TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna | Austria

Diplomarbeit

Studie der Si-Diffusion in Übergangsmetalldiboriden mittels Sekundärionenflugzeitmassenspektrometer (TOF-SIMS)

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieures (Dipl.-Ing.)

unter der Betreuung von

Ao.Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Herbert Hutter

am Institut für (E 164)

Forschungsgruppe Oberflächen-, Spurenanalytik und Chemometrie

eingereicht an der Fakultät für Technische Chemie

der Technischen Universität Wien

von

Charlotte Marie Sophie MOSER, B.Sc.

Matr. Nr.: 0727057

Wien, im März 2024

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub

Deklaration

Ich erkläre hiermit, dass diese Arbeit und die entsprechenden Recherchen von mir selbst durchgeführt und verfasst werden. Textverweise und Daten aus Literatur und Mitteilungen von Fachleuten sind als solche gekennzeichnet. Die Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der Technischen Universität Wien wurde dabei konsequent befolgt.[1] Des Weiteren erkläre ich, diese Arbeit nur mit Genehmigung des Prüfungsausschusses zu drucken, da die Genehmigung durch diesen erforderlich ist.

Wien, 25.03.2024

Charlotte Marie Sophie Moser

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Geduld kann man erwerben,
indem man auf das Endziel blickt und erkennt,
wie notwendig die Zwischenstufen sein müssen.
>> Sir Robert Baden-Powell<<

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herby und seiner Arbeitsgruppe bedanken, die mir die Möglichkeit gegeben haben mit dieser Arbeit den finalen Schritt meines Studiums zu meistern. Für die gute Betreuung, die vielen Ratschläge und Geduld mit mir. Bei der Arbeitsgruppe rund um Prof Riedl - Tragenreif für die zur Verfügung gestellten Proben und die Unterstützung in der analytischen Charakterisierung.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Mann Clemens bedanken, der mich immer unterstützt hat und mir immer ein Ziel vorgegeben hat, damit ich mich auf meinem Weg nicht verliere. Danke für deine Geduld, deine Ausdauer und unsere wunderbaren Kinder Victoria Aurora und Samuel Lucius.

Danke Viki für Alles. Ich werde dich immer vermissen und an dich denken. Wir werden uns sicher irgendwann wieder haben…

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Abstract

Nowadays it's really necessary to improve characteristics of materials used in aircraft technology. The demand on new ultra-high temperature material coatings with a temperature and oxidation resistance over 1600 °C is continuously increasing. According to their uniquely high melting points and excellent mechanical properties, materials based on the transition metal hafnium (Hf) such as hafnium diborides (HfB_2) are considered promising candidates for new high-temperature-resistant coating materials. The same properties are shown by diborides of other transition metals such as chromium (Cr), titanium (Ti) or zircon (Zr). The following thesis investigates the diffusion behavior of silicon (Si) through different thin film layers of chromium diboride (CrB_2), hafnium diboride (HfB_2) and titanium diboride (TiB_2). The samples were examined using a high-resolution time-of-flight secondary ion mass spectrometer (TOF-SIMS). This procedure is an outstanding and unique method for the analysis of solid smooth surfaces. Further analysis methods (SEM, XRD) were used to support and verify the results of the previous measurement. The thin film layers were produced using a high-energy pulse magnetron sputtering process to deposit the layers on silicon wafers. The preparation of the samples continues by annealing them in a high vacuum at temperatures between 800 °C and 1200 °C for one hour each. To investigate the process of diffusion of silicon through the layers, the depth profiles were created by using TOF-SIMS. For a better investigation of the sample surface images were acquired with a scanning electron microscope (SEM) and to support the isotope characterization the method of X-ray diffraction (XRD) was chosen. The interpretation of the TOF-SIMS measurements wasn't that easy, due to the poor substrate adhesion, the roughness of the surface and the size of the grains. But with the help of the software, some regions of interests (ROIs) on the samples could be selected and used to interpret the diffusion through the thin films. For this purpose, areas on the respective samples were selected that had as few craters and cracks as possible, which led to a very strong loss of signal intensity. Unfortunately, the comparability of the different layers from the different diboride films examined with each other was almost impossible. As a result, some evidence of the diffusion of silicon through the various thin film layers can be detected. This has definitely a positive effect on improving the material properties and will therefore be well received in the aerospace sector. For this purpose, the sample preparation should be modified slightly in order to maintain the perfect quality of the layers and to ensure adhesion to the substrate, which would significantly simplify the investigations of the actual diffusion path of the silicon through the thin-film films.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Kurzfassung

Die Nachfrage an neuen Ultrahochtemperatur-Materialbeschichtungen, mit einer Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit von über 1600 °C steigt kontinuierlich an, besonders für Flugzeugbestandteile, die extremen Bedingungen ausgesetzt sind. Aufgrund ihrer einzigartig hohen Schmelzpunkte und hervorragenden mechanischen Eigenschaften gelten Materialien basierend auf dem Übergangsmetall Hafnium (Hf) wie Hafniumdiboride (HfB_2) als vielversprechende Kandidaten für neue hochtemperaturbeständige Beschichtungsmaterialien. Auch die Diboride anderer Übergangsmetalle wie Chrom (Cr), Titan (Ti) oder auch Zircon (Zr) zeigen diese Eigenschaften. In dieser Arbeit wurde das Diffusionsverhalten von Silicium (Si) in Chromdiborid (CrB_2), Hafniumdiborid (HfB_2) und Titandiborid (TiB_2) -Dünnfilmen untersucht. Die Proben sind mit Hilfe eines hochauflösenden Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometers (TOF-SIMS) untersucht worden. Dieses Vorgehen ist eine herausragende und einzigartige Methode für die Analyse von festen glatten Oberflächen. Zur Unterstützung und Verifizierung der Messergebnisse wurden weitere Analysemethoden (REM, XRD) herangezogen. Die Herstellung der Dünnfilmschichten erfolgte durch Abscheidung mit Hilfe eines Hochenergieimpuls Magnetron-Sputter Verfahren an Silicium Wafern. Anschließend wurden die hergestellten Proben im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1200 °C für jeweils eine Stunde geglüht. Von diesen Proben wurden die Tiefenprofile mit Hilfe von TOF-SIMS erstellt. Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden Bilder zur genauen Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit aufgenommen und zur zusätzlichen Charakterisierung der einzelnen Isotopen wurde Röntgenbeugung XRD als unterstützende Analysemethode gewählt. Beim Auswerten der Messungen wurde festgestellt, dass die Proben für eine TOF–SIMS-Analyse einige Schwierigkeiten lieferten, da sie sehr schlechte Substrathaftung aufweisen, eine viel zu große Oberflächenrauigkeit besitzen und die Korngrößen viel zu fein sind, um vom Raster der TOF-SIMS sinnvoll erfasst werden zu können. Mit Hilfe einer Auswertesoftware der TOF-SIMS wurden einige potenzielle Bereiche (ROIs) auf den Proben ausgewählt und zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen. Hierfür wurden Bereiche auf den jeweiligen Proben gewählt, die möglichst keine Krater und Risse aufwiesen, was zu sehr starken Einbußen der Signalintensität führte. Darunter leidet auch die Vergleichbarkeit der verschiedenen untersuchten Schichten zueinander. Grundsätzlich kann ein gewisser Nachweis der Diffusion von Silicium durch die verschiedenen Dünnfilmschichten nachgewiesen werden. Was auf jeden Fall einen positiven Effekt auf die Verbesserung der Materialeigenschaften hat und dadurch auch in der Anwendung im Bereich der Luft- und Raumfahrt Anklang

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

finden wird. Dafür sollte die Probenherstellung noch etwas abgeändert werden, um die einwandfreie Beschaffenheit der Schichten aufrecht zu erhalten und die Haftung auf dem Substrat zu sichern, was die Untersuchungen zum tatsächlichen Diffusionspfad des Siliciums durch die Dünnschichtfilme wesentlich vereinfachen würde.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Inhaltsverzeichnis

Deklaration ... ii
Danksagung ... iv
Abstract ... v
Kurzfassung ... vi
Inhaltsverzeichnis ... viii
1 Einleitung ... 1
2 Theoretische Grundlagen ... 2
2.1 Stand der Technik ... 2
2.1.1 Übergangsmetalldiboride als Ultrahochtemperaturkeramiken ... 2
2.1.2 Verbesserung der Eigenschaften ... 6
2.2 Diffusion ... 7
2.3 Probenherstellung ... 9
2.3.1 Probenaufbau ... 9
2.3.2 Physikalische Gasabscheidung (PVD) ... 10
2.3.3 Wärmebehandlung ... 11
2.4 Analysemethoden ... 12
2.4.1 Sekundärionenmassenspektrometer mit Flugzeitanalysator (TOF-SIMS)) ... 12
2.4.2 Röntgendiffraktrometrie (XRD) ... 32
2.4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) ... 34
3 Ergebnisse und Diskussion ... 36
3.1 Tiefenprofilierung der temperaturbehandelten Schichten / Untersuchungen zur Diffusion ... 36
3.1.1 Titandiborid TiB_2 ... 37
3.1.2 Chromdiboride CrB_2 ... 43
3.1.3 Hafniumdiborid HfB_2 ... 45
3.2 Schichtcharakterisierung durch weitere analytische Methoden ... 48
3.2.1 Titandiborid TiB_2 ... 48
3.2.2 Chromdiboride CrB_2 ... 51
3.2.3 Hafniumdiborid HfB_2 ... 53
4 Zusammenfassung und Ausblick ... 55
5 Nomenklatur ... 56
6 Abbildungs und Tabellenverzeichnis ... 57
7 Quellenverzeichnis ... 60

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

1 Einleitung

Es gibt zurzeit weit über 300 verschiedene Materialien, die bei einer Umgebungstemperatur von 2000 °C und darüber hinaus verwendet werden können. Neben hochtemperaturfesten Nitriden und Carbiden, werden ebenfalls auch Diboride eingesetzt, welche mit Übergangsmetallen legiert werden, um hochfeste Keramiken zu erzeugen. In der Luft- und Raumfahrttechnik werden hohe Anforderungen an die eingesetzten Materialien gestellt, wegen oxidierender Treibstoffe sowie starker Erwärmung bei sehr geringen Umgebungstemperaturen extremen Bedingungen ausgesetzt sind.

Diese Anforderung sind ausschlaggebend für Eigenschaften, wie Härte (bei Raumtemperatur sowie auf Betriebstemperatur), thermische Leitfähigkeit, thermische Ausdehnung, Dichte, Verarbeitbarkeit und spiegeln sich daher in den Kosten des Materials wider.[2] Gegenstand der aktuellen Forschung und Entwicklung ist es, die Oxidationsstabilität der eingesetzten Materialien zu gewährleisten. Diese werden aus der Affinität einzelner Metalle zu Sauerstoff abgeleitet und können u.a. aus dem Richardson-Ellingham Diagramm entnommen werden. Die prominentesten Vertreter für die Verbesserung und den Schutz eingesetzter Materialien sind Al und Si. In dieser Arbeit wurde die Diffusion des Si in verschiedenen Übergangsmetalldiboriden (TMB_2) bei Temperaturen im Bereich (800 °C - 1200 °C) untersucht. Die Fragestellung bezog sich vor allem darauf, unterschiedliche Tiefenverteilungen sowie laterale Verteilungen von Si in den Schichten und die Kristallinität zu untersuchen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Stand der Technik

Da Ultrahochtemperaturkeramiken so herausragende Eigenschaften besitzen, finden sie in der heutigen Zeit eine Vielzahl von Anwendungsgebieten. Im Bereich der Luftfahrt, bei Schneidwerkzeuge und als Legierungen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Materialien. Dabei werden hohe Anforderungen an das Material bei extremen Umgebungsbedingungen und auch starken Temperaturschwankungen gestellt. Auch Härte, Bruchzähigkeit und Korrosionsbeständigkeit sind von großer Bedeutung und werden stets angepasst und variiert. Ein Kriterium, das zur Definition dieser Materialfamilie verwendet wird, ist eine Schmelztemperatur von 3000 ° C oder höher, obwohl auch andere Punkte, wie die Fähigkeit zur kontinuierlichen Verwendung bei Temperaturen über 1600 ° C herangezogen werden können.

2.1.1 Übergangsmetalldiboride als Ultrahochtemperaturkeramiken

Eine neue und sehr vielversprechende Materialklasse für sich, stellen Übergangsmetalldiboride (TMB_2) dar. Sie haben aufgrund ihrer Eigenschaften sehr großes Potenzial ein breites Spektrum an Anwendungen abzudecken. Dieses reicht von Superleitfähigkeit bis hin zur mechanischen Belastbarkeit, sowie Beständigkeit gegenüber Korrosion. Vielschichtige TMB_2 haben eine chemische Formel von XB_2, wobei X für Übergangsmetall (ÜM) steht und noch relativ unerforscht sind. Leider ist die Sprödigkeit ein problematischer Faktor, um diese als harte Beschichtungsmaterialien einzusetzen zu können. Somit ist es durchaus wichtig diese Materialien in deren Duktilität und Zähigkeit zu steigern, damit eine noch bessere Klassifizierung erfolgen kann. In dieser Arbeit wurde das Verhalten der folgenden drei TMB_2 in Form von Schichten analytisch untersucht.

2.1.1.1 Titandiborid TiB_2

Dieses Material kommt weitverbreitet zum Einsatz, unter anderem für moderne Rüstungen und Schneidewerkzeug, vor allem dort, wo hohe Betriebstemperaturen herrschen. Das in Abbildung 2.2. gezeigte Ti-B-Phasendiagramm war Gegenstand mehrerer Studien und zeigt die Existenz von drei verschiedenen Phasen an Titanborid im Gleichgewicht (TiB, Ti_3B_4 und TiB_2). [3]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die verschiedenen Studien kommen zu dem eindeutigen Entschluss darüber, dass TiB_2 kongruent schmilzt, jedoch gibt es Diskrepanzen hinsichtlich der Schmelztemperatur. TiB_2 kristallisiert in einer hexagonalen Aluminiumdiborid (AlB_2)-Struktur mit einer P6/mmm-Raumgruppe. Die Boratome füllen die trigonalen Prismen, die von den Titanatomen gebildet werden, wie in Abbildung 2.1. gezeigt wird.

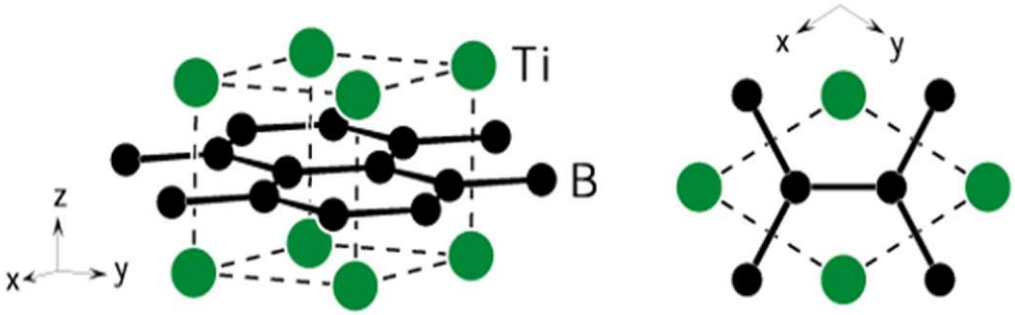

Abbildung 2.1. Die AlB_2-Typstruktur von TiB_2 in einer Projektion entlang der sechseckigen Achse (rechts) und einer perspektivischen Ansicht (links). Das zweidimensionale Bornetzwerk (schwarz) wird hervorgehoben. Jedes Boratom hat drei benachbarte Boratome in einer trigonalen planaren Anordnung, die ein 2D Wabennetzwerk bilden. Durch die hexagonale Symmetrie von TiB_2 kommt es zu einer Anisotropie, die es schwierig macht, das Material ohne Mikrorissbildung auf volle Dichte zu sintern. [3]

Jedes Boratom hat drei Bornachbarn in einer trigonalen planaren Anordnung, die ein zweidimensionales Wabennetzwerk mit einem Abstand von 0,175 nm bilden. Die hexagonale Symmetrie von TiB_2 führt zu einer Anisotropie, die es schwierig macht, das Material ohne Mikrorissbildung auf volle Dichte zu sintern.[3]

TiB_2 zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus, die teilweise numerisch in Tabelle 1 zusammengefasst dargestellt werden. Einen hohen Schmelzpunkt, ein geringes spezifisches Gewicht, einer hohen Härte, einem hohen Verhältnis von Festigkeit zu Dichte, einer guten Verschleißfestigkeit und einer ausgezeichneten thermischen und chemischen Stabilität bis zu 1700 °C. [4]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

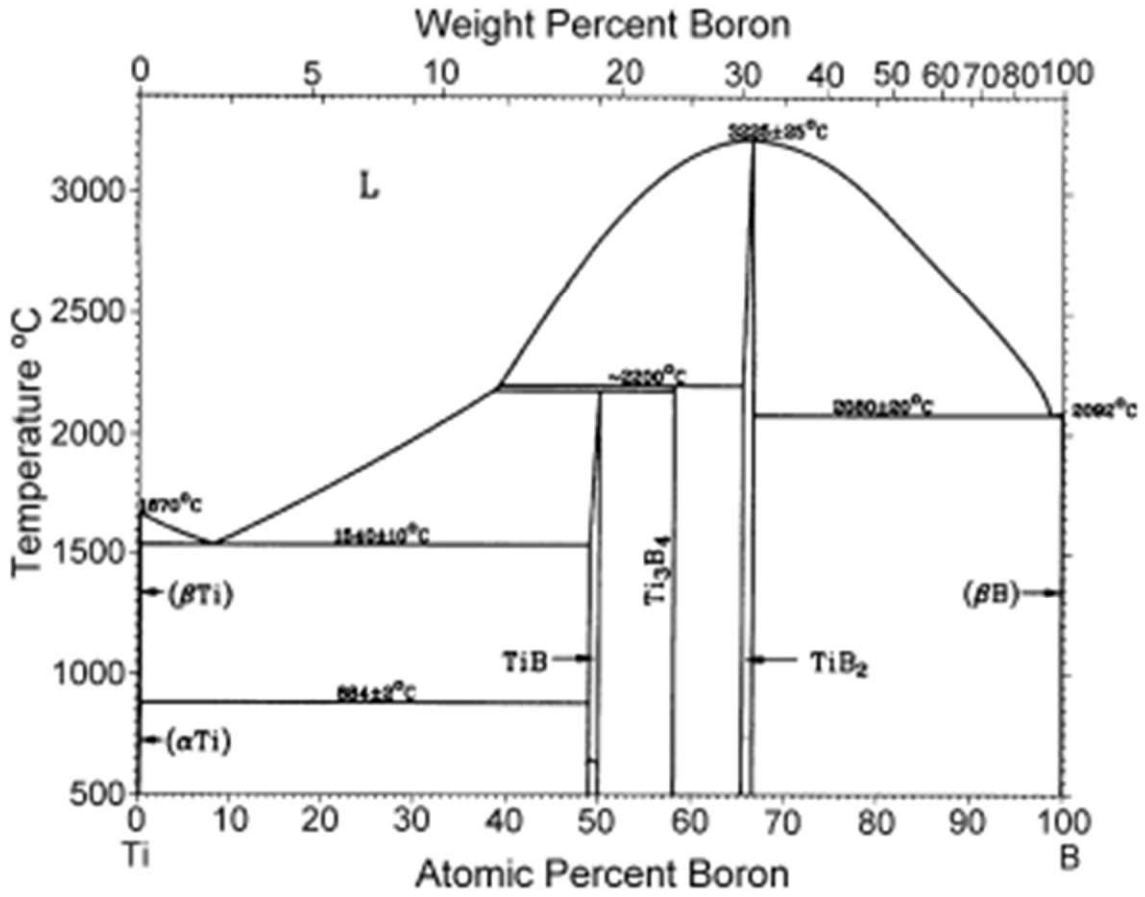

Abbildung 2.2. Binäres Ti-B Phasendiagramm zeigt die Existenz von drei verschiedenen Phasen an Titanborid im Gleichgewicht (TiB, Ti_3B_4 und TiB_2). Verschiedene Studien zeigen, dass TiB_2 kongruent schmilzt, jedoch gibt es Diskrepanzen hinsichtlich der Schmelztemperatur. [3]

2.1.1.2 Hafniumdiborid HfB_2

Hierbei handelt es sich um einen grauen Feststoff und einen wichtigen Vertreter der feuerfesten Diboriden, der praktisch unlöslich in Wasser ist. [5] Bei Raumtemperatur ist diese Verbindung nahezu resistent gegen alle anderen Reagenzien, wird aber von Flusssäure angegriffen. [6] Mit einer keramikähnlichen Festigkeit (500 MPa oder höher bei Raumtemperatur), Vickers – Härte beträgt zwischen 2200 und 2900 und Elastizitätsmodul (ca 500 GPa bei Raumtemperatur) mit metallähnlichen elektrischen (ca 107 S m^2) und thermischen (>60 W m^{-1} K^{-1}) Leitfähigkeiten. [7] Einige der relevanten physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die hexagonale Kristallstruktur liegt ebenfalls mit AlB2 - Typ C32 mit der Raumgruppe P6/mmm vor, daher kann diese Verbindung gut mit TiB_2 gegenübergestellt werden. Basierend auf diesen Eigenschaften findet HfB_2 Anwendungen, die von Hochtemperaturelektroden, Schneidwerkzeugen und der Eindämmung geschmolzener Metalle bis hin zu mikroelektronischen Pufferschichten reichen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

2.1.1.3 Chromdiboride CrB_2

Kombinationen von Diboriden verschiedener TMB_2 (TiB_2-CrB_2) werden für Verschleißanwendungen verwendet und in geringerem Maße für Elektroden in Hall-Herould-Zellen untersucht. Da die TMB_2 im gleichen Strukturtyp, AlB_2-Schichtstruktur, kristallisieren, wurde die Bildung fester Lösungen umfassend untersucht und für Härtungseffekte genutzt. Ein gutes Beispiel für eine kontinuierliche gegenseitige Feststofflöslichkeit zeigt das quasi -binäre System CrB_2 -TiB_2 im Bereich zwischen 2000 °C und 2100 ± 50 °C (Abbildung 2.3). Es gibt aber auch Hinweise auf eine Löslichkeitslücke unter 2000 °C, wobei die Löslichkeit von TiB_2 in CrB_2 bei 1500 °C etwa 40 mol.-% und die Löslichkeit von CrB_2 in TiB_2 weniger als 1 mol.-% unter etwa 1800 °C beträgt. Das Vorhandensein von CrB_2 unterstützt die Verdichtung von TiB_2 aufgrund seines höheren Diffusionskoeffizienten. Oberhalb von 2100 °C schmilzt CrB_2-haltige Materialien teilweise, was auf eine fast horizontale Feststofflinie zwischen etwa 40 mol.-% CrB_2 und reinem CrB_2 zurückzuführen ist. Diese Tatsache ermöglicht ein flüssiges Phasensintern von TiB_2, jedoch mit dem Risiko eines übertriebenen Kornwachstums und einer Verdampfung von Chrom und Chromboriden, da der Dampfdruck von Cr um vier Größenordnungen höher ist als der von Ti. Vorgelagerte und heißgepresste Materialien dieses Systems weisen eine Biegefestigkeit von 350-500 MPa auf.[8]

Dieses TMB_2 wird hauptsächlich in Verbindung mit TiB_2 verwendet. Die vollständige Feststofflöslichkeit mit einer Mischungslücke bei niedrigeren Temperaturen, eine begrenzte Grenzlöslichkeit bei niedrigen Temperaturen und große Homogenitätsbereiche bei hohen Temperaturen sind deutlich aus dem Phasendiagramm (Abbildung 2.3.) herauszulesen. Durch seine herausragenden Eigenschaften wird CrB_2 auch gerne als verschleißfester Halbleiterfilm eingesetzt, als Sputter Target für die Herstellung sehr dünner Schichten oder als feuerfestes Material eingesetzt. [9]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

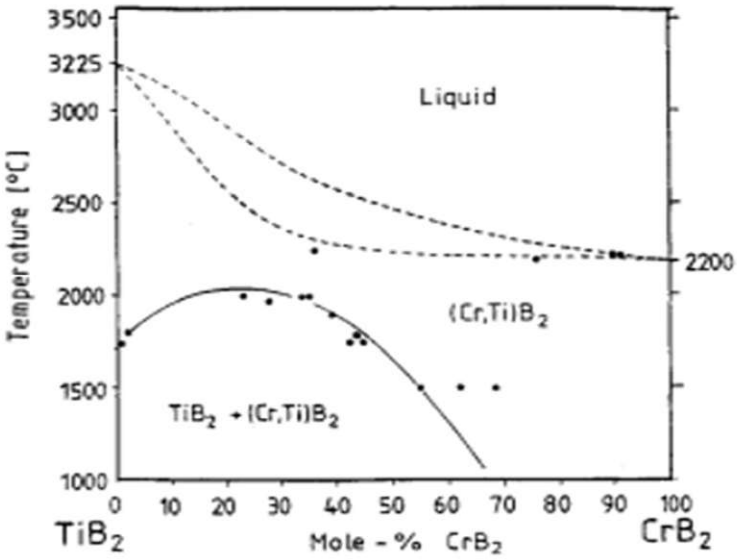

Abbildung 2.3. Das quasi-binäre Phasendiagramm von TiB_2-CrB_2.[8] Dargestellt wird die vollständige Feststofflöslichkeit mit einer Mischungslücke bei niedrigeren Temperaturen, eine begrenzte Grenzlöslichkeit bei niedrigen Temperaturen und große Homogenitätsbereiche bei hohen Temperaturen.

