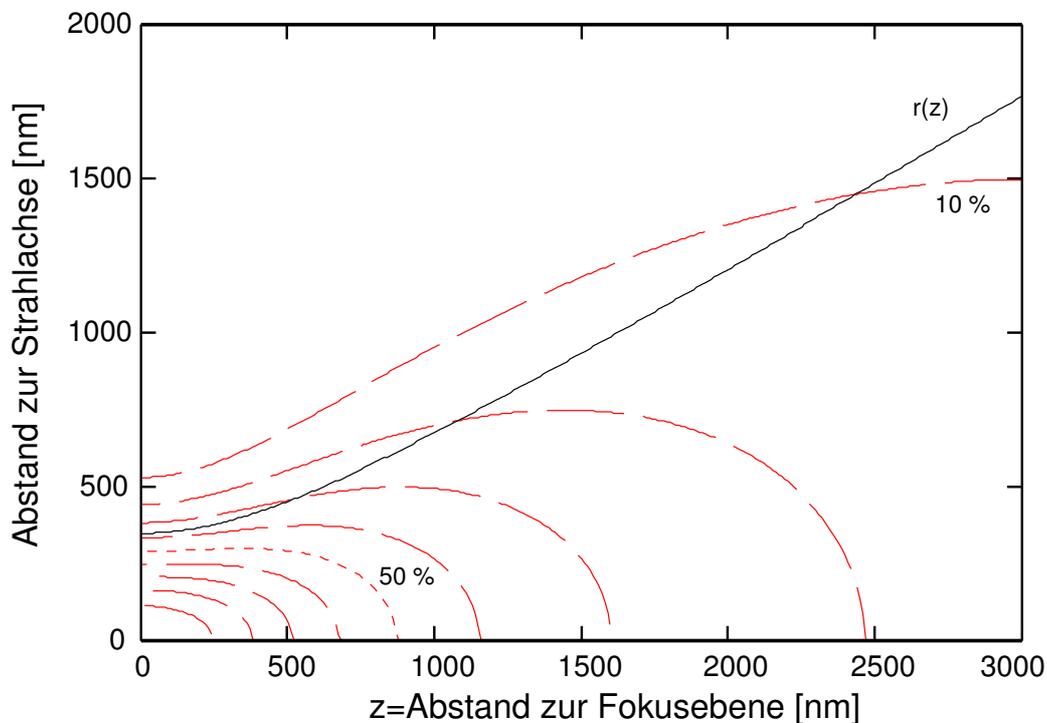


Abbildung 3.2: Querschnitt durch den Strahlengang in der Nähe der Fokusebene ($z=0$). Dargestellt sind Linien gleicher Intensität für ein gaußförmiges Strahlprofil bezogen auf $I(z=0)$ in Schritten von 10 %, von 90 % innen bis 10 % außen. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verlauf der Radiusfunktion nach Gleichung (3.4).

Als durchgezogene Linie ist diese Zunahme des Strahlradius in Abhängigkeit vom Abstand zur Fokusebene in Abbildung 3.2 eingezeichnet. Der hierzu eingeführte charakteristische Strahlparameter c ist die Rayleigh-Länge, die den Abstand zur Fokusebene angibt, über den der Strahldurchmesser um weniger als $2^{1/2}$ variiert.

$$c = R_0 \cdot \cot\left(\sin^{-1}\left(\frac{NA}{n}\right)\right), \quad (3.5)$$

wobei NA die numerische Apertur des Objektivs ist und n den Brechungsindex des Probenmediums bezeichnet [98]. Für $NA=0,5$ und $n=1$ hat der Rayleigh-Bereich $-c \leq z \leq c$ eine Ausdehnung von $1 \mu\text{m}$. Abbildung 3.2 zeigt Linien konstanter Intensität des Laserstrahls bezogen auf $z=0$ als Querschnitt durch den Strahlengang in der Nähe der Fokusebene.

Das verwendete Objektiv beschneidet den Laserstrahl, wobei das Verhältnis von Laserstrahldurchmesser zu Objektivpupille $1,01$ beträgt. Für Werte kleiner $0,6$ erhält man einen überwiegend gaußförmigen Charakter des Spots in der Fokusebene, für Werte größer 2 einen überwiegend Airy-Charakter [99]. Es ist also zu erwarten, daß die maximal in der Fokusebene erreichte Leistung aufgrund von Beugungseffekten geringer ausfällt als für ein reines Gaußprofil.

Einfluß der optischen Eigenschaften auf das Temperaturprofil

Die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen in mehrschichtigen leitenden Medien wird für einen metallischen Film bei Born und Wolf [100] ausführlich behandelt. Mit dem dort angegebenen Verfahren ergeben sich die Kurven für Transmission und Reflexion einer dünnen absorbierenden Schicht auf einem transparenten, sich über den unteren Halbraum erstreckenden Substrat als Funktion der Schichtdicke. Der Absorptionsanteil ergibt sich aus der Energieerhaltung. Bei senkrechtem Einfall des Laserstrahls sind die entsprechenden Kurven für Schichtdicken bis 45 nm und Quarzglassubstrat auf diese Weise berechnet worden und in Abbildung 3.3 für die gewählten Ni-C-Mischverhältnisse dargestellt. Der Brechungsindex von Ni beträgt hierbei $n=1,96+i3,72$ bei einer Laserwellenlänge von 633 nm ($n=1,705+i3,044$ bei 514 nm) [24], der für Kohlenstoff $n=2,71+i0,666$ ($n=2,6+i0,775$ bei 514 nm) und der für das Quarzglas $n=1,457$ ($n=1,462$). Für die unterschiedlichen Mischverhältnisse von Nickel und Kohlenstoff sind die Brechungsindizes nach der Effektive Medien Theorie berechnet worden [101]. Die gestrichelten Linien stehen für eine reine Nickelschicht, die Linien mit höchster Transmission sowie geringster Reflexion und Absorption für eine reine Kohlenstoffschicht. Die dazwischen liegenden Kurven variieren den Kohlenstoffanteil in Schritten von 20% . Für abnehmenden Nickelanteil bei einer bestimmten Schichtdicke wird die Probe also zunehmend transparent und die Reflexion wird vermindert. Der Verlauf der Absorptionskurven steigt für geringe Schichtdicken stark an und ist für Proben bis etwa 15 nm Dicke und einem Kohlenstoffanteil $\leq 60 \%$ bis auf 4% gleich. Bei größeren Schichtdicken bis 45 nm verlaufen die Absorptionskurven mit Nickelanteil bei $40 \pm 6 \%$. Für 514 nm Wellenlänge ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Absorptionskurven mit Nickelanteil verlaufen bis 15 nm Schichtdicke bei 514 und 633 nm annähernd gleich. Oberhalb ist eine erhöhte Absorption zu berücksichtigen.

Transmission und Reflexion wurden für die verwendeten Proben mit Hilfe eines HeNe-Lasers bei 633 nm Wellenlänge und einer Photozelle vermessen. Die entsprechenden Werte sind für einen Kohlenstoffanteil von 40% in Abbildung 3.3 eingetragen. Für Reflexion und Transmis-

sion liegen die meisten Meßwerte im Bereich zwischen den Kurven für 20 und 40 % Kohlenstoffanteil. Die Absorption ist wenig größer als für reines Ni und verläuft oberhalb 15 nm in guter Übereinstimmung mit der 40 at.% C Kurve bei rund 40 %.

Für ein reines Quarzglassubstrat erhält man bei der Schichtdicke Null einen Reflexionswert, der etwa doppelt so groß ist wie der theoretische Wert der Kurven in Abbildung 3.3, so daß

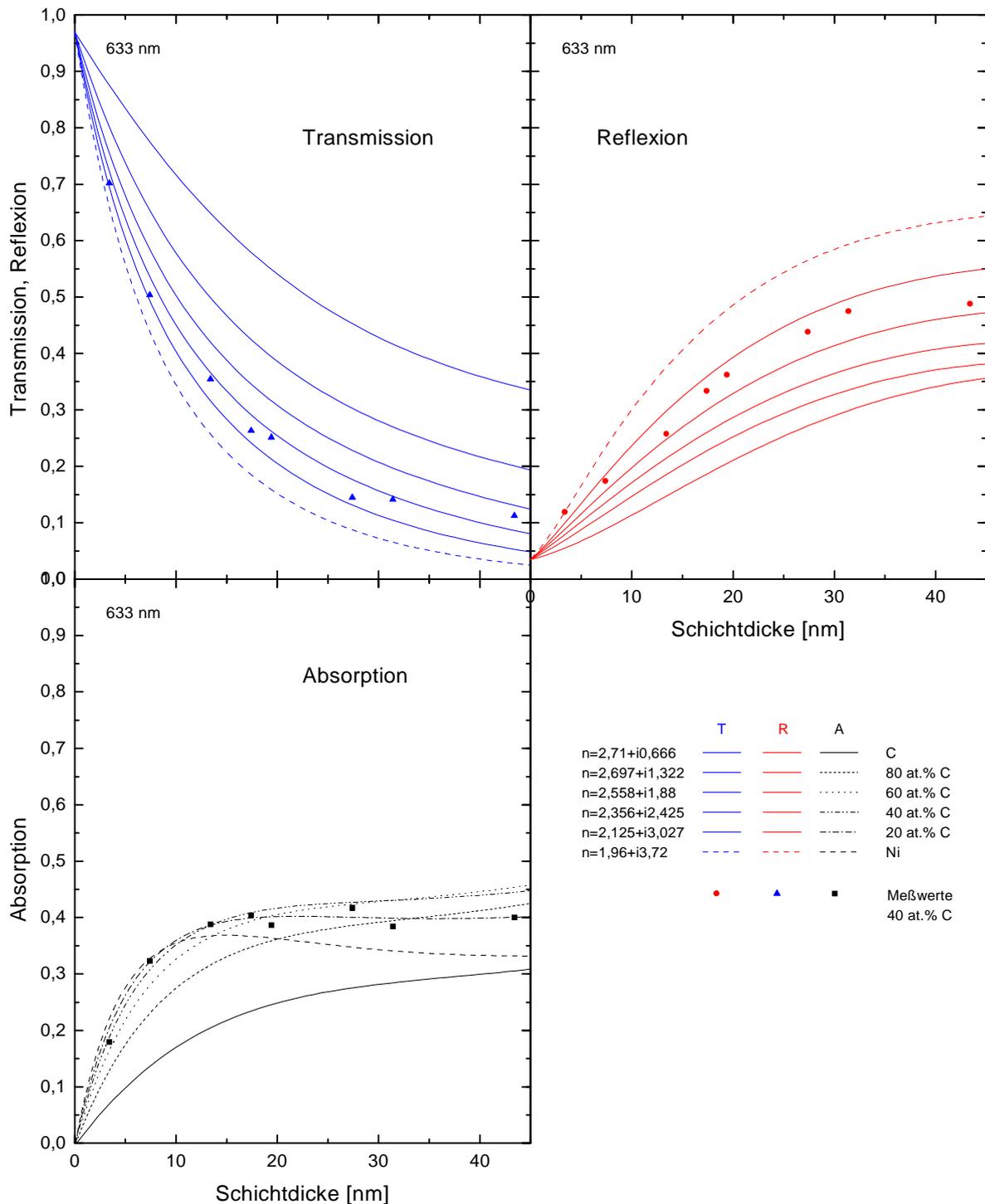


Abbildung 3.3: Reflexion, Transmission und Absorption für Ni-, C- und Mischschichten auf transparentem Substrat als Funktion der Schichtdicke. Theoretische Kurven und Meßwerte für eine Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil.

die Meßwerte für Reflexion und Transmission bei niedrigen Schichtdicken durch das Substrat beeinflußt werden. Hierfür ist vor allem die mehrfache Reflexion des Laserstrahl innerhalb des Substrats verantwortlich, die den Reflexionsanteil über den Wert für ein sich über einen Halbraum erstreckendes Substrat erhöht. Die Reflexion an der Substratrückseite läßt sich bei 1 mm Substratdicke und einem Einfallswinkel $<20^\circ$ nicht vom Primärstrahl trennen. Geht man zu größeren Einfallswinkeln über, so wird die Winkelabhängigkeit von Bedeutung. Unter Berücksichtigung der Polarisationssebene des einfallenden Laserstrahls ist der Fehler der Reflexionsmessungen aufgrund der Abweichung des Einfallswinkels von der Probennormalen kleiner 10 %. Der Anteil der Mehrfachreflexion im Substrat verliert mit zunehmender Dicke und damit abnehmender Transmission der dünnen Schicht an Bedeutung, womit sich die optischen Eigenschaften den theoretischen Kurven annähern sollten. Hier ist jedoch zu beachten, daß die Oberflächeneigenschaften der Mischproben auch aufgrund des Einflusses der Substratrauhigkeit von denen einer idealen Metallschicht abweichen werden.

Um nun die sich nach Gleichung (3.2) bzw. (3.3) ergebenden Oberflächentemperaturen zu berechnen, wird die Annahme gemacht, daß für die Wärmeleitung ausschließlich das Substrat verantwortlich ist, das aufgrund seines verschwindenden Imaginärteils des Brechungsindex aber nicht zur Absorption beiträgt. Die Absorption des Laserlichts in der dünnen Metallschicht erfolgt über die Anregung von Leitungselektronen, die bei Zimmertemperatur in Metallen fast den gesamten Wärmetransport tragen. Nur bei verunreinigten Metallen oder ungeordneten Legierungen kann der Beitrag der Phononen mit dem der Elektronen vergleichbar werden [31]. Demnach ist der maximale Beitrag zur lateralen Wärmeableitung in der Schicht für eine reine Nickelschicht zu erwarten, wofür die in Abschnitt 1.5.1 gemachten Überlegungen zur elektrischen Leitfähigkeit analog gelten. In erster Näherung läßt sich deshalb die laterale Wärmeableitung vernachlässigen, da die Schichtdicken mit maximal 43 nm in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen in Metallen bleiben.

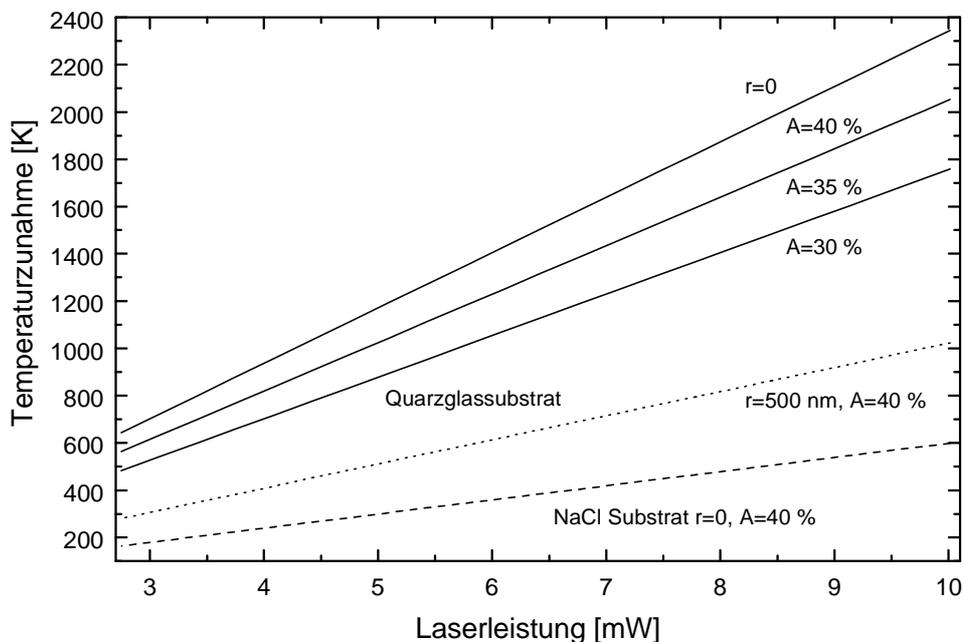


Abbildung 3.4: Temperaturzunahme als Funktion der Laserleistungen bei Absorptionswerten von 30, 35, 40 % und Quarzglassubstrat ($k=1,38$ W/Km, durchgezogene Linien), im Abstand 500 nm von der Strahlachse bei 40 % Absorption (gepunktete Linie) und für NaCl-Substrat bei 40 % Absorption ($k=5,4$ W/Km, unterbrochene Linie).

Die Temperaturabnahme in z-Richtung entspricht unter Annahme einer reinen Oberflächenabsorption bei einer Nickelschicht in 30 nm Tiefe lediglich einer Verminderung der Oberflächentemperatur um 9 % [4]. Setzt man einen idealen Wärmekontakt zwischen dem Substrat und der dünnen Schicht voraus, so wird also das Absorptionsverhalten durch die Metallschicht bestimmt und die Wärmeableitung ausschließlich durch das Substrat. Abbildung 3.4 zeigt die sich bei verschiedenen Laserleistungen ergebende Temperaturzunahme auf der Strahlachse für unterschiedliche, als konstant angenommene Absorptionswerte und unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten des Substrats. Die gepunktete Linie zeigt die Temperaturzunahme im Abstand 500 nm von der Strahlachse bei einer Absorption von 40 % und einem Quarzglassubstrat. Aufgrund der als temperaturunabhängig angenommenen Absorption und Wärmeleitfähigkeit werden Effekte, die durch die Reaktion der Schicht auf die Erwärmung hervorgerufen werden, nicht berücksichtigt. Auf die speziellen Eigenschaften der Ni/C-Mischproben wird im folgenden experimentellen Teil eingegangen.

3.2 Lokalisiertes Tempern von Ni-C-Mischsystemen

Probenpräparation und lokalisierter Energieeintrag im Laserrastermikroskop

Die Mischproben für die Lasermodifikation sind im Zweistrahlverfahren durch das aufeinanderfolgende Abscheiden von Ni- und C-Einzelschichten mit Schichtdicken kleiner 0,5 nm hergestellt worden. Durch Variation der Schichtdickenverhältnisse läßt sich der relative Anteil der Elemente einstellen. Es wurden Proben mit 20, 40, 60 und 80 at.% Kohlenstoff hergestellt und auch einzelne Kohlenstoff- und Nickelschichten untersucht. Als Substrat wurden polierte Quarzglasplättchen von $10 \times 10 \times 1$ mm Kantenlänge vom Typ SQ1 Sico Jena GmbH verwendet, die eine Wärmeleitfähigkeit von 1,38 W/Km bei Raumtemperatur und einen Brechungsindex von 1,462 bei 514 nm Wellenlänge aufweisen. Für die TEM-Präparation wurden die dünnen Schichten auf frisch gespaltenen NaCl-Einkristallen abgeschieden, um durch Abflottieren auf elektronenmikroskopische Kupfernetzchen aufgebracht werden zu können.

Als Laser für das lokale Erwärmen der dünnen Schicht dient der Ar-Ionenlaser eines Laserrastermikroskops (LSM Model 320 Carl Zeiss GmbH). Die Bewegung des Laserstrahls ist an die Prozeduren der Bilderfassung gebunden. Für den Einsatz zur Schichtmodifikation ergeben sich daraus zwei mögliche Vorgehensweisen:

Singlescan. Hierbei arbeitet das LSM im normalen Bilderfassungsmodus und rastert den ausgewählten Bildbereich mit 2^n ($n=6 - 10$) Linien. Der Linienabstand hängt von der gewählten Linienzahl und dem gewählten Bildausschnitt ab, wodurch man entweder Strichgitter oder geschlossenen Rechtecke erzeugen kann. Jede Linie wird aufgrund von Hin- und Rückbewegung zweimal vom Laserstrahl überfahren, bevor die nächste Linie begonnen wird. Die Scangeschwindigkeit beträgt 1,3 mm/s.

Linescan. In diesem Fall bewegt sich der Laserstrahl längs einer gewählten Linie in x-Richtung auf der Probenoberfläche hin und her. Die Einwirkzeit kann nur durch ein vorzuziehendes Intervall, im folgenden 5 s, manuell begrenzt werden. Durch Verschieben der Linie in y-Richtung lassen sich so ebenfalls Strichgitter erzeugen oder Linien unterschiedlicher Intensität in ein Bildfeld schreiben.

