

Wie dünne Schichten wachsen

Der Texturentwicklung von Titannitrid im *status nascendi* zugeschaut

Norbert Schell, Wolfgang Matz, Arndt Mücklich
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung

Hochtechnologien stellen immer extremere Anforderungen an die Werkstoffe, sodass viele Projekte ohne maßgeschneiderte Materialien nicht mehr realisierbar wären. Das Ziel einer Entwicklung muss es daher oftmals sein, scheinbar unvereinbare Eigenschaften in einem Werkstück zusammenzubringen. Bei dieser anspruchsvollen Aufgabe kommt den Forschern zu Hilfe, dass es nicht unbedingt das kompakte Material sein muss, das alle geforderten Eigenschaften in sich vereint. Eine sinnvolle Aufteilung zwischen einer dünnen Oberflächenschicht und dem Werkstoffvolumen ist häufig durchaus möglich. Man versucht zum Beispiel, dünne Schichten für eine anwendungsspezi-

fische, oft extreme Eigenschaft auf andere, weniger anspruchsvolle Werkstoffe aufzubringen. Die gewünschten Spitzeneigenschaften erreicht man entweder direkt beim Aufbringen der Schicht oder im Anschluss, indem man die Schicht modifiziert. Meist sind dafür aufwändige Technologien nötig. Die Dicke der Oberflächenschicht liegt meist im Bereich von einigen zehn Nanometern (millionstel Millimeter) bis zehn Mikrometern (tausendstel Millimeter). Um die gewünschte Spitzeneigenschaft eines Werkstücks zu erreichen, wird die dünne Oberflächenschicht modifiziert, oder sie wird durch aufwändige Technologien aufgebracht.

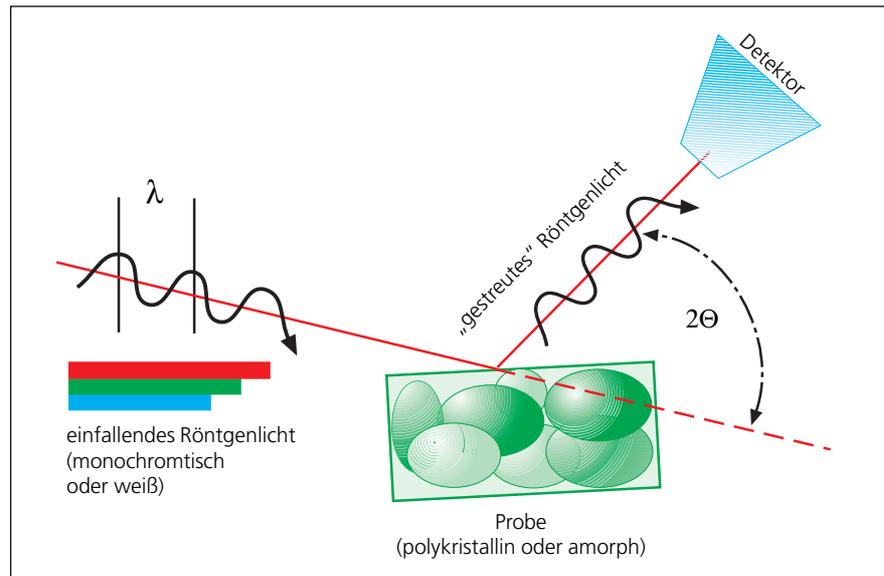


Die charakteristischen Eigenschaften einer Schicht, also die Phase (elementare Verbindung und ihre Kristallstruktur), die Korngröße (Ausdehnung der kleinsten homogenen Bereiche), die Textur (Ausrichtung der Atomebenen dieser Körner im Verhältnis zur Oberfläche) und auch die Spannungen in der Schicht, können von ihrer Dicke abhängen. Sie ändern sich oftmals dramatisch bei so genannten kritischen Dicken.

Das Aufwachsen der Schicht auf einem Substrat ist in der Regel kein gleichmäßiger Prozess, sondern es laufen währenddessen dynamische Prozesse ab, die die späteren Eigenschaften der dünnen Schicht ganz entscheidend bestimmen werden. Ihre Haftfestigkeit an der Unterlage kann zum Beispiel je nach Dicke besser oder schlechter sein, oder es können sich Spannungen aufbauen, die die Schicht abplatzen lassen. Die während des Wachstums ablaufenden Prozesse zu erkennen und ihre Ursachen zu verstehen, ist unser Ziel. Danach kann man dann die charakteristischen Eigenschaften einer Schicht für eine bestimmte Dicke und Zusammensetzung vorhersagen und das Modell vielleicht auch auf andere ähnliche Schichtsysteme übertragen. Letzteres könnte viel Entwicklungsarbeit ersparen.