2.1.2 Verbesserung der Eigenschaften

In Tabelle 1 werden die Eigenschaften der drei Materialien nochmal zusammengefasst. Für die Luftfahrttechnik ist die Anwendung der TMB_2 in Form von Schichten von hoher Bedeutung. Da auch die Einsparung von Gewicht mit wirtschaftlichen Interessen verbunden ist. Die Verbesserung dieser Schichten, um die Lebensdauer unter extremen Bedingungen zu erhöhen stehen stark im Fokus gegenwärtiger Materialwissenschaftler und Konstrukteure.

Tabelle 2.1.1: Zusammenfassung der Kenndaten der Übergangsmetalldiboride TiB_2, HfB_2 und CrB_2

Eigenschaften	TiB_2	HfB_2	CrB_2
Kristallordnung	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
a (Å)	3,028	3,141	2,969
c (Å)	3,228	3,470	3,066
Dichte (g/cm³)	4,52	11,212	
Schmelzpunkt(°C)	3225	3380	2200
E-Modul (GPa)	530	445	220

Wie bei den meisten Keramiken gilt auch bei den TMB_2, dass die Erhöhung der Stärke aus einer Verfeinerung der Körner resultiert könnte.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

2.2 Diffusion

Diffusion ist ein physikalischer Prozess, bei dem mobile Teilchen aufgrund von zufälligen Bewegungen durch ein Material transportiert werden, bis sich eine gleichmäßige Verteilung von Teilchen ergibt. Diese Bewegung wird auch als brownsche Molekularbewegung beschrieben. Es kommt zu einer vollständigen Durchmischung in Stoffgemischen durch das Ausgleichen von Konzentrationsunterschieden. Bei den Teilchen kann es sich um Atome, Moleküle, Ladungsträger oder auch um freie Neutronen handeln.

Die Bewegung eines einzelnen Atoms kann nicht gezeigt werden, aber die Teilchenstromdichte kann ersichtlich sein. Von Adolf Fick wurden zwei Gesetze zur Diffusion aufgestellt. Im ersten Fick'schen Gesetz (Formel 2.1) wird der Fluss J_z von diffusen Partikeln beschrieben. In einem einheitlichen Bereich ist J_z proportional mit dem Konzentrationsgradient in diesem Bereich, c ist die Konzentration der diffundierenden Partikel, x ist die Raumkoordinate und D ist der Diffusionskoeffizient. Das negative Vorzeichen in der Gleichung kommt daher, dass Diffusion immer in die Richtung eines Konzentrationsgefälles verläuft.

$$J_z = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \tag{2.1}$$

Das zweite Fick'sche Gesetz (Formel 2.2) zeigt die Beziehung zwischen einem temporären und einem lokalen Konzentrationsgradienten. Dies kann dafür verwendet werden, um eine Konzentration an einem bestimmten Punkt zu einer bestimmten Zeit zu beschreiben

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{2.2}$$

Gedanklich stand die Idee im Raum, eine Verbesserung der Struktur/Schicht der TMB_2 durch die Diffusion von Silicium zu erzielen. Vor allem wäre die Bildung einer schützenden Oxidschicht aus stabilem Siliciumdioxid (SiO_2) an der Oberfläche der TMB_2 sehr wünschenswert. Anhand des Richardson - Ellingham Diagramms (Abbildung 2.4.) lässt sich folgendes gut erkennen.

Die Ordinate gibt die Sauerstoffpartialdrücke ρ_{O2} in Pascal (Pa) an. Bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck sind nur Oxide stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie (teilweise unterbrochen) liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit diesem Sauerstoffpartialdruck verbindet.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Die Linie (grün) des SiO_2 liegt im unteren Bereich des Diagramms und weist daher eine relativ hohe Stabilität des Oxides auch bei höheren Temperaturen auf. [10]

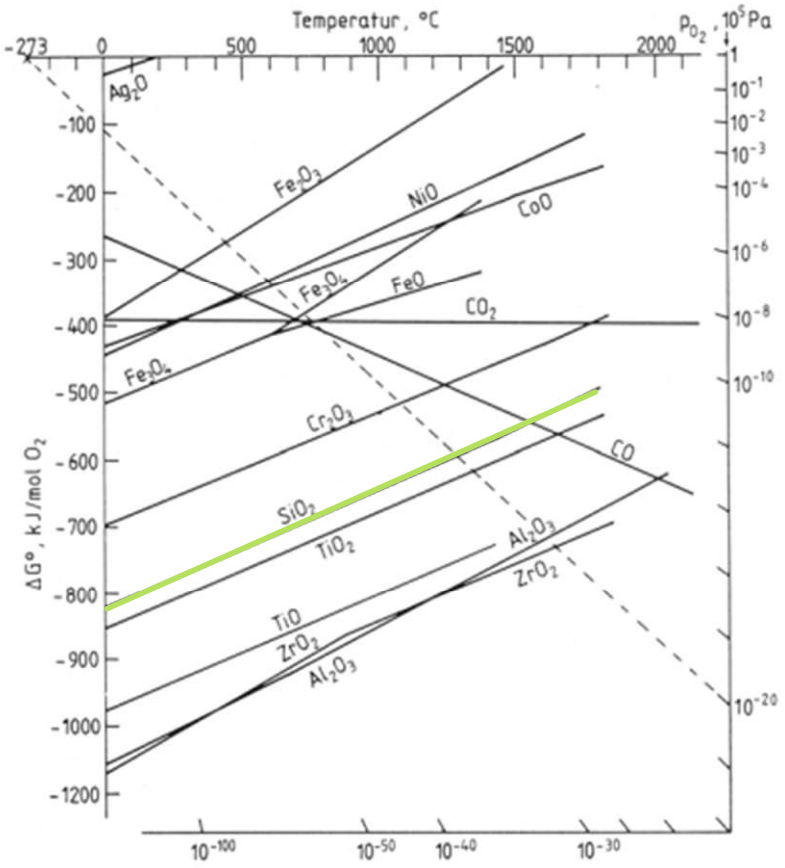

Abbildung 2.4. Richardson- Ellingham-Diagramm einiger wichtiger Metalloxidationsreaktionen mit hervorgehobenen SiO_2 Trendlinie (grün). [10] Diese zeigt eine durchwegs hohe Stabilität des Oxides auch bei höheren Temperaturen.

Diese Erkenntnis würde den Einbau einer SiO_2 Schicht gegenüber einer reinen Schicht aus TMB_2 deutlich präferieren.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.3 Probenherstellung

Dieses Kapitel erklärt und beschreibt den Prozess der Probenvorbereitung. Die Herstellung der verschiedenen TMB_2 mit den Metallen Ti, Cr und Hf werden dargestellt. Diese wurden mit einem physikalischen Gasabscheidungs-verfahren hergestellt, welches ebenfalls erläutert wird.

2.3.1 Probenaufbau

Die unterste Schicht der Proben, besteht aus einem Si Wafer. Bei Infineon Technologies Austria AG in Villach wurden diese Wafer produziert. Die dort hergestellten Proben bestehen aus einer thermal gewachsenen p-dotierten Si-Schicht mit einer Schichtdicke von 350 µm und einer isolierenden Siliciumdioxid (SiO_2) Schicht, mit einer Stärke von 200 nm. Eine Rückseitenmetallisierung der Wafer ermöglicht eine elektrische Kontaktierung. [11] Die verschiedenen TMB_2 wurden als Schichten auf die Wafer an der TU- Wien mit einem Sputterverfahren aufgebracht, nachdem die schützende SiO_2 Schicht entfernt wurde.

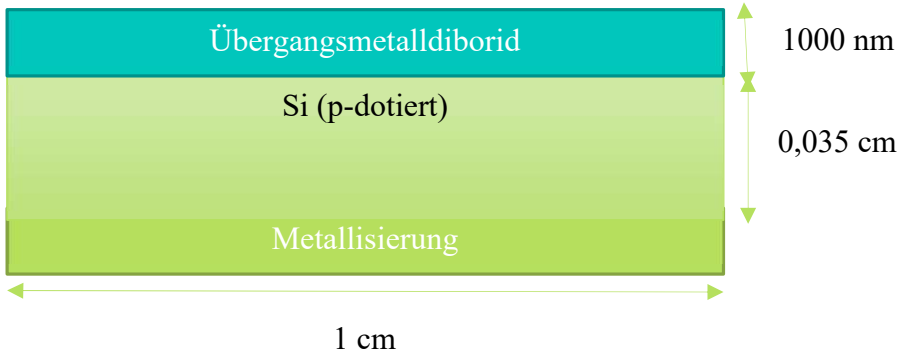

Abbildung 2.5. Anordnung der zu untersuchenden Proben mit Angaben der Schichtdicken. Metallisierung und die Si Schicht sind Bestandteile des industriell hergestellten Wafers. Die TMB_2 wurden mittels Hochenergieimpuls Magnetron Sputtering appliziert

Der Aufbau der Schichten wurde so gewählt, da die Diffusion von Si durch die Schichten der TMB_2 hindurch erwartet wurde. Auch wäre eine Beobachtung der Diffusionspfade sehr aufschlussreich und informativ. Ein leistungsfähiges Werkzeug zur Quantifizierung der Oxidionendiffusion und zur Visualisierung elektrochemisch aktiver Zonen von Oxiden ist die Kombination eines in die Schicht integriertem Marker mit anschließender Sekundärionen-Massen-spektrometrie (SIMS) -Analyse. [12]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.3.2 Physikalische Gasabscheidung (PVD)

Um Zugang zu neuen Temperaturregimen zu erhalten, werden neuartige Beschichtungskonzepte sowie deren Abscheidungstechniken benötigt. Hier stellt die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD - engl.: *Physical Vapor Deposition*) eine Schlüsseltechnologie dar, da die Konstruktionsmöglichkeiten für neue Dünnschichtmaterialien nahezu unbegrenzt sind und mit einer hervorragenden Reproduzierbarkeit gekennzeichnet ist. [13]

In einer Vakuumkammer wird durch Anlegen einer Spannung von einigen Hundert Volt und Einlassen von Argon als Gas ein Plasma gezündet. Dieses besteht aus reinem Argon, positiv geladenen Argon-Teilchen (Argon-Ionen) und freien Elektronen. Die positiv geladenen Argon-Ionen werden durch ein elektrisches Feld zu der negativ geladenen Kathode (Target) hin beschleunigt. Dort treffen sie mit Energie von einigen zehn bis Hundert Elektronenvolt (eV) auf die Targetoberfläche. Ähnlich wie beim Billardspiel schlagen die Argonteilchen Sputtertargetatome aus der Oberfläche heraus. So wird das Beschichtungsmaterial langsam abgetragen. Die freigesetzten Atome des Targets fliegen durch die Vakuumkammer in Richtung der gegenüberliegenden Substrate, wo sie sich als dünne Schicht niederschlagen. Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Dünnschichten der TMB_2 wurden mit einem eigens entwickelten Magnetron-Sputter-Abscheidungssystem mit einer Schichtdicke von etwa 1 µm abgeschieden. [14] Alle Targets wurden im DC-Modus mit einem Strom von 0,5 A (0,4 A für CrB_2) in reiner Argonatmosphäre (99,999 % Reinheit) bei einem Arbeitsdruck von 0,56 Pa betrieben. Die dünnen Schichten wurden auf einkristallinem Si (20x7x0,38 mm^3, verwendet für Schliffaufnahmen im abgeschiedenen Zustand) bei einem Soll-Substrat-Abstand von 90 mm aufgetragen. Für alle Abscheidungen wurde eine Substrat-temperatur von 550 °C sowie ein Bias-Potential von −40 V verwendet. [15]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.3.3 Wärmebehandlung

Die Proben wurden bei Temperaturen verschiedener Stufen (800 °C – 1200 °C) für eine Stunde im Ofen erhitzt, um die Diffusion von Si durch die einzelnen TMB_2-Schichten untersuchen zu können. Hier ist von sehr großem Interesse, ob die Wanderung von Si entlang der Korngrenzen oder durch die Körner hindurch stattfindet. Der sich daraus ergebende Probensatz ist der Tabelle 2.2.1 zu entnehmen.

Tabelle 2.2.1: Temperaturprogramm des zu untersuchenden Probensatzes. AD als Bezeichnung für die unbehandelten Proben und für die temperaturbehandelten jeweils die bei einer Stunde gehaltene Temperatur

TiB_2		
AD	800 °C	900 °C
1000 °C	1100 °C	1200 °C
CrB_2		
AD	800 °C	900 °C
1000 °C	1100 °C	1200 °C
HfB_2		
AD	800 °C	900 °C
1000 °C	1100 °C	1200 °C

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.4 Analysemethoden

2.4.1 Sekundärionenmassenspektrometer mit Flugzeitanalysator (TOF-SIMS))

Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (engl. time of flight secondary ion mass spectrometry) wird auch gerne als TOF-SIMS bezeichnet. Hierbei handelt es sich um eine hochempfindliche analytische Methode zur Spurenanalyse von Oberflächen, dünnen Schichten und Grenzflächen. Die Technik liefert Informationen über Oberflächenphysik und -chemie auf einer sehr detaillierten Ebene. TOF-SIMS-Messungen ermöglichen den Zugang zu elementaren Informationen auf einer dreidimensionalen Skala mit einer hohen lateralen sowie einer hohen Massenauflösung. [16] [17] Unter Verwendung von SIMS mit Flugzeitanalysator können detaillierte 2D- und 3D-Informationen über die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche und deren Elementverteilung erhalten werden. [18, 19] Die Element- oder Isotopenionenverhältnisse können für die quantitative Dateninterpretation bestimmt werden. Dadurch wäre es möglich unter anderem Diffusionskoeffizienten von Markern und Oberflächenaustauschkoeffizienten aus den Tiefenprofilen der lokalen Sauerstoffisotopenfraktion auswerten zu können. [20] Die größte Herausforderung bei der Messung von Isotopenfraktionen besteht darin, ausreichende Ionenintensitäten für kleinere Isotope zu erreichen und gleichzeitig die wichtigsten Isotopensignale aus der Sättigung zu verhindern. [21]

Dies ist alles andere als trivial, da die SIMS-Analyse von Sauerstoff in Oxiden aufgrund einer erhöhten Sauerstoffionisationsausbeute und hoher Primärionenintensitäten in etablierten TOF-SIMS-Modi zu hohen negativen sekundären Ionenintensitäten führen kann. Hohe sekundäre Ionenintensitäten können signifikante kollisionsinduzierte Ionenwechselwirkungen [21], [22] und Detektortotzeiteffekte verursachen, die beide zu einem nicht zu unterschätzenden Wert für die nachgewiesenen Hauptisopenintensitäten führen. Folglich können hohe sekundäre Ionenintensitäten zu systematischen Fehlern in der quantitativen Dateninterpretation führen. Ein Ansatz zur Minimierung des Fehlers von Sauerstoffisotopenfraktionen wird in der Literatur [22] beschrieben. Der Betrieb von TOF-SIMS im BA-Burst-Modus reduziert die Intensität pro primärem Ionenpuls, indem mehrere Impulse (Bursts) aus einem größeren herausgeschnitten werden. Die Bestimmung genauer Diffusionsprofile im BA-Burst-Modus erfordert jedoch eine aufwendige Analyse der Rohdaten. Darüber hinaus wird die laterale Auflösung reduziert.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.4.1.1 Funktionsprinzip

Für SIMS-Messungen werden feste und hochvakuumbeständige Proben benötigt. Die Proben werden mit einem fokussierten ionisierten Strahl aus schweren "Primärionen" beschossen. Dieser Prozess führt zur Emission von Elektronen, neutralen Ionen, atomaren als auch clusterförmigen Ionen. Die Energie der Primärionen wird durch eine Kollisionskaskade von außen nach innen übertragen. Nur wenige dieser Kollisionen werden auf Atome und Moleküle in der obersten Schicht übertragen. Eine kleine Anzahl von Atomen entwickelt genug Energie, um die Oberflächenbindung zu überwinden und werden in Richtung des Massenanalysators beschleunigt. Der Prozess der Emission von Sekundärpartikeln wird als Sputtern bezeichnet. Die hauptsächlich verwendeten Primärionen sind einzelne Atome oder Cluster aus Ar^+, Ga^+, Cs^+ oder Bi^+. Für die Analyse der Proben in dieser Arbeit wurden Bi^+ Primärionen verwendet. Einige spezielle Anwendungen, wie z.B. die Polymeranalyse, erfordern eine hohe Massenauflösung bei hohem Atomgewicht. Um dies zu erreichen, werden größere primäre Clusterionen wie Bi_5^+, Au_n^+ oder Ar_{1000}^+ verwendet. Der größte Teil der gesputterten Partikel besteht aus neutralen Stoffen in Form von Atomen oder Molekülen. Sie haben keinen analytischen Wert und können nicht für TOF-SIMS-Messungen verwendet werden, da nur geladene Sekundärpartikel im Analysator abgeschieden werden können. Der Detektor ist nur für geladene Teilchen empfänglich. Die erzeugten Sekundärionen werden vom Extraktor aufgefangen und in den Analysator gesaugt. Die Funktionsweise des TOF-MS basiert auf einem elektrischen Feld, das die Ionen beschleunigt, und einer anschließenden Driftregion, die zu einem Detektor führt, welcher in der Regel einem Mikrokanalplattendetektor (MCP) entspricht. Das Analysenröhrchen hat eine feste Länge. Die Trennung der Ionen erfolgt durch Trennung von Masse pro Ladungseinheit (m/z). Leichtere Ionen bewegen sich mit höherer Geschwindigkeit und treten daher früher am Detektor auf. Ionen, die bei gleichem Gewicht eine höhere Ladung tragen, treten auch früher auf. Es wurde ein Analysator mit Reflektor verwendet. Der Reflektor ist eine Platte, die in entgegengesetzter Polarität zum Extraktor auf der gegenüberliegenden Seite der Röhre geladen ist. Sein Zweck ist es, die Massenauflösung zu maximieren. Seine Funktion besteht darin, die minimalen Unterschiede der Anfangsgeschwindigkeit zwischen der Extraktion verschiedener Atomlagen auszugleichen.

Bei TOF-SIMS-Messungen handelt es sich um eine minimalinvasive, aber destruktive Methode. Je nach Stichprobengröße gewinnt der destruktive Aspekt bei kleineren Proben an Bedeutung. Längere Messungen bedeuten eine höhere Ionendosis und damit eine stärkere Veränderung der Oberfläche. Um diese Effekte zu vernachlässigen zu können, muss die Dosis der Primär- und Sputterionen auf ein Minimum beschränkt werden. Die positiv geladenen Ionen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

aus den Ionenkanonen führen zu einer Oberflächenladung in isolierenden Proben. Das Oberflächenpotential steigt schnell an, über das Akzeptanzfenster des Analysators hinaus. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wird ein elektromechanisches Gerät (flood gun), das einen stetigen Fluss von niederenergetischen Elektronen zu einem gewünschten Ziel bereitstellt eingesetzt, die einen Strahl relativ niederenergetischer Elektronen aussendet [23], wird auf die Oberfläche fokussiert, um die positive Ladung zu kompensieren. Durch die Verringerung der Primärstrahlbreite können, anhand der Spotgröße der Flüssigmetall-Ionenkanone (LMIG) und durch die Erhöhung der Zykluszeit zwischen den Messungen die Ladeeffekte weiter minimiert werden.

Ein weiterer Vorteil einer TOF-SIMS Messung ist die laterale Bildgebung der Elemente. Durch die Abschirmung des gepulsten Primärstrahls über die Probenoberfläche ist es möglich, die laterale Verteilung von Elementen und Molekülen mit sehr hoher Auflösung zu bestimmen. Eine schematische Darstellung des TOF.SIMS 5 Geräts ist in Abbildung 2.6. dargestellt, weitere Erläuterungen zur Flüssigmetall-Ionenkanone folgen in Abbildung 2.7.

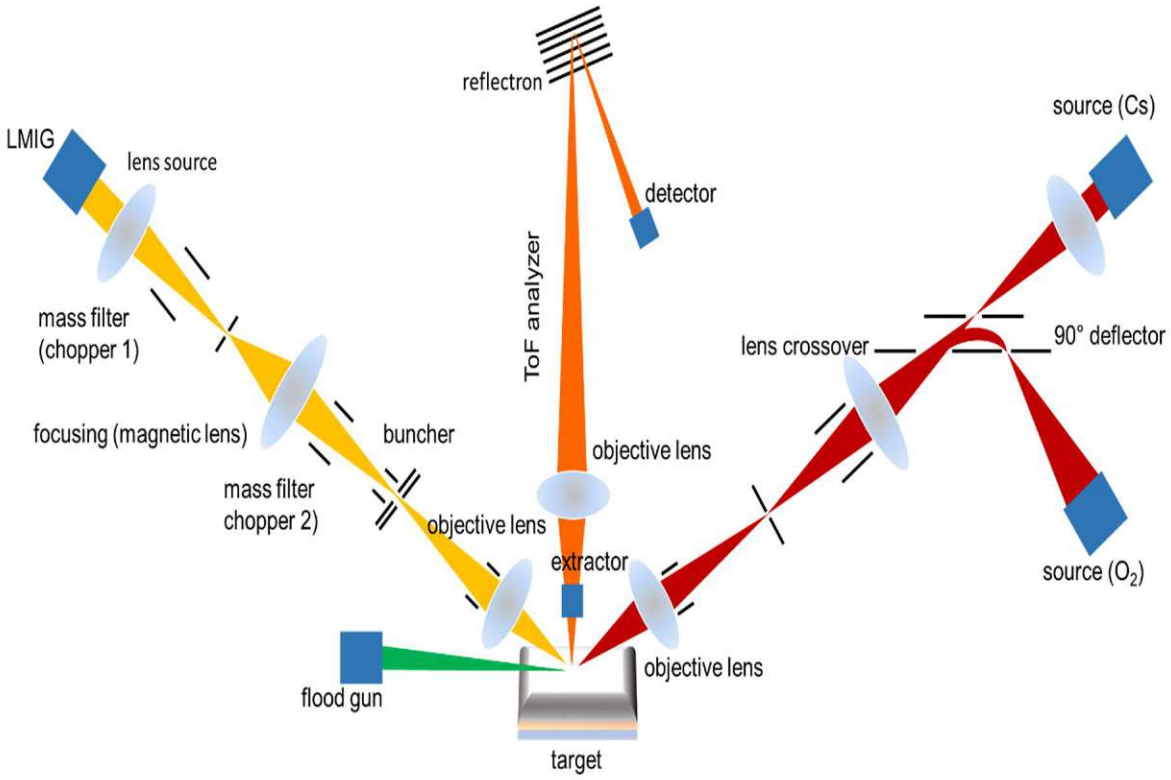

Abbildung 2.6. Messprinzip TOF-SIMS [24]Dargestellt ist eine schematische Abbildung des in dieser Arbeit verwendeten TOF-SIMS 5-Gerätes. Der linke Teil (gelb) zeigt die Flüssigmetall-Ionenkanone (LMIG) im High-Current-Bunched (HCBU)-Modus. Der rechte Teil (in rot) zeigt die Dual-Sputter-Pistoleneinheit mit Cs und O_2-Quelle. Der orange Pfad zeigt die Flugbahn der Sekundärionen zum Reflektor und weiter zum Mikrokanalplattendetektor (MCP).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.4.1.2 Erzeugung von Ionenstrahlen

TOF-SIMS-Geräte verwenden einen gepulsten hochenergetischen Ionenstrahl, um die Oberfläche zu Rastern und damit Erkenntnisse über die vorhandenen Elemente zu gewinnen. Um jeden Strahl fokussieren und führen zu können, wird eine fortschrittliche optische Ionensäule verwendet. Die beschleunigten Ionen reagieren anschließend mit der Oberfläche und emittieren Sekundärionen, die von den ersten Atomlagen emittiert werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten, ionische Strahlen zu erzeugen. In unserem TOF-SIMS 5 werden drei Hauptquellen verwendet, eine Flüssigmetall-Ionen-Kanone (LMIG), Oberflächen-Ionisations-quellen (Cs-Quelle) und Gasionisationsquelle (O_2^+ -Quelle). Sie alle werden für die verschiedenen Messmethoden benötigt und erfüllen einen bestimmten Zweck. Der Analysestrahl ist ein BiMn-LMIG und liefert die analytischen Informationen über die Probe. Die Sputterkanonen sind entweder Cs oder O basiert und teilen sich eine optische Ionensäule. Sie entfernen Material von den ersten Monolagen für eine schrittweise Tiefenprofilierung.