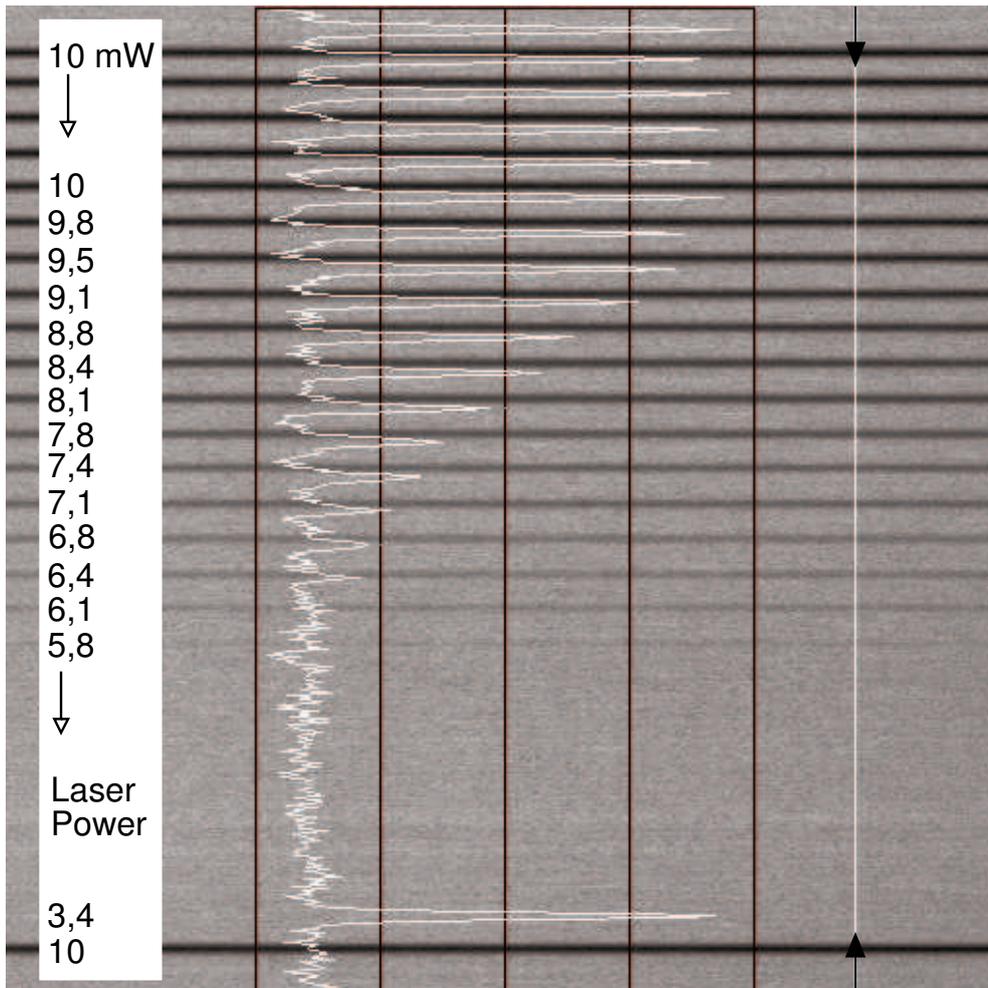


Abbildung 3.5: *Linien abnehmender Laserleistung im LSM. Linienabstand $\sim 3,3 \mu\text{m}$. Das überlagerte Reflexionsprofil ist etwas gegen die Probenposition nach oben verschoben und entspricht der Reflexion am Ort der durch die Pfeile markierten Linie.*

Die maximale Laserleistung beträgt unter Berücksichtigung der Transmission des Objektivs 10 mW, was bezogen auf die durch $r_{1/e}$ gegebene Kreisfläche einer Leistungsdichte von $2,6 \text{ MW/cm}^2$ entspricht. Durch Variation des Röhrenstroms am Laser läßt sich dessen Leistung einstellen, wobei Eichmessungen mit einem Leistungsmeßgerät einen linearen Verlauf der Parameterabhängigkeit ergeben haben.

Um die Abhängigkeit der Modifikationen in der Schicht von der Laserleistung zu untersuchen, sind Felder mit Linescans bei unterschiedlichen Laserleistungen aufgenommen worden. Abbildung 3.5 zeigt die modifizierten Bereiche als Linien von mit der Laserleistung abnehmendem Kontrast im LSM. Das überlagerte Reflexionsprofil ist etwas gegen die Probenposition nach oben verschoben. Die Transmission ist für Linien hoher Laserleistung im Vergleich zur unbehandelten Schicht ebenfalls erhöht. Die Absorption der Laserstrahlung in der Schicht führt, wie oben beschrieben, zu einer Temperaturerhöhung, wodurch Reaktionen aktiviert werden, die wiederum das Absorptionsverhalten verändern. Eine Abhängigkeit der erzeugten Strukturen von der Bestrahlungszeit ist für die verwendeten Parameter nicht beobachtet worden, womit davon ausgegangen werden kann, daß die Linienstruktur nach 5 s Bestrahlung einem stationären Zustand entspricht.

3.2.1 Topographisches Bild der lasermodifizierten Bereiche

Die Morphologie der im LSM erzeugten Strukturen ist für Proben unterschiedlichen Kohlenstoffgehalts und Schichtdicke im AFM untersucht worden. Ausgeführt worden sind die Messungen in einem Multimode-AFM Nanoscope IIIa der Firma Digital Instruments im Tapping Mode [102]. Während im konventionellen Contact Mode die Spitze mit einer konstanten Andruckkraft über die Probe bewegt wird, befindet sich die Spitze im Tapping Mode in Schwingung, die durch eine konstante Antriebskraft erzeugt wird, und berührt die Probe nur leicht bei einer bestimmten Amplitude. Verglichen mit der ungestörten Schwingung führt der

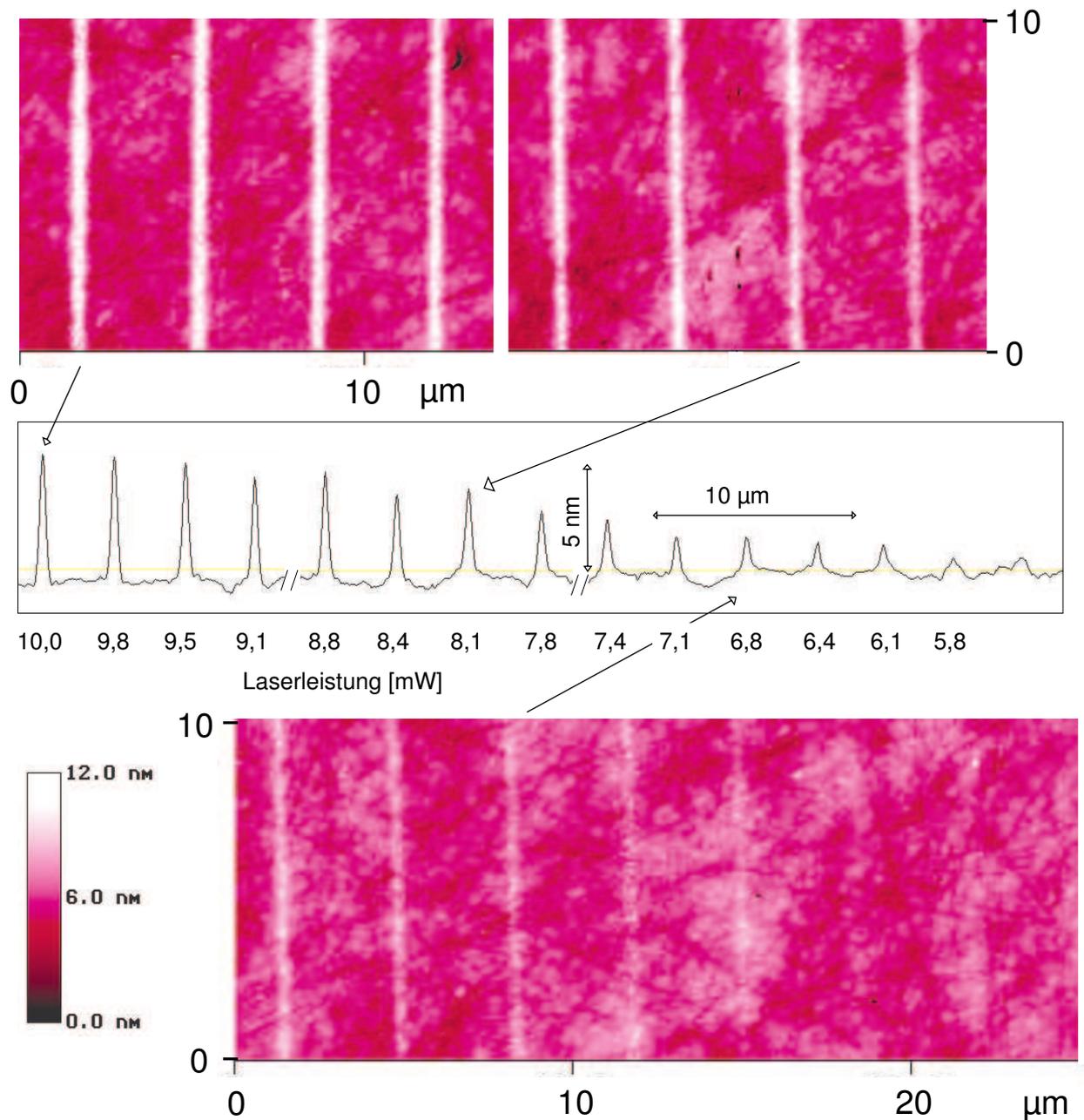


Abbildung 3.6: AFM-Aufnahmen von Linien, erzeugt bei unterschiedlicher Laserleistung auf einer Ni-Mischprobe mit 60 at.% Kohlenstoffanteil und einer Schichtdicke von 7,4 nm. Der mittlere Kasten zeigt längs der Linie gemittelte Höhenprofile und die zugehörigen Laserleistungen. Für die AFM-Aufnahmen ist die Grauwertskala des Höhenprofils unten links angegeben.

leichte Kontakt mit der Probe zu einer Dämpfung des Amplitudensignals. Der Regelkreis hält diese Amplitude konstant, während sich die Spitze über die Probe bewegt. Die Höheninformation entspricht dann der Veränderung der z-Auslenkung des piezoelektrischen Scanners, die hierfür notwendig ist. Durch das alternierende Berühren und Abheben der Spitze spielen nur Kräfte in senkrechter Richtung eine Rolle und die schleifende Bewegung der Spitze über die Oberfläche wird vermieden.

Die Topographie der Linienstruktur zeigt sich im AFM als Erhöhung gegenüber den umgebenden unbehandelten Bereichen, wobei in Abhängigkeit von der Schichtdicke zwei unterschiedliche Arten von Strukturen auftreten. Bei Schichtdicken um 8 nm erhält man eine aufgebrochene clusterartige Struktur der Linie, während bei Schichtdicken >15 nm zusätzlich eine umgebende ebene Sockelstruktur sichtbar wird.

Die typische Struktur der Linien, wie sie sich bei einem Gesamtnickelanteil an der Schichtdicke von 5 nm ergibt, ist in Abbildung 3.6 am Beispiel einer Probe mit 60 at.% Kohlenstoffanteil dargestellt. Unbehandelte Bereiche der Oberfläche haben eine glatte Struktur, die den durch die Politur bedingten Kratzspuren im Oberflächenprofil des Quarzglassubstrats folgt. Hiervon heben sich die Linien deutlich als helle, im Bild senkrecht verlaufend Strukturen ab. Die Linie selbst zeigt in höher aufgelösten Bildern eine aufgeworfene, aus Clustern von etwa 70 nm Durchmesser zusammengesetzte Struktur.

Die sich ergebenden Höhen und Breiten der Linienstruktur sind anhand von längs der Linie gemittelten Profilen ausgewertet worden, wie sie im mittleren Bereich der Abbildung 3.6 dargestellt sind. Die bei voller Laserleistung von 10 mW erreichte Höhe der Linien liegt für diese Proben bei etwa $6,9 \pm 0,4$ nm. Mit abnehmender Laserleistung sinkt auch die Linienhöhe linear ab, wobei eine leichte Tendenz zu einer geringeren Abnahme mit zunehmendem Kohlenstoffanteil beobachtet wird (siehe Abbildung 3.7). Für die Probe mit 20 at.% Kohlen-

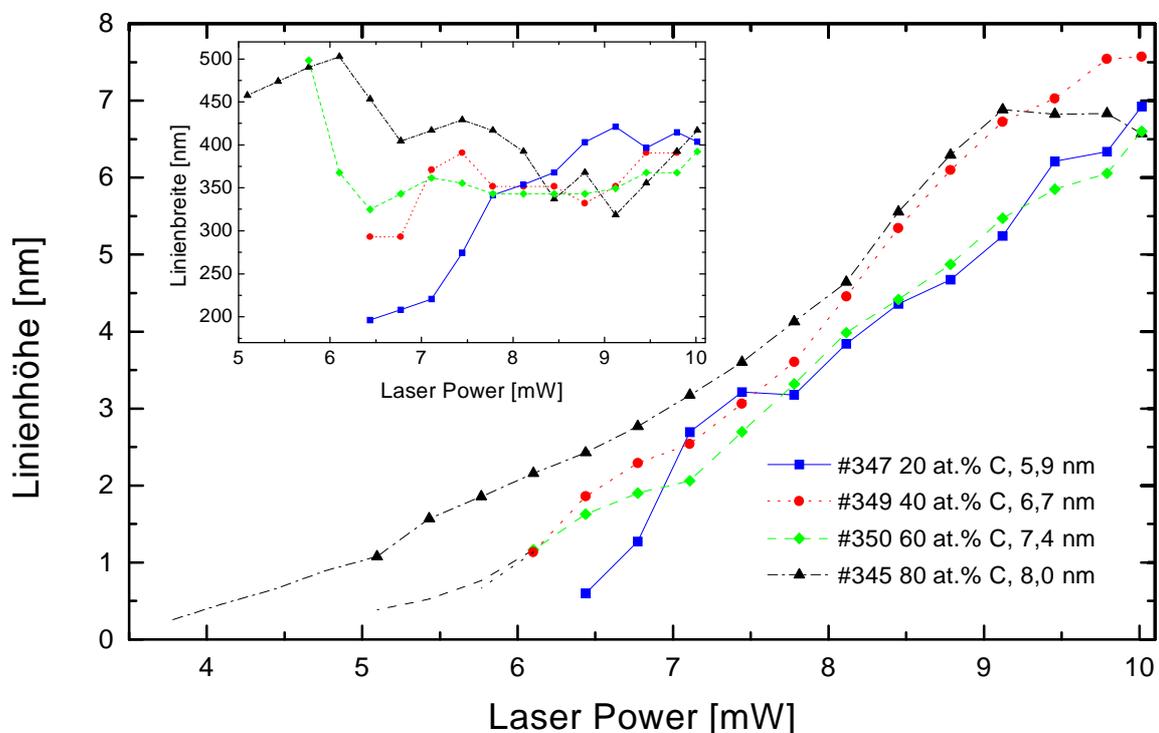


Abbildung 3.7: Höhe der Linienstruktur für Proben mit unterschiedlichem Kohlenstoffanteil und gleicher Ni-Materialmenge als Funktion der Laserleistung. Der Einschub zeigt die zugehörigen Linienbreiten als FWHM.

stoffanteil lässt sich eine Veränderung der Probe bis zu einer Leistung von 6,4 mW nachweisen, während bei höherem Kohlenstoffanteil auch bei geringeren Laserleistungen noch ein topographischer Kontrast zu erkennen ist, auch wenn keine kontinuierliche Linie mehr vorliegt. Dies ist in Abbildung 3.7 durch den Kurvenbereich ohne Symbol angedeutet.

Die Linienbreiten sind als FWHM ermittelt worden und in Abbildung 3.7 als Einschub enthalten. Für Werte der Laserleistung oberhalb 7,5 mW liegt die Breite unabhängig von der Kohlenstoffkonzentration bei einem Mittelwert von 370 ± 30 nm, was einem Intensitätsniveau von etwa 75 % bei gaußförmigem Strahlprofil entspricht. Bei geringem Kohlenstoffanteil nehmen die Linienbreite und die Höhe mit der Laserleistung ab, während bei hohen Kohlenstoffanteilen breite sehr flache Strukturen entstehen.

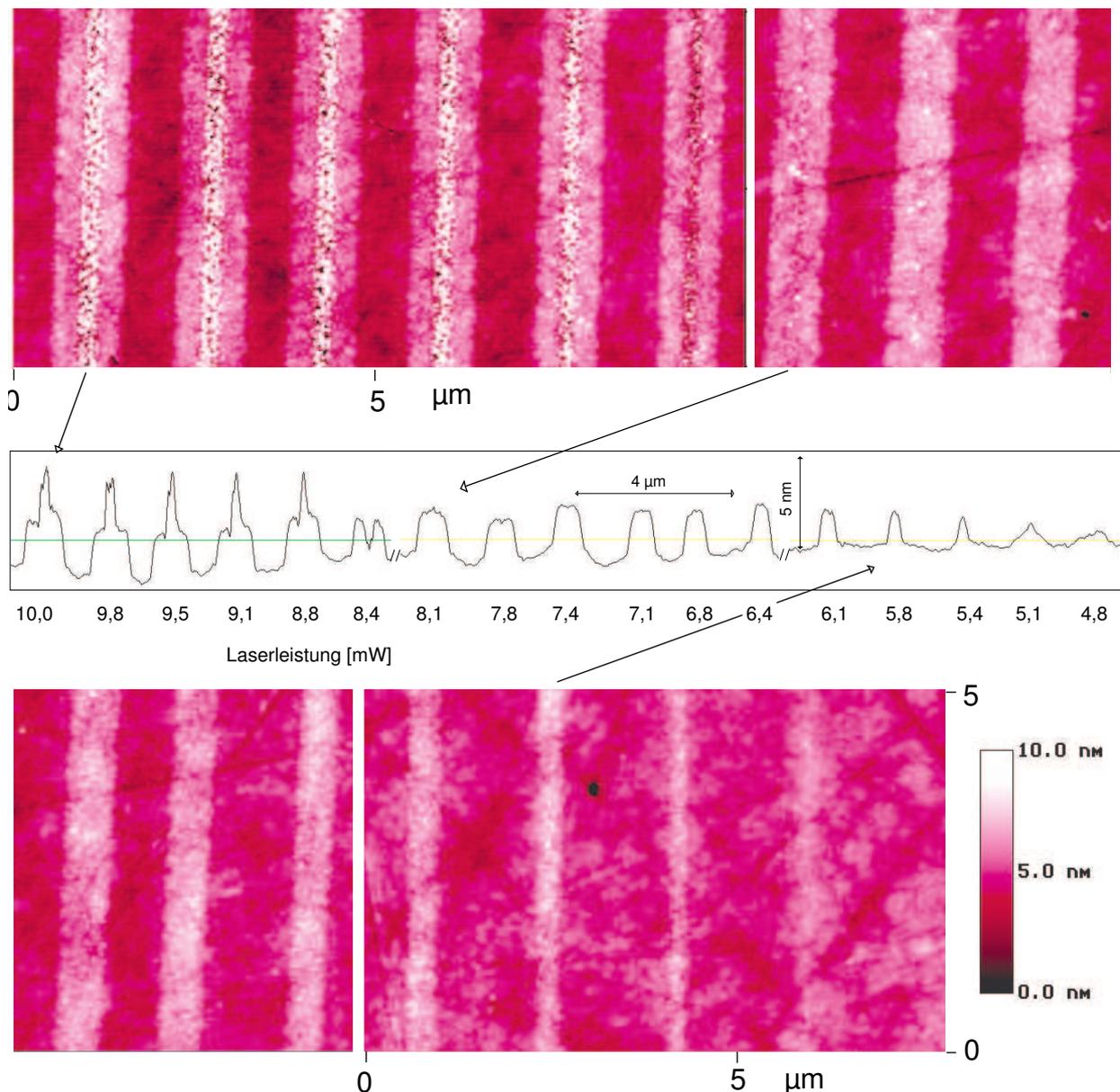


Abbildung 3.8: AFM-Aufnahmen von Linien auf einer Probe mit 40 at.% Kohlenstoffanteil und einer Schichtdicke von 19,4 nm. Im mittlern Bereich sind die zugehörigen Höhenprofile mit den entsprechenden Laserleistungen angegeben. Die Grauwertskala des Höhenprofils der AFM-Aufnahmen wird unten rechts gezeigt.

Der Einfluß der Schichtdicke auf die Linienstruktur wird im folgenden anhand der Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil beschrieben. Abbildung 3.8 zeigt AFM-Aufnahmen und die zugehörigen Höhenprofile für eine Schichtdicke von 19,4 nm. Die Topographie wird hier dominiert durch einen relativ breiten Sockel und zeigt nur bis zu einer Laserleistung von etwa 8,8 mW die bei kleinen Schichtdicken beobachtete Clusterstruktur. Bei 8,4 mW ergibt sich an Stelle der Cluster eine zerklüftete Vertiefung in der Mitte des Sockels, die für niedrigere Laserleistungen wieder verschwindet und in eine ebene Oberfläche übergeht. Unterhalb etwa 8,0 mW hat der Sockel ein annähernd rechteckiges Profil und weist auf seiner Oberfläche eine Rauigkeit auf, die gut mit Bereichen der unmodifizierten Oberfläche übereinstimmt. Diese Abfolge der Topographie mit der Laserleistung wird qualitativ für alle Proben im untersuchten Schichtdickenbereich von 15 bis 43,4 nm beobachtet.