Vielfältige Möglichkeiten

Möchten wir die Prozesse verfolgen, die die Eigenschaften von Schichten während des Wachstums bestimmen, benötigen wir eine Methode, mit der wir ihre Struktur untersuchen können. Röntgenstrahlen sind hier ein herausragendes Analysewerkzeug. Ihre Wellenlänge entspricht mit etwa einem zehnten Nanometer (millionstel Millimeter), dem Abstand der atomaren Bausteine. Damit sind sie ein ideales Instrument für die Vermessung der Kristallstruktur. Da sie andererseits bis zu einem Millimeter tief in das Material eindringen können, bieten sie den Vorteil, dass man die Versuchsbedingungen exakt an die momentanen Fragestellungen anpassen kann. Je nachdem, lassen sich damit sowohl die Oberfläche des Materials untersuchen als auch tiefere Schichten analysieren. Da sich Röntgenstrahlen nicht durch schlechtes Vakuum, Temperatur oder elektromag-



In einem Röntgenstreuungsexperiment lässt man Synchrotronröntgenstrahlen genau bestimmter Wellenlänge (bei sichtbarem Licht würde man Farbe sagen) und Intensität aus einer festgelegten Richtung auf eine Probe treffen. Detektiert wird die Intensitätsverteilung der Röntgenstrahlen hinter der Probe: Gibt es Bereiche im Raum, in denen besonders intensiv Röntgenstrahlung auftritt? Was ändert sich an dieser gestreuten Strahlung, wenn man die Probe dreht oder gar eine andere Probe ansieht? Die Antworten verraten die Atomstruktur der Probe, die ihrerseits die mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften bestimmt.

netische Streufelder beeinflussen lassen, sind sie eine ideale Probensonde zur *In-situ*-Untersuchung von wachsenden Schichten. Denn viel lehrreicher als eine fertige Schicht zu betrachten, ist es, eine Schicht im Entstehen, unter den Verhältnissen zu untersuchen, unter denen sie in der Apparatur wächst.

Wenn wir heute von Röntgenstrahlen zur Erforschung von Hightech-Materialien sprechen, meinen wir zumeist die Nutzung von Synchrotronstrahlung mit ihren unübertroffenen Eigenschaften von Brillanz, Intensität, spektraler Reinheit und Polarisation. An einer speziell dafür gebauten Großforschungseinrichtung, der Europäischen Synchrotron-Strahlungsquelle ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble, am Rande der französischen Alpen, hat das Forschungszentrum Rossendorf ein eigenes Strahlrohr (ROBL) aufgebaut, zu dem ein Materialforschungs-Messplatz und ein Radiochemie-Messplatz gehören [1-3]. Herzstück des Materialforschungs-Messplatzes ist ein so genanntes Sechs-Kreis-Diffraktometer. Die im Zentrum angeordnete Probe kann fast beliebig zum Synchrotronstrahl orientiert werden. Gleichzeitig wird der Detektor mit unabhängigen Bewegungen in die von der Untersu-

chungsstrategie vorgegebene Position gebracht. Um die hochpräzisen Analysen ausführen zu können, müssen die Winkelpositionen mit Genauigkeiten von einem tausendstel Grad und die Lagen mit einer Genauigkeit von einem Mikrometer einstellbar sein. Dies erlaubt unser Diffraktometer ohne Probleme.

Je nach Messaufbau gewinnt man mit Hilfe der Synchrotronstrahlung weit reichende Kenntnisse über einen Werkstoff: Wir erhalten Aussagen über die Struktur – ist das Material ein- oder polykristallin oder amorph – und die chemische Phasenzusammensetzung des Materials. Zudem bekommen wir Informationen über das tiefenabhängige Schichtprofil – die genaue Dicke einzelner Schichten, die Rauigkeit beziehungsweise Welligkeit der Oberfläche (oder Grenzfläche zu Zwischenschichten) – und über atomare Abstandsänderungen, das heißt kleinste Spannungsfelder.

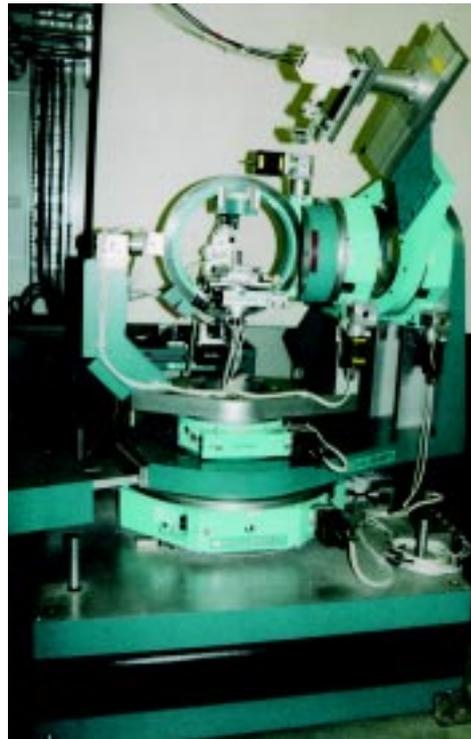
Durch streifenden Strahlungseinfall lässt sich eine extreme Oberflächenempfindlichkeit von wenigen Nanometern erreichen und sogar die Nukleationsdichte, die Anzahl der „Wachstumskeime“ des aufgebrauchten Materials auf der Substratoberfläche, bestimmen. Indem wir die Untersuchungsbedingungen genau auf unsere Bedürfnisse abstimmen, ermög-



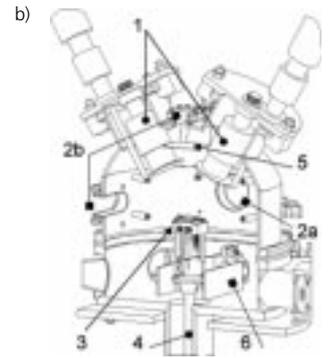
Von der Idee zum Experiment ist es zu meist ein langer Weg. Für die Schaffung der technischen Voraussetzungen müssen Spezialisten aus den unterschiedlichsten Bereichen zusammenarbeiten. Insbesondere bereits vorhandene Ausrüstung – wie das große Sechs-Kreis-Diffraktometer (a) bei ROBL an der ESRF Grenoble – müssen dabei berücksichtigt werden. Etwa ein Jahr hat es gedauert, bis die Beschichtungskammer entworfen und gebaut war und dann das erste Experiment mit ihr durchgeführt werden konnte.