Für die LMIG werden häufig die Metalle Gallium, Gold und Wismut verwendet. Diese Elemente unterscheiden sich in ihren Eigenschaften und Einsatzgebieten. Ga hat die kleinste Emissionsfläche einer Flüssigmetall-Ionenkanone von nur 10 nm. Es setzt einen hellen und schmalen Strahl von Kationen frei. Ga hat den niedrigsten Schmelzpunkt von 29 °C und vorteilhafte Fließeigenschaften. Bi schmilzt bei 298 °C und Au bei über 1000 °C. Bi und Au haben höhere Atom-massen, was zu höheren Sputterraten führt, da die Aufprallenergie proportional zur beschleunigten Elementmasse ist. Bi gilt als letztes stabiles Element mit einer radioaktiven Zerfallszeit von etwa 4 Milliarden Jahren. Es ist auch das einzige Monoisotopenelement der genannten. Monoisotopen-Ionen haben eine singuläre Energieverteilung der emittierten Ionen. Ein vorläufiger Isotopen-massenfilter ist nicht notwendig. Diese unterscheidet sich durch eine deutliche Aufprallenergie als nur eine Art von Atomen. Für eine stabile Emission werden Bi-Quellen mit Mn legiert, um ein homogeneres Schmelzverhalten und damit eine kontinuierliche Emission zu erzielen. Gold und Bismut können Cluster-Ionen als Bi_{3+} oder Au_{3+}. Diese Cluster können für eine weichere Analyse verwendet werden, da gegenseitige Energie verwendet werden kann. Der Nachteil von Gold ist sein hoher Schmelzpunkt und die Tendenz zum Verdampfen unter Bedingungen des evaneszenten Druckes. Zu viel verdampfte und resublimierte Goldreste führen mit der Zeit zur Gerinnung der Blende. [23]

Der IONTOF TOF-SIMS 5 ist mit einer BiMn LMIG ausgestattet. Daher liegt der Schwerpunkt der weiteren Erläuterungen auf diesem Typus. Ein Schaltplan des verwendeten Emitters ist in Abbildung 2.7. dargestellt. Ganz oben befindet sich die Extraktorelektrode mit einem hohen negativen Potential (5000 V – 15000 V).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Darunter befindet sich die Nadelspitze des Emitters aus Wolfram, die als Anode dient. Das starke elektrische Feld trennt Ionen, die sich in Richtung Extraktor bewegen und Elektronen in das innere Material mit einem entsprechenden positiven Potential. Die Nadelspitze ist mit einem beheizten Reservoir verbunden, das eine BiMn-Legierung enthält, um einen stabilen Bi-Fluss zur Emitternadel zu gewährleisten. Der Behälter wird durch einen Wolframdraht mit einem Strom zwischen 2,5 – 3,4 A beheizt. Die Heizung hält die Reservoirspule zusammen und ist über eine Keramikplatte verbunden, die als Ständer für das Material dient. Der erwähnte Stapel ist in einem Metallzylinder untergebracht. Ein Emitter hat eine durchschnittliche Laufzeit von rund 750 Stunden. Eine schematische Darstellung des Emitters finden Sie in Abbildung 2.7. An der Spitze der Nadel führt das angelegte elektrische Feld des Extraktors und Suppressors zur Emission von Bi-Ionen in einem Winkel von ±49,3 °. Dieser Emissionskegel wird Taylor-Cone genannt. Ein kontinuierlicher Ionenfluss ist gewährleistet. Das Potential des Suppressors ist in einem Bereich von 0-2000 V leicht einstellbar und für die genaue Anzahl der emittierten Ionen verantwortlich. Nach der Emission passieren die Bi-Ionen oder Cluster eine Reihe von elektrostatischen Linsen. Diese Linsen weisen je nach verwendetem Betriebsmodus ein unterschiedliches elektrostatisches Potenzial auf. Diese werden im Kapitel 2.4.1.3. ausführlicher erklärt. Schematische Darstellungen der LMIG-Säule oder des Linsenstapels, wie sie genannt wird, sind in Abbildung 2.7. erläutert.

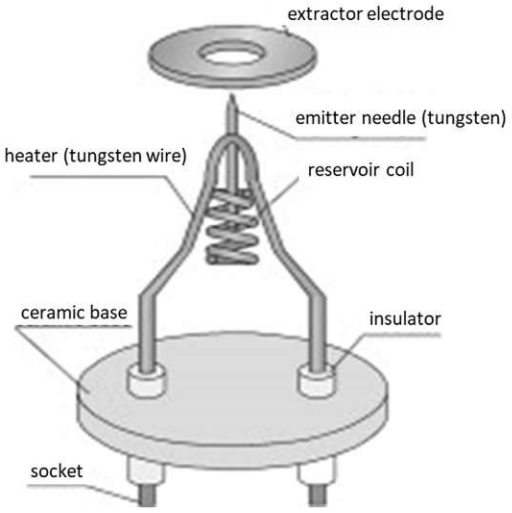

Abbildung 2.7. zeigt den Schaltplan einer Flüssigmetall-Ionenkanone (LMIG). Der BiMn-Strahler ist mit einem beheizten Wolframdraht verbunden. Der Ionenstrahl wird durch eine kreisförmige Extraktorelektrode aus der Spitze der Emitternadel extrahiert, die als Anode dient. [25]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die emittierten Ionen werden primär auf die Linsenquelle fokussiert. Diese Linse bestimmt die Form. Die Form wird bei Blende 1 sichtbar gemacht. Es handelt sich um ein Verhältnis von Ionen im Aspekt zum Linsendurchmesser, gemessen in zwei Richtungen. Typische Formen dafür sind in Abbildung 2.8. zu sehen. Der folgende Vorzerkleinerer (pre-chopper) wählt die für die weitere Ausrichtung verwendeten Spezies (z.B. Bi_1^+, Bi_3^+, Bi_5^{2+}, ...) aus, indem er die gewünschte Spezies aus dem emittierten kontinuierlichen Strahl herausschneidet. Er wirkt wie ein Massenfilter. X/Y-Quelllinsen richten den Strahl auf der optischen Achse aus. Die Linsenquellenwerte sollten unter 50 % liegen. Um dies zu erreichen, kann auch eine mechanische Ausrichtung des Säulengehäuses vorgenommen werden. Danach passiert der Strahl die Blende 1, wo der Ionenstrom gemessen wird. Die Vergrößerungslinse bestimmt die Vergrößerung in Verbindung mit zuvor gewählten Parametern wie (Spezies, Extraktorspannung, gewünschte Betriebsart - also Linsenquellenwert. Die X/Y-Vergrößerung richtet den Strahl wieder auf die optische Achse aus. Blende 2 misst den Ionenstrom nach der Vergrößerungslinse. Der folgende Stoßkorrigierer (burst blanker) ist nur im Modus Burst Alignment (BA) und Collimated Burst Alignment (CBA) aktiv. Der Zerteiler (Chopper) bestimmt die Länge des primären Ionenpulses. Je kleiner der Puls (in µs), desto besser die Massenauflösung. Im Gegensatz dazu enthalten kleinere Pulse weniger Ionen, also weniger Sekundärionen und weniger Signal. Im High-Current-Bunched-Mode (HCBU) reicht die Pulsbreite von 5 bis 20 ns, während BA- und CBA-Modus 100 ns verwenden. X/Y-Blanking wird für minimale Anpassungen des Strahls in der optischen Achse verwendet. Die Bündelung und die Verzögerung sind die Haupteinflussfaktoren für die hohe Massenauflösung, die ein TOF-SIMS erreichen kann. Wenn der vom Chopper ermittelte Impuls mit einer Länge von 5 ns in das Bündel eintritt, wird nach der eingestellten Verzögerung ein plötzliches Potential im Bereich von 2000-5000 V angelegt. Dieses elektrische Feld beschleunigt den Puls so, dass alle Ionen im exakt gleichen Moment mit der Probe kollidieren. Die Blende misst den Ionenstrom nach dem Bündel. Der letzte Spaltenteil ist für das Target und den optischen Fokus zuständig. X/Y-Ziel bestimmen auch den Aufprallpunkt auf die Probe. Er sollte an der Mitte des Sichtfelds der Kamera ausgerichtet sein. X/Y-Stigmator und Linsenziel haben im BA- und CBA-Modus eine hohe Wirkung. Sie bestimmen den optischen Fokus und dienen der Feinabstimmung der hohen räumlichen Auflösung. Am Ende des Linsenstapels kollidieren die Primärionen mit der Probe.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

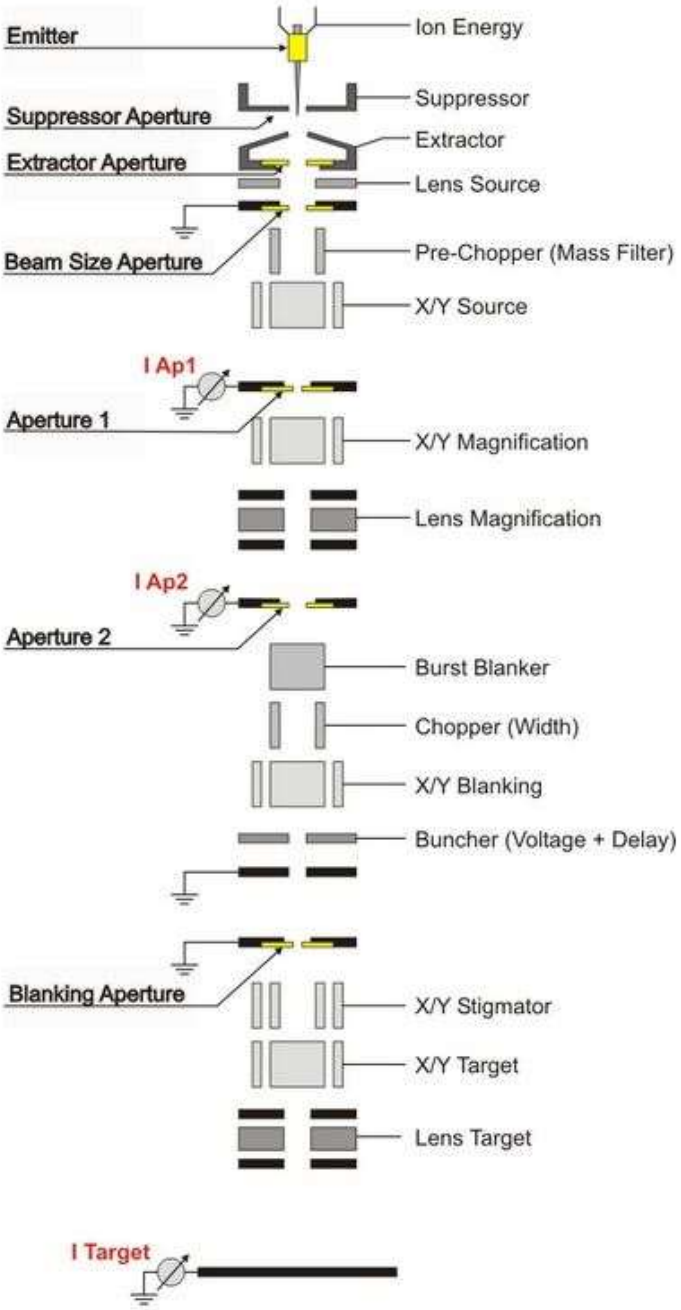

Abbildung 2.8. zeigt die Linsen und Platten, die den Ionenstrahl durch die LMIG-Säule leiten. Die emittierten Ionen werden primär auf die Linsenquelle fokussiert. Diese Linse bestimmt die Form. Die Form wird bei Blende 1 sichtbar gemacht. Es handelt sich um ein Verhältnis von Ionen im Aspekt zum Linsendurchmesser, gemessen in zwei Richtungen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.4.1.3 Doppel-Sputter-Pistolensäule DSC

Die Doppel-Sputter-Pistolensäule (DSC) wird gegenüber dem LMIG montiert. Sie fungiert als reaktive Sputterpistole. Reaktives Sputtern hat zwei Hauptanwendungen in TOF-SIMS. Die erste ist die Erosion des Materials. Die zweite Anwendung besteht darin, den Nachweis von Sekundärionen durch Beeinflussung der Oberflächenladung zu erleichtern. Bei den beiden montierten Quellen handelt es sich um eine Cs-Metall-Ionenkanone mit ähnlichem Funktionsprinzip wie das LMIG und einer reaktiven Gasionenquelle.

Für die Detektion von Ionen, die eine negative Ladung bevorzugen (z.B. Sauerstoff), wird die Cs-Kanone verwendet. Es handelt es sich um ein Cs-beschichtetes Wolframfilament, welches aus einer beheizten Anode mit einer entsprechenden Kathode besteht, die auf 500, 1000 oder 2000 V eingestellt ist. Die Menge der emittierten Cs steigt mit der Differenz zwischen den Potentialen. Die Cs-Kationen werden an der Spitze extrahiert und durch eine ionenoptische Säule mit einem ähnlichen Linsenarray wie das LMIG geführt und fokussiert, wie in der Abbildung 2.8. zu sehen ist. Im Vergleich zum LMIG zeigen Ionenstrahlen, die von einem Cs-Filament emittiert werden, höhere Ströme und geringere Energiespreizungen, haben jedoch schlechtere Lichtstärken. [23] Die Elektronenstoß-Ionenquelle bildet sowohl positiv als auch negativ geladene Ionen. Die Ionen werden in der Säule orthogonal zur Cs-Säule erzeugt. Das verwendete Gas ist in der Regel ein Edelgas oder Sauerstoff, das in eine Ionisationskammer innerhalb eines beheizten Gitters injiziert wird. Das Gitter ist von kreisförmigem Kathodenfilament umgeben, das Elektronen emittiert und sie in kreisförmige Bahnen zwingt. Die Ionisation erfolgt durch Reaktion beschleunigter Elektronen mit den Gasmolekülen/Atomen. Die gebildeten Ionen werden durch ein äußeres elektrisches Feld extrahiert und in einer ionenoptischen Säule fokussiert. Ionenstrahlen aus Gasquellen haben eine hohe Ionenausbeute, eine höhere Helligkeit und eine geringere räumliche Auflösung im Vergleich zu LMIG- oder Oberflächenionisationsquellen. [23],[26]

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente, wurden alle drei oben beschriebenen Arten von Primärquellen der TOF-SIMS 5 Vorrichtung verwendet. Der Analysestrahl ist ein BiMn-LMIG, zum Ätzen einer Dual-Source-Säule (DSC), die einen Cs-Emitter (Oberflächenionisation) sowie eine Sauerstoffgasquelle enthält. Durch abwechselnde Emission von Ionenstrahlen aus dem LMIG und einer der beiden Kanonen des DSC können Tiefenprofile sowie 3D-Bilder der beobachteten Probe erzeugt werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

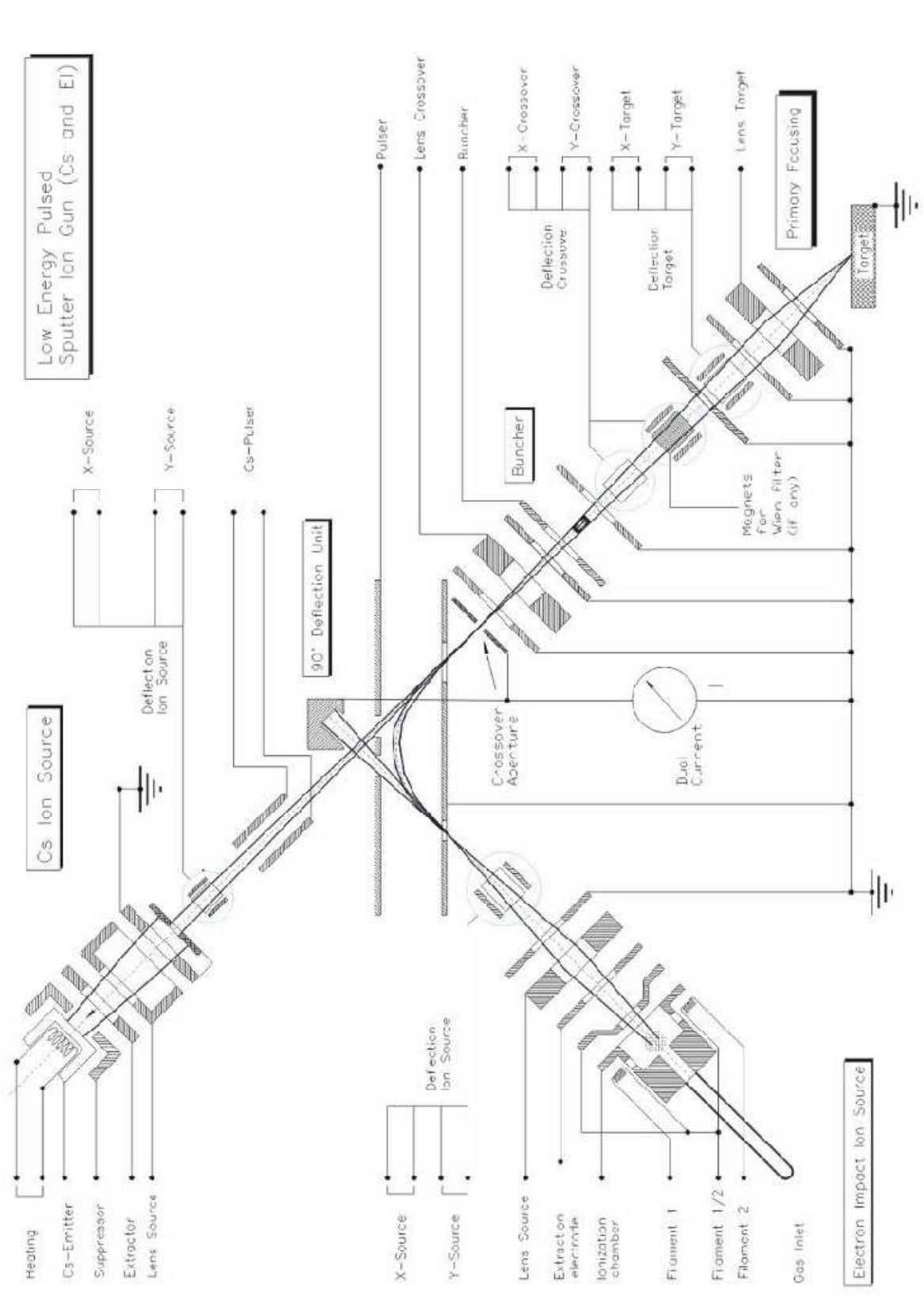

Abbildung 2.9. Schemata der DSC-Säulen. Sie fungieren als reaktive Sputterpistole, deren zwei Hauptanwendungen die Erosion des Materials und den Nachweis von Sekundärionen durch Beeinflussung der Oberflächenladung zu erleichtern. Die Cs-Quelle ist gerade ausgerichtet, während die Elektronenstoßquelle um etwa 90° abgelenkt ist.

2.4.1.4 Bildung von Sekundärionen

Nach der Erläuterung der Erzeugung der Primärionen, der Wechselwirkung dieser mit der Probe und der anschließenden Erzeugung von Sekundärionen ist ein Schlüsselelement der TOF-SIMS-Experimente. [18],[27] Als Gedankenexperiment wäre das Beispiel eines schweren Medizinballs, der sehr stark beschleunigt in ein Bällebad geworfen wird, sehr passend. Es gibt eine Wechselwirkung zwischen dem Medizinball, der das Primärion simuliert und den kleineren Kugeln, die die Atome in den ersten Atomlagen simulieren. Ein paar kleinere Bälle werden aus dem Bällebad hinausfallen. In einem wissenschaftlicheren Ansatz: Primäre Ionen, die mit der Oberfläche kollidieren, führen zu Kollisionskaskaden in die darunter liegenden Atome, die Energie übertragen.

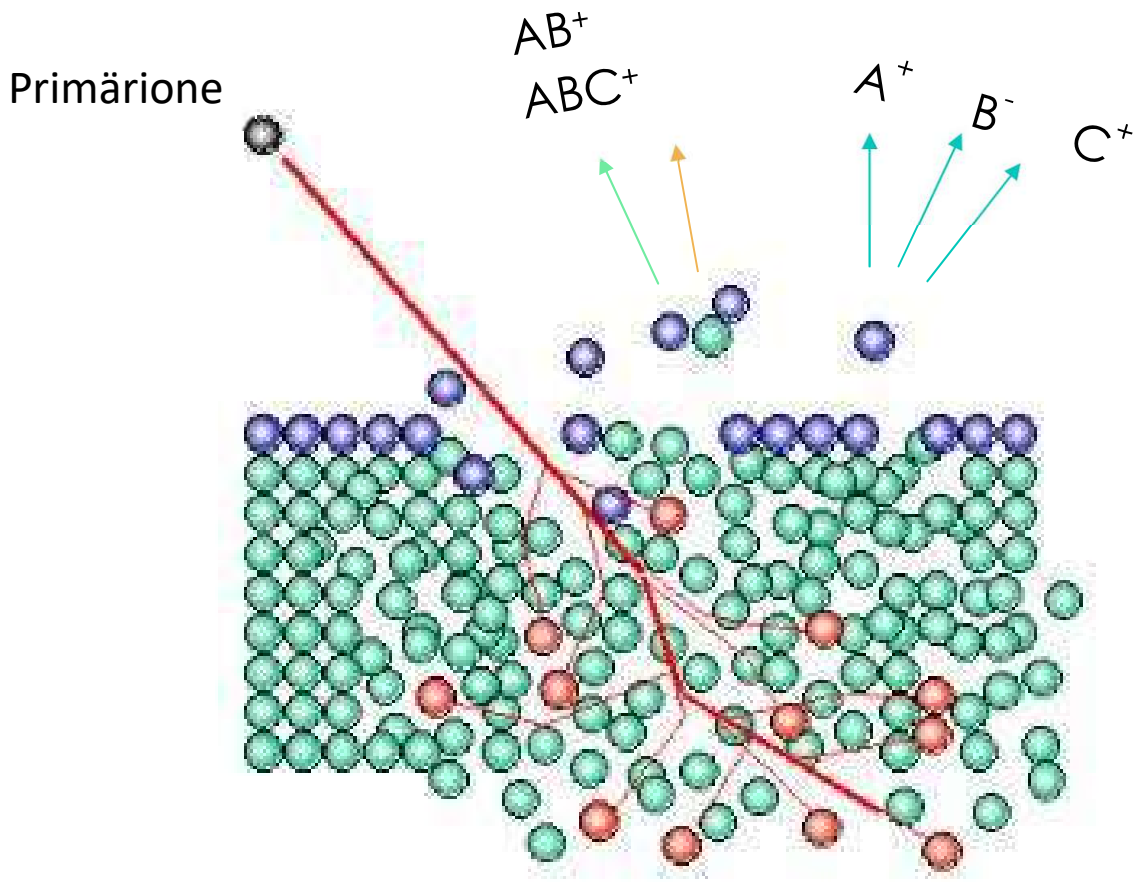

Abbildung 2.10. Anregungsprozess TOF-SIMS (Stoßkaskade: grau, Primärionen; blau, Atome der obersten Schicht; grün, Atome in tieferen Schichten; grün, rot: Probenatome nach direktem Stoß mit dem Primärion) Primäre Ionen, die mit der Oberfläche kollidieren, führen zu Kollisionskaskaden in die darunter liegenden Atome, die Energie übertragen. Dort hat jedes Atom die Chance, sich zu bewegen und die kinetische Energie an ein benachbartes Atom weiterzugeben. Wenn diese Kollisionen Oberflächenatome erreichen und mehr Energie als die Bindungsenergie enthalten, wird das endgültige Atom herausgeschleudert. Die meisten der ausgestoßenen Teilchen sind Elektronen oder Neutrale (Atome ohne Ladung). Nur 5 % der emittierten Spezies sind ionisiert und können nachgewiesen werden. [31]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Dort hat jedes Atom die Chance, sich zu bewegen und die kinetische Energie an ein benachbartes Atom weiterzugeben. Wenn diese Kollisionen Oberflächenatome erreichen und mehr Energie als die Bindungsenergie enthalten, wird das endgültige Atom herausgeschleudert. Die meisten der ausgestoßenen Teilchen sind Elektronen oder Neutrale (Atome ohne Ladung). Nur 5 % der emittierten Spezies sind ionisiert und können nachgewiesen werden. In Abbildung 2.10. wird der Prozess des Sputterns dargestellt. [23],[28],[29],[30] Die grundlegende SIMS-Gleichung beschreibt den Fluss ionisierter Sekundärteilchen, der durch den Aufprall eines Primärions in Abhängigkeit von der Anfangsintensität, der Sputterausbeute, der Wahrscheinlichkeit der Ionisation, der fraktalen Konzentration der Spezies und der Transmission des Systems gebildet wird.

$$I_m = I_{in} * Y_m * \alpha^{+/-} * \theta_m * \eta \qquad (2.3)$$

- I_m... Intensität des Flusses eines bestimmten Sekundärpartikels
- I_{in}... Anfangsintensität des primären Ionenstrahls
- Y_m... Sputterausbeute des implizierten Teilchens
- $\alpha^{+/-}$... Wahrscheinlichkeit der Ionisation für positive oder negative Ionen
- θ_m... Fraktion der Spezies m
- η ... Übertragung des Systems

Der Fluss der Sekundärteilchen hängt hauptsächlich von der Sputterausbeute und der Wahrscheinlichkeit der Ionisation ab, die ein Matrixeffekt ist. Die Sputterausbeute ist direkt proportional zum primären Ionenfluss und steigt mit der Ionen- bzw. Clustermasse, der Beschleunigungsenergie, der Ladung und der höheren sekundären Ionenausbeute. Die Matrixabhängigkeit manifestiert sich in der Mikrostruktur der Probe, wie z.B. den vorherrschenden Spezies, den Atommassen und der Zusammensetzung. Dies kann die Interpretation eines gewonnenen Spektrums verändern, da sich die Matrix ändert, insbesondere in dünnen Schichten. Die Sputterausbeute schwankt innerhalb des Periodensystems um den Faktor drei bis fünf. Auch das Atomgewicht der Probe ist von großer Bedeutung. Die Ionisationswahrscheinlichkeit hängt von der Elektronegativität der Spezies ab. Der sekundäre Ionenfluss variiert innerhalb eines Faktors von sechs Größenordnungen für die gleiche Spezies in verschiedenen Matrices. Ein gutes Beispiel dafür ist, dass bei gleichen Systemparametern das Signal von reinem Kupfer um drei Größenordnungen niedriger ist als von einer Cu-Al-Legierung. [32],[33]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

In einer SIMS tragen die primären Ionen immer eine positive Ladung (Bi_1^+, Cs^+, O_2^+). Der primäre Ionenbeschuss der Oberfläche führt zur Akkumulation positiver Oberflächenladung. Dieser Effekt in Kombination mit dem kontinuierlichen Verlust von Sekundärelektronen kann das Oberflächenpotential bis zu einigen hundert Volt erreichen und somit die Energie und Geschwindigkeit der Sekundärionen über das Akzeptanzfenster des Analysators hinaus verringern sowie die Migration kleiner elektropositiver Ionen wie z.B. Li^+, Na^+, uvm. in das Schüttgut. [34],[23] Bei der Leitung von metallischen Proben ist das Problem gering, da sich die Proben immer auf dem Grundpotential befinden. Halbleiter oder isolierende Proben als Formmassen sind anfällig für Ladungsakkumulationen. Um dem entgegenzuwirken, werden verschiedene Tricks angewandt. Einer davon besteht darin, eine etwa 5 nm dünne, leitfähige Goldschicht auf die Oberfläche aufzubringen. Die Proben können auch auf einem leitfähigen Kohlenstoff- oder Kupferband montiert werden, was eine leitende Verbindung zum Probentisch ermöglicht. Der technologischste Ansatz ist die Flutkanone, die sich auf den Messfleck konzentriert. Dieses Gerät emittiert kontinuierlich Elektronen aus einem erhitzten Wolframdraht mit einem Potential von etwa 21 eV auf die Oberfläche. Die Energie ist gering genug, um dies zu kompensieren, ohne die Oberfläche zu verändern. [23]

2.4.1.5 Analysator-Einheit

Der von IONTOF bereitgestellte State-of-the-Art-Analysator ist eine Kombination aus Time-of-Flight (TOF) mit einer Bahnfalle, die eine Massenauflösung von über 240000 erreicht. Im Gegensatz dazu wurden die ersten TOF-Analysatoren 1981 von Chait und Standing gebaut und waren 2 m lang und hatten eine Massenauflösung von etwa 3000. [35] Das im TOF-SIMS 5 verwendete TOF ist ein Reflektor-TOF, d.h. die Flugbahn ist doppelt so lang wie das Gehäuse, da die Ionen auf einer Seite reflektiert werden. Er erreicht eine Massenauflösung von etwa 15000.