Ausgewertete Höhenprofile sind für vier ausgewählte Proben in Abbildung 3.9 zusammengetragen. Die Höhe des Sockels ist bei allen Proben oberhalb etwa $6 \pm 0,5$ mW Laserleistung konstant und liegt auch für unterschiedlich dicke Proben im Mittel bei einheitlich $10,6 \pm 1,7$ % der Schichtdicke. Für geringere Laserleistungen nimmt die Höhe rasch ab, und ein topographischer Kontrast ist unterhalb etwa 5 mW nicht mehr nachzuweisen.

Die Höhe der Clusterstruktur in der Linienmitte liegt für 10 mW Laserleistung im Mittel bei $6,1 \pm 0,5$ nm. Das Verhalten der Höhe mit abnehmender Laserleistung ist nicht so eindeutig ausgeprägt. Tendenziell wird die Clusterstruktur bei geringeren Schichtdicken auch bei geringeren Laserleistungen noch beobachtet. Die Höhe der Clusterstruktur zeigt sich bis zu einem Übergangswert annähernd unabhängig von der Laserleistung und geht dort rasch in eine Vertiefung im Sockel über, die nur für die größte Schichtdicke von 43,4 nm nicht beobachtet wird.

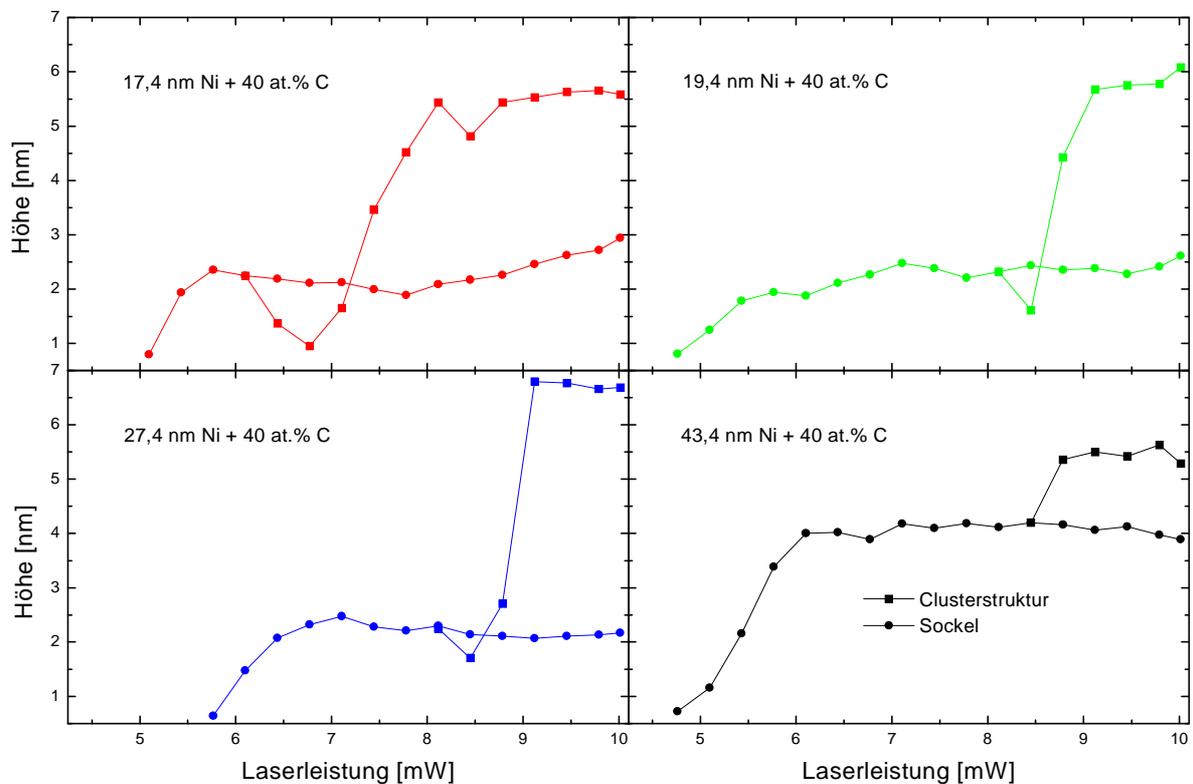


Abbildung 3.9: Höhe der Clusterstruktur (Quadrate) und des Sockelbereichs (Kreise) für Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil und verschiedenen Schichtdicken in Abhängigkeit von der Laserleistung.

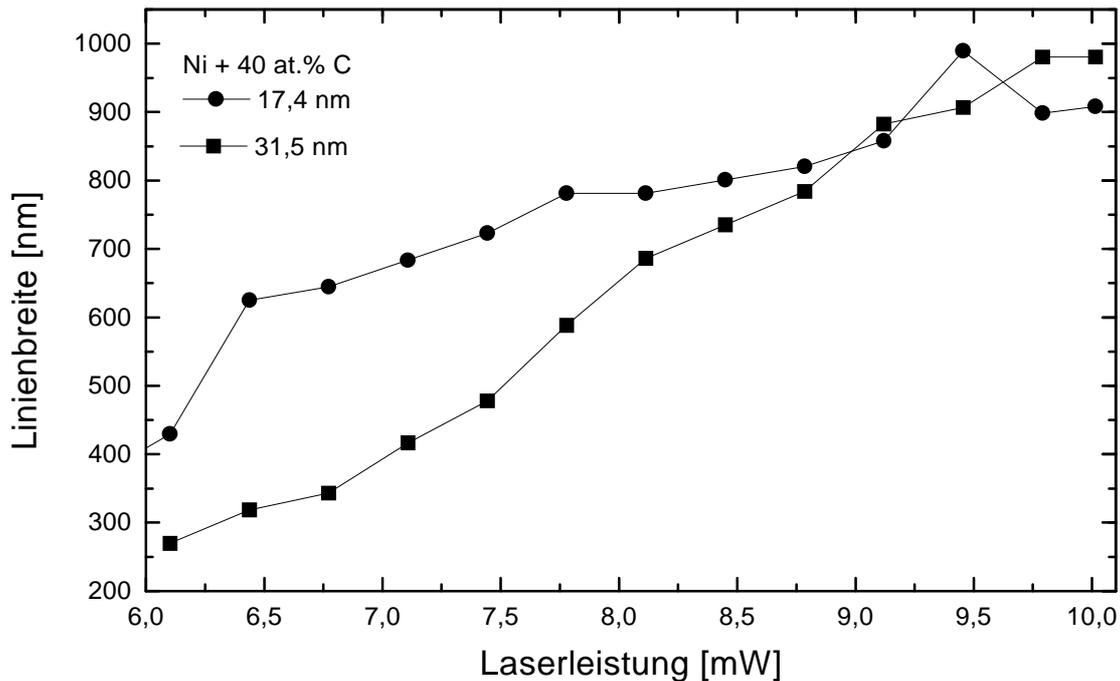


Abbildung 3.10: Breite der Sockelstruktur als Funktion der Laserleistung für Schichtdicken von 17,4 nm und 31,5 nm bei einem Kohlenstoffanteil von 40 at.%.

höhe übereinstimmen können.

Die Breite der Clusterstruktur variiert bis zu ihrem Übergang in eine Vertiefung kaum mit der Laserleistung und liegt wie bei den Proben geringer Schichtdicke bei etwa 370 ± 80 nm (FWHM). Der Bereich der Vertiefung ist geringfügig schmaler, schließt sich aber rasch mit abnehmender Laserleistung.

Für die Sockelstruktur wird eine lineare Abnahme der Breite mit der Laserleistung beobachtet (Abbildung 3.10), wobei für größere Schichtdicken der Abfall etwas steiler erfolgt als bei geringen Schichtdicken, was auf einen beginnenden Beitrag der Schicht selbst zur Wärmeleitung zurückgeführt werden kann. Die Breite fällt dabei von Werten zwischen 0,9 und 1 μm bei 10 mW Laserleistung auf auf Werte ab, die für noch kontinuierliche Strukturen minimal bei etwa 300 nm liegen.

Die Topographie der lasergetemperten Linien für die untersuchten Ni-C-Mischsysteme zeigt im AFM mit der Clusterstruktur und dem Sockel also zwei typische Strukturen. Zum Vergleich ist es daher wichtig, die Ergebnisse für Mischsysteme denen für reine Nickel- und Kohlenstoffschichten gegenüberzustellen.

Kohlenstoffschichten: Für eine reine Kohlenstoffschicht liegt das Absorptionsverhalten im Schichtdickenbereich zwischen 10 und 45 nm bei 20 bis 30 % und damit um etwa 15 % niedriger als für die Mischproben (Abbildung 3.3). Im LSM erwärmte Bereiche zeigen ein Ablösen der Kohlenstoffschicht vom Substrat, was bei durch Linescans erzeugten Strukturen zu einer Perlenschnur von Hügeln entlang der Linie führt. Bei einer 10 nm Kohlenstoffschicht ergibt sich ein Abstand der Hügel von etwa 650 nm bei einer Höhe von typischerweise 100 nm. Diese Strukturen sind bei Laserleistungen oberhalb 8,4 mW sehr regelmäßig. Bei mehrmaligem Überfahren der Position zerbricht die Kohlenstoffschicht in der Linienmitte, womit an den aufgebrochenen Hügeln die Schichtablösung vom Substrat deutlich wird. Für niedrigere Laserleistungen bis etwa 5,4 mW treten Hügelstrukturen auf, die unregelmäßiger angeordnet sind und eine größere Ausdehnung haben als bei höheren Leistungen. Die Oberflä-

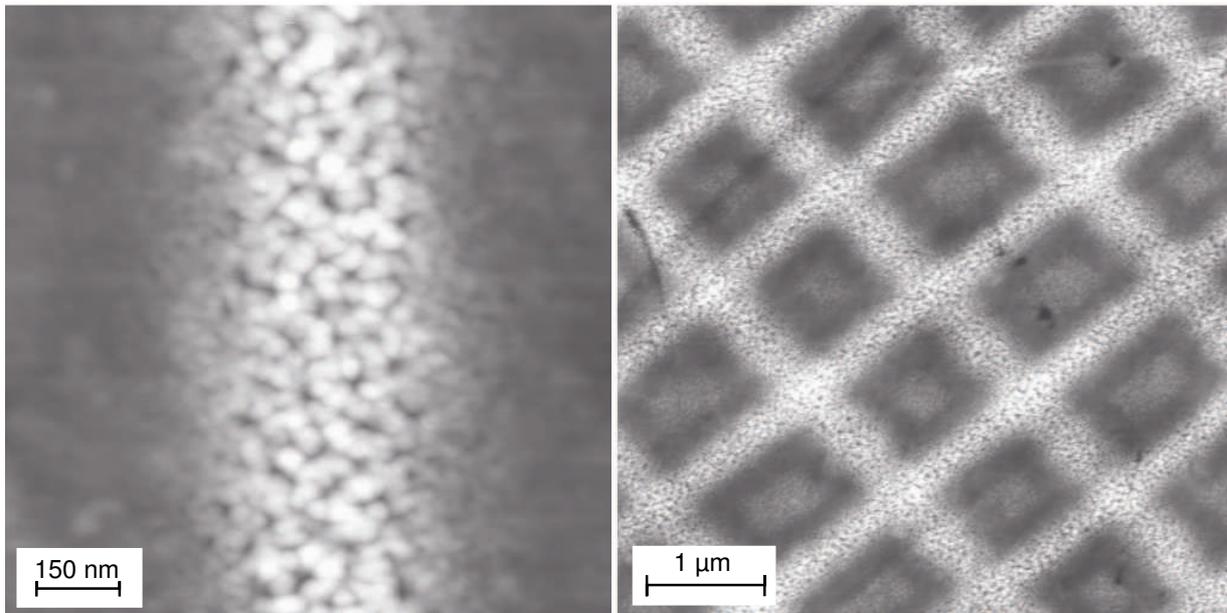


Abbildung 3.11: AFM-Aufnahmen von Linien in einer 10 nm Nickelprobe erzeugt bei 10 mW Laserleistung. Links ist die Struktur des Linienbereichs in hoher Auflösung zu sehen, rechts ist eine Gitterstruktur von senkrecht zueinander verlaufenden Linien abgebildet. Die Grauwertskala des Höhenprofils umfaßt 15 nm.

chenrauigkeit nicht zerbrochener abgelöster Bereiche stimmt mit dem Ausgangszustand der Kohlenstoffschicht überein. Das Verhalten der reinen Kohlenstoffschicht unterscheidet sich damit deutlich von den Mischsystemen, auch wenn diese nur einen geringen Nickelanteil aufweisen. Eine erhöhte Haftfähigkeit von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten durch Einbindung karbidbildender Metalle wird auch für andere Abscheideverfahren beobachtet [103].

Nickelschichten: Für reine Nickelschichten zeigen mit Linscans modifizierte Bereiche eine Linienstruktur ähnlich der für Mischproben unter 10 nm Schichtdicke (vergleiche Abbildung 3.6). Die Höhe der Linien ist im Fall einer 10 nm Nickelschicht zwischen 10 und 8 mW unabhängig von der Laserleistung und liegt mit 5,5 nm bei etwa der Hälfte der Schichtdicke. Für niedrigere Laserleistungen fällt die Linienehöhe ab. Bei 20 nm Schichtdicke erstreckt sich der Bereich konstanter Linienehöhe (etwa 11 nm) nur bis zu einer Laserleistung von 9 mW, woran sich eine erst langsamer, dann schnellerer Abfall anschließt. Topographische Veränderungen der Nickeloberfläche lassen sich für die untersuchten Schichtdicken bis zu einem Leistungsbereich von $6 \pm 0,5$ mW nachweisen. Die Linienbreite zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Schichtdicke oder Laserleistung und liegt bei 400 ± 30 nm.

Die Linie selbst hat eine aus Clustern bestehende Struktur, die aber deutlich kompakter ist als die vergleichbaren Bereiche der Mischsysteme. Abbildung 3.11 zeigt einen Linienbereich in hoher Auflösung und ein Gitter aus senkrecht zueinander angeordneten Linien auf einer 10 nm Nickelprobe erzeugt bei einer Laserleistung von 10 mW.

Wie weiter unten anhand von TEM-Untersuchungen gezeigt wird, führt die Lasermodifikation einer reinen Nickelschicht an Luft zu einer Oxidation des Nickel. Die vom Laserstrahl überstrichenen Bereiche stellen also NiO-Strukturen in einer dünnen Nickelschicht dar. Die Oxidation von dünnen Metallschichten mit dem hier angewandten Verfahren ist am Beispiel von Titan ausführlich untersucht worden und in Ref. [104] veröffentlicht.

3.2.2 Magnetische Eigenschaften der lasermodifizierten Bereiche

Ein Unterschied in den physikalischen Eigenschaften zwischen dem Ausgangszustand der Schicht und den modifizierten Bereichen ist mittels magnetischer Kraftmikroskopie (MFM) untersucht worden. Die Idee ist hierbei, Bereiche nachzuweisen, in denen aufgrund der Temperaturerhöhung eine Entmischung des Ausgangszustands der Schicht stattgefunden hat, die sich in der Anwesenheit ferromagnetischer Nickelkristallite zeigen sollte.

Die magnetischen Messungen unter Verwendung eines Multimode-AFM Nanoscope IIIa erfolgen im sogenannten Lift Mode, dessen Meßprinzip in Abbildung 3.12 skizziert ist. Die Separation von topographischem und magnetischem Signal wird durch zwei Scans für jede Linie gewährleistet. Im ersten Scan wird im normalen Tapping Mode die Topographie aufgezeichnet. Ein zweiter Scan erfolgt in einem Abstand von 20-200 nm von der Oberfläche, wobei der Spitze-Probe-Abstand konstant gehalten wird, um eine Wechselwirkung der Spitze mit der Probe zu verhindern. Der Gradient der magnetischen Kraft zwischen diesen beiden Positionen beeinflusst die effektive Federkonstante des schwingenden Cantilevers mit seiner magnetischen Spitze. Die magnetische Information erhält man damit aus der Frequenz- oder Phasenverschiebung der Cantileverschwingung [105]. Mit einfachen Mitteln läßt sich zeigen, daß eine anziehende Wechselwirkung zu einer Dämpfung der Frequenz und zu einer Erhöhung der Amplitude führt, während eine abstoßende Wechselwirkung eine Frequenzerhöhung und Amplitudenveringerung bewirkt.

MFM-Messungen sind an Proben unterschiedlicher Dicke und mit verschiedenen Kohlenstoffanteilen durchgeführt worden. Die Ergebnisse werden im folgenden anhand einer Probe mit hohem Kohlenstoffanteil beschrieben, um Einflüsse des Ausgangszustands auszuschließen.

In Abbildung 3.13 ist das Phasensignal im Lift Mode bei einer Höhe von 75 nm und rechts daneben die zugehörige im Tapping Mode aufgenommene Topographie für eine Probe mit 8 nm Schichtdicke und einem Kohlenstoffanteil von 80 at.% dargestellt. Die Auflösung der topographischen Messungen ist aufgrund der Spitzeneigenschaften etwas geringer als in der

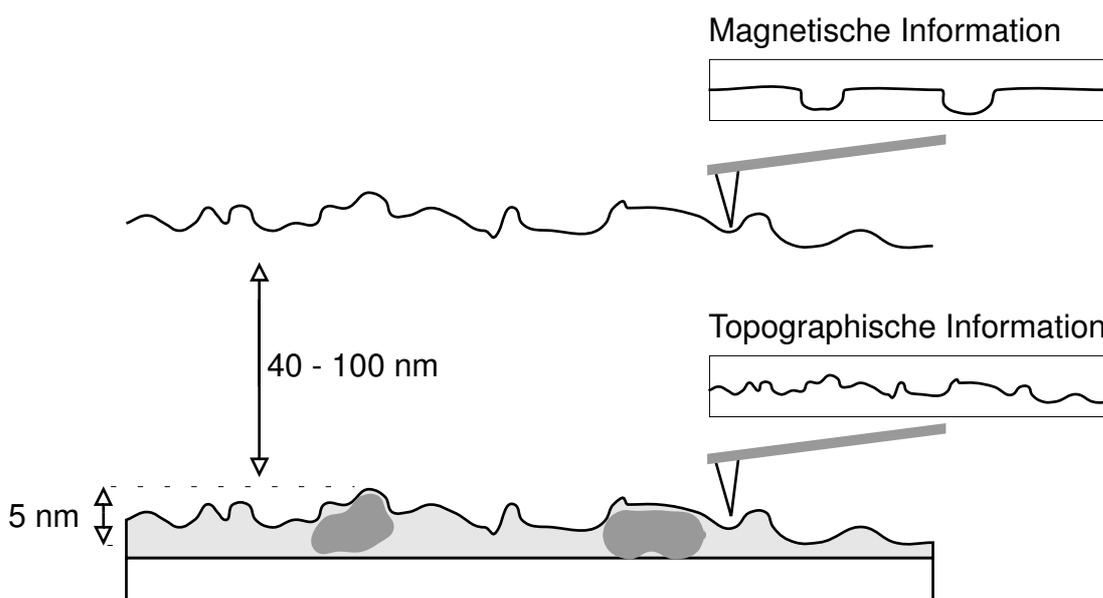


Abbildung 3.12: Prinzipskizze der magnetischen Messungen im Lift Mode. Beschreibung im Text.

vergleichbaren Abbildung 3.6. Der magnetische Kontrast im Lift Mode zeigt sich als schwarzer Streifen am Ort der Linienstruktur im zugehörigen topographischen Bild. Die Stärke des magnetischen Signals hat zwischen 7,4 und 6,4 mW Laserleistung den größten, annähernd konstanten Wert, während es für niedrigere Leistungen rasch abfällt. Für Laserleistungen oberhalb 7,8 mW enthält das magnetische Signal eine Struktur in der Linienmitte, die bei hoher Laserleistung annähernd die Höhe des unmodifizierten umgebenden Bereichs erreicht. Das magnetische Signal neben der Linienmitte liegt in diesem Leistungsbereich bei konstant etwa 3/4 des maximal gemessenen Signals.