(b) Schnitt durch die Kammer mit Magnetrans (Beschichtungsquellen)(1), Fenstern (2a,b), Probenhalter (3), Höhenjustage (4), Fenster für Synchrotronstrahlung (5) und Kühlelement (6).

(c) Fertig in das Goniometer eingebaute Kammer mit Versorgungsleitungen (Strom, Reaktivgase und Kühlwasser).



a)



b)



c)

licht uns die Synchrotronstrahlung, eine wachsende Schicht von der unberührten Ausgangsoberfläche über die ersten Monolagen bis hin zur texturierten Endschicht strukturell zu charakterisieren.

Onlinekontrolle

Eine weit verbreitete, industriell genutzte Beschichtungsmethode ist das Magnetron-Sputtern: Ein hochbeschleunigter Elektronenstrahl schlägt Atomgruppen, einzelne Atome, Ionen oder geladene Cluster aus einem Targetmaterial. Da sich der Elektronenstrahl in einer stark verdünnten Gasatmosphäre bewegt, treffen die Elektronen auf Gasmoleküle und ionisieren diese. Das ionisierte, reaktive Restgas greift ebenfalls das Target an. Die freigesetzten Atome aus dem Target lagern sich zusammen mit geladenen Gaspartikeln der Umgebung auf einem Substrat ab, auf dem die immer stärker werdende Schicht entsteht.

Durch die Wahl des Targets und des umgebenden Gases bestimmt man die Zusammensetzung der wachsenden Schicht. Die Energie und Intensität des Elektronenstrahls, die Konzentration des umgebenden Gases, die Temperatur des Substrats und eine beschleunigende Spannung am

Probenhalter erlauben die Beeinflussung von Struktur, Ausrichtung, Korngröße, Rauigkeit und Wachstumsgeschwindigkeit der entstehenden Schicht. All diese Parameter bestimmen die Mikrostruktur der Schicht, die so genannte Textur. Da es unser Ziel ist, das Wachstum zu lenken, um Schichten mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen, haben wir das Wachstum in seiner Abhängigkeit von allen regelbaren Parametern untersucht.

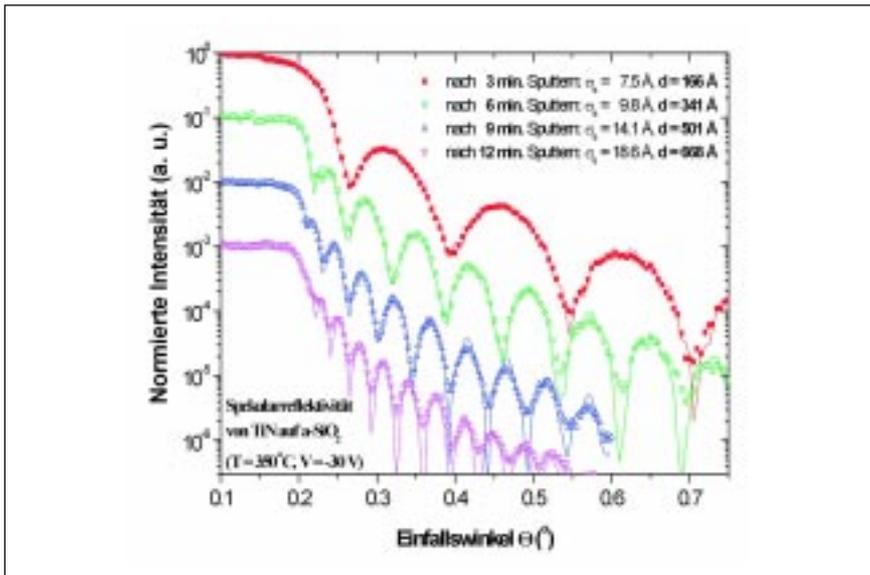
Der Weg dahin war lang. Der erste Schritt war der Aufbau einer geeigneten Beschichtungskammer [4]. Diese enthält alles, was im Experiment benötigt wird: das Target, den Substrathalter mit Heizer und Thermometer, Spannungsversorgung, Gaseinlässe, Sichtfenster, Vakuumpumpen, Kühlleitungen (um eine Hitzebeschädigung der umgebenden Kammer zu vermeiden) und natürlich die Ein- und Austrittsfenster für die Synchrotronstrahlung. Da wir in unseren Experimenten ein breites Spektrum von Substanzen untersuchen wollen, enthält die Kammer zwei so genannte Magnetrans zur Beschichtung. Doch bei all den Möglichkeiten, die unsere Kammer bieten sollte, durften wir eines nicht aus dem Auge lassen: Sie musste klein und leicht genug sein, da-

mit unser Sechs-Kreis-Diffraktometer sie tragen kann.