Das Funktionsprinzip ist folgendes: Der kurze Primärpuls im Bereich von 6-20 ns trifft auf die Oberfläche und Sekundärionen werden sofort herausgeschleudert. Je nach gewählter Polarität werden entweder positive oder negative Ionen gewählt und auf die gleiche Nennenergie nachbeschleunigt und in den Driftbereich freigesetzt. Dieser Bereich hat eine definierte Pfadlänge. Da ihre Anfangsenergie gleich ist, unterscheiden sich die ausgestoßenen Ionen in der Geschwindigkeit, wie in Gleichung (2.4) und (2.5).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

$$E_{kin} = \frac{m * v^2}{2} = z * e * U \qquad (2.4)$$

deshalb

$$m/z = (2 * e * U) * \frac{t^2}{L^2} \qquad (2.5)$$

- E_{kin}... kinetische Energie [J]
- m... Masse des Partikels [kg]
- v... Geschwindigkeit [m/s]
- z... Ladung des Teilchens
- e... Fraktion der Spezies m
- U ... Übertragung des Systems

Teilchen, die sich mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen und den Analysator nach unterschiedlichen Zeiten erreichen – proportional zu ihrer Anfangsgeschwindigkeit – werden durch die Gleichung (2.5) beschrieben. Leichtere Ionen erreichen den Detektor früher und die Trennung zwischen Peaks mit geringerer Masse ist besser. Je nach gewählter Abschaltzeit, der beschrifteten Zykluszeit, kann ein unterschiedlicher Massenbereich beobachtet werden. Je länger die Zykluszeit, desto breiter ist der beobachtete Massenbereich. Ein großer Vorteil eines TOF-Analysators ist, dass alle Massen gleichzeitig detektiert werden. Die Wahl der richtigen Zykluszeit kann schwierig sein. Kürzere Zeiten führen zu schnelleren Messungen, stoßen aber auf Probleme, wenn sowohl schwere als auch leichte Spezies in einer Probe vorhanden sind, da schwerere Teilchen den leichteren Atomen des folgenden Zyklus oder anomalen Massen zugeordnet werden könnten.

Die Massenauflösung ist ein Hauptvorteil von TOF-SIMS und von großer Bedeutung. Ein kleinerer Primärpuls erhöht die Massenauflösung, da er die Wechselwirkungszeit verkürzt. Eine Schallkalibrieung der Stoßeinheit und die Einstellungen der zeitlichen Koordinierung sollten konsequent durchgeführt werden. Eine Schwachstelle der Massenauflösung ist der unspezifische Energieverlust während eines einzelnen Schrittes innerhalb der Kollisionskaskade, wodurch eine Dispersion der Energie von Ionen einer einzigen Masse auftritt. Diese erhöhte Flugzeit innerhalb der Driftzelle verringert die Massenauflösung.

Hier kommt die Bedeutung des Reflektors ins Spiel. Es handelt sich um ein elektrostatisches Feld an einem gegenläufigen Potential des Extraktors. Dort dringen alle Ionen entsprechend ihrer Geschwindigkeit in unterschiedliche Tiefen ein und werden anschließend zum Detektor reflektiert. Das inverse

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Potential kompensiert Unterschiede in der Anfangsgeschwindigkeit von Ionen gleicher Masse. Es gleicht auch Unterschiede in der Probenhöhe oder der Oberflächenrauheit aus. Eine schematische Darstellung des Reflektrons in einem R-TOF-Analysator wird in der Abbildung 2.11. dargestellt. [36]

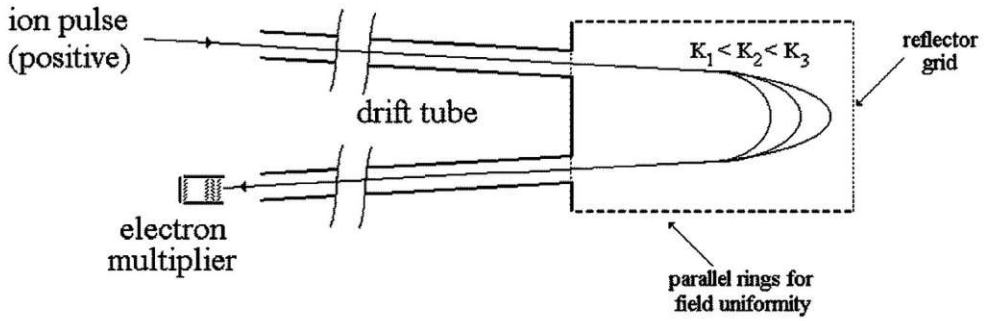

Abbildung 2.11. zeigt die Schematische Darstellung eines Reflektor-TOF-Massenanalysators, der in einem TOF-SIMS-Gerät verwendet wird. Mit einem ideal ausgerichteten Reflektorsystem gelangen alle Partikel gleicher Masse gleichzeitig an der Detektionseinheit an. [37]

2.4.1.6 Messeinstellungen

Je nach analytischer Fragestellung können verschiedene Messeinstellungen gewählt werden, die jeweils ihre eigenen Vorteile und Einschränkungen haben. In den meisten Fällen reicht eine einzelne Messung nicht aus und nur die Kombination der Methoden führt zum gewünschten Ergebnis. Voraussetzung ist, dass nur intakte, saubere und feste Proben gemessen werden können. Um die statistische Analyse zu gewährleisten, ist ein maximaler Ionenbeschuss notwendig mit einer statischen Grenze von 10^{13} Stöße pro cm^2. Dadurch wird garantiert, dass keine Stelle der Oberfläche von mehr als einem Partikel getroffen und somit unverändert bleibt. Messungen werden in der Nähe dieses Wertes durchgeführt, um eine maximale Informationsausgabe zu erhalten. [37] Die statische Grenze ist proportional zur gemessenen Probenfläche, der Intensität des Primärstrahls und der Sputterausbeute. Um sicherzustellen, dass diese Bedingungen erfüllt sind, kann die Anzahl der Primärionen verringert werden, indem entweder der Ionenstrom verringert oder die Strahlbreite verringert wird.

Wie bei jeder optischen Säule mit Linsen kann es zu Aberrationen kommen. Sie verringern die laterale Auflösung. Für optimale Messungen müssen alle drei Linsen perfekt auf den gewünschten Messmodus ausgerichtet sein. Die gebräuchlichsten Messeinstellungen sind High-Current-Bunched (HCBU), Burst Alignment (BA) und Collimated Burst Alignment (CBA). Die ersten beiden

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

werden im Detail erläutert, da sie in dieser Arbeit verwendet wurden. CBA ist ein erweiterter BA-Modus mit höherer lateraler Auflösung, jedoch sehr geringen Intensitäten. Die Ausrichtung der elektromagnetischen Linsenausrichtungen in den genannten Einstellungen wird in Abbildung 2.12. gezeigt. [38] In der Tabelle (2.3) sind die verwendeten Parameter bei einem Absaugpotential von 9000 V dargestellt. [12]

Die verwendeten Messeinstellungen sind unter den eingefügten Ziffern aufgeführt. Für jeden Modus wählt ein vorläufiger Massenfilter die gewünschte Primärspezies aus. Es ermöglicht eine Auswahl zwischen Bi_1^+, Bi_3^+, Bi_5^{++} und noch einigen mehr. [39]

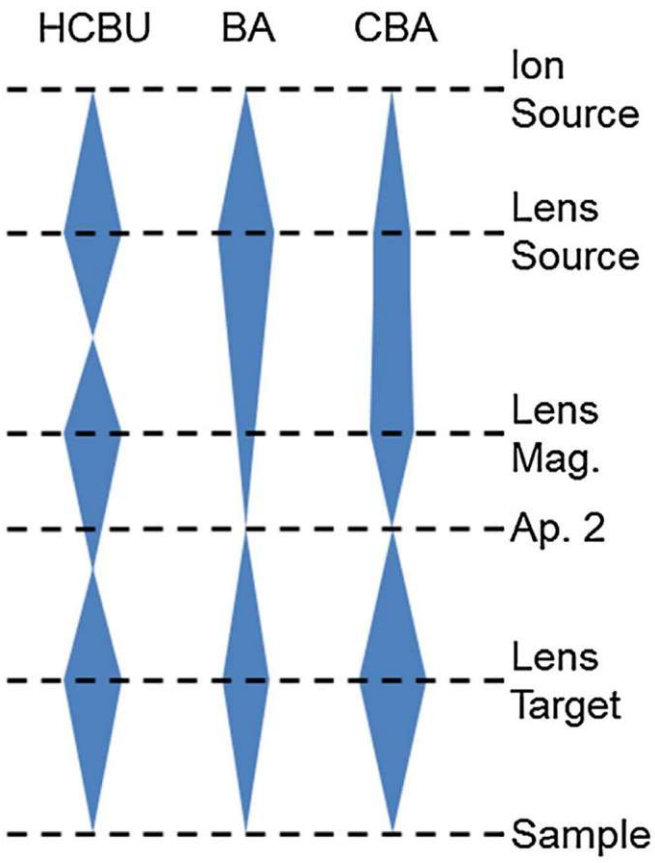

Abbildung 2.12. veranschaulicht die gebräuchlichsten Strahlformen, die bei TOF-SIMS-Messungen verwendet werden. *High-Current-Bunched (HCBU) und Burst Alignment (BA) wurden im Verlauf dieser Arbeit zur Anwendung gebracht. Zu sehen ist der Unterschied in der Ausrichtung der elektromagnetischen Linsen. Die optimale Ausrichtung ist für ein optimales Messergebnis im jeweiligen Messmodus von großer Bedeutung.* [40]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Tabelle 2.2: zeigt die Standardbetriebsbedingungen und zugänglichen Auflösungsparameter der am gängigsten verwendeten Strahlformen an

	HCBU	BA	Kollimiert	CBA
Linsenquelle [V]	3150	3300	3900	3750
Vergrößerung des Objektivs [kV]	14.8	0	0	12-13
Gleichstrom [nA]	14-17	0.4-0.7	0.05	0.07-0.1
Nummer an Überlagerungen	2	1	0	1
Laterale Auflösung [µm]	2-10	0.2	0.1	0.1
Massenauflösung	15000	200	200	200
Masseauflösung im Burst	x	6000	x	6000

2.4.1.6.1 Hochstrom-Bündelungsmodus (HCBU)

Wie bereits erwähnt, ermöglicht die Stoßeinheit (buncher unit) eine deutlich höhere Massenauflösung. Es erfordert jedoch eine Frequenzweiche in der Mitte der Bündel, hinter Blende 2. Jede der beiden Frequenzweichen verringert die laterale Auflösung, wenn Verschiebungen des Strahls aufgrund von Aberrationen auftreten. Die Stoßeinheit beschleunigt die späteren Ionen eines primären Ionenpulses. Bei korrekter Ausrichtung treffen diese Ionen im selben Moment wie der allererste dieses Impulses auf die Probenoberfläche. Mit den richtigen Messeinstellungen ermöglicht es eine Kompression einer anfänglichen Pulsbreite von 20 ns auf 0,65 ns, gemessen bei ^{1}H. Die abgeleitete Energieverteilung von Ionen, Die als chromatische Aberration bezeichnete Aberration verringert die räumliche Auflösung. [39]

2.4.1.6.2 Burst-Ausrichtung (BA)

Grafische Darstellungen sind leicht zu verstehen und zu erklären, daher ist die Sekundärelektronenmikroskopie in Kombination mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (REM-EDX) üblich. Es bietet eine laterale Auflösung von etwa 50 nm und ermöglicht gleichzeitig die Detektion von Elementen, die Röntgenstrahlung emittieren. (B oder Na) TOF-SIMS kann diese Bildgebung sowohl für alle Elemente als auch in Kombination mit Tiefenprofilierung bereitstellen, um zusätzliche Informationen zur Tiefenverteilung zu liefern, die präzise elementare

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3D-Diagramme ermöglichen. Im Gegensatz zum HCBU-Modus, bei dem der LMIG-Strahl zwei Kreuzungen hat, erhöht der BA-Modus die Energie an der Linsenquelle, ohne Spannung an der Linsenvergrößerung anzulegen, und erreicht so die erste Frequenzweiche bei Blende 2. Das erhöhte Potential an der Linsenquelle verbreitert den Ionenstrahl weiter als der Durchmesser der Linse bei Apertur 1, der 50 µm beträgt. Dies führt zu einem kohärenteren Strahl mit reduzierter Intensität. Dies spiegelt gut den maximalen Gleichstrom (DC) wider, der auf einer leitenden Oberfläche wie dem Faraday-Becher gemessen wird. Die genauen Werte werden in Tabelle 2.1 dargestellt, wobei deutlich zu sehen ist, dass der BA-Modus etwa 30–40 mal kleinere Werte aufweist. Weniger Strom bedeutet weniger Sekundärionen und geringere Signalintensitäten. Um den Signalverlust zu reduzieren, wird die primäre Pulsbreite auf 100 ns im Vergleich zu 13 ns bei HCBU erweitert. Wenn der Buncher ausgeschaltet ist, treten weniger chromatische Aberrationen auf. Ähnlich wie bei Sekundärelektronenmikroskopen wird die laterale Auflösung durch das Fehlen eines axialen Astigmatismus bestimmt, der durch Strahlformungslinsen induziert wird. Zwei Stigmatoren, zylindrische Linsen, befreien den Strahl von axialem Astigmatismus.

Für Analysen, die sowohl eine hohe laterale als auch eine hohe Massenauflösung (6000 m/z) erfordern, kann der Burst-Modus angewendet werden. Es wird hauptsächlich zur Visualisierung und Bestimmung von Diffusionswegen oder zur Detektion von Spurenmetallkonzentrationen in Probenkartierungen verwendet. Wie der Name schon sagt, wird der Primärstrahl von 100 ns in 3 oder mehr Pulse zerhackt, die jeweils im niedrigen ns-Bereich lang sind. Die wiederholten Ausbrüche von Sekundärionen werden in den TOF gesaugt und erzeugen überlappende Spektren von bis zu zehn Pulsen ohne Interferenz von Peaks. Dies führt zu einer erhöhten Anzahl von Signalen im Verhältnis zur Anzahl der zerhackten Pulse und damit zu einer erhöhten Empfindlichkeit, wobei die Intensität um den Faktor 30 verringert wird.

2.4.1.6.3 Kollimierte Burst-Ausrichtung (CBA)

Dieser Betriebsmodus wurde 2014 vom Kollegen Markus Kubicek eingeführt. Wobei die Eigenschaften eines kurzen kollimierten Primärstrahls mit anschließender Ausrichtung der Burst-Ausrichtung, daher der Name, genutzt wird. Der hochparallele Strahl wird zur Vergrößerungslinse hingeleitet und von dort weiter in eine Weiche bei Blende 2 geführt. Die zugrundeliegende Prämisse ist ein exakt eingestellter Abstand zwischen Probe, Analysator und Ionenkanone. Der Nachteil dieses Messmodus ist ein sehr niedriger Ionenstrom, der zu niedrigen sekundären Ionensignalen und -intensitäten führt. Es ist jedoch eine bevorzugte Methode für Messungen verschiedener in der Natur eher

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

seltener vorkommender, künstlich angereicherter Isotope wie ^{18}O Tracer-Moleküle.[23] Der Wechsel von BA zu CBA kann während des Messbetriebs erfolgen, um die gewünschte Aufgabe zu erfüllen. Neben BA kann der Burst-Modus auch in CBA aktiviert werden, was eine hohe Massenauflösung von etwa 6000 ermöglicht.

2.4.1.7 Messeinstellungen

Die Messeinstellungen können in vier Kategorien unterteilt werden, wobei jeweils zwei gruppiert werden können, da die LMIG-Einstellungen gleich sind.

2.4.1.7.1 Oberflächenspektrometrie

Dies ist ein sehr gutes Beispiel für die Anwendung des HCBU-Modus. Es wird angewandt, um alle vorhandenen Spezies auf der Oberfläche mit einer hohen Massenauflösung zu bestimmen. Der LMIG-Strahl durchleuchtet das gewünschte Sichtfeld (FOV) und es werden Informationen über die vorhandene Art gesammelt. Alle Daten werden während der Messung gesammelt. Dies ermöglicht eine spätere Rekalibrierung und Auswahl von Ionen. Die Empfindlichkeit liegt abhängig von der Element-/Matrixzusammensetzung im Bereich von ppm/ppb. Es können hohe Massenbereiche beobachtet werden. Damit lassen sich Oberflächeninformationen ermitteln, z.B. welche organischen Säuren für die Beschichtung verwendet wurden.

2.4.1.7.2 Tiefenprofilierung

Der am häufigsten verwendete Messmodus ist die Tiefenprofilierung. Dort werden abwechselnd Messungen der Oberfläche und Abtragung von Atomlagen durchgeführt. Die Tiefenauflösung beträgt bis zu 1 nm. Abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der Probe kann entweder der Interlaced-Modus oder der Non-Interlaced-Modus gewählt werden. Die Unterschiede zeigen sich in Abbildung 2.13 Dieser Modus liefert hervorragende Informationen über elementare Tiefenverteilungen. Abhängig von den verwendeten Ionenkanonen und der Matrix kann eine Sputtergeschwindigkeit von bis zu 10 µm/h erreicht werden. Dies ist äußerst nützlich, um unter anderem festzustellen, wie weit oder ob ausgewählte Elemente Barriere- oder Schutzschichten durchdrungen haben.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.4.1.7.2.1 Interlaced Modus

Bei Verwendung des LMIG mit der Standardpulsbreite von 20 ns im Bereich der Massen von 1 bis 371 dauert der anschließende Messzyklus 65 µs. 99,98 % der Zykluszeit, bei der der Ioneneintritt in die TOF unterdrückt wird, können für die Entfernung von Material von der Oberfläche durch die Sputterpistole verwendet werden. Die Ladungskompensation erfolgt kontinuierlich.

2.4.1.7.2.2 Non-Interlaced Modus

Immer dann, wenn eine Probe eine geringe Leitfähigkeit aufweist oder eine sehr feine Tiefenauflösung erforderlich ist, wird der Non-Interlaced-Messmodus gewählt. Es handelt sich um einen entkoppelten Prozess, bei dem jeder Primärpuls seine Erfassungszeit hat. Es folgt ein Erosionszyklus, der eine große Menge an Oberflächenladung ansammelt. Um die Auswirkungen für den folgenden Messzyklus zu minimieren, wird eine Pausenzeit eingefügt, in der keine Ionenkanone aktiv ist, sondern nur eine Elektronenflutung stattfindet, die die Oberfläche für den folgenden Primärpuls vorbereitet. Die Anzahl der Analyserahmen, der Sputter und die Pausenzeit können vor jeder Messung separat gewählt werden.

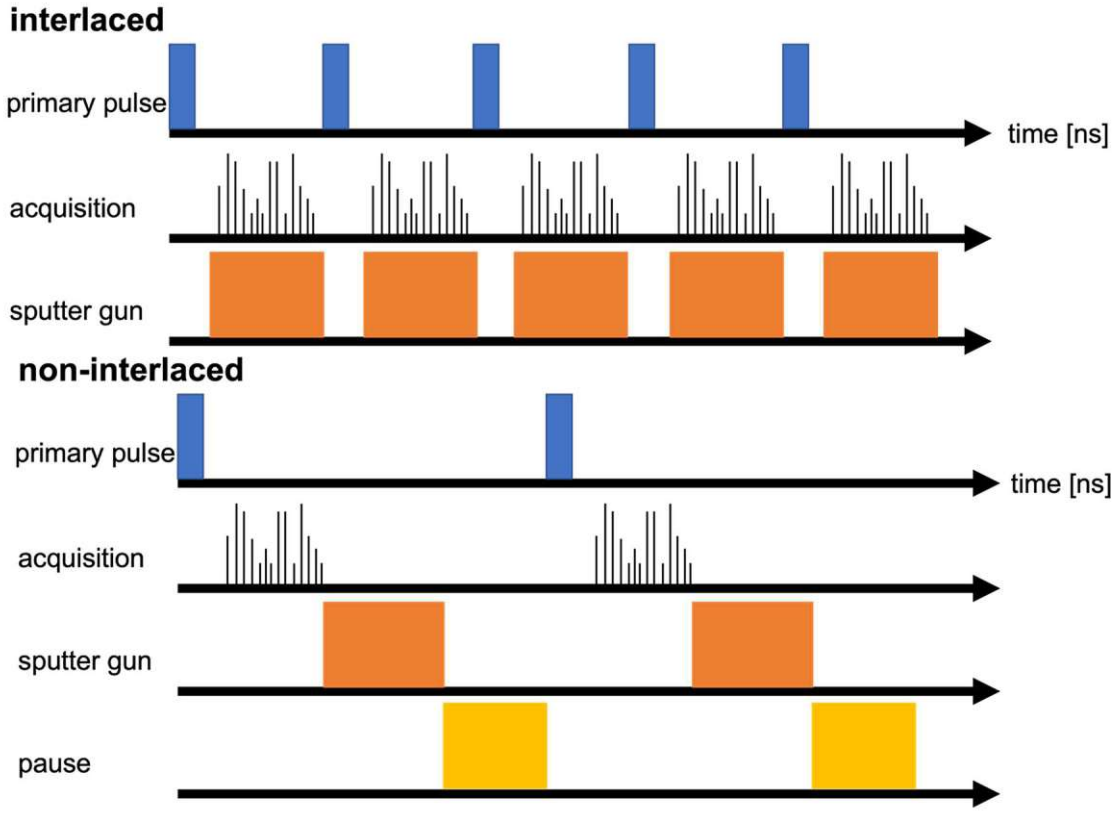

Abbildung 2.13. zeigt die Unterschiede zwischen Interlaced- und Non-Interlaced-Messmodi, die bei der TOF-SIMS-Tiefenprofilanalyse verwendet werden. Der Non-Interlaced-Modus reduziert die Aufladung der Oberfläche drastisch.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

2.4.1.7.3 Oberflächenbildgebung

Die Oberflächenbildgebung erfolgt durch Screening eines fein fokussierten (BA oder CBA) Ionenstrahls über die Oberfläche, analog zu einem Elektronenstrahl in einem REM-Instrument. Jeder Messfleck liefert massenaufgelöste Bilder von Sekundärionen, sogenannte chemische Karten. Die laterale Auflösung kann bei einem Sichtfeld zwischen μm^2 und cm^2 für zusammengefügte Bilder bis zu 100 nm betragen.