Die Linienbreite der Mittenstruktur stimmt oberhalb 8,4 mW Laserleistung gut mit der Linienbreite der Clusterstruktur im topographischen Bild überein und kann deshalb diesem Bereich zugeordnet werden. Das beidseitig der Mittenstruktur liegende kräftige magnetische Signal hat bei Schichtdicken kleiner 8 nm keine Entsprechung im topographischen Bild. Die

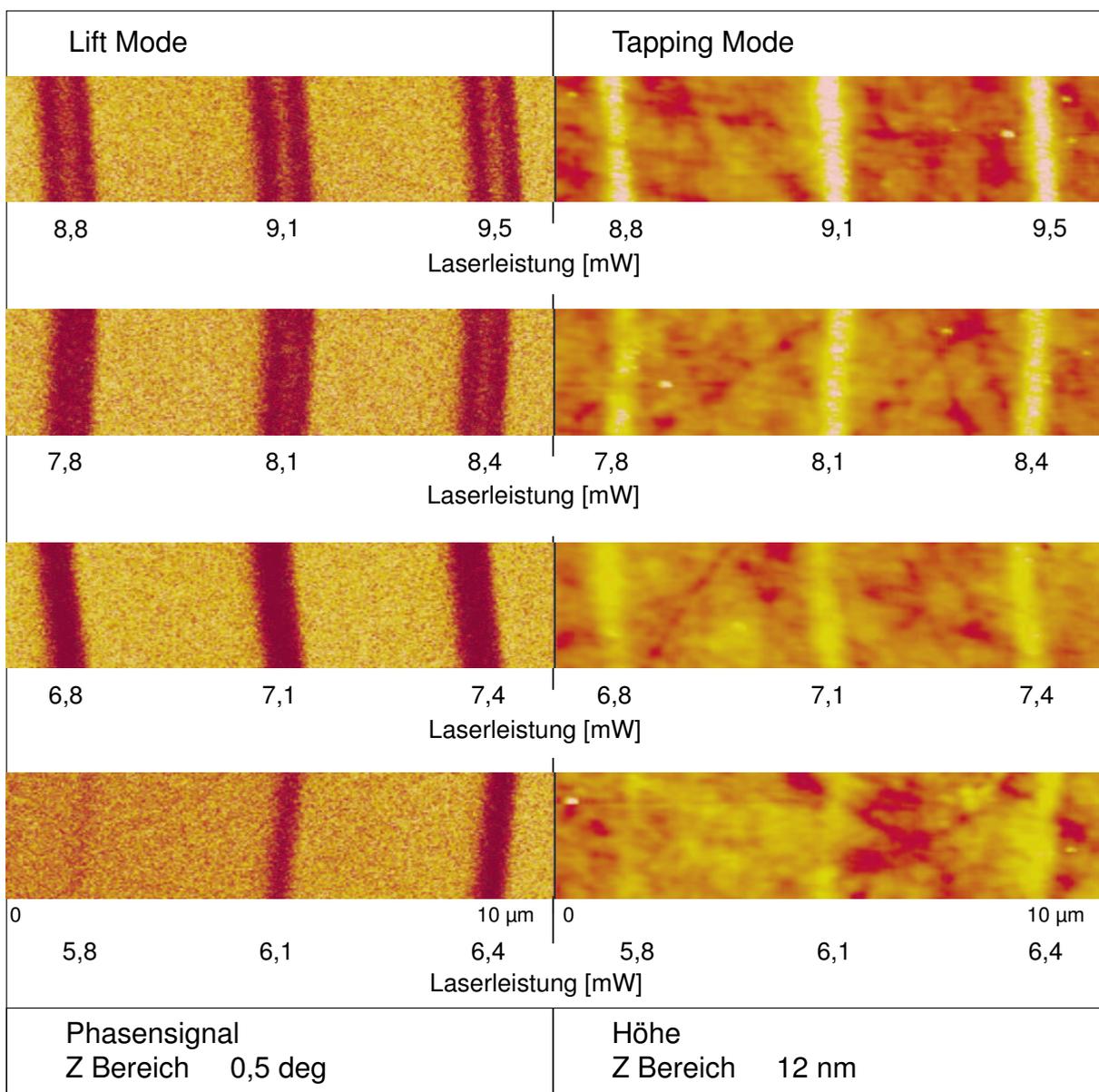


Abbildung 3.13: MFM-Messungen an einer Probe 8 nm Ni + 80 at.% C auf Quarzglas. Links ist das Phasensignal in einer Lift Mode Höhe von 75 nm für Linien zwischen 9,5 und 5,8 mW Laserleistung dargestellt, rechts das zugehörige Höhenprofil im Tapping Mode.

Linienbreite der magnetischen Struktur fällt von etwa 900 nm bei 10 mW Laserleistung auf etwa 350 nm bei 6 mW und liegt damit im Bereich der Meßwerte, wie sie für die Sockelbreite von dickeren Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil beobachtet werden (vergleiche Abbildung 3.10). Die Übereinstimmung des Bereichs stärksten magnetischen Kontrasts mit der Sockelstruktur wird bei entsprechenden Messungen an dickeren Proben bestätigt.

Die magnetischen Eigenschaften von Metall / Kohlenstoff-Multischichten sind von Sella et al. [106] untersucht worden. Die Sättigungsmagnetisierung fällt hier stark mit der Dicke der einzelnen Nickelschichten und ist für amorphe Schichten unterhalb 3 nm zu vernachlässigen. Für eine Nickelschichtdicke von 10 nm liegt die Magnetisierung bei etwa 60 %, für 30 nm bei 90 % des Tabellenwerts für Ni-Volumenmaterial. Als weitere mögliche Phase im Ausgangszustand der Ni-C-Mischsysteme muß Ni_3C in betracht gezogen werden, dessen magnetische Eigenschaften mit schwach paramagnetisch angegeben werden [107]. Beim Lasertempeln an Luft kann sich NiO bilden, das als Antiferromagnet im feldfreien Raum kein magnetisches Moment aufweist, lediglich bei stark gestörter Spinordnung, wie sie in sehr kleinen Teilchen auftritt, kann eine permanente Magnetisierung resultieren [95]. Dies bedeutet, daß ein starkes magnetisches Signal in getemperten Ni-C-Mischsystemen nur von Kristalliten des ferromagnetischen Nickel ausgehen wird.

Die in den AFM-Messungen mit Sockelstruktur bezeichneten Bereiche stellen demnach im lateral abfallenden Temperaturfeld das Intervall dar, in dem eine hinreichend hohe Temperatur geherrscht hat, um eine Entmischung und Bildung von Nickelkristalliten zu bewirken. Der bei hohen Laserleistungen in der Linienmitte beobachtete Abfall des magnetischen Signals ist bei dickeren Proben in etwa mit der Sättigungshöhe der Clusterstruktur korreliert. Verantwortlich sein kann hier eine Herausdiffusion des Nickels aus dem Bereich der Linienmitte oder eine Oxidation des Nickels.

Diese anhand der magnetischen Messungen gewonnenen Ergebnisse werden durch die im folgenden Abschnitt vorgestellte TEM-Untersuchung von Morphologie und Phasengehalt bestätigt und erweitert.

3.2.3 Morphologie und Phasengehalt der lasermodifizierten Bereiche

Die TEM-Untersuchungen an lokal modifizierten Mischsystemen sind auf die gleiche Weise durchgeführt worden wie die in Abschnitt 2.2 vorgestellten Untersuchungen an Dreischichtsystemen. Betrachtet werden Single-Scans mit überlappendem Linienabstand und Line-Scans bei unterschiedlicher Laserleistung auf Proben mit 40 und 80 at.% Kohlenstoffanteil.

Ausgangszustand

Der Ausgangszustand der im TEM untersuchten Proben ist in Abbildung 3.14 dokumentiert. Das Hellfeldbild für eine Probe mit 80 at.% Kohlenstoffanteil zeigt bei 8 nm Schichtdicke lediglich Phasenkontrast. Im zugehörigen Beugungsbild ist ein diffus verbreiteter Ring zu sehen, dessen Radius etwa dem des (111) Reflex des Nickel entspricht (vergleiche Abbildung 2.7). Die Schicht ist also amorph, wobei die Vorzugsabstände der Atome in etwa denen des Nickelgitters entsprechen.

Geht man zu höheren Nickelanteilen über, so zeigen Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil bei 17 nm Schichtdicke eine feinkristalline Schichtstruktur (Abbildung 3.14 links). Die Kristallite haben stark flächenhaft ausgedehnten Charakter mit Größen zwischen 5 und 70 nm. Bei einer Schichtdicke von 27 nm geht der eher flächenhafte Charakter verloren und die Kristallite

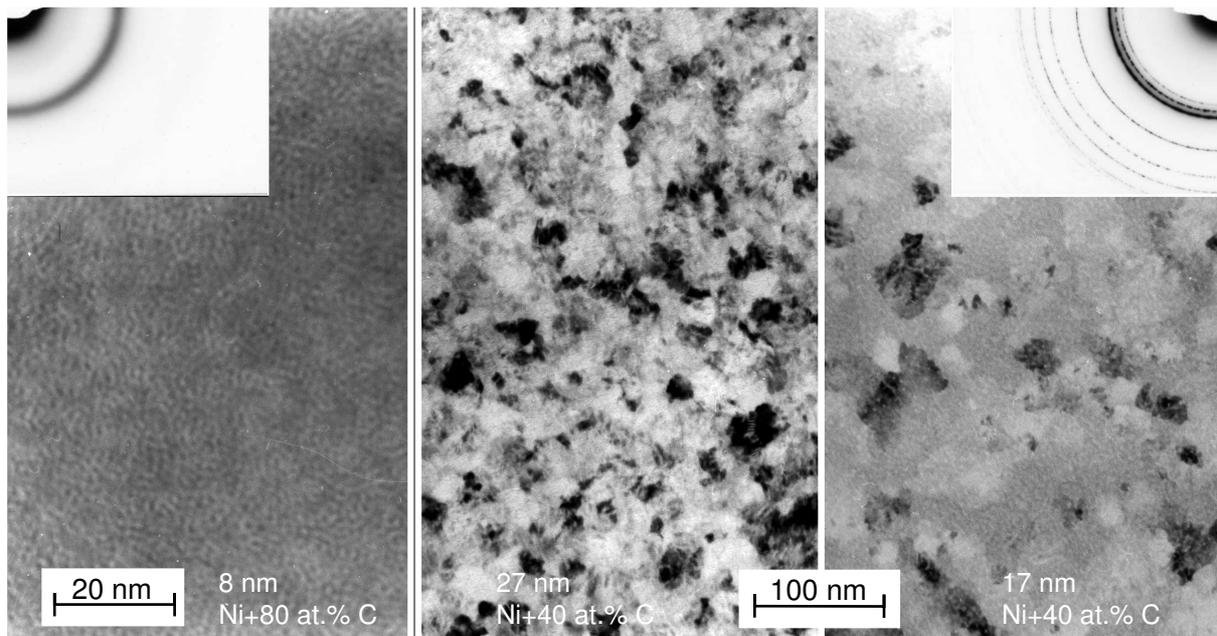


Abbildung 3.14: Der Ausgangszustand von Ni-C-Mischsystemen im TEM: Hellfeldbild und Beugungsbild für eine Probe von 8 nm Schichtdicke und 80 at.% Kohlenstoffanteil (links). Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil und Schichtdicken von 27 nm (mitte) und 17 nm (rechts). Zum Verständnis der Beugungsbilder vergleiche Abbildung 2.7.

zeigen bei typischen Größen zwischen 10 und 40 nm einen stärkeren Beugungscontrast. Im Beugungsbild erhält man das typisch Ringmuster des Ni_3C (vergleiche Abbildung 2.7). Nickel ist in diesen Proben also überwiegend karbidisch gebunden, überschüssiger Kohlenstoff liegt in amorpher Form vor oder befindet sich vermutlich in Lösung.

Der Grund für das Vorhandensein von Ni_3C im Ausgangszustand kann nur in der Entstehung während des Abscheidenvorgangs liegen. Begünstigend wirkt in diesem Konzentrationsbereich das durch die Abscheidebedingungen vorgegebene Verhältnis von Nickel zu Kohlenstoff in Kombination mit den mittleren kinetischen Energien der Teilchen (vergleiche Abschnitt 1.3.1), die um mehr als ein Größenordnung höher liegen als die freie Enthalpie für die Bildung von Ni_3C ($\Delta G^{298} = 37,1 \text{ kJ/mol}$ [107]). Das Entstehen von Ni_3C beim Beschuß von Ni (111) Oberflächen mit Kohlenstoffionen ist aus der Literatur bekannt [44, 46] und wurde bereits in Abschnitt 1.5.2 diskutiert. Das Vorhandensein einer dominierenden Ni_3C -Phasen unter den für die Mischsysteme gewählten Abscheidebedingungen kann als klarer Hinweis darauf verstanden werden, daß auch in Ni/C-Multischichten an den Grenzen der Konzentrationsprofile dünne flächige Bereiche mit karbidisch gebundenen Nickel existieren, die allerdings zu dünn sind, um kristallographisch nachgewiesen werden zu können.

Der hier beschriebene Ausgangszustand der Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil eröffnet weiterhin die Möglichkeit, durch eine Optimierung der Prozeßführung Proben aus reinem Ni_3C herzustellen.

Linienstrukturen

Aufgrund ihres amorphen Ausgangszustands eignet sich die Probe mit 80 at.% Kohlenstoffanteil besonders gut, die strukturellen Veränderungen im senkrecht zur mit dem Laser geschriebenen Linie abfallenden Temperaturfeld zu beobachten. Die Abgrenzung zum Ni_3C -Ausgangszustand zeigt sich bei Betrachtung der Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil. Wie bei

den AFM-Untersuchungen sind auch im TEM-Linien, die bei unterschiedlichen Laserleistungen geschrieben wurden, Betrachtungsgegenstand. Beachtet werden muß hierbei, daß die Wärmeleitfähigkeit des NaCl-Substrats mit 5,4 W/Km etwa vier mal größer ist als die der Quarzglassubstrate. Nach der in Abschnitt 3.1 vorgestellten Abschätzung werden damit auch entsprechend niedrigere Temperaturen erreicht. Dem steht die verminderte Haftung der dünnen Ni-C-Mischschichten auf NaCl gegenüber, die bei einem Ablösen der Schicht aufgrund der fehlenden Wärmeableitung zu hohen Temperaturen führen kann.

40 at.% Kohlenstoffanteil: Abbildung 3.15 zeigt zwei typische Linienstrukturen, wie sie bei Laserleistungen oberhalb etwa 9 mW auftreten, in Übersicht. Der lasermodifizierte Bereich besteht aus einer Spur von Kristalliten unterschiedlicher Größe, in die kleinere und in unregelmäßigen Abständen auch größere weitgehend kristallitfreie Bereiche eingebettet sind, und ist lateral relativ scharf gegen den umgebenden Ausgangszustand abgegrenzt. Außerhalb dieses klare morphologische Veränderungen zeigenden Bereichs (a und b in Abb. 3.15) findet sich längs der Linie ein Gebiet, in dem die Ni₃C-Kristallite des Ausgangszustands zum Teil einen erhöhten Beugungscontrast aufweisen (Bereich c). In diesem Bereich muß die Temperatur zwischen 488 und 680 K gelegen haben, um ein Wachstum der Ni₃C-Kristallite zu ermöglichen.

Längs der Linie finden sich an deren Rand vereinzelt Cluster von runder Form mit typischen Durchmessern zwischen 70 und 140 nm (siehe Pfeil in Abb. 3.15). Runde Cluster finden sich auch im Bereich zwischen den Linien, wobei der Durchmesser mit zunehmendem Abstand

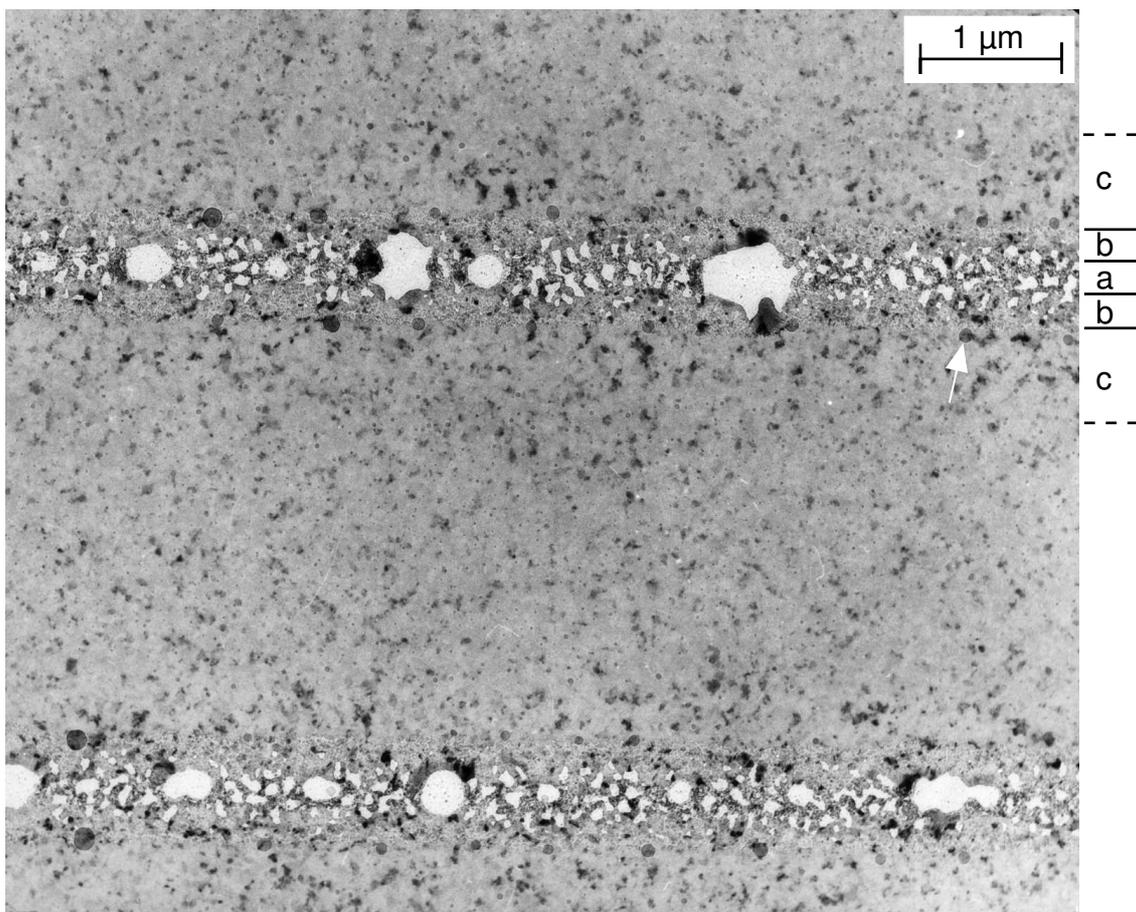


Abbildung 3.15: Übersichtsaufnahme zweier Linien bei Laserleistungen >9mW in einer Mischprobe mit 40 at.% Kohlenstoffanteil und einer Schichtdicke von 17 nm. Der Pfeil zeigt einen runden Ni Cluster am Linienrand.

von der Linie abnimmt. Im Abstand von 500 nm vom Linienrand liegt der typische Durchmesser bei etwa 25 nm, in der Mitte zwischen zwei Linien bei Werten von 5-10 nm mit einer Häufigkeit von etwa 80 Cluster pro μm^2 (3,2 μm Linienabstand). Aufgrund der runden Form ist anzunehmen, daß es sich hierbei um auf der Schichtoberfläche durch Oberflächendiffusion von Ni-Adatomen und oberflächennahen Ni-Atomen der Schicht entstandene Nickelcluster handelt. Für die großen runden Ni-Cluster in unmittelbarer Nähe des Linienrandes ist ein Beitrag von Material aus dem Linienbereich selbst in Betracht zu ziehen, da sich die hellen Bereiche der Linienstruktur als weitgehend frei von Nickelclustern erweisen.

Neben den hellen Bereichen zeigt die Linienstruktur allgemein eine weitere Unterteilung in zwei Bereiche unterschiedlicher Ni Kristallitgröße, die in Abbildung 3.15 mit a und b bezeichnet sind. Im zentralen Bereich a der Linie finden sich überwiegend kleine Kristallite mit Durchmessern um 10 nm, im äußeren Bereich b sind die Kristallite etwa 5 mal größer.

Die Abhängigkeit der Morphologie dieser Linienbereiche von der Laserleistung ist in Abbildung 3.16 anhand dreier Beispiele in höherer Auflösung dargestellt.

Der Flächenanteil der bereits in der Übersicht erwähnten hellen Bereiche nimmt mit abnehmender Laserleistung deutlich ab, unterhalb etwa 6,5 mW Laserleistung treten helle Bereiche nur noch vereinzelt auf. Innerhalb der hellen Bereiche zeigen sich bei dieser Vergrößerung weitere Strukturen. Auffallend sind vereinzelt Ni-Cluster mit Abmessungen um 5 nm in einer amorphen Kohlenstoffmatrix. Beschränkt man mit Hilfe einer ausgewählten Blende ein Beugungsbild auf einen weitgehend strukturlosen Bereich, zeigt sich hier aber auch die Anwesenheit von feinkristallinem Nickeloxid. In Abbildung 3.16 wird dies durch die Anwesenheit des diffusen Ringmusters mit dem intensivsten Ring der NiO (200) Reflexionen bei 16,8 mm Radius ($\lambda L=35 \text{ \AA mm}$) und dem Ring der (220) Reflexion bei 23,7 mm belegt, die keine Entsprechung in den Ringmustern von Ni, Ni₃C oder Graphit haben. Auf den Ringen finden sich vereinzelt schwache Reflexionen größerer NiO-Kristallite, Reflexionen außerhalb der Ringe gehören zu Netzebenenabständen des Nickel und stammen vom Rand des untersuchten Bereichs.