In intensiver Zusammenarbeit von Experten in Rossendorf und Grenoble mit Kollegen aus Dänemark konnten wir binnen eines guten Jahres von der Idee zur Inbetriebnahme der Kammer gelangen.

Die richtige Orientierung

Titannitrid (TiN) ist eine wichtige, industriell eingesetzte Hartschicht zur Oberflächenvergütung von abriebbeanspruchten Bauteilen. Trotz der schon weit verbreiteten Anwendung als Beschichtungsmaterial sind die physikalischen Mechanismen des Schichtwachstums nicht ausreichend bekannt. Daher haben wir für unsere Versuche Titannitrid gewählt, das wir mit dem Magnetron-Verfahren zuerst auf amorphem Siliziumdioxid (SiO_2) abgeschieden haben. Das Target bestand aus Titan, und das Restgas war eine Mischung aus Argon und Stickstoff. Argon als Edelgas nimmt nicht an der Reaktion teil; Stickstoff hingegen wird vom Elektronenstrahl ionisiert und scheidet sich ebenfalls ab, sodass eine Titannitridschicht entsteht.



Aus der Spekularreflektivität – der Einfallswinkel der Strahlung ist gleich dem Austrittswinkel – erhalten wir sehr genau die Schichtdicke und auch ein Maß für die Oberflächenrauigkeit. Die Abbildung zeigt typische Messergebnisse (Symbole) mit den entsprechenden Modellkurven (Linien). Die Oszillationsfrequenz der Intensität ist umgekehrt proportional zur Filmdicke, d. h., die obere Kurve repräsentiert die dünnste Schicht. Mit Röntgenstrahlung lassen sich damit Genauigkeiten in der Dickenbestimmung von wenigen Ångström (zehn millionstel Millimeter) erreichen.

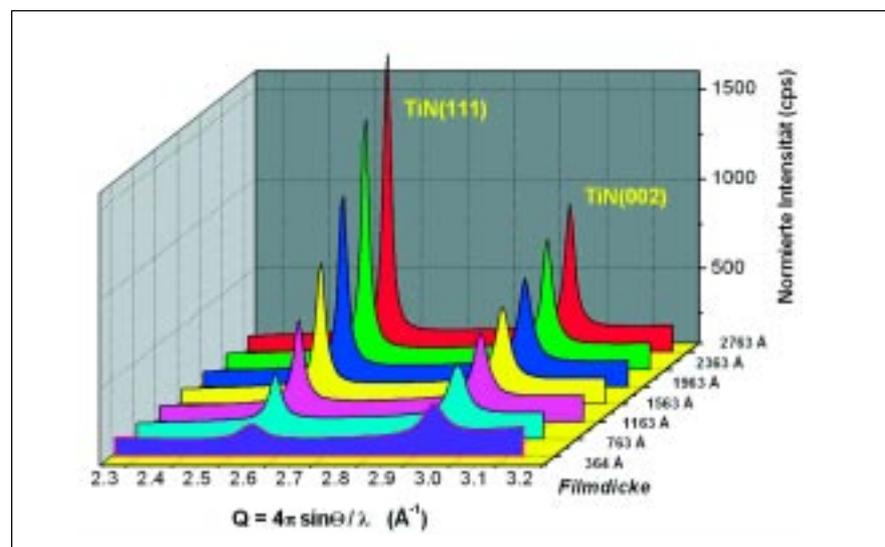
Bei den ersten *In-situ*-Experimenten konnten wir ohne Schwierigkeiten die Geschwindigkeit des Schichtwachstums durch Messung der spekularen Reflektivität überwachen. Bei dieser Methode bilden einfallender und austretender Röntgenstrahl den gleichen, sehr kleinen Winkel mit der Probenoberfläche. Wir konnten zeigen, dass das Schichtwachstum unter unseren Versuchsbedingungen mit einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit von etwa einem zehntel Nanometer pro Sekunde im Bereich bis zu Dicken von einigen zehn Nanometern verläuft. Die Wachstumsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur und der angelegten Spannung ab: Je heißer das Substrat, je höher die an der Probe angelegte negative Spannung, desto langsamer wächst die Schicht.

Um die Textur beschreiben zu können, mussten wir die Orientierung der Schicht in den verschiedenen Stadien des Wachstums ermitteln. Die praktizierte Messprozedur bestand darin, zunächst einige Minuten zu beschichten, dann die aktuelle Gesamtdicke und anschließend die mittlere Kornorientierung zu bestimmen. Die Orientierung gewinnt man aus dem Vergleich der Streuintensitäten der so genannten Braggreflexe einer kristallinen Substanz. Vereinfacht gesprochen, wird

die gemessene Intensität größer, je höher der Anteil einer bestimmten Kristallfläche parallel zur Oberfläche der Schicht ist. Das Ergebnis unserer Experimente ist nun, dass für kleine Schichtdicken eine höhere Intensität des TiN(002)-Reflexes gefunden wird, während bei größeren Dicken der TiN(111)-Reflex der stärkere

ist. Die jeweilige ganz dünne Oberflächenschicht (einige zehn Nanometer) besteht überwiegend aus Körnern, die eine TiN(002)-Orientierung aufweisen. Nach und nach orientiert sich diese Schicht um, sodass immer mehr TiN(111) vorliegt. Oberhalb von 100 bis 150 Nanometern Dicke dominiert dann die TiN(111)-Orientierung. Diesen Wechsel, das so genannte „Crossover“, haben wir bei allen unseren Experimenten mit TiN auf amorphem Siliziumdioxid gefunden. Der Übergang ist gleichmäßig, und der Wechsel erfolgt bei der so genannten Crossover-Dicke. Diese Dicke erhöht sich mit steigender Substrattemperatur.