2.4.1.7.4 3D-Bildgebung

3D-Bilder können durch die Kombination von Tiefenprofilen mit Oberflächenbildern erstellt werden. Je nach verwendetem Messmodus wird entweder BA, CBA oder HCBU gewählt. Die Software Surface Lab ermöglicht die spätere Kombination von Bildern, die in den jeweiligen Schichten erstellt, gesammelt und zu einem 3D-Modell zusammengefügt werden. Diese Methode erleichtert die Analyse und Untersuchung komplexer Strukturen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.4.2 Röntgendiffraktrometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) ist jenes Laborverfahren, mit dem strukturelle Informationen gewonnen werden können, ohne die Probebeschaffenheit zu verändern oder zu zerstören. Dazu zählen u.a. die chemische Zusammensetzung, die Kristallstruktur, die Kristallitgröße, Spannungen, Vorzugsorientierung und Schichtdicke. Heutzutage nutzen Materialforscher die XRD zur Analyse unterschiedlichster Materialien von Pulvern und Feststoffen bis hin zu Dünnschichten und Nanomaterialien. Sowohl in industriellen als auch in wissenschaftlichen Laboren wird die Röntgendiffraktometrie als Werkzeug zur Entwicklung neuer Materialien oder zur Effizienzsteigerung bei der Produktion eingesetzt. Die Innovationen dieser Analysenmethode sind eng mit der Erforschung neuer Materialien verknüpft, wie z.B. im Bereich der Halbleitertechnologien oder bei der Suche nach neuen Pharmazeutika. [12]

Reflektometrie ist eine gute Methode, um sehr dünne Schichten (< 100 nm) zu untersuchen und charakterisieren. Dies funktioniert nur, wenn die Schichten *sehr gut* definiert sind. Die Schichtgrenzflächen sollten weniger als 5 nm Abweichung haben. Solche Schichten herzustellen, ist in der Regel nicht trivial. Ein beeindruckendes Beispiel sind die auf einzelne Atomschichten präzisen $LaNiO_3$ und $CaMnO_3$ Schichten. [41] Im Prinzip kann ein normales Pulverdiffraktometer (Parallelstrahl-Geometrie mittels Göbel Spiegel) zur Reflektometrie verwendet werden, denn es wird einfach Intensität gegen Beugungswinkel 2θ gemessen. Allerdings sind ein paar Punkte zu beachten: Reflexion findet in der Regel nur bei sehr kleinen Einfallswinkeln statt. D.h. es wird mit grazing incidence gemessen, also sehr flach streifendem Einfall. Diese Geometrie wird allgemein bei der Charakterisierung von dünnen Schichten verwendet, da man ja viel von der Schicht "mitnehmen" will. Bei steilem Einfallswinkel wäre kaum ein Signal von der dünnen Schicht erhalten.

Weiters gibt es Reflexion nur bei sehr kleinen Beugungswinkeln, typischerweise misst man bis ca. 2θ = 4. Dadurch ergibt sich, dass die Intensität der reflektierten Strahlung mit dem Beugungswinkel exponentiell abnimmt. Daher wird die Intensität logarithmisch aufgetragen und bei höheren Winkeln ist nur mehr Rauschen zu beobachten. Ein Problem ist, dass genau in diesem Winkelbereich Luftstreuung stattfindet. Um Luftstreuung zu unterdrücken, werden unter Umständen bewegbare Beam-Cutter verwendet, die Streustrahlung abfangen und den bestrahlten Probenbereich einschränken. Eine exakte Höheneinstellung ist sehr wichtig, das wird z.B. mit Reference-Blades (zur exakten Probenjustierung) realisiert. Dafür gibt es eigene Aufsätze für Pulverdiffraktometer. Die Messungen der Proben wurden im Röntgenzentrum der TU Wien an einem PanAnlytical Empyrean Materialdiffraktometer – „Arwen"

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

durchgeführt. Einem speziellen Dünnschichtanalyse-Tool mit ausgeprägtem instrumentellem Aufbau für diesen Zweck. Er ist mit einem Empyrean Cu LFF HR (45 kV, 40 mA), einem Röntgenspiegel mit Parallelstrahlgeometrie, einem 0,04 rad Sollerschlitz, einer 10 mm Festmaske und einem 1/2° Divergenzschlitz ausgestattet. Auf der gebeugten Strahlseite wurden ein 0,18° paralleler Plattenkollimator und ein punktförmiger Xe-Szintillationsdetektor verwendet. [42]

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

2.4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) spielt in der Oberflächenstruktur- und Oberflächenmaterialanalyse fester Proben eine wichtige Rolle. Der Bildaufbau wird beim REM nicht durch eine optische Abbildung, wie bei einem herkömmlichen Lichtmikroskop, sondern durch eine punktweise Objektabtastung mit einem sehr fein fokussierten Elektronenstrahl und der dadurch lokal ausgelösten Wechselwirkungsprozesse realisiert. Dabei stellt das Bild das Ergebnis des abtastsynchronen Registrierens dieses Wechselwirkungssignals dar. Das REM zeichnet sich durch eine höhere Auflösung (nm-Bereich) und Schärfentiefe (Faktor 100) aus. [41] Ein REM setzt sich aus drei Hauptbestanteile zusammen. Im unteren Teil befindet sich die Vakuumeinheit, darüber die Probenkammer und darauf sitzt die Elektronensäule. (Abbildung 2.14.) Die Vakuumeinheit besteht aus Vorvakuumpumpe, welche sich außerhalb des Gerätes bzw. Labors befindet und einer hochvakuumerzeugende Turbomolekularpumpe, die direkt an die Probenkammer angedockt ist. Um eine stabile Elektronenerzeugung- und Abbildung zu erreichen, arbeitet die gesamte Elektronensäule im Ultrahochvakuum, was mit zwei Ionengetterpumpen realisiert wird. In der Probenkammer befindet sich der meist 4-achsige (x-y-z-Kippung) Probentisch und mit speziellen Vakuumdurchführungen befestigte Detektoren. Die zu untersuchenden Proben werden über eine spezielle Vakuumschleuse oder bei größeren Proben durch Belüften der Kammer und öffnen der Kammertür eingeschleust. Die Elektronensäule wird dabei mit einem speziellen Airlock-Ventil hochvakuumdicht verschlossen. Der Aufbau der Elektronensäule bestimmt entscheidend die Auflösung eines Elektronenmikroskops durch Auswahl des Elektronenerzeuger und der Komplexität der Elektronenoptik. Als Elektronenquelle für den Abtaststrahl werden spezielle geheizte Kathoden eingesetzt. Entsprechend der zu realisierenden Auflösung kommen sehr einfache haarnadelförmige Wolframkathode bestehend aus einem mit minimalem Krümmungsradius gebogenen Wolframdraht (Durchmesser 100 µm), der Lanthanhexaborid-Kristall (LaB_6) und die beste Auflösung erzeugende Schottky– Feldemissionskathode (engl. Field Emission Gun (FEG) zum Einsatz. Kalte Feldemissionskathoden sind den höchstauflösenden Transmissionselektronenmikroskope vorbehalten. Um aus Wolfram und LaB_6- Kathoden Elektronen zu erzeugen sind die Kathoden in einen Wehneltzylinder eingebaut und zu dessen Lochblende besonders justiert. Eine negative Vorspannung (100 V) gegenüber der Kathode, um neben einer definierten Raumladungswolke an der Kathode eine virtuelle Punktquelle (Crossover Punkt, kleinster Strahlquerschnitt 20-50 µm) zwischen Wehneltzylinder und Anode zu erzeugen. Diese Punktquelle wird letztlich durch die Elektronenoptik verkleinert auf der Objektoberfläche abgebildet, was praktisch eine Nachfokusierung der Elektronen bedeutet. Die Stelle, auf jener der Elektronen-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

strahl auftrifft wird als Elektronensonde bezeichnet. Der Elektronenstrahl muss sehr achsennah geführt werden (Öffnungswinkel < 0,5°), da die eingesetzten magnetischen Linsensysteme (Magnetspulen) sonst zu starken Abbildungsfehlern führen. Sowohl die Kondensorlinse als auch die Objektivlinse und das x-y-Scansystem sind magnetische Ablenksysteme. In der Regel stehen Aperturblenden zwischen 7,5 µm und 120 µm zur Verfügung, die wahlweise in den Strahlengang positioniert werden können. Die Querschnittsbegrenzung durch Aperturblenden führt zu (im Vergleich zur Strahlstromstärke) sehr kleinen Sondenstromstärke im pA-Bereich. Mit der freien Vergrößerungswahl wird die Scanamplitude des x,y-Ablenksystems und damit das Gesichtsfeld des REM eingestellt. Die Vergrößerung V ergibt als Quotient von Bildstrahlscanamplitude X und Primärstrahlscanamplitude x.

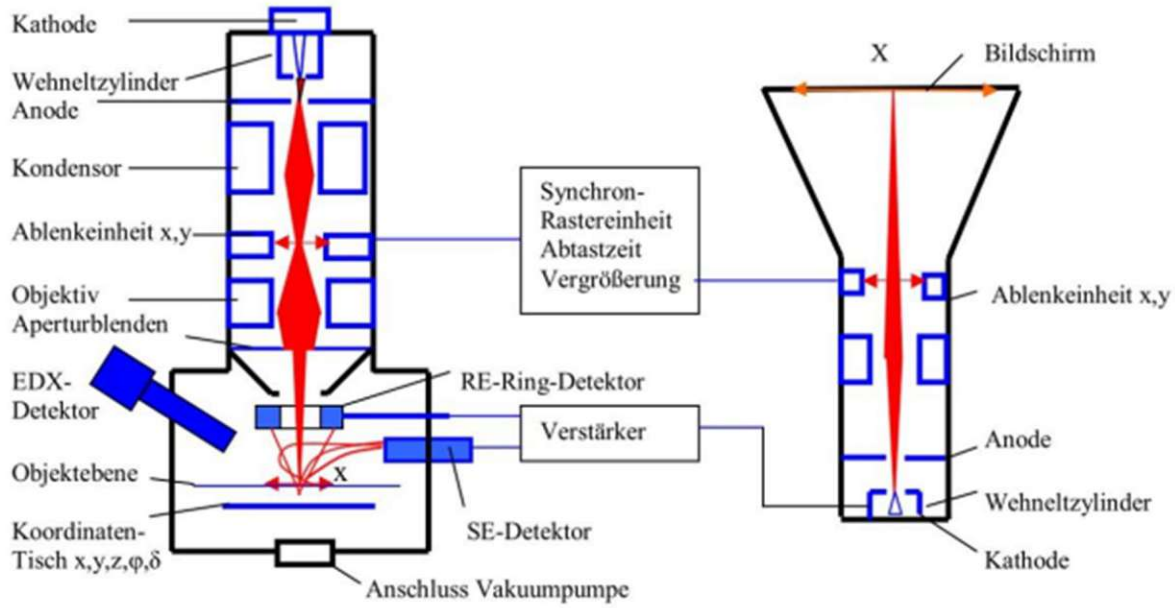

Abbildung 2.14. schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.[43] Zusammen werden die drei Hauptbestanteile dargestellt. Im unteren Teil befindet sich die Vakuumeinheit, darüber die Probenkammer und darauf sitzt die Elektronensäule

Die Messungen wurden mit einem Zeiss Ultra 55 durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein ultrahochauflösendes Feldemissions Rasterelektronenmikroskop (FSEM) mit einem Everhart-Thornley - Sekundärelektronenemissions Detektor, welcher sich aus einer speziellen Kombination aus Photomultiplier und Szintillator zusammensetzt. Auch ein in-lense Sekundärelektronenemissions Detektor und ein Rückstreuelektronen Detektor stehen in dem Gerät zur Verfügung. Was eine Auflösung bis zu 1 nm erlaubt, bei einer Beschleunigungsspannung unter 1 kV

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3 Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt dient der Interpretation der Messungen und der daraus resultierenden Ergebnisse die mit Hilfe der TOF – SIMS erhalten wurden. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen mittels TEM und XRD dienen der Verifizierung der TOF – SIMS-Messergebnissen.

3.1 Tiefenprofilierung der temperaturbehandelten Schichten / Untersuchungen zur Diffusion

Die meisten Proben bildeten Risse aus, sobald sie erhitzt wurden, wodurch vermehrt das Substrat zum Vorschein kam. Die intakten Bereiche zwischen den Rissen wurden durchschnittlich auf ~20-40 µm gemessen. Der Fokus wurde daher auf eine lokale Flächenauswertung gelegt. Daher mussten die Messparameter auf eine hohe Ortsauflösung eingestellt werden. Die Ionendiffusion wurde durch die Erstellung von 3-dimensionalen Tiefenprofilen der Probenmatrix untersucht. Dabei wurde die Oberfläche mit einem Bi^+ Primärionenstrahl abgetastet und die oberste Schicht mit einem O_2^+ Sputterstrahl abgetragen. Sputterkrater von 250 µm × 250 µm Größe wurden aus der Probe erodiert und der vom Primärstrahl zu analysierende Bereich wurde auf eine Fläche von 80 µm × 80 µm eingestellt, um eine ebene Analyseoberfläche zu gewährleisten. Die Messung wurde fortgesetzt, bis die Ionenintensität des zu analysierenden Ions einen nahezu konstanten Wert erreicht hatte oder das Signal unter die Nachweisgrenze gefallen ist. Falls es zur Aufladung der Probe gekommen ist, wurde durch Zufallsabtastung, Non-Interlaced-Sputtern und niederenergetische Elektronenflutung aus der Flutkanone dieser Effekt versucht zu reduzieren. Nach der TOF-SIMS-Analyse kann das Massenspektrum der Probenzusammensetzung im ION-TOF-Messexplorer dargestellt werden, wobei die Ionenintensität eines bestimmten Elements in Zählungen pro Sekunde angegeben wurde. Um die Ionenkonzentrationen der jeweiligen Proben vergleichen zu können und eventuell deren Diffusionskoeffizienten ableiten zu können, mussten die Signalintensitäten und Tiefen der Sputterkrater kalibriert werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.1.1 Titandiborid TiB_2

Die Proben wurden zuerst im HCBU-Messmodus gemessen, um zur reinen Bestimmung der Isotopenverteilung herangezogen werden zu können, weil bei dieser Methode die Qualität der örtlichen Auflösung nicht gegeben ist (Abbildung 3.1.). Für eine höhere örtliche Auflösung mussten andere Mess-einstellungen (BA-Messmodus) gewählt werden. Diese war sehr hilfreich für die Interpretation der Oberflächenbeschaffenheit. Zusätzlich wurden noch andere Methoden (XRD, REM) zur Interpretation herangezogen, welche in den Kapitel 3.2 genauer erläutert werden.

Die Verteilung von Si bzw die Wanderung der einzelnen Atome innerhalb der TiB_2-Schichten ist nicht gleichmäßig. Es wurde ein Gradient von Si erwartet, beginnend mit der anfänglichen Si-TiB_2-Schnittstelle, also zwischen Si-Wafer und der gesputterten Schicht, bestehend aus TiB_2, bis hin zur Probenoberfläche. Die umgekehrte Situation der TiB_2-Diffusion in die angrenzende Si-Schicht wurde hier vernachlässigt. Auch wurden im Zuge der Messungen Verunreinigungen in den Schichten anhand der Analyse gefunden. Zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Tiefenprofile aller untersuchten Schichten mit den jeweiligen Temperaturbehandlungen, wurde die Abszissenachse auf die Probentiefe in Nanometer (nm) adjustiert. Das Messprogramm würde an dieser Stelle automatisch die Sputterzeit in Sekunden (s) angeben, was für die Untersuchungen von Diffusion wenig hilfreich ist. Die Ordinate in Abbildung 3.2. ist in einer logarithmischen Skala angegeben, im Sinne einer besseren Darstellung des gemessenen Signals. Ausgehend von der Schnittstelle ist der Verlauf des Si-Signals bei der 800 °C (Schwarz) erwärmten Probe eher ungewöhnlich. Das Si-Signal bei 900 °C (Magenta) deutet darauf hin, dass vermehrt Si bei diesen Temperaturen ungehindert durch die Schicht durchwandern konnte. Ab 1100 °C (Blau) zeigt das Signal, dass die Diffusion durch die Schicht nicht ganz ungehindert verläuft, d.h. die Teilchen durch eine Barriere an der Diffusion gehindert werden. In Abbildung 3.3. wird ein Vergleich der Messungen und die Bearbeitung der Messwerte mit dem Auswertungs-programm des Computers gezeigt. Hier sollen speziell die beiden Linien des Si-Signals gemessen (Magenta) und berechnet (Türkis) bei 900 °C betrachtet werden. Im Verlauf der Messung ist so weit keine große Abweichung zu vernehmen. Deutlich soll hier gezeigt werden, dass die Signalstärke erheblich nachlässt, sobald die Messdaten bzw. Analysebereiche der Probenoberfläche gezielt ausgewählt (ROI) und vom Auswertungsprogramm bearbeitet werden. Anhand der Bilder im BA-Modus (Abbildung 3.4.) soll ein Überblick über die Beschaffenheit der Oberflächen, der bei unterschiedlichen Temperaturen erhitzten Proben, gegeben werden. Zur weiteren Analyse wurden als Ergänzung Aufnahmen aus dem REM und XRD herangezogen. Die deutlich

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

bessere Ortsauflösung gibt einen Aufschluss, über die verschiedenen Anomalien der Oberflächen bei den unterschiedlich temperierten TiB_2- Proben.

Die in Abbildung 3.4.(a) abgebildete Probe zeigt eine gut intakte Beschaffenheit, der Probenoberfläche. Im Vergleich dazu wird in Abbildung 3.4.(b) und Abbildung 3.4.(c)eine deutliche Rissausbreitung sichtbar, die bis zum Substrat, dem Si – Wafer, hinunter reicht. Eine sehr starke Auffälligkeit zeigt die Oberfläche der Probe in Abbildung 3.4.(d), die neben einer starken Rissbildung auch kugelförmigen Ausscheidungen aufweist. In Abbildung 3.5. sind einige Beispiele angeführt, wie trotz nicht optimaler Oberflächenbeschaffenheit, Werte für die Diffusion von Si durch die Schichten gewonnen werden könnte. Mit Hilfe der Auswertungssoftware, versucht man Bereiche zu erfassen, die möglichst keine Krater und Risse aufweisen, die als Regionen mit besonderem Interesse bezeichnet werden (ROI – region of interests). Leider beeinträchtigt dies Vorgehensweise stark die Intensität der Tiefenprofile, was ein Vergleichen der Werte mit herkömmlichen Messungen deutlich erschwert.

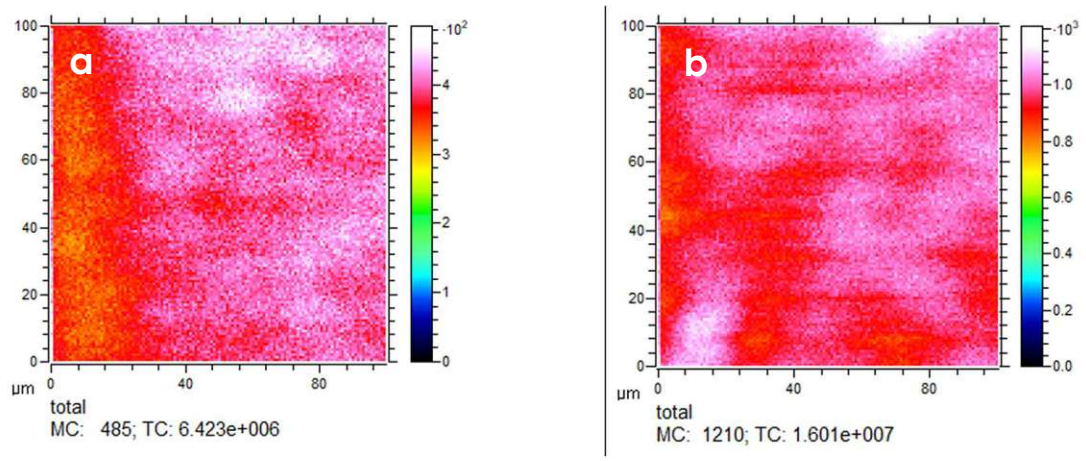

*Abbildung 3.1. TiB_2 Proben, bei zwei verschiedenen Temperaturen wärmebehandelt (800 °C (**a**) und 1200 °C (**b**)) gemessen mit TOF-SIMS im Messmodus HCBU. Dieser Modus wurde zur reinen Bestimmung der Isotopenverteilung herangezogen, weil bei dieser Methode die Qualität der örtlichen Auflösung nicht gegeben ist.*

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

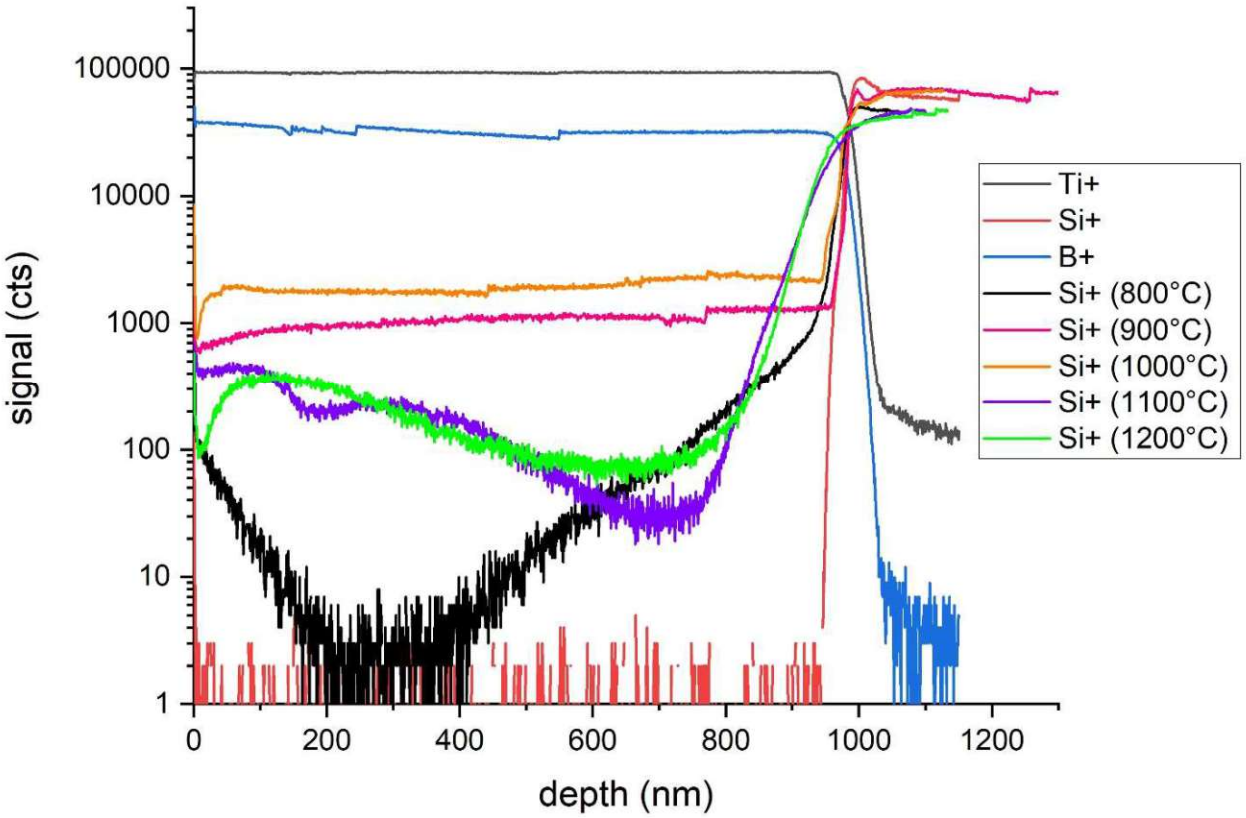

Abbildung 3.2. Tiefenprofil von Si in TiB_2 nach verschiedenen Temperaturbehandlungen, gemessen mit TOF-SIMS im Messmodus HCBU. Ausgehend von der Schnittstelle ist der Verlauf des Si-Signals bei der 800 °C (Schwarz) erwärmten Probe eher ungewöhnlich. Das Si- Signal bei 900 °C (Magenta) deutet darauf hin, dass vermehrt Si bei diesen Temperaturen ungehindert durch die Schicht durchwandern konnte. Ab 1100 °C (Blau) zeigt das Signal, dass die Diffusion durch die Schicht nicht ganz ungehindert verläuft, d.h. die Teilchen durch eine Barriere an der Diffusion gehindert werden