Am Rand der Linie grenzen die Ni₃C-Kristallite mit ihrem etwas verwaschenen Kontrast direkt an die Ni-Kristallite, die sich durch einen klaren Kontrast auszeichnen. Die Breite der Linien, definiert durch die Grenze zwischen den Ni₃C- und den Ni-Kristalliten, nimmt mit abnehmender Laserleistung annähernd linear ab. Eine Auswertung über größere Linienlängen ergibt bei 10 mW eine Breite von etwa 650 nm, die bis auf Werte um 150 nm beim letzten Meßwert für 6,8 mW Laserleistung abfällt. Geht man davon aus, daß der Linienrand durch eine bestimmte, vom Substrat unabhängige Schwelltemperatur gegeben wird, so sollte eine Berechnung nach Gleichung (3.2) hier gleiche Temperaturen ergeben. Für das NaCl-Substrat ergibt sich bei hoher Laserleistung aber nur 37 % der Temperatur des Quarzglassubstrats. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Temperatur in der Schicht durch einen geringeren Wärmekontakt zum NaCl-Substrat beeinflusst wird, da sonst der Ni-Kristallite aufweisende Bereich deutlich schmaler sein sollte. Eine Ablösung der Schicht vom Substrat ist mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die großen runden NiO enthaltenden Bereiche, die in unregelmäßigen Abständen längs der Linie auftreten, und für den weniger stark ausgeprägten Unterschied zwischen der NiO enthaltenden Linienmitte und dem Linienrand mit großen Ni-Kristalliten verantwortlich. In den AFM-Aufnahmen des vorangegangenen Abschnitts sind die Clusterstruktur der Linienmitte und der Sockelbereich als Entmischungsgebiet sehr viel deutlicher gegeneinander abgegrenzt als die vergleichbaren Bereiche der TEM-Aufnahmen für Schichten auf NaCl-Substrat.

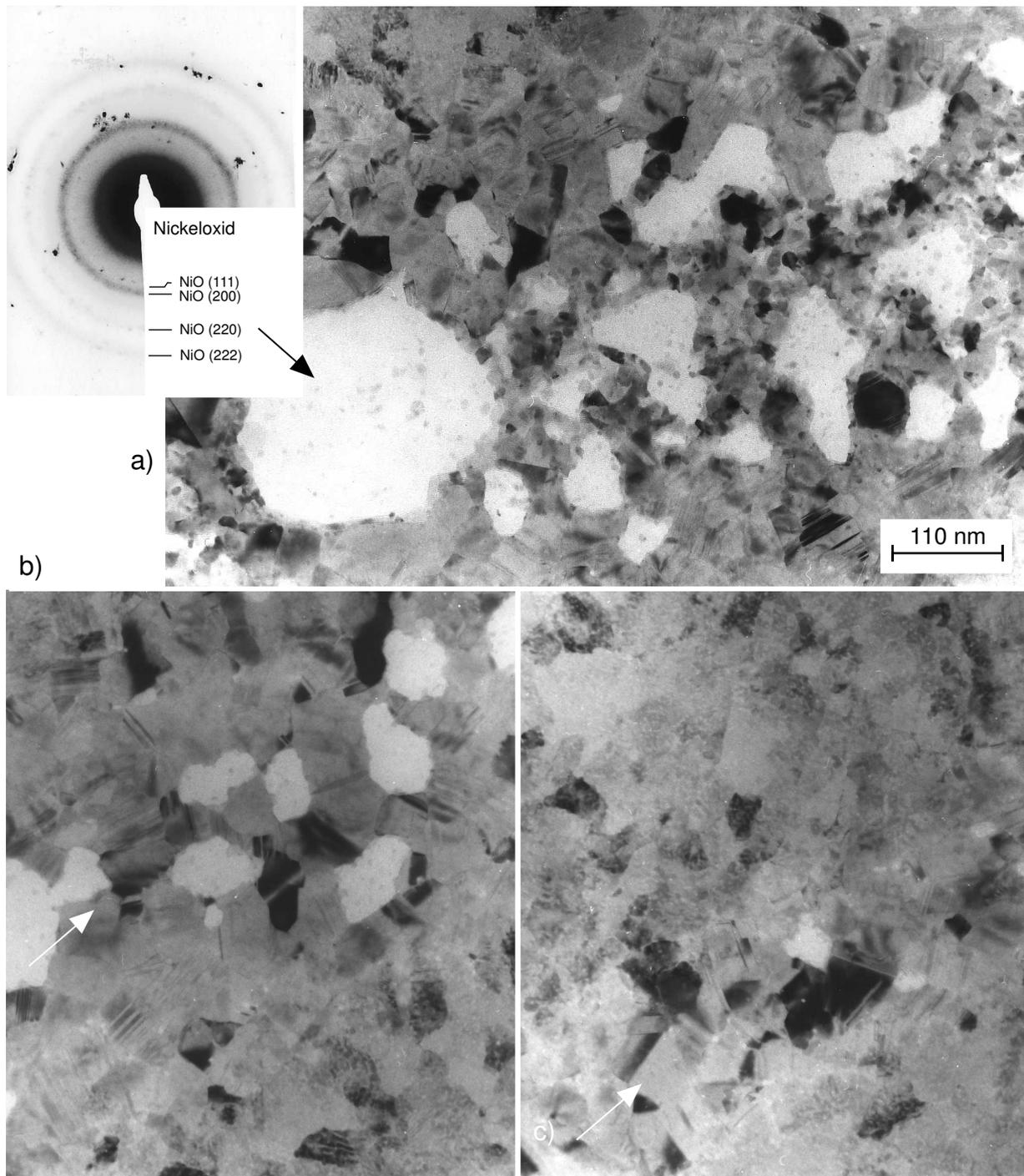


Abbildung 3.16: TEM-Aufnahmen des zentralen Linienbereichs bei unterschiedlicher Laserleistung: a) 9,8 mW, b) 8,1 mW und c) 6,8 mW. Der Linienverlauf ist durch Pfeile angezeigt. Das Beugungsbild eines hellen Bereichs in der Linienmitte zeigt das typische Ringmuster von NiO. Die vereinzelt Reflexe außerhalb der diffusen Ringe gehören zu Netzebenenabständen des Ni und stammen von Kristalliten am Rand des untersuchten Bereichs.

Vergleicht man die Linienbreiten im Laserleistungsbereich, der eine reine Sockelstruktur hervorbringt, was einer Linienstruktur wie in Bild c) der Abbildung 3.16 entspricht, so zeigt sich, daß die Linienbreiten hier im Gegensatz zu höheren Laserleistungen durch das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten bestimmt sind. Für die Probe mit 17,4 nm Schichtdicke liegt die im AFM gemessene Linienbreite auf Quarzglassubstrat bei etwa 650 nm (6,8 mW Laserleistung)

und ist damit um den Faktor 4 breiter als im Fall des NaCl-Substrats, was auch dem reziproken Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten entspricht und damit für einen guten Wärmekontakt zum Substrat spricht. Die Ablösung der Schicht vom Substrat und die Bildung der Clusterstruktur in der Linienmitte geht also mit der Bildung von NiO bei höheren Laserleistungen einher.

80 at.% Kohlenstoffanteil: Für diesen Kohlenstoffanteil ist das auffälligste Merkmal der lasermodifizierten Bereiche eine Spur von Nickelkristalliten längs der Linie, die sich in der Übersicht (Abbildung 3.17) als deutlicher Kontrast abzeichnen. In normalen Linienbereichen haben die eher runden Nickelcluster typische Durchmesser zwischen 30 und 60 nm, während in den runden Gebieten der Linienaufweitung auch Cluster mit Durchmessern bis etwa 130 nm zu finden sind. Die runden Linienaufweitungen treten bei Laserleistungen oberhalb 8,5

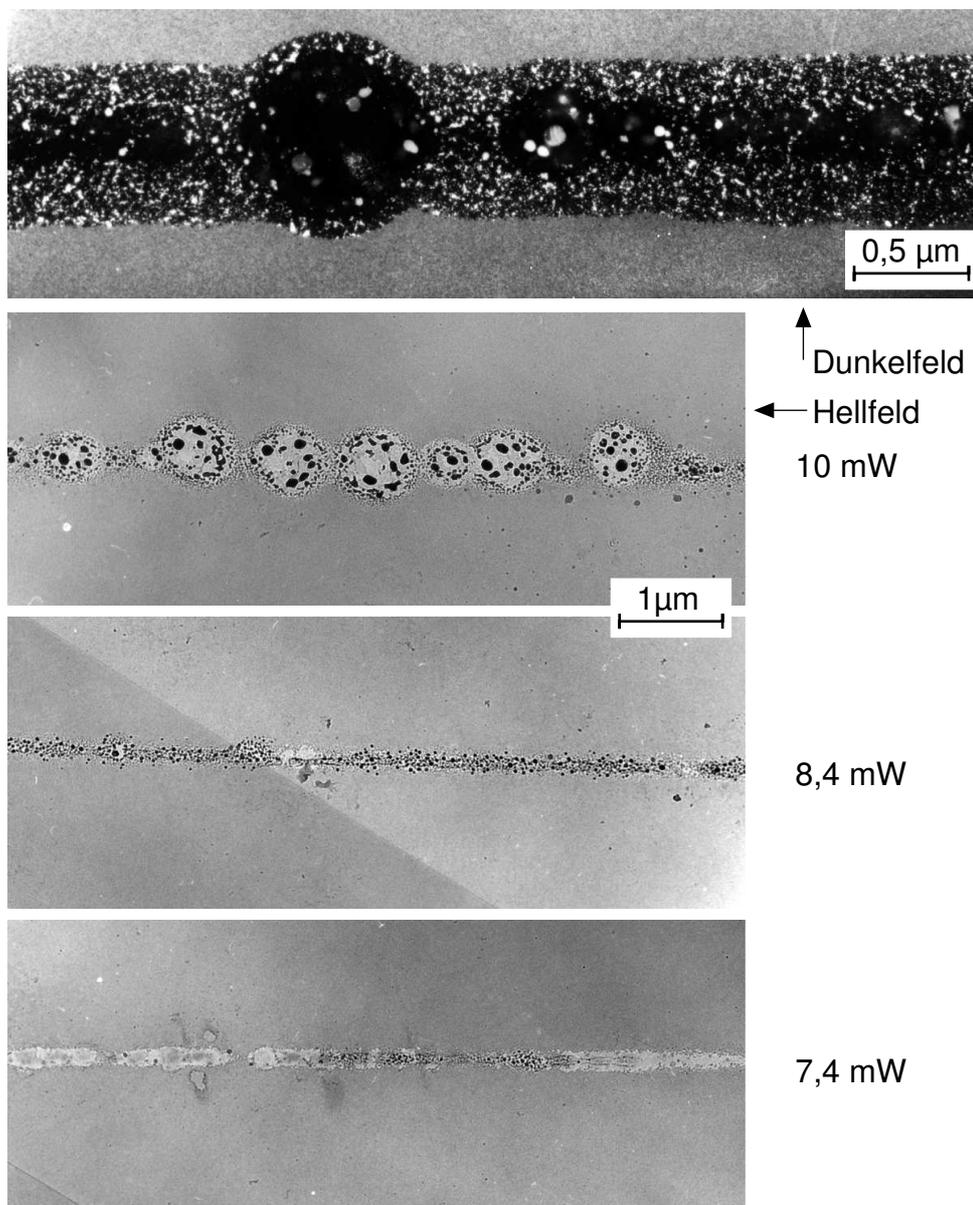


Abbildung 3.17: Übersichtsaufnahmen von Linien unterschiedlicher Laserleistung in einer Probe mit 80 at.% Kohlenstoffanteil bei 8 nm Schichtdicke. Die oberste Aufnahme zeigt ein Dunkelfeldbild im Licht des Ni (111) Reflex einer Linie von 10 mW Laserleistung. Die folgenden Hellfeldbilder haben eine um den Faktor 2,3 geringere Vergrößerung.

mW sehr häufig auf und können den Charakter einer perlschnurartigen Aneinanderreihung annehmen, wie er oben für reine Kohlenstoffschichten berichtet wurde. In diesen Bereichen findet eine lokale Überhitzung der Schicht aufgrund der Ablösung vom Substrat statt. Vereinzelt finden sich in solchen Bereichen auch Löcher in der verbleibenden Kohlenstoffschicht. Betrachtet man im oberen Laserleistungsbereich ein Dunkelfeldbild im Lichte der Ni (111) Reflexion, wie es als oberstes in Abbildung 3.17 enthalten ist, so zeigt der Linienverlauf einen sehr viel kontinuierlicheren Verlauf, als ihn das vergleichbare Hellfeldbild erwarten läßt. Trotz einer Perlenkettenstruktur der Linienmitte zeigt die Linie eine weitgehend konstante Breite und ist nur im Bereich deutlicher Schichtablösung aufgeweitet. In der Linienmitte finden sich größere Nickelcluster, umgeben von sich als dunkler Kontrast abzeichnenden weitgehend nickelfreien Kohlenstoffbereichen. Den Linienrand bilden jeweils ein Streifen kleiner Nickelkristallite mit deutlichem hell / dunkel Kontrast. Der sich anschließende unmodifizierte Bereich erscheint wiederum hell, da der Vorzugsabstand der Atome im Ausgangszustand der Schicht in etwa dem Netzebenenabstand der Ni (111) Reflexion entspricht. Gleichmäßiger wird der Linienverlauf auch, wenn man zu niedrigeren Laserleistungen übergeht. Bei 8,4 mW Laserleistung zeigt die Linienmitte in Abbildung 3.17 eine kontinuierliche Ansammlung einzelner Cluster mit Größen bis 20 nm. Mit abnehmender Laserleistung nimmt auch die Größe der Cluster ab und es tritt als Konkurrenzprozeß zur Clusterbildung ein heller clusterfreier Mittenbereich der Linie auf. Wie auch bei den 40 at.% Kohlenstoffproben lassen sich hier Anzeichen von NiO finden, eine Entfernung der Nickelcluster aus diesem Linienbereich ist aber auch hier nicht auszuschließen. Letzteres könnte durch den Verlust von Nickelclustern bei der Probenpräparation verursacht werden, wenn man davon ausgeht, daß Cluster auf der Schichtoberfläche nur schwach gebunden sind. Demgegenüber steht die Beobachtung

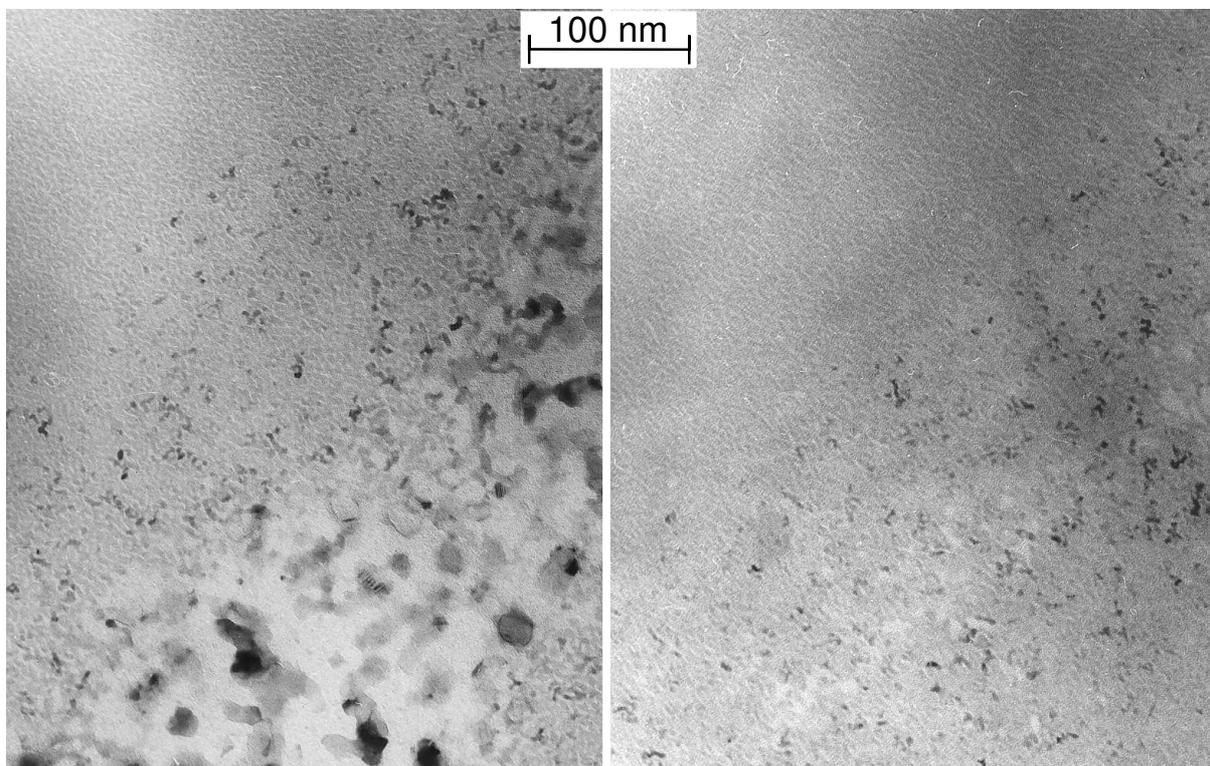


Abbildung 3.18: Zwei Laserspuren der Probe aus Abbildung 3.17 bei 7,8 mW (links) und 6,1 mW (rechts) Laserleistung. Die Spur verläuft jeweils von unten links nach oben rechts.

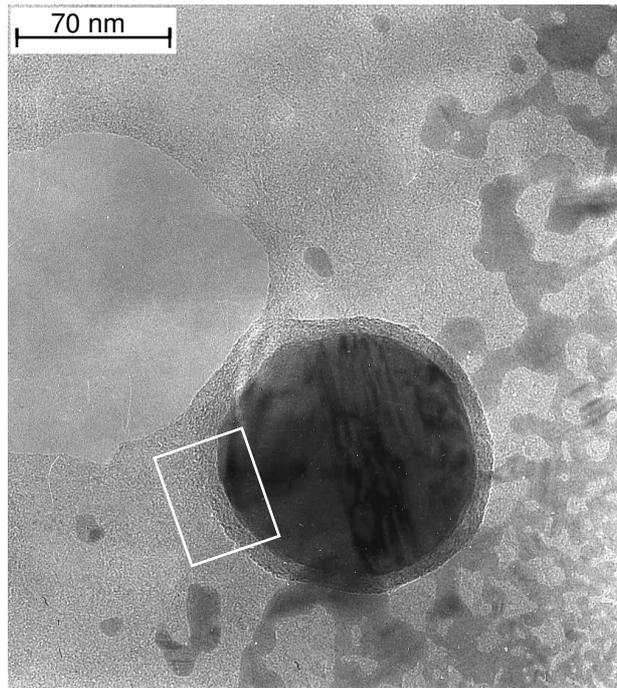


Abbildung 3.19a: Einzelner Nickelcluster in Nähe der Linienmitte mit einem Durchmesser von etwa 90 nm. Links neben dem Cluster befindet sich ein Loch in der verbliebenen Kohlenstoffschicht. Der Ausschnitt der Abbildung 3.19b ist durch das helle Rechteck gekennzeichnet.

von runden Nickelclustern im Raum zwischen den Linien in analoger Weise, wie sie bereits für die Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil beschrieben wurde. Im Abstand von 0,5 bis 1 μm von der Linienmitte finden sich runde Cluster mit Größen, die mit zunehmender Distanz zur Linie abnehmen und überwiegend unterhalb 10 nm liegen. Für diesen Effekt ist auch hier die Oberflächendiffusion von Nickel die wahrscheinlichste Erklärung.

Die Nickelcluster im mittleren Linienbereich werden bei hohen Laserleistungen durch runde Formen dominiert, die sich allein schon aufgrund ihrer Größe bei dreidimensionaler Struktur auf der Schichtoberfläche befinden müssen. Geht man zu mittleren Laserleistungen über (7,8 mW in Abbildung 3.18), so zeigen sich überwiegend unregelmäßige Formen und runde Cluster treten seltener auf. Eine eher flächige Struktur der unregelmäßigen Cluster ist wahrscheinlich. Mit weiter abnehmender Laserleistung nimmt auch die Größe der Nickelcluster im Mittenbereich der Linie ab, bis die Struktur in die für den Linienrand typische Morphologie übergeht. Diesen Zustand zeigte die Abbildung 3.18 (links). Die Linie ist hier praktisch geschlossen und im Mittenbereich nur noch durch vereinzelte helle Bereiche unterbrochen. Bei einer Laserleistung von 6,1 mW beträgt die Linienbreite hier etwa 300 nm, während der Bereich des Linienrands bei 10 mW Laserleistung noch eine Breite von etwa 250 nm auf jeder Seite der Linie aufweist.

In der zweigeteilten Linienstruktur sollen nun die Entmischungsgebiete des Linienrands und die Nickelcluster der Linienmitte anhand hochauflösender Aufnahmen genauer betrachtet werden.