Für industrielle Prozesse ist die TiN(111)-Orientierung bevorzugt, da sie besonders abriebfest ist. Der Orientierungswechsel beim Schichtwachstum ist aus der Literatur bekannt und wird auf ein thermodynamisches Modell zurückgeführt [5], das der Oberflächenorientierung mit der geringsten Gesamtenergie den Vorzug gibt. Zwar ist die Oberflächenenergie von TiN(002) kleiner als die von TiN(111), jedoch ihre Spannungsenergie pro Dicken-einheit ist größer. Dadurch entsteht zuerst eine Schicht mit (002)-Orientierung. Mit dem Wachstum der Schicht erhöhen sich dann aber ihre inneren Spannungen. Ist also eine bestimmte Dicke erreicht, überwiegt die Spannungsenergie und die



Texturentwicklung der Hartschicht TiN auf $\alpha\text{-SiO}_2$. Bei kleinen Filmdicken dominiert die Orientierung TiN(002), um bei größeren Dicken durch TiN(111) verdrängt zu werden. Die Ergebnisse sind zur besseren Darstellung als geglättete Fitkurven dargestellt. Gemessen wurde in symmetrischer Bragg-Brentano-Geometrie: Ein- und ausfallender Synchrotronstrahl bilden den gleichen (großen) Winkel mit der Probenoberfläche und charakterisieren die gesamte Schicht, da die Strahlung hierbei mehrere Mikrometer in die Probe eindringt.



Gesamtenergiebilanz für die TiN(111)-Orientierung wird günstiger. – Das „Warum“ scheint also klar, doch wie dies geschehen soll, konnten Wissenschaftler bisher noch nicht klären.

Mit unserer Depositionskammer war es möglich, die Frage zu klären. Die Kammer ist in dieser Form weltweit wohl einzigartig, da sie die Röntgendiffraktionsuntersuchungen in zwei Ebenen, parallel und senkrecht zur Schicht, zulässt. Dadurch kann man wahlweise die gesamte Schichtdicke (senkrechte Messrichtung) oder nur eine dünne Zone an der Oberfläche (parallele Messrichtung) analysieren. Im Experiment haben wir immer eine dünne Schicht deponiert und hinterher die Orientierung des zuletzt gewachsenen Schichtteils bestimmt. Anschließend wurde die mittlere Orientierung der Gesamtschicht vermessen. Zu vergleichen waren dann die zur aktuellen Gesamtdicke gehörenden Intensitäten der Diffraktionspeaks als Maß für die mittlere Orientierung mit den aufaddierten Intensitäten der einzeln vermessenen Oberflächenschichten eines jeden Depositionsschrittes.

Den Reflex verfolgen

Das Ergebnis war eine Überraschung: Erwartet hätten wir, dass die aufaddierten und tatsächlich für die Gesamtdicke gemessenen Intensitäten der untersuchten Reflexe TiN(111) und TiN(002) gleich sind. Selbst wenn wir etwas zu wenig deponiert hätten beziehungsweise die zuletzt deponierte Oberflächenschicht beim Experiment nicht immer vollständig erfasst worden wäre, sollten die Intensitäten wenigstens proportional zueinander sein. Gefunden aber haben wir, dass die Intensität des TiN(002)-Reflexes der Gesamtschicht ab einer gewissen Schichtdicke unverändert bleibt, während die aufaddierte Intensität von den dünnen Oberflächenschichten für diesen Reflex immer weiter ansteigt. Das kann aber nur bedeuten, dass jede neu deponierte Schicht zwar immer TiN(002)-orientiert aufwächst, sich aber dann, zwischen zwei Beschichtungsschritten (die Zeit betrug einige zehn Minuten), umorientiert. Der Prozess wird offenbar aus der Probentiefe heraus ausgelöst, da

keine anderen Parameter geändert wurden. Solche Prozesse bezeichnet der Materialwissenschaftler als Rekristallisation. Sollte unsere Vermutung richtig sein, müsste sich diese Rekristallisation auch direkt beobachten lassen. Dazu sollten wir nur lange genug die Intensität des Reflexes TiN(002) verfolgen, der die Information über die charakterisierende Orientierung trägt. Und so war es auch. Jetzt, wo wir wussten, wonach wir suchen sollten, war es leicht, die Bestätigung aus der wachsenden Schicht zu bekommen. Durch Aufzeichnung der Reflexintensität von TiN(002) bei der hohen Substrattemperatur des Abscheidungsprozesses über einen Zeitraum von zwei Stunden haben wir die Abnahme beobachtet und so die Änderung der ursprünglichen Kornorientierung bewiesen. Damit konnten wir also für die gewählte Beschichtungsmethode erstmals die Ursache, den für die Texturänderung relevanten Prozess, identifizieren [6].