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

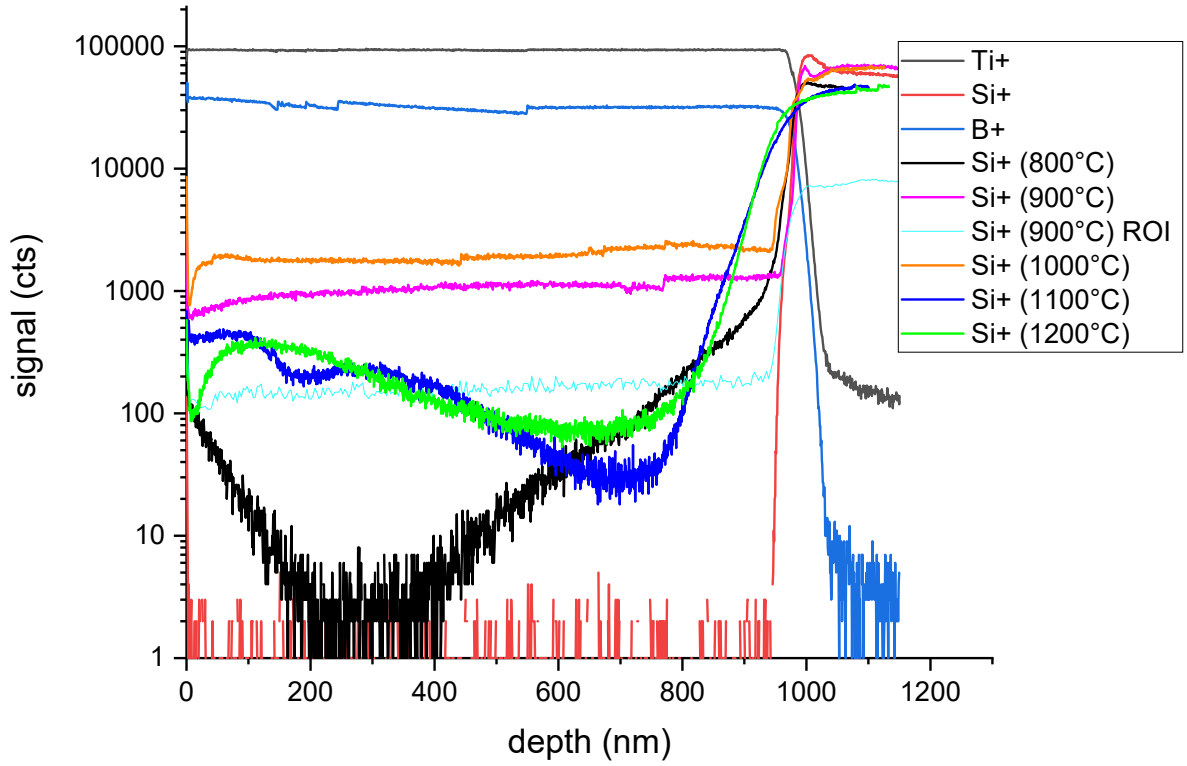

Abbildung 3.3. Tiefenprofil von Si in TiB_2 im Vergleich die gesamte Messung mit der vom Auswertungsprogramm gewählten Bereiche bei 900 °C (ROIs, Türkis), gemessen mit TOF-SIMS im Messmodus HCBU. Im Vergleich zur Messung bei 900 °C (Magenta) kommt es zu einem sehr deutlichen Signalverlust. Zu beachten ist auch, dass die Ordinate eine logarithmische Skala aufweist.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

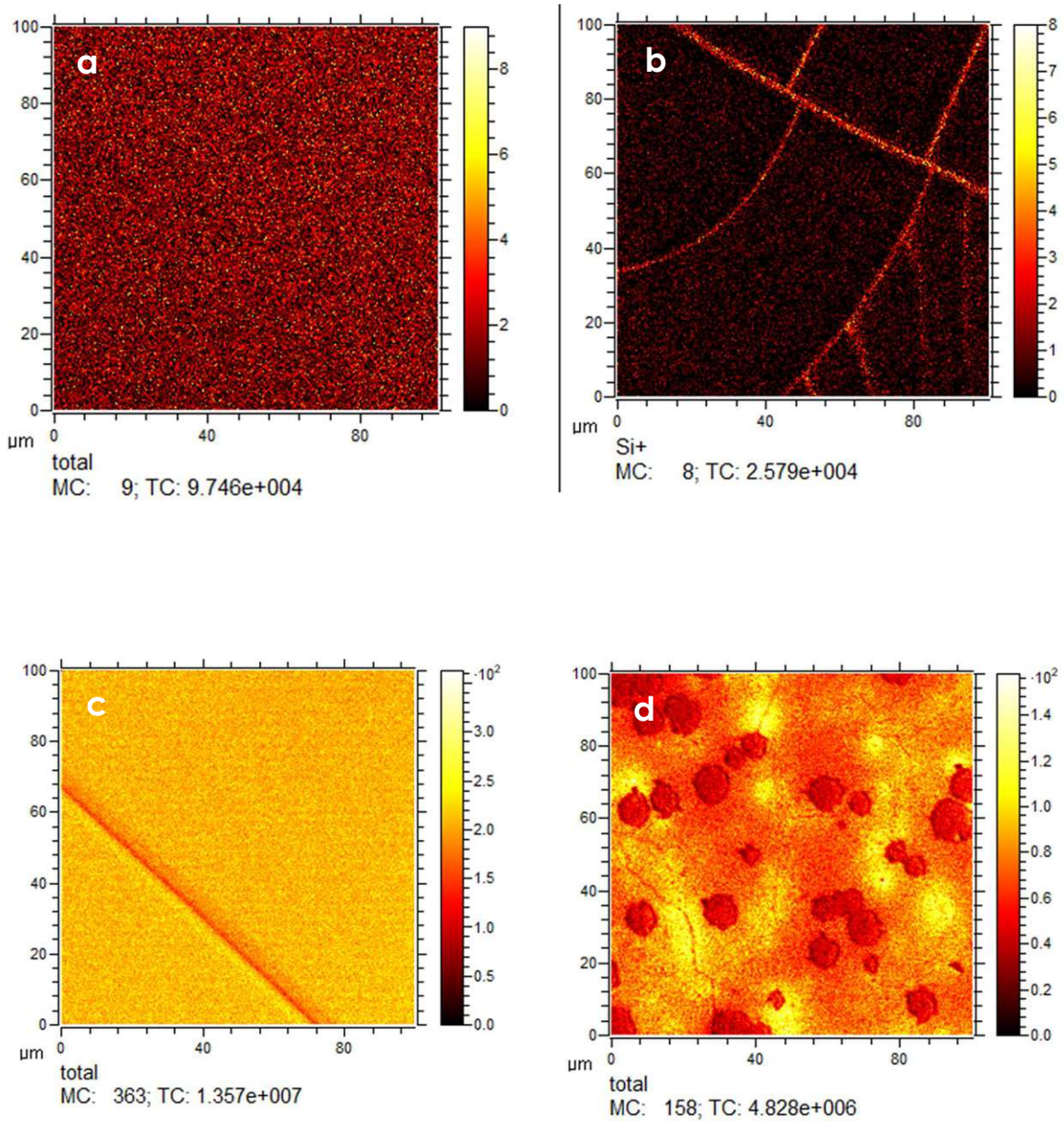

*Abbildung 3.4. TiB_2 Proben, die für 1 h bei 800 °C (**a**), 900 °C(**b**), 1000 °C(**c**) und 1200 °C(**d**) erhitzt wurden und anschließend mit dem Messmodus BA die Oberflächenprofile erstellt wurden. In einem der Bilder (b) wurde eine Einstellung der Software so gewählt, um den Si Anteil in der Probe deutlich sichtbarer zu machen.*

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

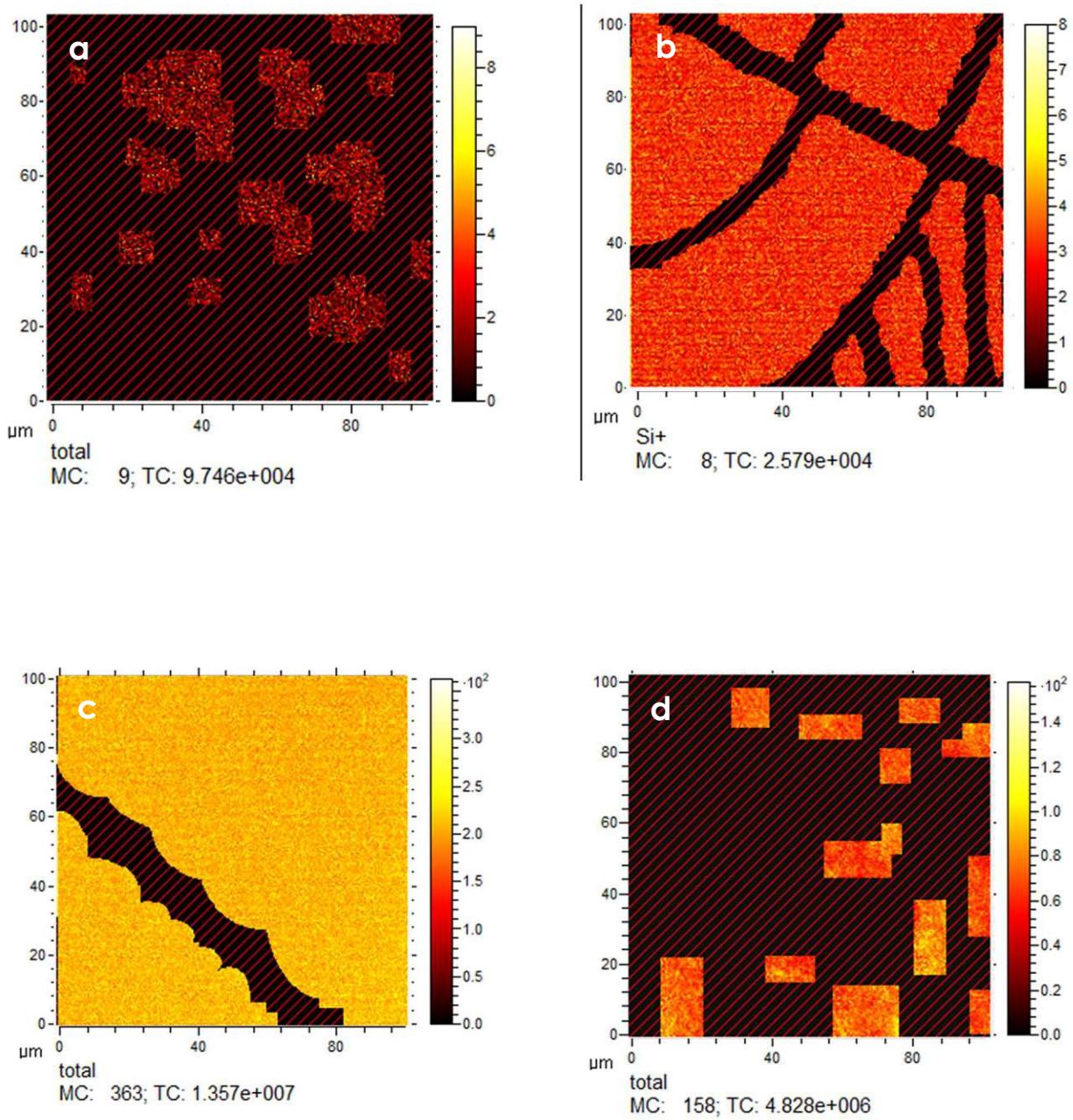

Abbildung 3.5. TiB_2 Proben aus Abb.3.4. wurden anhand der Auswertesoftware nur bestimmte Bereiche der Proben (ROIs) ausgewählt und für die Auswertung des Tiefenprofils herangezogen. Hier wird auch der Verlust der Signalintensität visuell verdeutlicht.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.1.2 Chromdiboride CrB_2

Wie beim TiB_2, wurden die Proben zuerst im HCBU-Messmodus gemessen, um für die Ermittlung der Isotopenverteilung herangezogen werden zu können. Anschließend wurden andere Messeinstellungen (BA-Messmodus) gewählt, für eine höhere örtliche Auflösung. Die Verteilung von Si bzw. die Wanderung der einzelnen Atome innerhalb der CrB_2-Schichten ist nicht gleichmäßig. Es wurde ein Gradient von Si erwartet, beginnend mit der anfänglichen Si-CrB_2-Schnittstelle, also zwischen Si-Wafer und der gesputterten Schicht, bestehend aus CrB_2, bis hin zur Probenoberfläche. Die umgekehrte Situation der CrB_2-Diffusion in die angrenzende Si-Schicht wurde hier vernachlässigt. Auch wurden im Zuge der Messungen Verunreinigungen in den Schichten anhand der Analyse durch das Massenspektrometer gefunden. Zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Tiefenprofile aller untersuchten Schichten mit den jeweiligen Temperaturbehandlungen, wurde die Abszissenachse auf die Probentiefe in Nanometer (nm) adjustiert. Das Messprogramm würde an dieser Stelle automatisch die Sputterzeit in Sekunden (s) angeben, was für die Untersuchungen von Diffusion wenig hilfreich ist. Die Ordinate in Abbildung 3.6. ist in einer logarithmischen Skala angegeben, im Sinne einer besseren Darstellung des gemessenen Signals. Bei den CrB_2 Schichten kam es auch bei den meisten Proben zur Rissbildung, sobald sie erhitzt wurden. Die intakten Bereiche zwischen den Rissen wurden durchschnittlich auf ~20-40 µm gemessen. Zusätzlich wäre zu erwähnen, dass die erwärmten CrB_2 Proben ab 1000 °C eine deutliche Rekristallisation durchlaufen, was bei der XRD-Analyse sichtbar wurde.

Wenn wie in Abbildung 3.6. im Diagramm dargestellt, von der Schnittstelle Si und CrB_2 ausgegangen wird, ist der Verlauf des Si-Signals bei der 1000 °C (orange) erwärmten Probe im Vergleich zu dem bei 800 °C(schwarz) und 900 °C (rosa) eher unerwartet. Was sich mit der auftretenden Rekristallisation eventuell erklären lässt. Bei diesen Schichten scheint die Diffusion des Si deutlich besser zu funktionieren.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

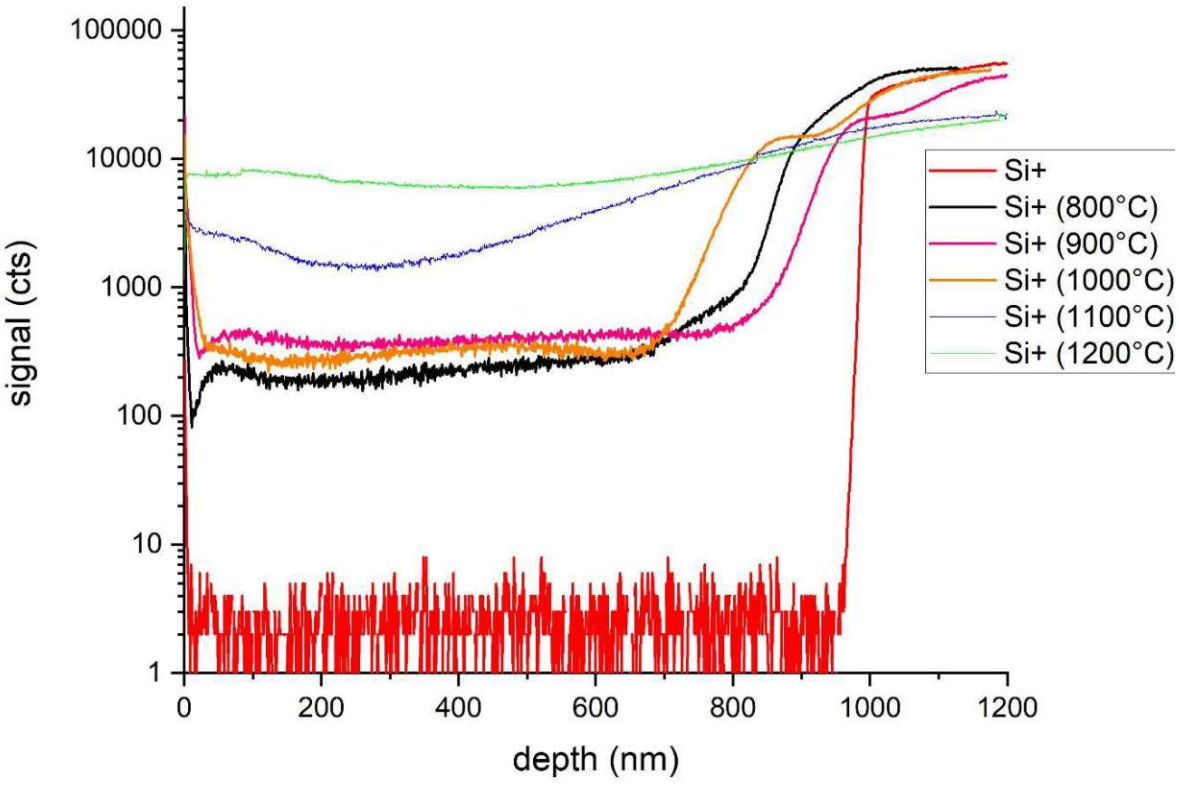

Abbildung 3.6. Verlauf des Tiefenprofil von Si durch die CrB_2 – Schicht im Vergleich unbehandelten Probe mit denen, die mit unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurden. Der Verlauf des Si Signals bei 1000 °C (Orange) ist eher ungewöhnlich zum Verlauf bei den niedrigeren Temperaturen

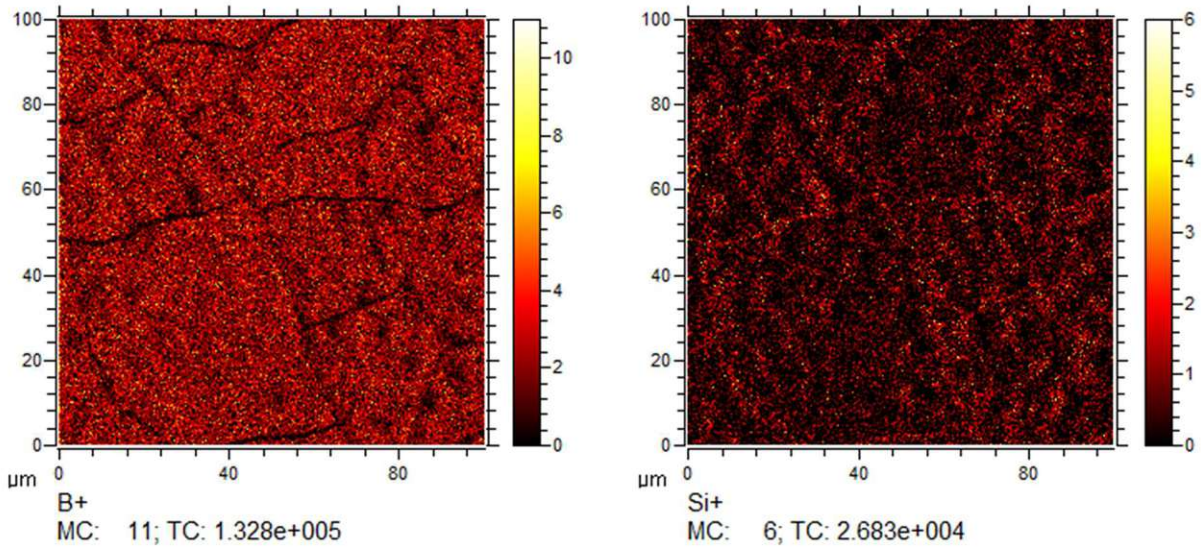

Abbildung 3.7. CrB_2 Probe, die für 1 h bei 900 °C erhitzt wurden als Repräsentant für die Messserie. Da im HCBU-Messmodus die Tiefenprofile nur schwer zu interpretieren waren, wurde anschließend mit dem Messmodus BA die Tiefenprofile erstellt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3.1.3 Hafniumdiborid HfB_2

Bei diesen Proben wurden ebenfalls, wie schon beim TiB_2 und CrB_2 die Proben zuerst im HCBU-Messmodus gemessen, wegen der Bestimmung der Isotopenverteilung und anschließend wurden andere Messeinstellungen (BA-Messmodus) gewählt, für eine höhere örtliche Auflösung. Sehr auffällig ist in Abbildung 3.8., dass die Intensität der Si Signale, ausgehend von der Schnittstelle Si und HfB_2 deutlich schwächer sind als bei den Tiefenprofilen von TiB_2 und CrB_2. Bei den Proben der HfB_2 Schichten kam es während den Messungen teilweise zu Aufladungen der Probe, was für TOF - SIMS Messungen nicht unüblich ist. Da dieser Effekt nicht erwünscht und für die Auswertung sehr störend ist, musste die Tiefenprofilierung von interlaced auf non-interlaced gewechselt werden, um die Aufladung zu unterbinden. Zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Tiefenprofile aller untersuchten Schichten mit den jeweiligen Temperaturbehandlungen, wurde die Abszissenachse auf die Probentiefe in Nanometer (nm) adjustiert. Das Messprogramm würde an dieser Stelle automatisch die Sputterzeit in Sekunden (s) angeben, was für die Untersuchungen von Diffusion wenig hilfreich ist. Die Ordinate in Abbildung 3.9. ist in einer logarithmischen Skala angegeben, im Sinne einer besseren Darstellung des gemessenen Signals. Hier soll auch der Unterschied zwischen störender Aufladung der Probe und Messmodus, der diesen Effekt verhindert anhand der Ortsauflösung, nochmal deutlich hervorgehoben werden. Auffällig ist auch, dass die Signalintensität deutlich schwächer als bei den anderen Proben der Übergangsmetalldiboridschichten ist. Im Wesentlichen macht sich der Unterschied in der Schärfe der Bilder bemerkbar, da in 3.9.(a) vor allem die Risskanten deutlich besser sichtbar sind als im Ausschnitt 3.9.(b). In weiterer Folge soll die Abbildung 3.10. hervorheben, welche Bereiche für die Berechnung der Tiefenprofile ausgewählt wurden. Hier sollen die Flächen vom Programm berechnet werden, die weder Krater noch Risse aufweisen. Das Problem bei dieser computerunterstützten Methode liegt daran, dass die Signalintensität stark abnimmt und somit die Vergleichbarkeit etwas erschwert wird.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

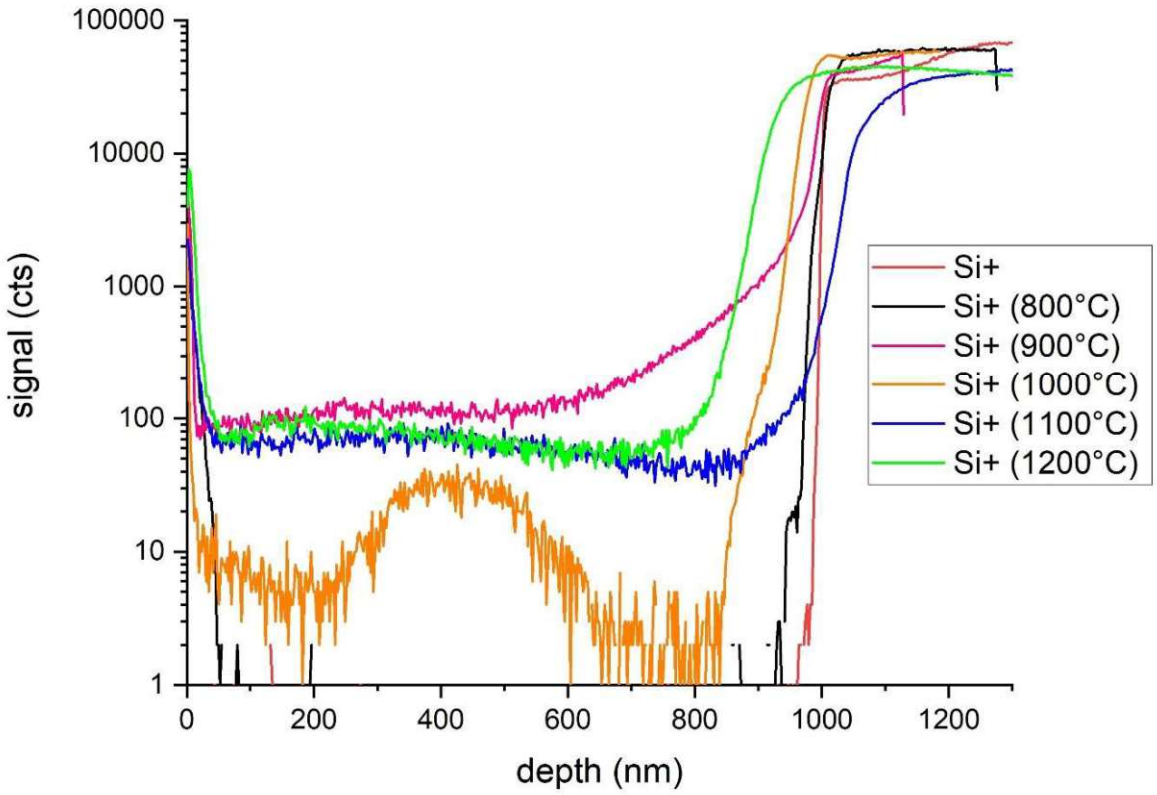

Abbildung 3.8. Tiefenprofil von Si in HfB_2 bei verschiedenen Temperaturen. Im Vergleich zu den Tiefenprofilen der Schichten von CrB_2 und TiB_2, ist die Signalintensität schon deutlich geringer.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