Ein einzelner runder Nickelcluster, wie er typischerweise im oberen Laserleistungsbereich auftritt, ist in Abbildung 3.19a zu sehen. Der Cluster liegt am Rand eines Lochs in der Kohlenstoffschicht in der Nähe der Linienmitte. Zur rechten Seite hin gehen die sich als dunkler Kontrast abzeichnenden unregelmäßigen Nickelcluster von flächigen, durch Kohlenstoffbereiche unterbrochenen Agglomeraten zu den feiner werdenden Strukturen des Linienrands über.

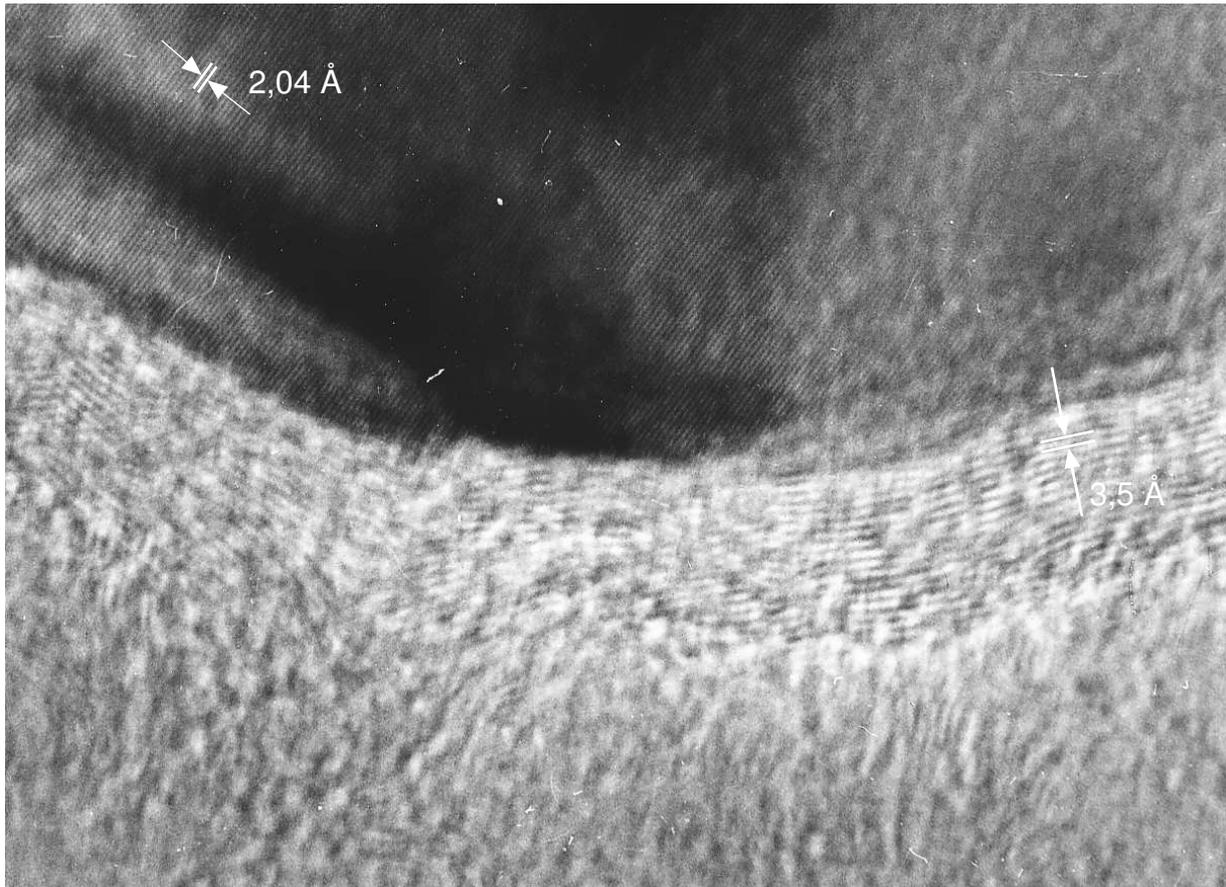


Abbildung 3.19b: Ausschnitt des großen Nickelclusters aus Abbildung 3.19a. Es zeigen sich Ni (111) und in der Hülle Graphit (002) Netzebenen.

Die unregelmäßigen Nickelcluster setzen sich auch unterhalb des großen runden Clusters und dessen heller Umrandung fort, was darauf hindeutet, daß letzterer als auf der Schicht liegend anzusehen ist. Der Durchmesser beträgt etwa 90 nm, wobei der Cluster von einem hellen Rand mit etwa 6 nm Dicke umgeben ist. Der Nachweis kristallinen Nickels kann über Mikrobeugung erfolgen (Zonenachse [1 1 0]), zeigt sich aber auch in den Ni (111) Netzebenen, die mit ihrem Abstand von 2,04 Å im Ausschnitt des Nickelclusters in Abbildung 3.19b gut sichtbar sind. Die den Nickelcluster umgebende helle Hülle zeigt ebenfalls Netzebenen, die einen typischen Abstand von etwa 3,5 Å aufweisen. Von den möglichen Phasen paßt hierzu nur der (002) Netzebenenabstand von Graphit mit 3,36 Å, wenn man von einer nur unvollkommenen Orientierung der nur schwach gebundenen Graphitebenen ausgeht [108]. Auch in der Kohlenstoffschicht außerhalb der Hülle zeigen sich Bereiche mit dem Netzebenenabstand von Graphit. Die Temperatur in diesem Bereich muß also so hoch gewesen sein, daß Kohlenstoff, der sich in Nickel in Lösung befindet, in Form von Graphit ausgeschieden wird (>773 K, vergleiche Abschnitt 2.2.1). Neben einer Kohlenstoffübersättigung der sich aus dem Ausgangszustand bildenden Nickelcluster kommt hierfür in diesem Temperaturbereich auch der in Abschnitt 2.2.1 beschriebene Lösungs-Diffusions-Ausscheidungs-Mechanismus in Frage.

Geht man zu Bereichen des Linienrands und damit zu niedrigeren Endtemperaturen über, die man als früheres Stadium des Entmischungsprozesses interpretieren kann, so erhält man die Strukturen der Abbildung 3.20. Der Beugungskontrast zeigt hier ein relativ gleichmäßiges Netzwerk von hell / dunkel-Kontrasten, das für die obere Abbildung eine typische Wellenlän-

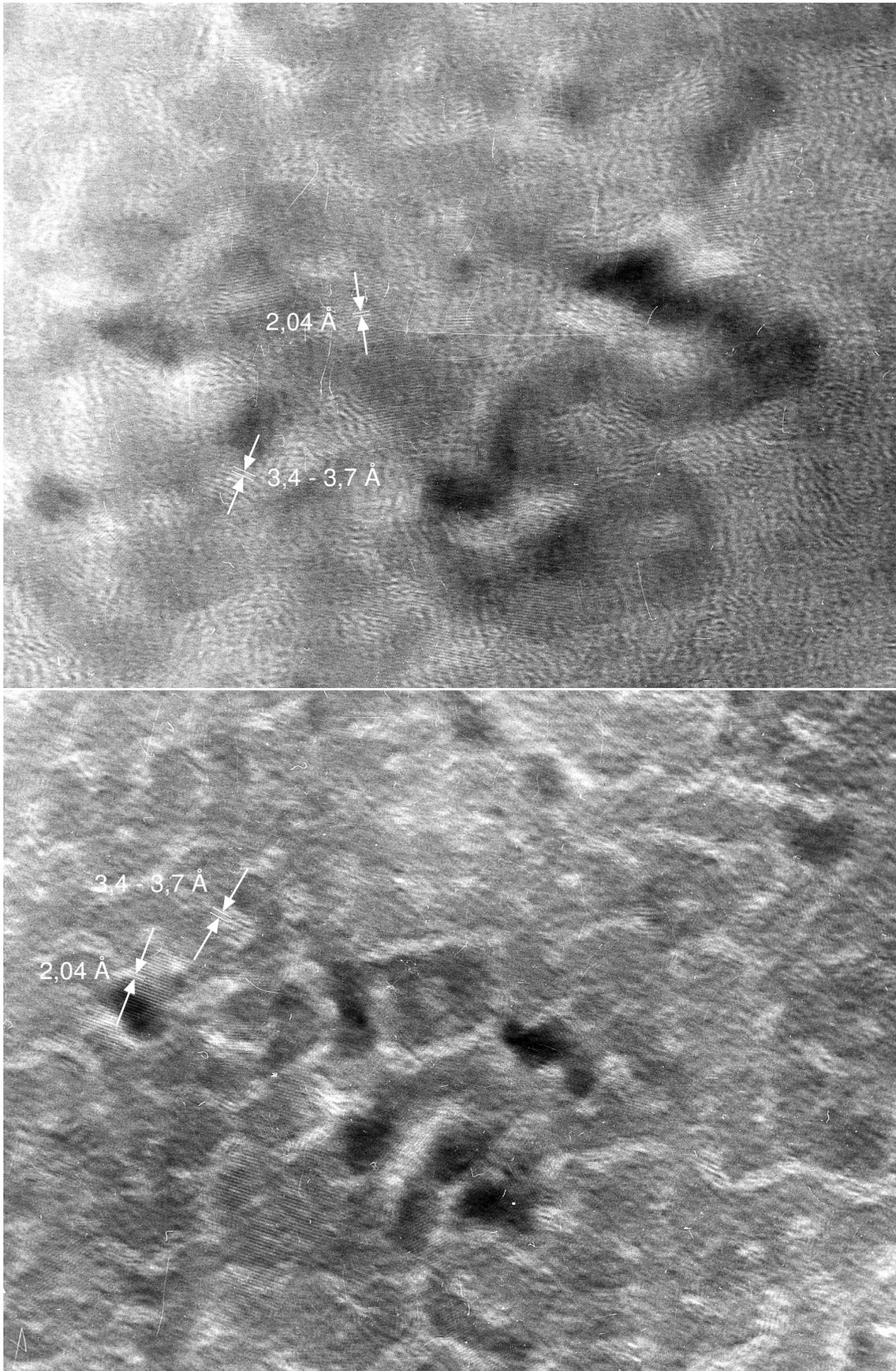


Abbildung 3.20: Hochaufgelöste Ausschnitte zweier Bereiche des Linienrands. Der Abstand zur Linienmitte ist für die obere Aufnahme geringer als für die untere. Eingezeichnet sind charakteristische Netzebenenabstände von Nickel (111), $2,04 \text{ \AA}$ und Graphit (002), $3,4\text{-}3,7 \text{ \AA}$.

ge von etwa 6 nm aufweist. Für die unter Abbildung eines mehr zum äußeren Linienrand hin gelegenen Gebiets beträgt diese Wellenlänge nur etwa 4 nm. In beiden Abbildungen zeigen sich an verschiedenen Stellen Ni (111) Netzebenen mit Abstände von 2,04 Å. Die Netzebenen erscheinen dabei nicht direkt am Ort des Beugungskontrasts, was als Fokuseffekt zu deuten ist. In den hellen Bereichen zwischen den nickelreichen dunkleren findet man an bestimmten Stellen Netzebenen, die sich wie in der Graphithülle des Clusters in Abbildung 3.19b als Reflexionen von Graphit (002) Ebenen mit mangelhaft ausgeprägter Orientierung interpretieren lassen.

Die Morphologie des Entmischungsgebiets geht also mit zunehmender Temperatur von den feingegliederten Strukturen des unteren Bildes der Abbildung 3.20 zu den größeren Nickelclustern in umgebender Kohlenstoffmatrix über, wie sie in der Abbildung 3.19a als Untergrund des großen Clusters am rechten Bildrand zu sehen sind. Bereits im frühen Stadium zeigen sich hierbei Anzeichen für Nickel und Graphit in kristalliner Form, weshalb die Temperatur nach Abschnitt 2.2.1 oberhalb 680 K gelegen haben muß. Das Entmischungsgebiet stellt vom äußeren Linienrand bis zum Beginn des Bereichs der Linienmitte den eingefrorenen Zustand des Entmischungsfortschritts im nach innen zunehmenden Temperaturfeld für die feste Einwirkungszeit des Lasers dar. Der Beginn des Entmischungsprozesses scheint demnach über die Bildung von Konzentrationsfluktuationen zu erfolgen, die zur Entstehung kohlenstoffübersättigter Nickelkristallite in umgebenden an Nickel verarmten Bereichen führen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Größe der Nickelcluster zu und die Kohlenstoffbereiche, die auch Graphit enthalten, wachsen. Die Entstehung von Graphit ist dabei an die katalytische Umwandlung von amorphem Kohlenstoff durch Lösung, Diffusion und Ausscheidung in Nickel gebunden. Anzeichen von Ni₃C in kristalliner Form, die auf einen Übergangszustand hinweisen würden, sind in dieser Probe mit 80 at.% Kohlenstoffanteil nicht gefunden worden.

Diskussion

Die durch Lasertempere erzeugten Linienstrukturen der Mischsysteme weisen als wesentliche Bereiche das Entmischungsgebiet des Linienrands und die starke morphologische Verwerfungen aufweisende Linienmitte auf. Die Struktur der Linienmitte ist wie gezeigt weitgehend frei von Nickelclustern, zeigt daher kaum magnetischen Kontrast, und Anzeichen von NiO lassen sich finden. Starke morphologische Veränderungen sind auch bei der Oxidation glasartiger Kohlenstoffschichten beobachtet worden. Gozzi et al. [109] untersuchen die Reaktion unterschiedlicher Formen von Kohlenstoff bei Temperaturen bis 1223 K und niedrigem Sauerstoffpartialdruck. Glasartiger Kohlenstoff erweist sich hier im Vergleich zu Graphit, HOPG und Diamant als beständiger, zeigt aber nach dem Abbrand die stärksten Veränderungen der Oberflächenschichten. Die Aktivierungsenergie für die Bildung von CO wird mit 20 ± 10 kJ/mol für Temperaturen oberhalb 923 K angegeben. Bei niedrigeren Temperaturen ergeben sich Aktivierungsenergien von 120-160 kJ/mol, was in der Größenordnung der für die Bildung von CO-Adsorbaten auf der Basisebene von Graphit nötigen Energie liegt (130 kJ/mol [110]). Das beobachtete Zerbrechen der reinen Kohlenstoffschichten nach erfolgter Ablösung vom Substrat und wiederholter Einwirkung des Laserspot ist demnach auf ein Verbrennen von Teilen der Kohlenstoffschicht zurückzuführen.

Betrachtet man hingegen die Oxidation des Nickel, so müssen für die Bildung einer NiO-Phase bei Raumtemperatur etwa 210 kJ/mol und bei 900 K etwa 150 kJ/mol aufgebracht

werden [111]. Zur Oxidation des Nickel in Ni-C-Mischungen oder Legierungen ist wenig bekannt. Murai et al. verwenden ein Plasmaoxidationsverfahren, um durch simultanes Abscheiden von Ni und C erzeugte Ni-C-Filme in NiO umzuwandeln [95]. Die Oxidation erfolgt hier um so schneller, je höher der Kohlenstoffanteil ($\leq 45\%$) in der Schicht ist. Für Legierungen mit Kohlenstoffanteil $\leq 1,65\%$ findet man hingegen bei Webb et al. [112], daß bei Temperaturen von 1273 K zuerst der Kohlenstoff verbrannt wird und eine Oxidation des Nickel erst dann erfolgt, wenn eine Grenzschicht hinreichend an Kohlenstoff verarmt ist. Von Bedeutung sind neben den aufzubringenden Bildungsenthalpien auch die für die Reaktionspartner zur Verfügung stehenden Diffusionspfade.

Für das Entstehen der aufgeworfenen Clusterstruktur der Linienmitte sind demnach sowohl die Oxidation des Nickel als auch das Verbrennen des Kohlenstoffs verantwortlich. Betrachtet man eine dickere Probe, wie in Abbildung 3.8, so zeigt sich bei niedrigen Laserleistungen die reine Sockelstruktur des Entmischungsgebiets, in der die Temperatur noch so niedrig liegt, daß die Oxidation auf reine Oberflächeneffekte beschränkt bleibt, wie sie die Bildung von CO gebundenen Sauerstoffadatomen darstellt. Bei mittleren Laserleistungen findet man eine Vertiefung im Mittenbereich der Linie. Hierfür könnte ein verstärktes Verbrennen des Kohlenstoffs bei Temperaturen oberhalb 923 K verantwortlich sein. Geht man zu weiter steigenden Laserleistung über, wird auch der Oxidationsprozeß des Nickels von Bedeutung, der aufgrund der sich ändernden Dichte mit einer Volumenzunahme um den Faktor 1,7 verbunden ist. Dies führt zusammen mit dem Verbrennen von Kohlenstoff zur beobachteten aufgebrochenen Clusterstruktur der Linie, die dann auch einen schnellen Transportweg für die Reaktionspartner darstellt. Bei den untersuchten reinen Nickelschichten führt die Oxidation zu einer Expansion, die im Sättigungsbereich der Laserleistung bei etwa dem 1,5-fachen der Schichtdicke liegt (siehe Abschnitt 3.2.1). Ein direkter Vergleich mit dem theoretisch erwartetem Wert für die Volumenzunahme ist auch hier durch die Clusterstruktur der Linie erschwert. Der die Reaktionsrate bestimmende Effekt für diese Prozesse ist neben der Einwirkzeit des Laserspots die schnell fallende Maximaltemperatur im Linienbereich, welche durch die mit den Veränderungen in der Schicht einhergehende rasche Abnahme der Absorption bedingt ist. Das Entstehen der großen runden Cluster auf der Oberfläche erfolgt andererseits wahrscheinlich auch dann noch, wenn die Absorption so weit zurückgegangen ist, daß die Oxidation keine bedeutende Rolle mehr spielt. Nickelatome, die auf der Oberfläche der Cluster in der Linienmitte einen schnellen Diffusionspfad finden, lassen an der Oberfläche der Schicht Cluster entstehen, die im weiteren thermischen Verlauf gelösten Kohlenstoff in Form von Graphit ausscheiden können. Ähnliche Effekte sind für die bei hohen Laserleistungen auftretenden großen Nickelkristallite, die den Rand der hellen nickelfreien Bereiche umgeben, verantwortlich. Durch die oxidationsbedingte aufgebrochene Struktur wandern nicht oxidierte Nickelatome zum Rand des Bereichs oder bilden bei dünnen Schichten ebenfalls runde Oberflächencluster, die mit einer Graphithülle umgeben sind. Nicht ganz ausgeschlossen werden kann aber auch die Überlegung, daß die Oxidation und die Bildung von Nickelclustern zumindest im hohen Temperaturbereich Konkurrenzprozesse sind und eine weitergehende Oxidation dabei durch die umgebenden Graphithüllen verhindert wird.

Das Entmischungsgebiet bildet den Linienrand und läßt sich mit der Sockelstruktur der AFM-Aufnahmen identifizieren. In diesem Bereich ist der Ausgangszustand der Schicht durch das Temperaturfeld des Laserspots in Nickelkristallite umgewandelt worden, die einen deutlichen magnetischen Kontrast aufweisen und sich auch im TEM klar vom unmodifizierten Umfeld

abgrenzen. Bei den Proben mit 40 at.% Kohlenstoffanteil grenzen Ni_3C -Kristallite direkt an die entstandenen Nickelkristallite. Anzeichen für die Ausscheidungen von Kohlenstoff, wie man sie in den Korngrenzen erwarten könnte, und wie sie bei den Proben mit 80 at.% Kohlenstoffanteil zur Separation der Nickelcluster führen, finden sich hier allerdings nicht. Daß der Transport von Kohlenstoff vorwiegend senkrecht zur Schicht erfolgt, und deshalb nicht nachgewiesen werden kann, ist unwahrscheinlich. Es ist daher anzunehmen, daß die aus dem Zerfall von Ni_3C entstandenen Nickelkristallite noch deutlich mehr Kohlenstoff enthalten, als die Gleichgewichtslöslichkeitsgrenze des Phasendiagramms erwarten läßt. Cluster mit kleinen Abmessungen können sich in dieser Hinsicht aufgrund des großen Beitrags der Oberfläche zum Volumen durchaus anders verhalten, als die an Volumenmaterial gemessenen Werte vorgeben [113].

Mit dem Entstehen von Nickelkristalliten aus dem Ni_3C -Ausgangszustand der untersuchten Schichten mit 40 at.% Kohlenstoffanteil ist eine Expansion der Schichtdicke verbunden, die bei einheitlich 10,6 % der Schichtdicke (<43 nm) liegt. Mit höherem Kohlenstoffanteil scheint auch eine höhere Expansion der Schicht verbunden zu sein (etwa 20 ± 4 % bei 60 at.% C und 21,5 nm Schichtdicke), wobei das Sockelprofil hier allerdings nicht mehr den annähernd rechteckigen Charakter der 40 at.% Proben aufweist, da mit zunehmendem Kohlenstoffanteil auch die morphologischen Verwerfungen der Oberfläche zunehmen.