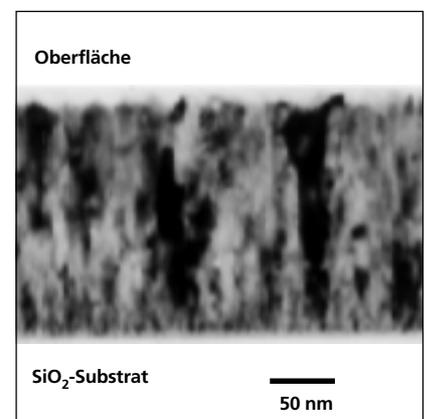
Ohne in Details zu gehen, bekommen wir gleichsam gratis aus den schon aufgenommenen Streuintensitäten weitere wichtige Informationen über die wachsende Schicht: Zunächst besteht sie tatsächlich aus TiN und nicht aus einer anderen Verbindung, etwa Ti_2N . Das liefern die Reflexlagen selbst. Es zeigt sich auch, dass der Atomabstand in den TiN-Kristalliten senkrecht zur Oberfläche leicht größer als derjenige parallel zu ihr ist – die Schicht ist „kompressiv“ verspannt. Diese Verspannung nimmt aber mit zunehmender Schichtdicke ab, sie relaxiert. Als Relaxationsmechanismus lässt sich die Vergrößerung der einzelnen Kristallitkörner identifizieren. Das schließen wir aus der Beobachtung, dass die Halbwertsbreiten der Reflexe mit zunehmender Dicke abnehmen. Die Halbwertsbreiten sind ein Maß für die Korngrößen. Eine spätere elektronenmikroskopische Aufnahme des Probenquerschnittes bestätigte, was wir schon während des Schichtwachstums aus den Diffraktionsdaten folgerten: Die Probe zeigt das in den Werkstoffwissenschaften häufig beobachtete Säulenwachstum. Dabei sind die Kristallite besonders lang gestreckt, und sie stehen senkrecht zur Oberfläche.

Lage um Lage eine glatte Schicht

Nach diesen Erfolgen in der Charakterisierung und im Auffinden der Mechanismen der Texturentwicklung von Titanitrid-Schichten einiger zehn bis hundert Nanometer Dicke fragten wir uns, ob man nicht auch das Geschehen „darunter“, das der ersten zehn Nanometer, beobachten könnte. Was würden wir über die Keimbildung und das allererste Stadium des Wachstums lernen können?

Den Wachstumsbeginn können wir nur dann messtechnisch verfolgen, wenn es sich um eine einkristalline Schicht handelt. Ansonsten sind die Messsignale zu klein und auch nicht eindeutig auswertbar. Um einkristalline Schichten erzeugen zu können, mussten wir zu einem einkristallinen Substrat übergehen. Dadurch wird den sich an der Oberfläche anlagernden TiN-Molekülen vorgegeben, dass Sie sich nach dem Muster des Substrats regelgerecht, also einkristallin, anordnen sollen. Bei übereinstimmenden Strukturen von Substrat und Schicht spricht man von epitaktischem Wachstum. Das bisher eingesetzte amorphe Siliziumdioxid haben wir daher gegen einen Magnesiumoxid-Einkristall ausgetauscht. Dessen Kristallstruktur und atomare Abstände sind denen von Titanitrid nahezu gleich.

Für die Verfolgung des Anfangsstadiums des epitaktischen Wachstums der magnetrongesputterten Schicht mit Synchrotron-Röntgen-Strahlung haben wir eine



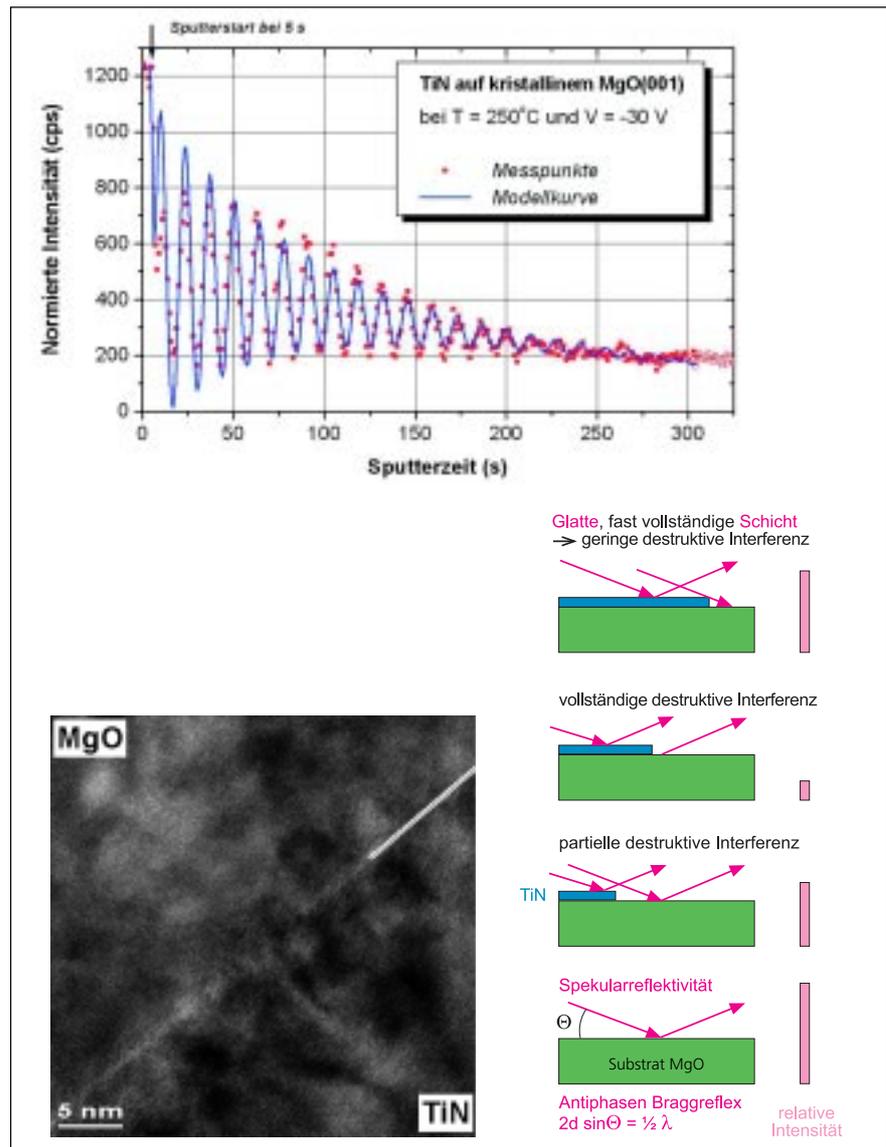
Elektronenmikroskopische Hellfeld-Querschnittsaufnahme eines 1430 Å dicken TiN-Filmes. Man erkennt säulenartiges Wachstum mit zunehmender Korngröße.