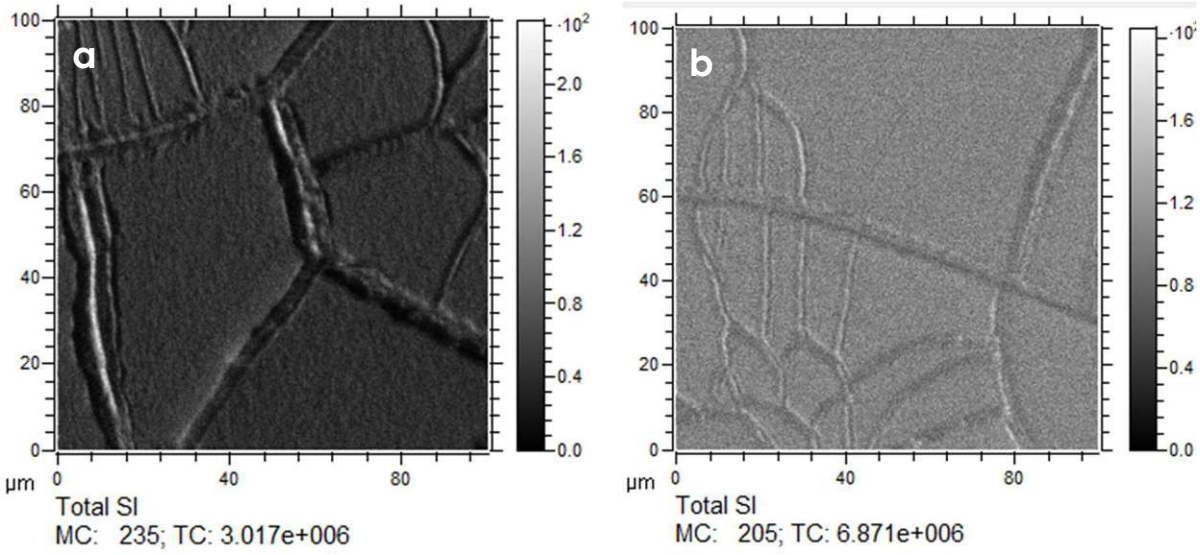

*Abbildung 3.9. Vergleich der Messungen der Probe HfB_2 erhitzt bei 900 °C für 1h, im BA-Messmodus mit der Tiefenprofilierung non interlaced (**a**) und im* BA-Messmodus mit der Tiefenprofilierung interlaced (**b**). Deutliche Unterschiede sind in der Kontraststärke bzw. Schärfe der Bilder zu sehen

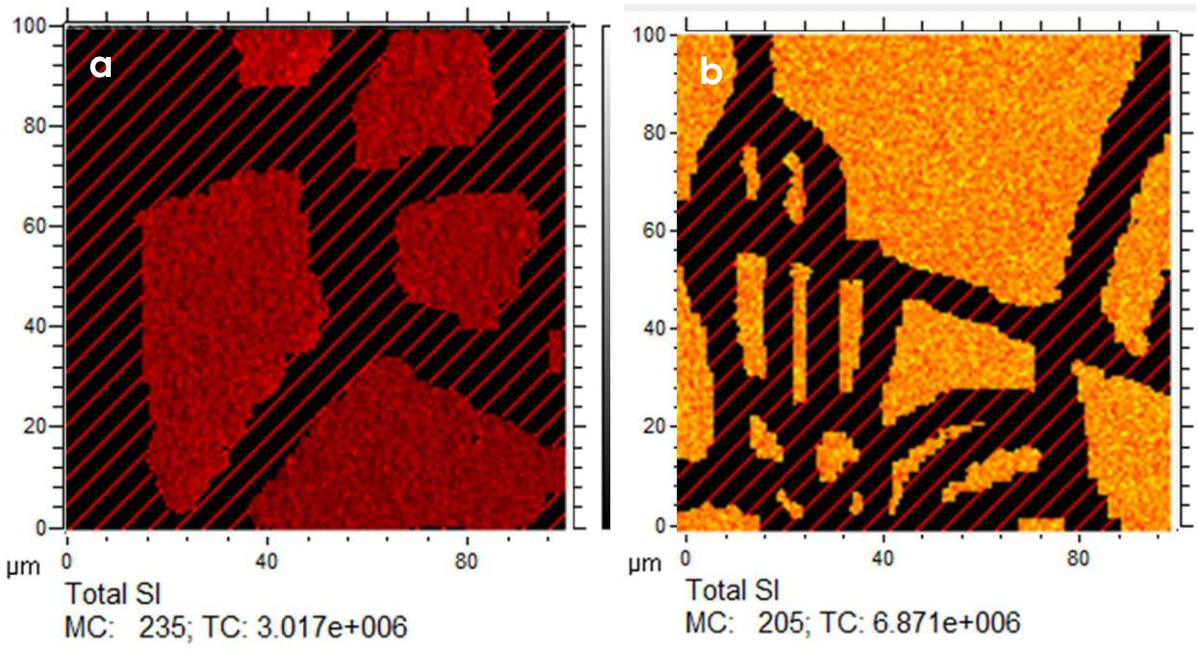

*Abbildung 3.10. Darstellung der ausgewählten Bereiche (ROIs) der Probe HfB_2 erhitzt bei 900 °C für 1h, im BA-Messmodus mit der Tiefenprofilierung non interlaced (**a**) und im* BA-Messmodus *mit der Tiefenprofilierung interlaced (**b**).*

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.2 Schichtcharakterisierung durch weitere analytische Methoden

In diesem Kapitel werden die Proben im unbehandelten und Temperatur behandelten Zustand anhand verschiedener analytischer Methoden charakterisiert, auf ihre Zusammensetzung untersucht und ihre Röntgeneigenschaften bestimmt. Die XRD-Analyse wird als Methode gewählt, da sie Informationen über die Zusammensetzung der teilweise neu gebildeten Schichten liefern soll. Als unterstützende Methode wird mit dem REM ein umfassenderes Verständnis der Struktur und der Eigenschaft des Materials erlangt.

3.2.1 Titandiborid TiB_2

Zunächst lässt sich feststellen, dass die wärmeunbehandelte Probe durchaus intakt wirkt und weder Risse noch Krater aufweist. Anhand der Röntgeneigenschaften lassen sich für die TiB_2 Proben bei den verschiedenen Temperaturbehandlungen folgende Erkenntnisse treffen. Anhand der XRD-Analyse. Ist deutlich zu erkennen, dass schon ab einer Temperaturbehandlung von 900 °C für 1 h eine Anwesenheit von Si messbar ist. Dies wird auch in der Abbildung 3.11. erkennbar. Dieses Signal geht bei der Probe, die für 1 h bei 1100 °C erwärmt wurde deutlich zurück und ist bei der Probe mit dem Temperaturprogramm 1200 °C für 1 h deutlich schwächer.

Die Bilder aus Abbildung 3.12. helfen dabei, eine mögliche Erklärung dafür zu finden. Schon ab dem ersten Temperaturprogramm von 800 °C scheinen die TiB_2 Schichten nicht mehr gut auf dem Substrat zu haften. Die entstandenen Risse und auch die punktuellen Krater könnten ein Grund sein, wieso das Signal vom Si ab der Probe, die bei 900 °C erhitzt wurde deutlich ansteigt. Auffällig sind auch die Veränderung der Oberfläche ab einer Erwärmung von 1100 °C, sowie die kugelförmigen Ausscheidungen bei 1200 °C.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

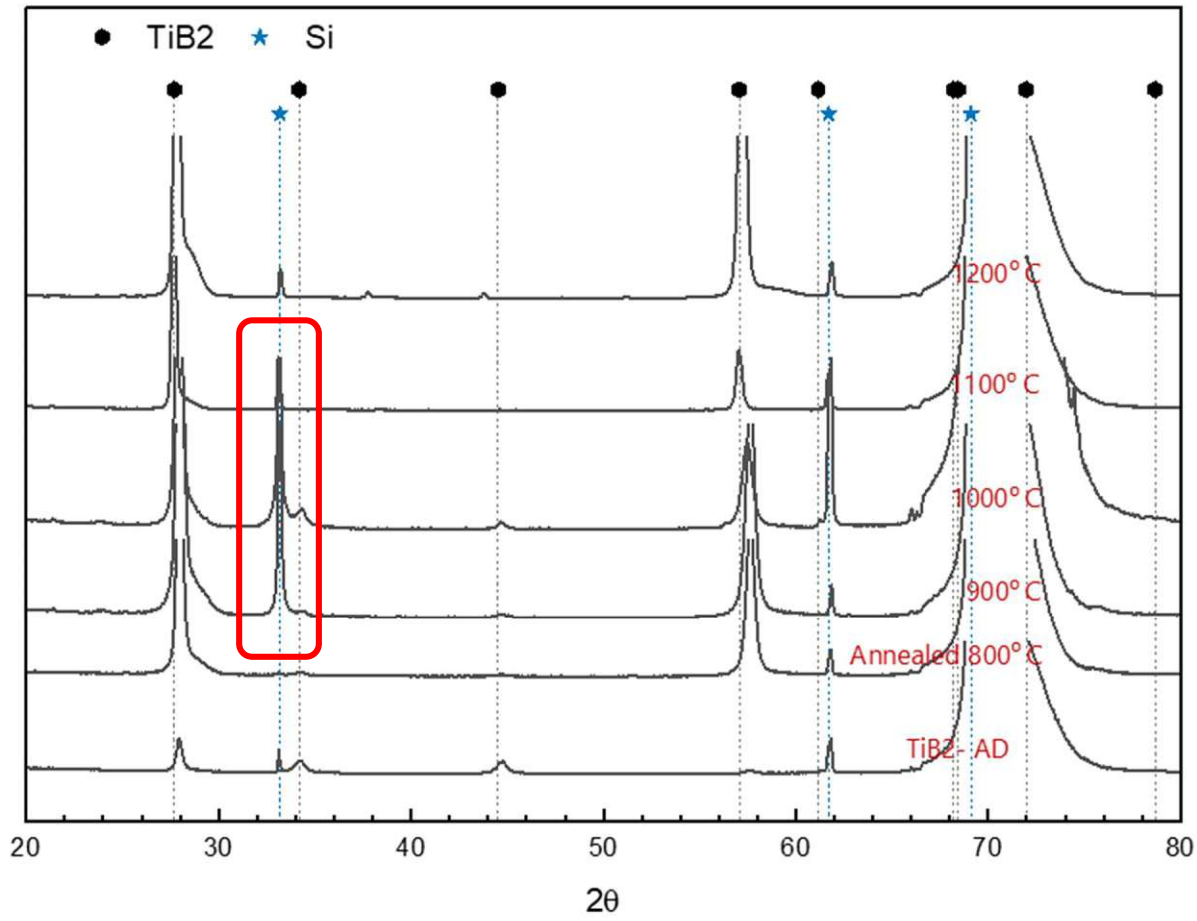

Abbildung 3.11. XRD von TiB_2. Ab einer Temperaturbehandlung von 900 °C für 1 h ist eine Anwesenheit von Si im Material messbar. Dieses Signal geht bei der Erwärmung auf 1100 °C deutlich zurück und ist bei der Probe mit dem Temperaturprogramm 1200 °C eindeutig schwächer.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

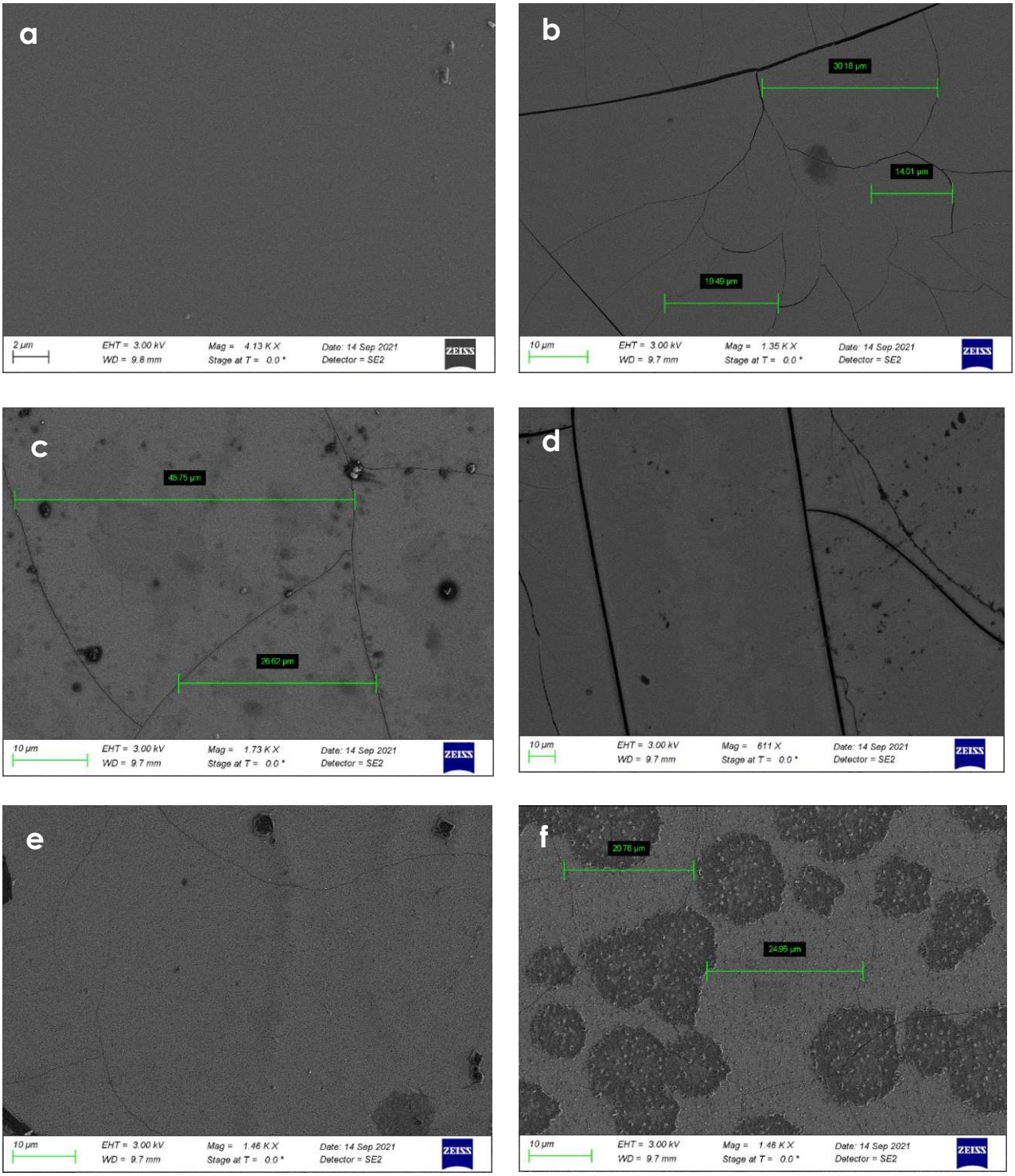

Abbildung 3.12. REM-Aufnahmen der TiB_2 Proben, unbehandelt (a) und verschiedenen Temperaturen (800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d), 1100 °C (e), 1200 °C (f). Die schlechte Haftung der CrB_2 Schichten auf dem Substrat ist in Form von Rissen und Kratern schon ab 800 °C sichtbar.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.2.2 Chromdiboride CrB_2

In diesem Fall wirkt die Oberfläche der Probe ohne Wärmebehandlung ebenfalls intakt und weist weder Risse noch Krater auf. Anhand der Röntgeneigenschaften lassen sich für die CrB_2 Proben bei den unterschiedlichen Temperaturbehandlungen folgende Erkenntnisse treffen. Schon ab einer Erwärmung auf 800 °C für 1 h ist eine Anwesenheit von Si messbar. Eine intermetallische Phase ($CrSi_2$) beginnt sich zu formen und ab 1100 °C kommt es zur Rekristallisation dieser Phase, was in Abbildung 3.13. deutlich erkennbar ist. In Abbildung 3.14. werden ebenfalls die schlechte Haftung der CrB_2 Schichten auf dem Substrat in Form von Rissen und Kratern sichtbar. Dies passiert schon bei dem Temperaturprogramm von 800 °C (Abbildung 3.14.b). Da es sich um den ersten Schritt in der Wärmebehandlung handelt treten schon zu Beginn der Probenherstellung massive Probleme auf. Bei diesen Proben ist auch die starke Veränderung der Oberfläche ab einer Temperaturbehandlung von 1100 °C sichtbar (Abbildung 3.14.e). Diese Oberflächen waren bei den Messungen in der TOF – SIMS nicht mehr gut einzustellen, da die Proben eine zu hohe Rauigkeit aufweisen. Bei den kugelförmigen Ausscheidungen handelt es sich mit an Sicherheit grenzende Wahrscheinlichkeit um die CrB_2 Schicht, die auf dem Substrat bei solch hohen Temperaturen nicht mehr haftet.

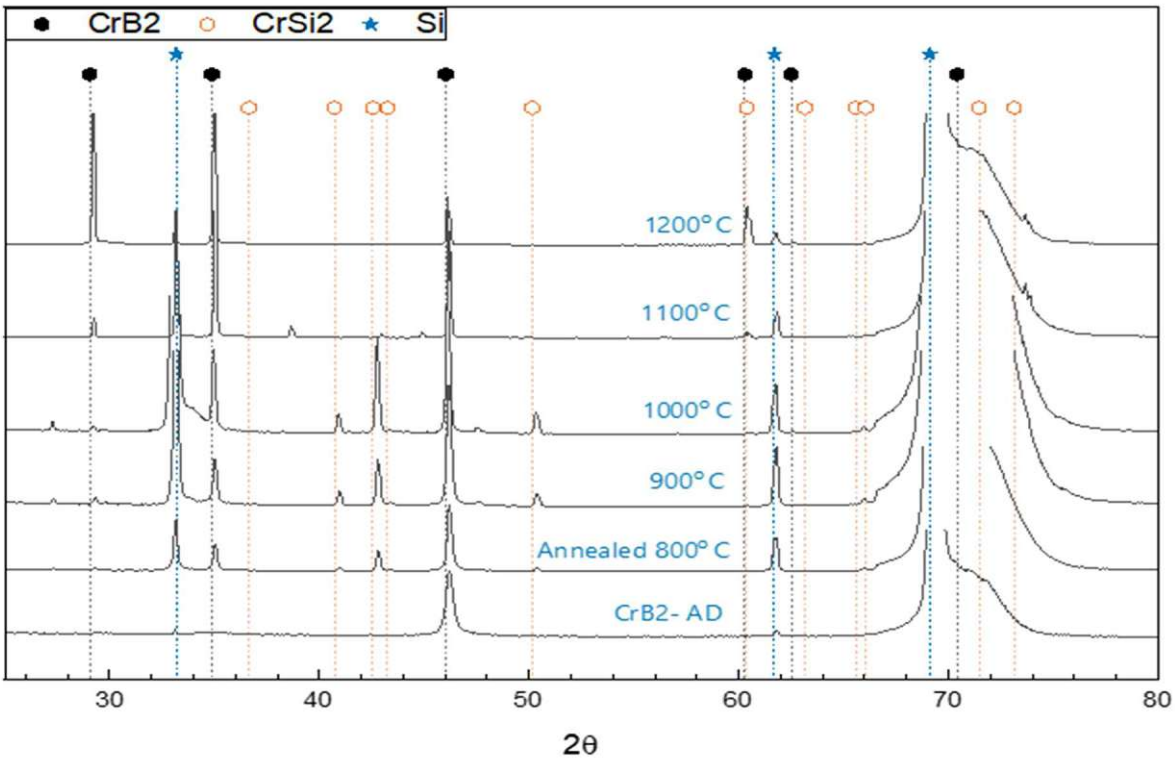

Abbildung 3.13. XRD von CrB_2. Anhand der Röntgeneigenschaften lassen sich für die CrB_2 Proben folgende Erkenntnisse treffen. Schon ab einer Temperaturbehandlung von 800 °C für 1 h ist eine Anwesenheit von Si messbar. Eine intermetallische Phase ($CrSi_2$) beginnt sich zu formen und ab 1100 °C kommt es zur Rekristallisation dieser Phase.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

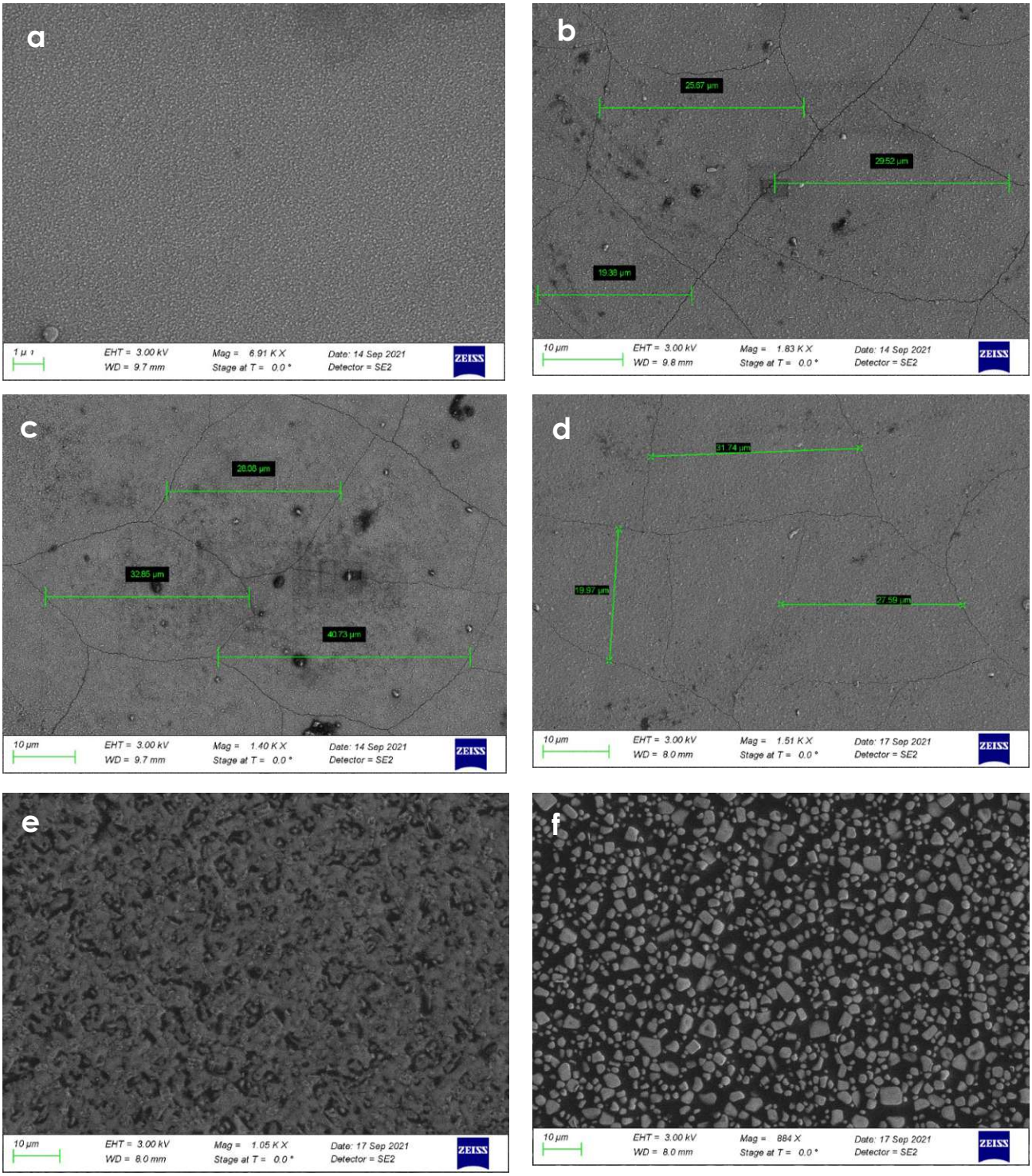

Abbildung 3.14. REM-Aufnahmen von CrB_2 Proben unbehandelt (a) und verschiedenen Temperaturen (800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d), 1100 °C (e), 1200 °C (f). Die schlechte Haftung der CrB_2 Schichten auf dem Substrat ist in Form von Rissen und Kratern schon ab 800 °C sichtbar. Sehr auffällig ist auch die Veränderung der kompletten Oberfläche ab einer Temperatur von 1100 °C (e).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.2.3 Hafniumdiborid HfB_2

Bei den HfB_2 Proben lassen sich die Röntgeneigenschaften wie folgt interpretieren. Aus Abbildung 3.15. sticht heraus, dass auch hier eine intermetallische Phase ($HfSi_2$) ab einer Temperatur von 900 °C vorhanden ist, die sich bis zur letzten Probe (1200 °C) nachweisen lässt. Wie schon bei den anderen Schichtzusammensetzungen, nimmt das Signal der HfB_2 Phase und des Si bei steigender Temperatur stark an Intensität ab.

In Abbildung 3.16. werden ebenfalls die schlechte Haftung der HfB_2 Schichten auf dem Substrat in Form von Rissen und Kratern sichtbar. Dies passiert bei dem Temperaturprogramm von 900 °C (Abbildung 3.16.c). Da es sich um eine eher geringe Temperatur in der Wärmebehandlung handelt, treten schon relativ zu Beginn der Probenherstellung massive Probleme auf. Auch ersichtlich ist, dass das Kraterwachstum bei höheren Temperaturen wieder etwas stagniert (Abbildung 3.16.e ff.) und nur noch leicht ausgeprägt ist.