Die Änderung der Dichte in der Schicht beim Übergang von Ni_3C ($7,97 \text{ g/cm}^3$ [66]) zu Nickel ($8,91 \text{ g/cm}^3$ [66]) und Kohlenstoff ($2,3 \text{ g/cm}^3$ Graphit bis $3,52 \text{ g/cm}^3$ Diamant) ist nicht ausreichend, um die Expansion der Schichtdicke zu erklären. Eine ausführliche Diskussion der Dichteänderungen in Ni/C-Multischichtsystemen findet man bei Krawietz [114]. Geht man davon aus, daß der ausgeschiedene Kohlenstoff in Form von Graphit vorliegt, so wäre damit ein Expansion um den Faktor 1,06 verbunden. Hierbei sollte der Anteil des Kohlenstoffs einen Beitrag von etwa 1/4 zur Schichtdicke liefern. Anzeichen für ausgeschiedenen Kohlenstoff in dieser Menge im Sockelbereich der Linie sind in den oben gezeigten TEM-Untersuchungen aber nicht gefunden worden. Auch dies kann als Indiz gewertet werden, daß auch nach dem Übergang von Ni_3C zu kristallinem Nickel ein hoher Anteil von Kohlenstoff in Nickel in Lösung sein muß.

Zur Expansion der Schichtdicke gibt es Parallelen bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reflexionseigenschaften von Ni/C-Multischichten als Röntgenspiegel. Generell wird mit zunehmender Temperatur oberhalb etwa 473 K eine Periodenzunahme beobachtet. Im Bereich des beginnenden Schichtzerfalls oberhalb 673 K erhält man Werte zwischen 10 und 19 % ($d(\text{Ni}) \leq 2,5 \text{ nm}$, $d(\text{C}) \leq 6 \text{ nm}$) [45, 55-57]. Die sich ergebenden Werte hängen neben dem verwendeten Präparationsverfahren auch von den gewählten Endtemperaturen und Temperdauern der Untersuchungen ab. Eine direkte Vergleichbarkeit der angegebenen Veröffentlichungen untereinander ist daher erschwert, tendenziell läßt sich aber feststellen, daß die Periodenzunahme für eine Temperatur von 673 K um so höher ausfällt, je größer der relative Nickelschichtdickenanteil β ist. Verantwortlich gemacht werden für die Periodenzunahme in den Veröffentlichungen die Abnahme der Dichte in den Kohlenstoffschichten [56, 57, 115], sowie eine Zunahme der Grenzschichttrauhigkeit aufgrund der Kristallisation des Nickel [43, 49, 55-58], gefolgt vom Zerfall der Schichten in separierte Nickelcluster [55, 58]. Beteiligt sind hieran auch Prozesse, die mit Veränderungen des Konzentrationsprofils der Grenzschicht, Ni_3C als Übergangsphase, sowie Diffusion und Entmischungsvorgängen zusammenhängen. Anzumerken ist zu diesen Erklärungsversuchen, daß morphologische Veränderungen, wie die Zunahme der Grenzschichttrauhigkeit oder der Zerfall in separierte

Cluster allein nicht ausreichen, um eine Schichtdickenänderung zu erklären. Hierfür ist vielmehr eine Änderung des Volumens, das von der jeweiligen Atomsorte eingenommen wird, beim Übergang in eine entsprechende neue Phase notwendig. Der Parameter β zeigt, daß die wesentlichen Vorgänge für die morphologischen Veränderungen in den Nickelschichten erfolgen. Deren Eigenschaften weisen für die in der Literatur betrachteten Schichtdicken kleiner 3 nm einen amorphen Charakter mit einer vom Herstellungsverfahren abhängigen Kohlenstoffübersättigung auf. Die Vorzugsabstände zwischen Nickel und Kohlenstoffatomen liegen in solchen Schichten bei Abständen, die nahe dem in Ni_3C liegt [45, 58].

Ein Verständnis der Expansion der Schichtdicke bleibt anhand dieser Literaturdiskussion also offen. Die Ergebnisse legen jedoch nahe, daß für die hier betrachteten Mischsysteme mit 40 at.% Kohlenstoffanteil die Expansion der Schicht durch den Übergang von einem Ni_3C -Ausgangszustand mit überschüssigem Kohlenstoff zu einem Zustand von kohlenstoffübersättigtem kristallinen Nickel bedingt wird. Die Schichtstruktur bleibt dabei erhalten, die Oberflächenrauigkeit auf dem Sockel entspricht der Rauigkeit des Ausgangszustands. Bei höherem Kohlenstoffanteil zeigt sich eine Entmischung, die durch separierte Nickelcluster mit dazwischenliegenden graphitenthaltenden Bereichen gekennzeichnet ist. Der Zerfall der Schicht ist damit an die Ausscheidung von Graphit gebunden, die entweder durch einen hohen Kohlenstoffanteil begünstigt ist oder beim Vorhandensein eines entsprechenden Reservoirs, wie es umgebende Kohlenstoffschichten darstellen, über den Prozeß der Lösung, Diffusion und Ausscheidung erfolgt.

Das Anfangsstadium des Zerfalls der Probe mit 80 at.% Kohlenstoffanteil ist durch eine sehr gleichmäßige Struktur der Entmischung geprägt. Nickelreiche und kohlenstoffreiche Gebiete wechseln sich mit annähernd konstanter Wellenlänge ab. Solche Strukturen sind eher charakteristisch für den Prozeß der spinodalen Entmischung, während man für eine Entmischung über Keimbildung einen unregelmäßigen Abstand der Bereiche unterschiedlicher Konzentration bei einer beliebigen Verteilung erwarten würde [116]. Eine klare Unterscheidung läßt sich hier aber nicht treffen, da in der Nähe der Spinodalen Keimbildung und spinodaler Zerfall ineinander übergehen.

Durch den lokalisierten Energieeintrag des Laserstrahls lassen sich in den Mischsystemen somit Strukturen erzeugen, die von einzelnen Nickelclustern bis zu Spuren von agglomerierten Nickelclustern reichen. Das Mischungsverhältnis von Nickel und Kohlenstoff bestimmt dabei wesentlich die morphologischen Veränderungen, während die Laserleistung die Ausdehnung der modifizierten Bereiche kontrolliert. Weiterführende Untersuchungen sollten allerdings unter Vakuumbedingungen durchgeführt werden, um den Prozeß der Oxidation ausschließen zu können.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich im ersten Teil mit dem PLD-Zweistrahilverfahren, das hinsichtlich seiner Abscheidecharakteristik und der sich ergebenden Bedingungen für das Schichtwachstum charakterisiert wird. Im zweiten Teil wird als Anwendung des Verfahrens die Herstellung und nachfolgend das thermische Verhalten von Ni/C-Schicht- und Mischsystemen untersucht. Das Interesse liegt hierbei auf den Mechanismen des Schichtzerfalls und auf den entstehenden Strukturen bei thermischer Behandlung metastabiler Schichtsysteme.

Die Eigenschaften des Abscheideverfahrens sind für das Zweistrahilverfahren im Vergleich zu den bekannten Besonderheiten der konventionellen PLD erstmals umfassend untersucht worden. Hieraus ist ein Bild der Plasmaeigenschaften und der sich daraus ergebenden Bedingungen für das Schichtwachstum entwickelt worden.

Von Seiten der Ablation sind Messungen mittels optischer Spektroskopie und Plasmaphotographie sowie der Energien des Teilchenstroms mit einem Gegenfeldanalysator durchgeführt worden. Die optische Spektroskopie zeigt hierbei eine Vielzahl von Emissionslinien und einen Untergrund aufgrund der Bremsstrahlungsemission in der frühen Phase der Plasmaentwicklung. Die aus den Linienintensitäten ermittelten Elektronentemperaturen liegen zwischen 2,1 eV für Aluminium- und 3,8 eV für Kohlenstofftargets. Die Elektronendichte des Plasmas liegt für Aluminium bei $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und für Kohlenstoff aufgrund der anderen Eigenschaften von Absorption und Wärmeleitung um eine Größenordnung höher. Bei der hier verwendeten Laserleistung im Bereich von 10^9 W/cm^2 sind die Plasmen vollständig ionisiert und weisen dabei einen Anteil zweifach ionisierter Ionen auf, der höher als 80 % ist. In den Spektren des Zweistrahilverfahrens vermischen sich Effekte der anfänglichen Plasmazustände und des Wechselwirkungsbereichs. Eindrucksvoller zeigt sich daher die Wechselwirkung der Plasmafackeln in orts aufgelöster Plasmaphotographie. In Aufnahmen der besonders dichten Kohlenstoffplasmen zeigt sich im Überlappungsbereich eine deutlich erhöhte Emission von C^+ -Ionen und C_2 -Molekülen.

Die häufigste kinetische Energie der Ionen liegt im konventionellen PLD-Verfahren bei 192 eV für Kohlenstoff und bei 261 eV für Nickel. Die kinetische Energie steigt dabei mit zunehmender Masse des Elements etwa wie $E_{\text{kin}} \sim m^{1/6}$, was in Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Beobachtungen steht. Im Zweistrahilverfahren ergibt sich für die gleiche Laserleistung eine häufigste kinetische Energie für Nickel von 143 eV. Die Masseabhängigkeit zeigt hier jedoch ein dem konventionellen PLD-Verfahren entgegengesetztes Verhalten. Mit zunehmender Masse des Elements sinkt die sich durch die gasdynamischen Prozesse im Wechselwirkungsbereich einstellende kinetische Energie. Eine Veränderung des Überlappungswinkels der Plasmafackeln ermöglicht zudem, die sich einstellende kinetische Energie in einem begrenzten Bereich zu variieren. Geht man nach einer Expansion des Plasmas um 50 mm von einem aus der Literatur bekannten Ionenanteil am Teilchenstrom von 20 % aus, so erhält man für Nickel eine über die Ionen und Atome gemittelte kinetische Energie von 73 eV im konventionellen PLD-Verfahren. Eine Abschätzung für das Zweistrahilverfahren ergibt, daß der Ionenanteil nach Durchlaufen der Wechselwirkungszone für Nickel kleiner als 6 % ist, woraus sich eine gemittelte kinetische Energie von lediglich 18 eV ergibt.

Von Seiten der Schichteigenschaften interessiert als erstes die Wirksamkeit des Zweistrahilverfahrens zur gewünschten Reduzierung der Makropartikelkontamination der Schicht. Die Aus-

zählung der Tröpfchendichte für Material mit niedrigem Schmelzpunkt ergibt hier für das Zweistrahlverfahren eine um mindestens zwei Größenordnungen geringere Tröpfchendichte als für die konventionelle PLD. Bezogen auf Nickel und Schichtdicken im nm-Bereich liegt man damit bei Tröpfchendichten, die besser sind als 1 pro cm^2 . Betrachtet man die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat, so zeigt sich die Wechselwirkung der Plasmafackeln in einem deutlich größerem Winkel, unter dem die Schichtdicke auf die Hälfte abgefallen ist, als im konventionellen PLD-Verfahren. Dies ist Ausdruck eines veränderten Quellcharakters im Zweistrahlverfahren. Der Gesamtenergieeintrag auf dem Substrat beträgt dabei nur 20 % der Leistung im konventionellen PLD-Verfahren. Hierfür ist im Wesentlichen die wirkungsvolle Abschirmung der Strahlung der anfänglichen Plasmazustände durch die Blendenanordnung verantwortlich. Dies ermöglicht es, im Zweistrahlverfahren Schichten unter deutlich geringerer thermischer Belastung aufwachsen zu lassen als im konventionellen PLD-Verfahren.

Das Zusammenwachsen einer dünnen Schicht läßt sich Charakterisieren durch den Einsatzpunkt der elektrischen Leitung als Schwellwert der Schichtdicke, die für einen vorgegebenen Strom einen kontinuierlichen Pfad zur Verfügung stellt. Dies ist mit Widerstandsmessungen für Metallschichten untersucht worden, wobei sich ein niedriger Einsatzwert der Leitung von 2,0 nm für Nickel und 1,6 nm für Platin zeigt. Paßt man den Meßkurven das Fuchs-Nambda-Modell für die Leitfähigkeit dünner Schichten an, so läßt sich aus dem Charakter der Oberflächenstreuung auf die mikroskopische und aus der Verengung des Strompfads auf die makroskopische Rauigkeit schließen. Platinschichten erwiesen sich hier unter beiden Aspekten als weniger rau als die Nickelschichten.

Der Einfluß der beschriebenen Abscheidebedingungen auf die Ausbildung der Ni/C- und C/Ni-Grenzschicht in Multischichtsystemen ist ebenfalls mit Widerstandsmessungen untersucht worden. Für das Aufwachsen einer Nickelschicht auf Kohlenstoff ist die Änderung des Widerstands für Schichtdicken $< 0,3 \text{ nm}$ durch die Dotierung der hochohmigen Kohlenstoffschicht mit Nickelatomen gekennzeichnet. Daran schließt sich ein Bereich an, der ein durch Perkolationseffekte bestimmtes Verhalten des Widerstands zeigt, um dann für bereits sehr geringe Schichtdicken in eine kontinuierlich leitfähige Nickelschicht mit zu höheren Schichtdicken abnehmender Kohlenstoffkonzentration überzugehen. Das nachfolgende Abscheiden einer Kohlenstoffschicht vermindert die Leitfähigkeit der Nickelschicht bis zu einer bestimmten abgeschiedenen Kohlenstoffmaterialmenge, die damit als Maß für den Übergangsbereich betrachtet werden kann und für das Zweistrahlverfahren bei etwa 1,4 nm liegt. Vergleicht man diese Ergebnisse mit Simulationsrechnungen für die Konzentrationsprofile nach dem TRIDYN-Verfahren, so ist der Unterschied in den Übergangsbreiten zwischen der Ni/C- und der C/Ni-Grenzschicht weniger stark ausgeprägt, als die Simulation erwarten lassen würde. Verantwortlich hierfür scheint vor allem die Bildung von Ni_3C im Grenzschichtbereich zu sein. Eine gleiche Betrachtung für das konventionelle PLD-Verfahren führt zu dem Ergebnis, daß aufgrund der höheren Teilchenenergien die Grenzschichtbreite eher der durch die Simulation vorgegebenen Tendenz einer breiteren C/Ni-Grenzschicht folgt als im Zweistrahlverfahren.

Die vorgestellten Ergebnisse weisen das Zweistrahlverfahren als erfolgreiches Konzept zur deutlichen Reduzierung der Makropartikelkontamination der Schichten aus. Zusätzlich werden durch die Verringerung und Steuerbarkeit der Teilchenenergien sowie die Verminderung des Energieeintrags auf dem Substrat Steuermöglichkeiten des Abscheideprozesses eröffnet, die weit über die Möglichkeiten der konventionellen PLD hinausgehen. In Abhängigkeit von den angestrebten Schichteigenschaften erschließt dies neue Anwendungsfelder, die z. B. im

Bereich der Beschichtung thermisch sensitiver Substrate oder der Einstellung definierter Konzentrationsprofile der Grenzschicht in Multischichtsystemen liegen könnten.

Das thermische Verhalten von Ni/C-Schicht- und Mischsystemen ist Gegenstand des zweiten Teils dieser Arbeit. Phasengehalt und morphologische Veränderungen sind im Temperaturbereich unterhalb 1000 K an Schichtsystemen bei systematischer Variation der Schichtdickenverhältnisse im TEM untersucht worden. Nickelschichten erweisen sich hier im Ausgangszustand bis zu einer Schichtdicke von 3 nm als amorph. Der Ausgangszustand bleibt bis zu Temperaturen von 488 K stabil, ab der sich Ni₃C-Kristallite nachweisen lassen. Der Stabilitätsbereich der Ni₃C-Phase erstreckt sich bis 680 K, worauf eine recht rasche Kristallisation des Nickel erfolgt und der Zerfall der Schichten in einzelne Nickelkristallite oder Agglomerate von Kristalliten mit der Entstehung von nickelfreien Bereichen in der anfänglich kontinuierlichen Nickelschicht beginnt. Diese starken morphologischen Veränderungen gehen mit der Ausscheidung des überschüssigen Kohlenstoffs einher, der für Temperaturen oberhalb 773 K in Form von Graphit nachgewiesen werden konnte. Verantwortlich ist hierfür die katalytische Umwandlung von amorphem Kohlenstoff in Nickel durch einen Lösungs-Diffusions-Ausscheidungs-Mechanismus.

Der Stand der Agglomeration der Nickelschichten bei einer bestimmten Temperatur, gemessen am noch mit Nickelkristalliten bedeckten Flächenanteil, läßt sich durch den Parameter $\beta = d_{\text{Ni}} / (d_{\text{Ni}} + d_{\text{C}})$ beschreiben. Die Agglomeration ist demnach um so weiter fortgeschritten, je kleiner β ist. Für Nickelschichtdicken von 1 nm ergeben sich nach Temperaturbehandlung von einer Stunde bei 773 K separierte Nickelcluster in der umgebenden Kohlenstoffmatrix. Die mittlere Clustergröße und die Breite der Verteilung wird hier durch die Dicke der umgebenden Kohlenstoffschichten gesteuert. Dies ermöglicht also, durch thermische Behandlung solcher metastabilen Schichtsysteme eine wohldefinierte Verteilung von nm-Nickelclustern in einer Kohlenstoffmatrix zu erzeugen.

Verschiedene Prozesse des Schichtzerfalls und des Lochwachstums sind anhand der Ergebnisse der TEM-Untersuchungen und der Diffusionskinetik diskutiert worden. Als wahrscheinlichste Mechanismen für die Lochentstehung ergeben sich hier Ausscheidungsvorgänge von Kohlenstoff an bevorzugten Orten der Keimbildung wie Korngrenzen von Nickel, wobei erste Kohlenstoffkanäle in der Schicht entstehen. Bei Temperaturen oberhalb 773 K erfolgt dies in Form von Graphit über den Lösungs-Diffusions-Ausscheidungs-Mechanismus. Eine Lochentstehung durch Ausscheidung von Graphit kann aber auch ab Temperaturen oberhalb 680 K nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Für vorherrschenden Materialtransport entlang der Grenzschicht ist eine Lochentstehung auch durch den Prozeß der Korngrenzenvertiefung möglich, wie er von Mullins beschrieben wird. Das Lochwachstum, infolge einer Grenzflächenreduzierung zwischen Nickel und Kohlenstoff durch den Übergang zu einem günstigeren Verhältnis von Volumen zu Oberfläche, läßt sich durch die Wirkung von Kapillarkräften beschreiben. Im Fall der Graphitausscheidung wirkt die Differenz der freien Energie zwischen amorphem Kohlenstoff und Graphit als zusätzliche Triebkraft für das fortschreitende Lochwachstum.

Betrachtet man Ni-C-Mischsysteme mit unterschiedlichen Verhältnissen von Nickel zu Kohlenstoff, so ergeben sich für die gewählte Art der Präparation Ausgangszustände von amorphen Mischungen (80 at.% C) bis zu feinkristallinen Ni₃C-Schichten mit Kohlenstoffüberschuß (40 at.% C). Die thermische Behandlung der Mischsysteme ist lokalisiert mit dem Laserstrahl eines Laserrastermikroskops erfolgt. Ausgenutzt wird hierbei, daß bei Schichten im

nm-Bereich auf transparentem Substrat die Absorption überwiegend in der Schicht erfolgt, die aber aufgrund ihrer geringen Dicke kaum zur Wärmeableitung beiträgt. Dabei lassen sich bei relativ moderater Laserleistung Temperaturen erzeugen, die hoch genug sind, um entsprechende Veränderungen in der Schicht zu erzeugen. Auf diese Art und Weise geschriebene Linienstrukturen zeigen sich im AFM als Erhöhungen mit clusterartiger Struktur, die von einer in Abhängigkeit von Kohlenstoffkonzentration und Schichtdicke unterschiedlich stark ausgeprägten Sockelstruktur umgeben sind. Höhe und Breite der Linienstruktur sind abhängig von der gewählten Laserleistung. Der mittlere clusterartige Linienteil ist auf die morphologischen Veränderungen zurückzuführen, die mit dem Verbrennen eines Teils des Kohlenstoffs und der Bildung von Nickeloxid einhergehen. Die Sockelstruktur läßt sich mittels magnetischer Kraftmikroskopie als nickelhaltiges Gebiet identifizieren. Dieses Ergebnis wird durch TEM-Untersuchungen bestätigt, wobei die Sockelstruktur für 40 at.% Kohlenstoffproben als Nickel mit einem hohen gelösten Kohlenstoffanteil interpretiert wird, die aus dem Zerfall der Ni_3C -Phase entsteht. Dies wird unterstützt durch die mit der Sockelstruktur einhergehende Erhöhung der Schichtdicke, die bei den 40 at.% Kohlenstoffproben 10,6 % der Schichtdicke beträgt und sich im Rahmen der Messungen nicht ohne weiteres durch eine Dichteänderung nach Entmischung erklären läßt. Im Fall der 80 at.% Kohlenstoffproben erweist sich die Sockelstruktur als ein Entmischungsgebiet, in dem Nickel und ausgeschiedener Graphit eine recht regelmäßige Struktur in der amorphen Kohlenstoffmatrix bilden. Die Ausscheidung von Graphit zeigt sich auch eindrucksvoll an einzelnen Nickelclustern im Mittenbereich der Linie als umgebende Graphithülle.