modifizierte Experimentanordnung in unserer Kammer benutzt. Man misst die reflektierte Intensität bei einem kleinen Winkel (etwa zwei Grad). Ist die Oberfläche ideal glatt, so reflektiert sie die Synchrotronstrahlung wie ein guter Spiegel sehr stark, symmetrisch zur Einfallrichtung. Wachsen Teile einer neuen Schicht, so erscheint die Oberfläche rauher, und das Reflexionsvermögen in die Beobachtungsrichtung sinkt. Ist die neue Schicht schließlich komplett, so hat sie wieder ein hohes Reflexionsvermögen. Die gemessene Intensität schwankt damit zwischen einem Maximum bei kompletter Schicht und einem Minimum bei „halb fertiger“ Schicht.

Tatsächlich wuchs die TiN-Schicht in den ersten zehn Nanometern Lage um Lage einkristallin, der Kristallzüchter sagt heteroepitaktisch, weil Schicht und Substrat chemisch verschieden sind [7]. Mit zunehmender Dicke erfolgt dann ein Übergang zu immer rauher werdenden Lagen, und es herrscht schließlich Inselwachstum vor. Die Schicht reißt durch innere Spannungen und Defekte auf und wächst in gegeneinander verkippten Bereichen, den Inseln, weiter. Praktisch bedeutete das, dass die Schicht monatomar glatt ist, solange Lagenwachstum vorherrscht. – Wir konnten den Bereich des Lagenwachstums bis zu größeren Filmdicken ausdehnen, indem wir die Substrattemperatur erhöhten.

Dass der TiN-Film in gleichmäßigen Schichten wächst, konnten wir direkt im *status nascendi* sehen. Nach Abschluss der Beschichtung lieferte schließlich eine spätere höchstauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie die endgültige Bestätigung: Die Schichten waren einkristallin. Die Frage, warum man denn nicht gleich nur das Elektronenmikroskop benutzt, hat es doch den Vorteil einer „unmittelbaren“, das heißt, unserer optischen Wahrnehmung vertraueren Abbildung, im Gegensatz zur indirekten Aussage aus Röntgenstrahlintensitäten, lässt sich schnell beantworten. Drei Gründe sprechen für die Röntgenstrahlen: Erstens taugen die Elektronen nicht für derartige *In-situ*-Messungen (ablenkende Streufelder, schlechtes Vakuum), zweitens ist beim Elektronenmikroskop der abgebildete Bereich immer sehr klein (während Röntgenstrahlen großflächigere Bereiche bis zu Quadratzentimetern abbilden können), und



Die Art des Schichtwachstums lässt sich durch das „crystal truncation rod scattering“ bestimmen. Hierbei positioniert man Probe und Detektor in der Weise, dass die angegebene Antiphasen-Bragg-Bedingung erfüllt ist, die den Abstand der Atome mit der Wellenlänge und dem Ein- bzw. Austrittswinkel der Röntgenstrahlen verknüpft. Nur dann, wenn die wachsende Schicht einen gleichen (vielfachen) Atomabstand und vor allem eine glatte Oberfläche hat, kommt es zu den beobachteten Oszillationen in der detektierten Intensität. Mit zunehmender Schichtdicke werden die Oszillationen schwächer, was auf zunehmende Rauigkeit oder Inselwachstum zurückzuführen ist. Wir haben hier ein Beispiel für Stranski-Krastanov-Schichtwachstum beobachtet. Zuerst wächst die abgeschiedene Schicht lagenweise, dann wächst sie in einzelnen inselartigen Domänenbereichen weiter. Eine hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme der Grenze Substrat-Schicht mit erkennbaren Atomreihen bestätigt die Röntgendaten.

drittens muss die Probe für die Elektronenmikroskopie sehr aufwändig präpariert werden (schneiden, ionenätzen) – letztlich ist sie nach der Untersuchung zerstört. Dennoch ist es beruhigend, zumindest beim Betreten von Neuland, eine alternative Methode zur Bestätigung zu haben: Wer satellitengestütztes GPS (global positioning system) das erste Mal benutzt, hat wohl auch zusätzlich einen Kompass in der Tasche.

Wohin geht der Weg

Rekapitulieren wir, was wir erreicht haben: Unter ökonomischem Druck bewegt sich die Materialforschung zu funktionalen Dünnschichtsystemen – von der Unterhaltungselektronik über Werkzeugbau bis zu Medizintechnik. Technologische Beherrschung der Dünnschichtherstellung fordert mehr und mehr wissenschaftlich-technisches Verständnis der Schicht-



wachstumsprozesse. *In-situ*-Untersuchungen erlauben detailliertere und eindeutige Aussagen als Analysen der fertigen Schicht. Eine gute Methode dazu ist Röntgenstreuung mit Synchrotronstrahlung – für das Magnetron-Sputtern praktisch die einzige, um effektiv und eindeutig *in situ* das Wachstum zu verfolgen. Wir haben eine für unsere Zwecke und Möglichkeiten optimierte kleine, vielseitige Beschichtungskammer zum Einsatz am zentrumseigenen Messplatz bei ROBL an der Europäischen Synchrotron-Strahlungsquelle in Grenoble entwickelt.

An einer bereits technologisch eingesetzten Hartstoffschicht, dem TiN, haben wir nicht nur die Machbarkeit demonstriert, sondern wir konnten auch einen Reaktionsmechanismus zur Texturentwicklung, die Rekristallisation, identifizieren.

In einem zweiten Schritt konnten wir sogar das Aufwachsen der ersten Atomlagen beobachten.

Mit zukünftigen Experimenten wollen wir den chemischen Reaktionsmechanismus genauer entschlüsseln – unsere Daten lassen ein gleichmäßiges „Doppelschicht-Wachstum TiN/TiN“ vermuten: Warum ist das so, warum nicht Ti/N oder sogar nur Ti, dann N, dann wieder Ti, N und so weiter? Was ändert sich beim Austausch von Titan gegen Chrom als Targetmaterial [8]? Und was passiert, wenn wir gleichzeitig zwei unterschiedliche Metalle abscheiden (Titan und Kupfer etwa; als Nanokomposit verbinden sie hohe Härte mit Biegeelastizität)? – In bester wissenschaftlicher Tradition öffnet die eine beantwortete Frage ein Labyrinth neuer spannender Fragen an die Natur.

Danksagung

Unser Dank gebührt vor allem unseren Kollegen von der Universität Aarhus, Prof. Jørgen Bøttiger mit seinem Team Jacques Chevallier, Per Kringhøj, Jakob Petersen und Klaus Pagh Andreasen. Von der Konzeption über die Experimentdurchführung bis zur Publikation war und ist dies eine fruchtbare und angenehme internationale Zusammenarbeit. Bei dem Design und der kostengünstigen Realisierung der Depositionskammer leistete Wolfgang Neumann von der Zentralabteilung Forschungs- und Informationstechnik des FZR Beachtliches, ebenso unser Beamline-Techniker Udo Strauch bei der jeweiligen Vorbereitung des gesamten Versuchsaufbaus vor Ort in Grenoble.

Literaturverzeichnis:

- [1] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claußner, et al., *ROBL – a CRG beamline for radiochemistry and materials research at the ESRF*, J. Synchr. Rad. 6 (1999) 1076-1085.
- [2] N. Schell, W. Matz, F. Prokert, F. Eichhorn, F. Berberich, *Synchrotron radiation studies of thin films and implanted layers with the materials research endstation of ROBL*, J. Alloys Comp. 328 (2001) 105-111.
- [3] T. Reich, A. Roßberg, G. Geipel, L. Baraniak, H. Funke, C. Hennig, G. Bernhard, *Moleküle unter der Lupe*, FZR-Jahresbericht 2. Halbjahr 1999/2000, S. 37-41.
- [4] W. Matz, N. Schell, W. Neumann, J. Bøttiger, J. Chevallier, *A two magnetrons sputter deposition chamber for in situ observation of thin film growth by synchrotron radiation scattering*, Rev. Sci. Instrum. 72 (2001) 3344-3348.
- [5] J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, *Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates*, Thin Solid Films 197 (1991) 117-128.
- [6] N. Schell, W. Matz, J. Bøttiger, J. Chevallier, P. Kringhøj, *Development of texture in TiN films by use of in situ synchrotron x-ray scattering*, J. Appl. Phys. 91 (2002) 2037.
- [7] J. Bøttiger, J. Chevallier, J. H. Petersen, N. Schell, W. Matz, A. Mücklich, *Observation of the growth mode of TiN during magnetron sputtering using synchrotron radiation* J. Appl. Phys. 91 (2002) 5429-5433.
- [8] N. Schell, J. H. Petersen, J. Bøttiger, A. Mücklich, J. Chevallier, K. P. Andreasen, F. Eichhorn, *On the development of texture during growth of magnetron-sputtered CrN*, eingereicht.