Das lateral abfallende Temperaturfeld bei lokalisiertem Energieeintrag ermöglicht somit die unterschiedlichen Zustände der strukturellen Umwandlungen des metastabilen Ausgangszustands zu betrachten und damit einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis von Ni-C-Systemen zu leisten. Zudem erweisen sich Ni-C-Mischungen als brauchbare Modellsysteme, an denen einzelne in Ni/C-Schichtsystemen ablaufende Prozesse exemplarisch betrachtet werden können. Weiterhin ist es durch den lokalisierten Energieeintrag in solche Mischsysteme mittels Laserstrahlung erfolgreich gelungen Strukturen zu erzeugen, die von einzelnen Nickelclustern bis zu Spuren von agglomerierten Nickelclustern reichen. Der so erzielte räumlich begrenzte Kontrast der physikalischen Eigenschaften zur Umgebung eröffnet die Möglichkeit zur Erzeugung definierter Strukturen im nm-Bereich.

Als Ausblick für weiterführende Untersuchungen ergeben sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit vor allem zwei Aspekte. Zum einen sollten für ein detaillierteres Verständnis des PLD-Zweistrahilverfahrens die Wechselwirkungsprozesse im Überlappungsbereich der Plasmafackeln einer genaueren Betrachtung unterzogen werden. Anhand der Ergebnisse könnte eine Optimierung der energetischen Bedingungen erfolgen, die das Schichtwachstum beeinflussen. Dies ermöglicht neue Steuerungsmöglichkeiten für den Abscheideprozeß, die im konventionellen PLD-Verfahren nicht gegeben sind.

Der zweite Punkt betrifft die katalytische Wirkung des Nickels auf Kohlenstoff. Besonders interessant ist hier auch die Frage, ob der vermutete Lösungs-Diffusions-Ausscheidungs-Mechanismus auf kleine Cluster beschränkt ist, ein reiner Oberflächeneffekt ist, oder auch als Volumeneffekt auftritt.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Reichelt and X. Jiang, *Thin Solid Films* **191** (1990) 91.
- [2] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films* John Wiley & Sons, New York (1994).
- [3] E. Forgarassy, D. Geohegan and M. Stuke (Eds.), *Laser Ablation*, North-Holland, Amsterdam (1996).
- [4] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer, Berlin (1996).
- [5] R. K. Singh and J. Narayan, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 8843.
- [6] M. von Allmen, *Laser-Beam Interaction with Materials*, Springer, Berlin (1987).
- [7] J. G. Lunney, *Appl. Surf. Sci.* **86** (1995) 79.
- [8] H.-U. Krebs, S. Fähler and O. Bremert, *Appl. Surf. Sci.* **86** (1995) 86;
S. Fähler and H.-U. Krebs, *Appl. Surf. Sci.* **96-98** (1996) 61.
- [9] C. R. Phipps, Jr., T. P. Turner, R. F. Harrison, G. W. York, W. Z. Osborne, G. K. Anderson, X. F. Corlis, L. C. Haynes, H. S. Steele, K. C. Spicochi and T. R. King, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 1083.
- [10] T. Witke, Dissertation, TU-Dresden (1996).
- [11] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York (1964).
- [12] T. Venkatesan, X. D. Wu, R. Muenchausen and A. Pique, *MRS Bull.* **XVII** (1992) 54.
- [13] S. V. Gaponov, A. A. Gudkov and A. A. Fraerman, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **27** (1982) 1130.
- [14] E. V. Pechen, S. I. Krasnovobodtsev, G. Kessler, A. Richter, M. Panzner, O. Grossmann and A. Teresiak, *phys. stat. sol. (a)* **131** (1992) 179.
- [15] M. D. Strikovskiy, E. B. Klyuenkov, S. V. Gaponov, J. Schubert and C. A. Copetti, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1146.
- [16] A. A. Gorbunov, W. Pompe, A. Sewing, S. V. Gaponov, A. D. Akhsakhalyan, I. G. Zabrodin, I. A. Kas'kov, E. B. Klyenkov, A. P. Morozov, N. N. Salaschenko, R. Dietsch, H. Mai and S. Völlmar, „Ultrathin film deposition by pulsed laser ablation using crossed beams“, *Applied Surface Science* **96-98** (1996) 649.
- [17] S. Bashkin and J. O. Stoner Jr., *Atomic Energy-Level and Grotian Diagrams*, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1978).
- [18] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam and J. B. Watchman, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1987) 1193;
J. P. Zheng, Z. Q. Huang, D. T. Shaw and H. S. Kowk, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1998) 280.
- [19] T. Nakayama, M. Okigawa and N. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods* **B1** (1984) 301;
T. Nakayama, *Surface Science* **133** (1983) 101.
- [20] A. D. Akhsakhalyan, Yu. A. Bityurin, S. V. Gaponov, A. A. Gudkov and V. I. Luchin, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **27** (1982) 969.

- [21] A. D. Akhsakhalyan, S. V. Gaponov, V. I. Luchin and A. P. Chirimanov, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **33** (1988) 1146.
- [22] S. Völlmar, *Fraunhofer IWS Jahresbericht* (1995) 40.
- [23] N. Kallis and H. Mai, in G. Hecht, F. Richter, J. Hahn (Eds.), *Thin Films*, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel (1994) 312.
- [24] D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 76th Edition (1995-1996).
- [25] W. Pompe, M. Mertig, R. Kirsch, A. A. Gorbunov, A. Sewing, H. Engelhardt, and A. Mensch, „Metallization of bacterial surface layer by cross-beam pulsed laser deposition“, in Pierre F. Gobin, Jaques Tatibouet (Eds.), *Third International Conference on Intelligent Materials and Third European Conference on Smart Structures and Materials*, Proc. SPIE **2779** (1996) 72.
- [26] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Sounders (1976).
- [27] O. Madelung, *Festkörpertheorie II*, Springer, Berlin (1972).
- [28] P. Drude, *Annalen der Physik* **1** (1900) 566.
- [29] K. Fuchs, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **34** (1938) 100.
- [30] E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.* **1** (1952) 1.
- [31] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München (1983).
- [32] U. Jacob, *Dissertation*, Universität Regensburg (1988).
- [33] Y. Namba, *Jap. J. Appl. Phys.* **9** (1970) 1326.
- [34] H. Frey und G. Kienel (Hg.), *Dünnschichttechnologie*, VDI Verlag, Düsseldorf (1987).
- [35] W. Möller, W. Eckstein and J. P. Biersack, *Comp. Phys. Com.* **51** (1988) 355.
- [36] V. Kharlamov, M. Bobeth, R. Dietsch, A. Gorbunov, R. Krawietz, H. Mai, W. Pompe, A. Sewing and Yu. Trushin, „Concentration Profiles in Laser-Deposited Ni/C and W/C Multilayers“, *phys. stat. sol. (a)* **166** (1998) 91.
- [37] P. Boher, P. Houdy and C. Schiller, *Thin Solid Films* **175** (1989) 161.
- [38] T. P. Humphreys, Hyeongtag Jeon, R. J. Nemanich, J. B. Posthill, R. A. Rudder, D. P. Malta, G. C. Hudson, R. J. Markunas, J. D. Hunn and N. R. Parikh, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **202** (1991) 463.
- [39] A. A. Schmidt, H. Eggers, K. Herwig and R. Anton, *Surface Science* **349** (1996) 301.
- [40] R. Anton, *Physik in unserer Zeit* **27** (1996) 221.
- [41] B. L. Evans, A. I. Maarof and S. Xu, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 900.
- [42] K. B. Youn, C. Sella, R. Brachewitz, M. Arbaoui and N. Alehyane, in *Soft X-ray Optics and Technology*, SPIE **733** (1986) 316.
- [43] S. Hopfe, N. Kallis, H. Mai, W. Pompe, S. Völlmar, B. Wehner and P. Weißbrodt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346** (1993) 14.
- [44] H. Kang, S. R. Kasi and J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 5882.
- [45] D. C. Meyer, Th. Holz, R. Krawietz, K. Richter, B. Wehner and P. Paufler, *phys. stat. sol. (a)* **150** (1995) 603.
- [46] S. R. Kasi, H. Kang and J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 5914.
- [47] M. Bobeth and W. Pompe, *phys. stat. sol. (a)* **117** (1990) 191.

- [48] P. Boher, Ph. Houdy, M. Ouahabi, R. Barchewitz, P. Troussel, J. C. Joud and C. Senilloi, *SPIE* **1742** (1992) 331.
- [49] E. Spiller, in P. Dhez and C. Weisbuch (Eds.), *Physics, Fabrication and Application of Multilayered Structures*, Plenum Press, New York (1988) 271;
T. W. Barbee Jr., *Optical Engineering* **25** (1986) 898.
- [50] S. R. Nishitani, K. N. Ishihara, R. O. Suzuki and P. H. Shingu, *J. Mater. Sci. Lett.* **4** (1985) 872.
- [51] F. J. Derbyshire, A. E. B. Presland and D. L. Trimm, *Carbon* **13** (1975) 111.
- [52] H. Marsh and A. P. Warburton, *J. Appl. Chem.* **20** (1970) 133.
- [53] M. Eizenberg and J. M. Blakely, *Surface Science* **82** (1979) 228;
M. Eizenberg and J. M. Blakely, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 3467.
- [54] C. Klink, L. Olesen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard and L. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4350.
- [55] R. Krawietz, B. Wehner, D. Meyer, K. Richter, H. Mai, R. Dietsch, S. Hopfe, R. Scholz and W. Pompe, *Fresenius J. Anl. Chem.* **353** (1995) 246.
- [56] V. Dupuis, M.F. Ravet, C. Tete, M. Piecuch, Y. Lepetre, R. Rivoira and E. Ziegler, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 5146.
- [57] V. A. Chernov, N. I. Chkhalo, M. V. Fedorchenko, E. P. Kruglyakv, S. V. Mytnichenko and S. G. Nikitenko, *J. X-Ray Sci. Technol.* **5** (1995) 389.
- [58] G. E. van Dorssen, E. J. Puik, M. J. van der Wiel, P. Mackle, H. A. Padmore and I. H. Munro, *J. X-Ray Sci. Technol.* **3** (1992) 109.
- [59] A. A. Gorbunov, J. Richter, W. Pompe, A. Sewing and J. Thomas, „STM-Induced Annealing and Nanoextrusions in nm-Period Multilayers“, *Surface and Interface Analysis* **25** (1997) 596.
- [60] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, London (1992);
G. Diener, in *Theorie der Phasenumwandlungen und deren Anwendungen auf metastabile Systeme*, AdW der DDR (Hg.), ZFW Dresden, Wissenschaftliche Berichte Nr. **23** (1982) 103.
- [61] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 258.
- [62] F. Spaepen, in P. Dhez and C. Weisbuch (Eds.), *Physics, Fabrication and Application of Multilayered Structures*, Plenum Press, New York (1988) 199;
F. Spaepen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **37** (1985) 295.
- [63] S. J. Bull, A. M. Jones and A. R. McCabe, *Surf. Coat. Technol.* **54/55** (1992) 173.
- [64] A. L. Greer, *J. Magn. Magn. Mater.* **126** (1993) 89.
- [65] H. Borchers, H. Hausen, K.-H. Hellwege, K. Schäfer und E. Schmidt (Hg.), *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, Springer, Berlin, Band II, Teil 5a, und Band IV, Teil 2b (1968).
- [66] Deutsche Chemische Gesellschaft (Hg.), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel, Teil A II, Lieferung 1*, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Aufl. (1967).
- [67] D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Broca Raton, 73th Edition (1992-1993).
- [68] B. S. Berry, *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 3792.

- [69] P. S. Maiya and J. M. Blakely, *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 698.
- [70] T. P. Ershova, D. S. Kamenskaya and L. P. Il'ina, *Izv. Akad. Nauk. Met.* **4** (1981) 201.
- [71] K. N. Ishihara, S. R. Nishitani, H. Miyake and P. H. Shingu, *Inter. J. Rapide Solidification* **1** (1984-85) 51.
- [72] S. Nagakura, *J. Phys. Soc. Japan* **12** (1957) 482.
- [73] L. J. E. Hofer, E. M. Cohn and W. C. Peebles, *J. Phys. & Colloid Chem.* **54** (1950) 1161.
- [74] S. Sinharoy, M. A. Smith and L. L. Levenson, *Surface Science* **72** (1978) 710.
- [75] J. Shi and O. Nittono, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 928.
- [76] J. P. Coad and J. C. Rivière, *Surface Science* **25** (1971) 609.
- [77] H. Marsh and A. P. Warburton, *J. Appl. Chem.* **20** (1970) 133.
- [78] W. L. Holstein, R. D. Moorhead, H. Poppa and M. Boudart, in P. A. Thrower (Ed.), *Chemistry and Physics of carbon*, Marcel Dekker, New York, **18** (1982) 139.
- [79] T. J. Konno and R. Sinclair, *Acta. Metall. Mater.* **43** (1995) 471.
- [80] R. Lamber, N. Jaeger and G. Schulz-Ekloff, *Surface Science* **197** (1988) 402;
R. Lamber, N. Jaeger and G. Schulz-Ekloff, *Surface Science* **227** (1990) 15;
R. Lamber and N. Jaeger, *Surface Science* **289** (1993) 247.
- [81] J. Nakamura, H. Hirano, M. Xie, I. Matsuo, T. Yamada and K. Tanaka, *Surface Science* **222** (1989) L809.
- [82] T. D. Nguyen, R. Gronsky and J. B. Kortright, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **230** (1992) 109.
- [83] A. A. Gorbunov, W. Pompe, R. Dietsch, H. Mai, M. Panzner, R. Krawietz and B. Wehner, in W. Karthe (Ed.), *Nanofabrication Technologies and Device Integration*, Proc. SPIE **2213** (1994) 24.
- [84] P. Villars, and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Material Park, Ohio (1991).
- [85] M. Hansen, and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York (1958).
- [86] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart (1991).
- [87] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 444.
- [88] W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **28** (1957) 333.
- [89] M. Bobeth, R. Krawietz, H. Mai, W. Pompe, A. Sewing and J. Thomas, „Morphological Transitions in Ni/C Nanoscale Multilayers“, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 279.
- [90] L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley (1975).
- [91] V. K. Kumikov and Kh. B. Khokonov, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 1346.
- [92] Deutsche Chemische Gesellschaft (Hg.), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff, Teil B, Lieferung 2*, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Aufl. (1968).
- [93] W. W. Mullins, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **218** (1960) 354.
- [94] D. J. Srolovitz, and M. G. Goldiner, *Journal of Metals* **3** (1995) 31.

- [95] K. Murai, T. Mihara, S. Mochizuki, S. Tamura and Y. Sato, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 955.
- [96] D. Gozzi, G. Guzzardi, M. Montozzi and P. L. Cignini, *Solide State Ionics* **101-103** (1997) 1243.
- [97] L. D. Dickson, *Appl. Opt.* **9** (1970) 1854.
- [98] D. M. Lipkin und D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 1855.
- [99] Herstellerangaben zum Objektiv EPN 20x/0,5 am LSM320, Carl Zeiss Jena GmbH.
- [100] M. Born und E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford (1993).
- [101] R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **23** (1952) 779.
- [102] Q. Zong, D. Innis, K. Kjoller and V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.* **290** (1993) L688; H. G. Hansma, R. L. Sinsheimer, J. Groppe, T. C. Bruice, V. Elings, G. Gurley, M. Bezanilla, I. A. Mastrangelo, P. V. C. Hough and P. K. Hansma, *Scanning* **15** (1993) 296.
- [103] W. Luithard and C. Benndorf, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 91.
- [104] A. A. Gorbunov, H. Eichler, W. Pompe and B. Huey, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2816; A. A. Gorbunov, W. Pompe, H. Eichler, B. Huey and D. A. Bonnell, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 1663.
- [105] Digital Instruments Inc., Application Notes: *Magnetic force microscopy*, based on K. Babcock, *Data Storage* **9** (1994).
- [106] C. Sella, M. Maaza, M. Miloche, M. Kaabouchi and R. Krishnan, *Surface and Coating Technology* **60** (1993) 379; R. Krishnan, K. B. Youn and C. Sella, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 4073.
- [107] Deutsche Chemische Gesellschaft (Hg.), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel, Teil B, Lieferung 3*, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Aufl. (1966).
- [108] Y. Saito, *Carbon* **33** (1995) 979.
- [109] D. Gozzi, G. Guzzardi and A. Salleo, *Solide State Ionics* **83** (1996) 177.
- [110] D. R. Olander, W. Siekhaus, R. Jones and J. A. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 408.
- [111] Deutsche Chemische Gesellschaft (Hg.), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nickel, Teil B, Lieferung 2*, Verlag Chemie, Weinheim, 8. Aufl. (1966).
- [112] W. W. Webb, J. T. Norton and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **103** (1956) 112.
- [113] J. S. Langer, *Annals of Physics* **65** (1971) 53; M. Hillert, *Acta Met.* **9** (1961) 525.
- [114] R. Krawietz, Dissertation, TU-Dresden (1997).
- [115] Z. Jiang, X. Jiang, W. Liu and Z. Wu, *J. Appl. Phys.* **60** (1989) 196.
- [116] S. Herminghaus, Seminarvortrag am Institut für Werkstoffwissenschaft der TU-Dresden (1997); K. Binder, in P. Haasen (Ed.), *Phase Transformations in Materials*, VCH, Weinheim (1991) 405; R. Wagner, R. Kampmann, in P. Haasen (Ed.), *Phase Transformations in Materials*, VCH, Weinheim (1991) 213.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist in der Arbeitsgruppe '*Mechanik heterogener Festkörper*' der Max Planck Gesellschaft an der TU Dresden angefertigt worden. Die Arbeitsgruppe ist Anfang 1997 als Professur für Materialwissenschaft in das Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Dresden integriert worden.

Die vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse sind Teil des BMFT Projekts 13 N 6149 / 9 '*Präparation von nm - Multischichtsystemen mit neuartigen physikalischen Eigenschaften durch Laserimpulse im Nano- und Picosekundenbereich*'. An diesem Projekt sind weiterhin das Institute for Physics of Microstructures (IPM) in Nizhni Novgorod, Rußland, und das Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Schichttechnologie (IWS) in Dresden beteiligt gewesen.

Mein Dank gilt allen, der Hilfe und Unterstützung zum Zustandekommen dieser Dissertation beigetragen haben. Namentlich erwähnen möchte ich:

Prof. Pompe für die Aufnahme in die Max-Planck-Arbeitsgruppe und die bei der Arbeit gewährten Freiräume.

Dr. A. A. Gorbunov für die Zusammenarbeit im BMBF-Projekt.

Dr. M. Bobeth für die vielen Diskussionen, Anregungen und Korrekturen und die 'theoretische' Unterstützung.

Dr. M. Mertig für die Unterstützung und Diskussion der AFM-Messungen.

Dr. J. Thomas vom Institut für Festkörperanalytik und Strukturforchung am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Dresden, für die umfangreichen TEM-Arbeiten und hilfreichen Diskussionen.

Dr. T. Witke aus der Gruppe Dünnschichttechnologie des IWS unter Leitung von Dr. B. Schultrich für die Emissionsspektroskopie und Photographie am Laserplasma und die Messungen mit dem Gegenfeldanalysator.

Dr. S. Völlmar vom IWS für die aktive Vermittlung von Kontakten und die umfangreichen ellipsometrischen Messungen.

Dr. H. Mai, R. Dietsch und alle weiteren Mitarbeiter der Gruppe Nanometerschichttechnologie des IWS.

V. Kharlamov vom Ioffe Physico-Technical Institut, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Rußland, für die Simulationsrechnungen mit dem TRIDYN-Programm.

A. D. Akhsakhalyan, E. B. Klyenkov und I. A. Dorofeev vom IPM für die Inbetriebnahme der Zweistrahlanlage und die gemeinsam durchgeführten Präparationen und Messungen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Max-Planck-Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Auch die häufigen Besuche von amerikanischen, russischen und europäischen Gastwissenschaftlern haben viele Möglichkeiten geboten in die unterschiedlichsten Forschungsbereiche Einblick zu nehmen.

Anfertigung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in der Arbeitsgruppe '*Mechanik heterogener Festkörper*' der Max Planck Gesellschaft an der TU Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. W. Pompe angefertigt worden. Die Arbeitsgruppe ist Anfang 1997 als Professur für Materialwissenschaft in das Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Dresden integriert worden.

Die vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse sind Teil des BMFT Projekts 13 N 6149 / 9 '*Präparation von nm - Multischichtsystemen mit neuartigen physikalischen Eigenschaften durch Laserimpulse im Nano- und Picosekundenbereich*'. An diesem Projekt sind weiterhin das Institute for Physics of Microstructures (IPM) in Nizhni Novgorod, Rußland, und das Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Schichttechnologie (IWS) in Dresden beteiligt gewesen.

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dieburg, den 25.März 2002

Andreas Sewing