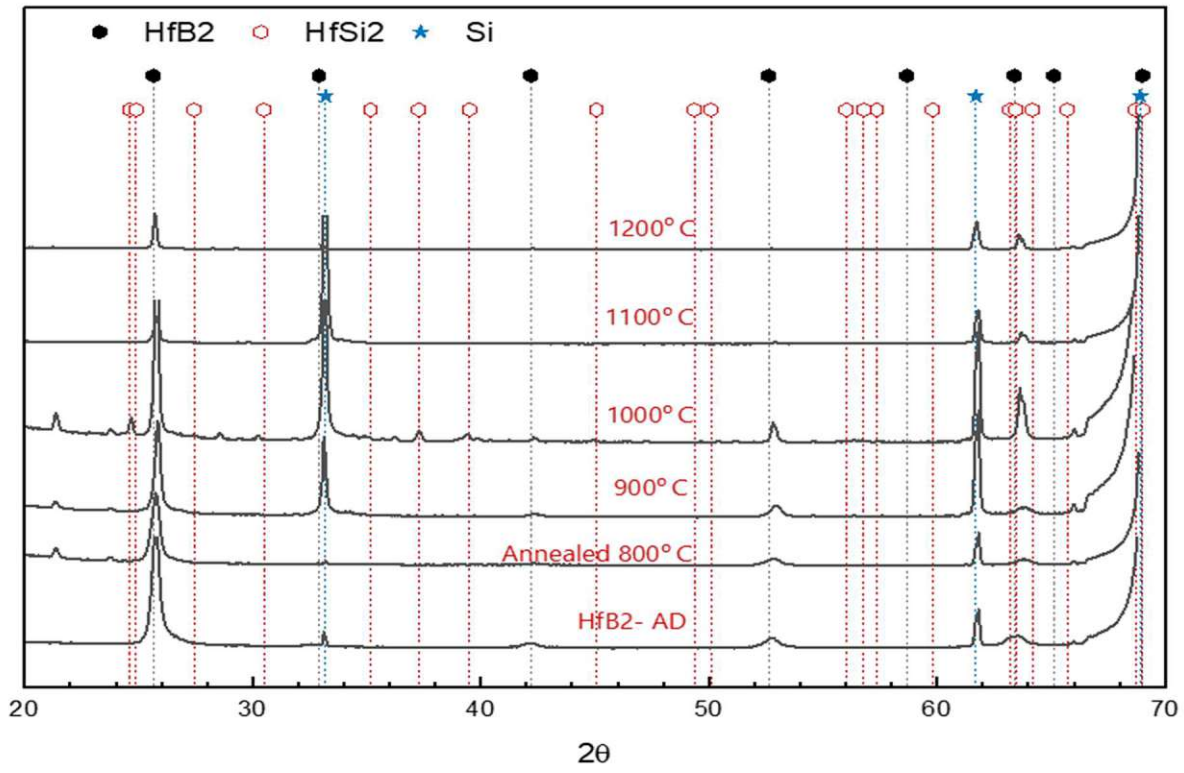

Abbildung 3.15. XRD von HfB_2.Es ist eine intermetallische Phase ($HfSi_2$) vorhanden, die von 900 °C bis 1200 °C vorhanden ist. Das Signal der HfB_2 Phase und des Si verliert bei steigender Temperatur an Intensität.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

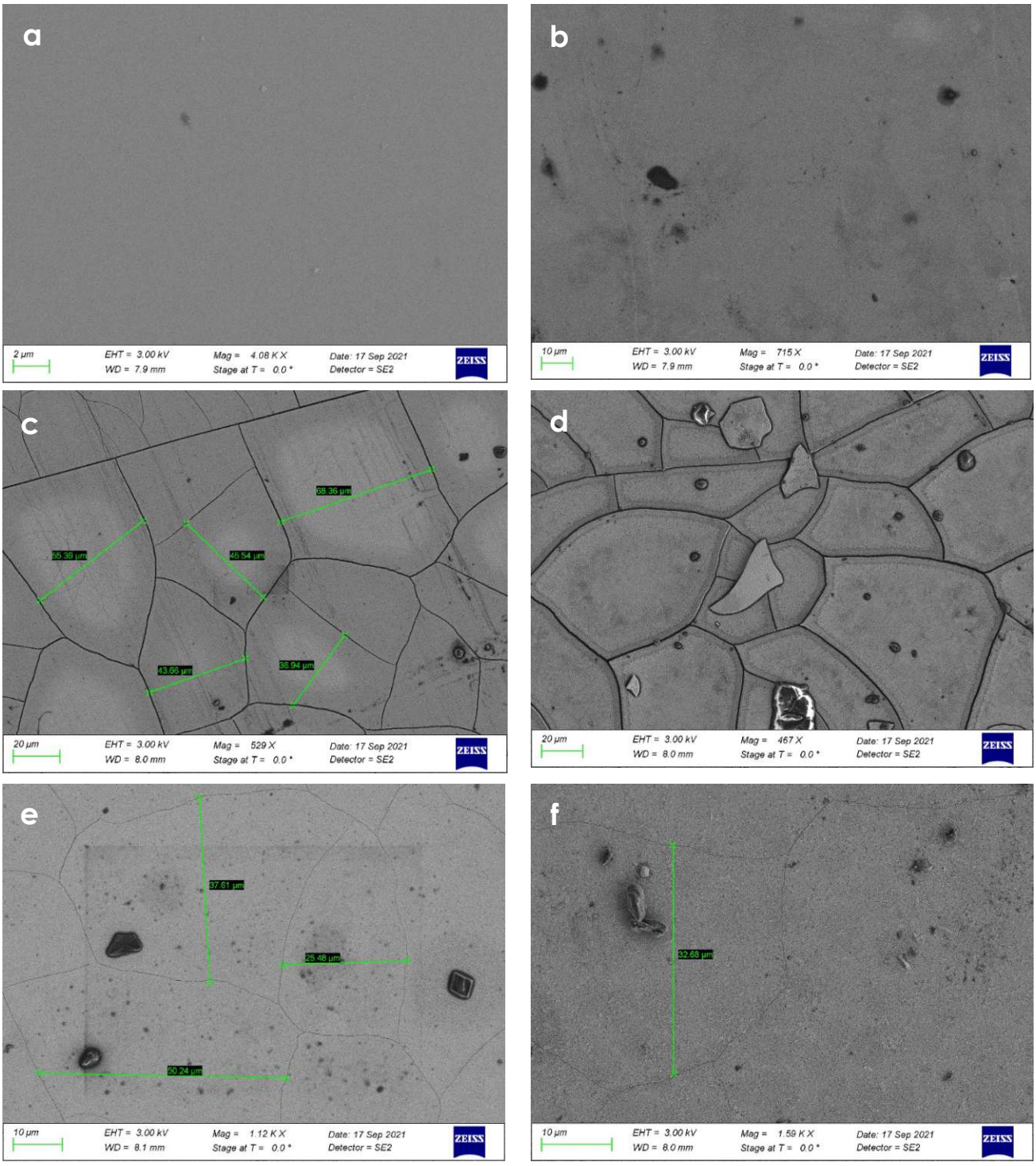

Abbildung 3.16. REM-Aufnahmen von HfB_2 Proben unbehandelt (a) und bei verschiedenen Temperaturen (800 °C (b), 900 °C (c), 1000 °C (d), 1100 °C (e), 1200 °C (f) behandelt

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die untersuchten Schichten weisen ein vielversprechendes Potential auf, um die Eigenschaften der TMBs verbessern zu können, wobei die Untersuchungen an den verschiedenen TiB_2 Schichten die am besten zu interpretierende Ergebnisse lieferten. Mit an Sicherheit grenzende Wahrscheinlichkeit hat eine Diffusion stattgefunden. Leider konnte nicht genau festgestellt werden, ob diese entlang der Korngrenzen oder durch das Korn hindurch erfolgte. Es wurde versucht die Diffusionspfade zu erkennen und nachzuvollziehen. Da die Körner laut REM-Messungen eine Größe von 2 – 8 nm haben und der Strahl bei SIMS BA ~150 nm hat, sind die einzelnen Körner zu klein für die gewählte Messmethode, um eine eindeutige Aussage treffen zu können. SIMS ist des Weiteren eine nicht sehr gut geeignete Messmethode für diese Proben, da die Oberfläche viel zu rau ist, was schon bei den ersten Proben mit der geringsten Erwärmung sichtbar wird. Dank der Software ist es dennoch möglich zu Ergebnissen zu kommen, leider unter starkem Verlust der Signalstärke. Dies macht das Vergleichen der unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen äußerst umständlich. Auch die Aufladung während der Messung bei so mancher Probe, vor allem die Schichten mit Hf, war sehr ungeeignet für die Auswertung. Hier wäre nicht nur die Änderung des Messmodus eine Option, eventuell wäre es sinnvoll durch eine Beschichtung mit leitendem Material dieses Problem zu beheben. [43]

Die Diffusion von Si durch die verschiedenen Schichten ist auf jeden Fall vorhanden, aber nicht ganz klar ersichtlich. Leider gibt es so gut wie keine Möglichkeit, um auf Diffusionspfade zu schließen oder Diffusionskoeffizienten berechnen zu lassen. Die Idee der Optimierung der Schichteigenschaften ist ein wichtiger Schritt für die Verbesserung der Materialeigenschaften und sollte auf jeden Fall weiterverfolgt werden. Dabei könnte einerseits versucht werden andere Substrate zu wählen und die Schichten darauf zu sputtern, andererseits einen besseren Diffusionspfad über die Implementierung von Si zwischen Substrat und Schicht zu erzeugen. Ein weiterer guter Ansatz wäre mit den Temperaturen oder der Haltezeit etwas zu variieren, um mehr über den Prozess der Diffusion zu erfahren. Das Auswählen bzw Kombinieren weiterer Detektions-methode wäre ins besonders hilfreich, um sich an der Korngröße des Materials zu orientieren und besser darauf eingehen zu können.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5 Nomenklatur

Tabelle 5.1: Übersicht der untersuchten Proben

TiB_2	CrB_2	HfB_2
unbehandelt	Unbehandelt	unbehandelt
800 °C	800 °C	800 °C
900 °C	900 °C	900 °C
1000 °C	1000 °C	1000 °C
1100 °C	1100 °C	1100 °C
1200 °C	1200 °C	1200 °C

Tabelle 5.2: Übersicht der verwendeten Abkürzungen

BA	Burst Alligment
DC	Dünnschicht Chromatographie
DSC	Doppel-Sputter-Pistolensäule
FEG	Field Emissions Gun
HCBU	High Current Bunch
LMIG	Flüssigmetall-Ionen-Kanone
MCP	Microkanalplattendetektor
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Raster Elektronen Mikroskop
ROI	Region of Interest
TMB_2	Transition metal borides
TOF-SIMS	Time of Flight – Sekundär Ionen Massenspektrometrie
XRD	X-Ray Diffraction
ÜM	Übergangsmetall

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

6 Abbildungs und Tabellenverzeichnis

ABBILDUNG 2.1. DIE ALB_2-TYPSTRUKTUR VON TIB_2 IN EINER PROJEKTION ENTLANG DER SECHSECKIGEN ACHSE (RECHTS) UND EINER PERSPEKTIVISCHEN ANSICHT (LINKS). DAS ZWEIDIMENSIONALE BORNETZWERK (SCHWARZ) WIRD HERVORGEHOBEN. JEDES BORATOM HAT DREI BENACHBARTE BORATOME IN EINER TRIGONALEN PLANAREN ANORDNUNG, DIE EIN 2D WABENNETZWERK BILDEN. DURCH DIE HEXAGONALE SYMMETRIE VON TIB_2 KOMMT ES ZU EINER ANISOTROPIE, DIE ES SCHWIERIG MACHT, DAS MATERIAL OHNE MIKRORISSBILDUNG AUF VOLLE DICHTE ZU SINTERN.[3] 3
ABBILDUNG 2.2. BINÄRES TI-B PHASENDIAGRAMM ZEIGT DIE EXISTENZ VON DREI VERSCHIEDENEN PHASEN AN TITANBORID IM GLEICHGEWICHT (TIB, TI_3B_4 UND TIB_2). VERSCHIEDENE STUDIEN ZEIGEN, DASS TIB_2 KONGRUENT SCHMILZT, JEDOCH GIBT ES DISKREPANZEN HINSICHTLICH DER SCHMELZTEMPERATUR. [3] 4
ABBILDUNG 2.3. DAS QUASI-BINÄRE PHASENDIAGRAMM VON TIB_2-CRB_2.[8] DARGESTELLT WIRD DIE VOLLSTÄNDIGE FESTSTOFFLÖSLICHKEIT MIT EINER MISCHUNGSLÜCKE BEI NIEDRIGEREN TEMPERATUREN, EINE BEGRENZTE GRENZLÖSLICHKEIT BEI NIEDRIGEN TEMPERATUREN UND GROßE HOMOGENITÄTSBEREICHE BEI HOHEN TEMPERATUREN. 6
ABBILDUNG 2.4. RICHARDSON- ELLINGHAM-DIAGRAMM EINIGER WICHTIGER METALLOXIDATIONSREAKTIONEN MIT HERVORGEHOBENEN SIO_2 TRENDLINIE (GRÜN). [10] DIESE ZEIGT EINE DURCHWEGS HOHE STABILITÄT DES OXIDES AUCH BEI HÖHEREN TEMPERATUREN. 8
ABBILDUNG 2.5. ANORDNUNG DER ZU UNTERSUCHENDEN PROBEN MIT ANGABEN DER SCHICHTDICKEN. METALLISIERUNG UND DIE SI SCHICHT SIND BESTANDTEILE DES INDUSTRIELL HERGESTELLTEN WAFERS. DIE TMB_2 WURDEN MITTELS HOCHENERGIEIMPULS MAGNETRON SPUTTERING APPLIZIERT 9
ABBILDUNG 2.6. MESSPRINZIP TOF-SIMS [24]DARGESTELLT IST EINE SCHEMATISCHE ABBILDUNG DES IN DIESER ARBEIT VERWENDETEN TOF-SIMS 5-GERÄTES. DER LINKE TEIL (GELB) ZEIGT DIE FLÜSSIGMETALL-IONENKANONE (LMIG) IM HIGH-CURRENT-BUNCHED (HCBU)-MODUS. DER RECHTE TEIL (IN ROT) ZEIGT DIE DUAL-SPUTTER-PISTOLENEINHEIT MIT CS UND O_2-QUELLE. DER ORANGE PFAD ZEIGT DIE FLUGBAHN DER SEKUNDÄRIONEN ZUM REFLEKTOR UND WEITER ZUM MIKROKANALPLATTENDETEKTOR (MCP). 14
ABBILDUNG 2.7. ZEIGT DEN SCHALTPLAN EINER FLÜSSIGMETALL-IONENKANONE (LMIG). DER BIMN-STRAHLER IST MIT EINEM BEHEIZTEN WOLFRAMDRAHT VERBUNDEN. DER IONENSTRAHL WIRD DURCH EINE KREISFÖRMIGE EXTRAKTORELEKTRODE AUS DER SPITZE DER EMITTERNADEL EXTRAHIERT, DIE ALS ANODE DIENT. [25] 16
ABBILDUNG 2.8. ZEIGT DIE LINSEN UND PLATTEN, DIE DEN IONENSTRAHL DURCH DIE LMIG-SÄULE LEITEN. DIE EMITTIERTEN IONEN WERDEN PRIMÄR AUF DIE LINSENQUELLE FOKUSSIERT. DIESE LINSE BESTIMMT DIE FORM. DIE FORM WIRD BEI BLENDE 1 SICHTBAR GEMACHT. ES HANDELT SICH UM EIN VERHÄLTNIS VON IONEN IM ASPEKT ZUM LINSENDURCHMESSER, GEMESSEN IN ZWEI RICHTUNGEN 18
ABBILDUNG 2.9. SCHEMATA DER DSC-SÄULEN. SIE FUNGIEREN ALS REAKTIVE SPUTTERPISTOLE, DEREN ZWEI HAUPTANWENDUNGEN DIE EROSION DES MATERIALS UND DEN NACHWEIS VON SEKUNDÄRIONEN DURCH BEEINFLUSSUNG DER OBERFLÄCHENLADUNG ZU ERLEICHTERN. DIE CS-QUELLE IST GERADE AUSGERICHTET, WÄHREND DIE ELEKTRONENSTOßQUELLE UM ETWA 90° ABGELENKT IST. 20
ABBILDUNG 2.10. ANREGUNGSPROZESS TOF-SIMS (STOßKASKADE: GRAU, PRIMÄRIONEN; BLAU, ATOME DER OBERSTEN SCHICHT; GRÜN, ATOME IN TIEFEREN SCHICHTEN; GRÜN, ROT: PROBENATOME NACH DIREKTEM STOß MIT DEM PRIMÄRION) PRIMÄRE IONEN, DIE MIT DER OBERFLÄCHE KOLLIDIEREN, FÜHREN ZU KOLLISIONSKASKADEN IN DIE DARUNTER LIEGENDEN ATOME, DIE ENERGIE ÜBERTRAGEN. DORT HAT JEDES ATOM DIE CHANCE, SICH ZU BEWEGEN UND DIE KINETISCHE ENERGIE AN EIN BENACHBARTES ATOM WEITERZUGEBEN.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

WENN DIESE KOLLISIONEN OBERFLÄCHENATOME ERREICHEN UND MEHR ENERGIE ALS DIE BINDUNGSENERGIE ENTHALTEN, WIRD DAS ENDGÜLTIGE ATOM HERAUSGESCHLEUDERT. DIE MEISTEN DER AUSGESTOßENEN TEILCHEN SIND ELEKTRONEN ODER NEUTRALE (ATOME OHNE LADUNG). NUR 5 % DER EMITTIERTEN SPEZIES SIND IONISIERT UND KÖNNEN NACHGEWIESEN WERDEN. [31] 21
ABBILDUNG 2.11. ZEIGT DIE SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES REFLEKTOR-TOF-MASSENANALYSATORS, DER IN EINEM TOF-SIMS-GERÄT VERWENDET WIRD. MIT EINEM IDEAL AUSGERICHTETEN REFLEKTORSYSTEM GELANGEN ALLE PARTIKEL GLEICHER MASSE GLEICHZEITIG AN DER DETEKTIONSEINHEIT AN. [37] 25
ABBILDUNG 2.12. VERANSCHAULICHT DIE GEBRÄUCHLICHSTEN STRAHLFORMEN, DIE BEI TOF-SIMS-MESSUNGEN VERWENDET WERDEN. HIGH-CURRENT-BUNCHED (HCBU) UND BURST ALIGNMENT (BA) WURDEN IM VERLAUF DIESER ARBEIT ZUR ANWENDUNG GEBRACHT. ZU SEHEN IST DER UNTERSCHIED IN DER AUSRICHTUNG DER ELEKTROMAGNETISCHEN LINSEN. DIE OPTIMALE AUSRICHTUNG IST FÜR EIN OPTIMALES MESSERGEBNIS IM JEWEILIGEN MESSMODUS VON GROßER BEDEUTUNG. [40] 26
ABBILDUNG 2.13. ZEIGT DIE UNTERSCHIEDE ZWISCHEN INTERLACED- UND NON-INTERLACED-MESSMODI, DIE BEI DER TOF-SIMS-TIEFENPROFILANALYSE VERWENDET WERDEN. DER NON-INTERLACED-MODUS REDUZIERT DIE AUFLADUNG DER OBERFLÄCHE DRASTISCH. 30
ABBILDUNG 2.14. SCHEMATISCHER AUFBAU EINES RASTERELEKTRONENMIKROSKOPS.[43] ZUSAMMEN WERDEN DIE DREI HAUPTBESTANTEILE DARGESTELLT. IM UNTEREN TEIL BEFINDET SICH DIE VAKUUMEINHEIT, DARÜBER DIE PROBENKAMMER UND DARAUF SITZT DIE ELEKTRONENSÄULE 35
ABBILDUNG 3.1. TIB_2 PROBEN, BEI ZWEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN WÄRMEBEHANDELT (800 °C (**A**) UND 1200 °C (**B**)) GEMESSEN MIT TOF-SIMS IM MESSMODUS HCBU. DIESER MODUS WURDE ZUR REINEN BESTIMMUNG DER ISOTOPENVERTEILUNG HERANGEZOGEN, WEIL BEI DIESER METHODE DIE QUALITÄT DER ÖRTLICHEN AUFLÖSUNG NICHT GEGEBEN IST. 38
ABBILDUNG 3.2. TIEFENPROFIL VON SI IN TIB_2 NACH VERSCHIEDENEN TEMPERATURBEHANDLUNGEN, GEMESSEN MIT TOF-SIMS IM MESSMODUS HCBU. AUSGEHEND VON DER SCHNITTSTELLE IST DER VERLAUF DES SI-SIGNALS BEI DER 800 °C (SCHWARZ) ERWÄRMTEN PROBE EHER UNGEWÖHNLICH. DAS SI- SIGNAL BEI 900 °C (MAGENTA) DEUTET DARAUF HIN, DASS VERMEHRT SI BEI DIESEN TEMPERATUREN UNGEHINDERT DURCH DIE SCHICHT DURCHWANDERN KONNTE. AB 1100 °C (BLAU) ZEIGT DAS SIGNAL, DASS DIE DIFFUSION DURCH DIE SCHICHT NICHT GANZ UNGEHINDERT VERLÄUFT, D.H. DIE TEILCHEN DURCH EINE BARRIERE AN DER DIFFUSION GEHINDERT WERDEN 39
ABBILDUNG 3.3. TIEFENPROFIL VON SI IN TIB_2 IM VERGLEICH DIE GESAMTE MESSUNG MIT DER VOM AUSWERTUNGSPROGRAMM GEWÄHLTEN BEREICHE BEI 900 °C (ROIS, TÜRKIS), GEMESSEN MIT TOF-SIMS IM MESSMODUS HCBU. IM VERGLEICH ZUR MESSUNG BEI 900 °C (MAGENTA) KOMMT ES ZU EINEM SEHR DEUTLICHEN SIGNALVERLUST. ZU BEACHTEN IST AUCH, DASS DIE ORDINATE EINE LOGARITHMISCHE SKALA AUFWEIST. 40
ABBILDUNG 3.4. TIB_2 PROBEN, DIE FÜR 1 H BEI 800 °C (**A**), 900 °C(**B**), 1000 °C(**C**) UND 1200 °C(**D**) ERHITZT WURDEN UND ANSCHLIEßEND MIT DEM MESSMODUS BA DIE OBERFLÄCHENPROFILE ERSTELLT WURDEN. IN EINEM DER BILDER (B) WURDE EINE EINSTELLUNG DER SOFTWARE SO GEWÄHLT, UM DEN SI ANTEIL IN DER PROBE DEUTLICH SICHTBARER ZU MACHEN. 41
ABBILDUNG 3.5. TIB_2 PROBEN AUS ABB.3.4. WURDEN ANHAND DER AUSWERTESOFTWARE NUR BESTIMMTE BEREICHE DER PROBEN (ROIS) AUSGEWÄHLT UND FÜR DIE AUSWERTUNG DES TIEFENPROFILS HERANGEZOGEN. HIER WIRD AUCH DER VERLUST DER SIGNALINTENSITÄT VISUELL VERDEUTLICHT. 42
ABBILDUNG 3.6. VERLAUF DES TIEFENPROFIL VON SI DURCH DIE CRB_2 – SCHICHT IM VERGLEICH UNBEHANDELTEN PROBE MIT DENEN, DIE MIT UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

BEHANDELT WURDEN. DER VERLAUF DES SI SIGNALS BEI 1000 °C (ORANGE) IST EHER UNGEWÖHNLICH ZUM VERLAUF BEI DEN NIEDRIGEREN TEMPERATUREN 44
ABBILDUNG 3.7. CRB_2 PROBE, DIE FÜR 1 H BEI 900 °C ERHITZT WURDEN ALS REPRÄSENTANT FÜR DIE MESSSERIE. DA IM HCBU-MESSMODUS DIE TIEFENPROFILE NUR SCHWER ZU INTERPRETIEREN WAREN, WURDE ANSCHLIEßEND MIT DEM MESSMODUS BA DIE TIEFENPROFILE ERSTELLT..... 44
ABBILDUNG 3.8. TIEFENPROFIL VON SI IN HFB_2 BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN. IM VERGLEICH ZU DEN TIEFENPROFILEN DER SCHICHTEN VON CRB_2 UND TIB_2, IST DIE SIGNALINTENSITÄT SCHON DEUTLICH GERINGER..... 46
ABBILDUNG 3.9. VERGLEICH DER MESSUNGEN DER PROBE HFB_2 ERHITZT BEI 900 °C FÜR 1H, IM BA-MESSMODUS MIT DER TIEFENPROFILIERUNG NON INTERLACED (**A**) UND IM BA-MESSMODUS MIT DER TIEFENPROFILIERUNG INTERLACED (**B**). DEUTLICHE UNTERSCHIEDE SIND IN DER KONTRASTSTÄRKE BZW. SCHÄRFE DER BILDER ZU SEHEN..... 47
ABBILDUNG 3.10. DARSTELLUNG DER AUSGEWÄHLTEN BEREICHE (ROIS) DER PROBE HFB_2 ERHITZT BEI 900 °C FÜR 1H, IM BA-MESSMODUS MIT DER TIEFENPROFILIERUNG NON INTERLACED (**A**) UND IM BA-MESS-MODUS MIT DER TIEFENPROFILIERUNG INTERLACED (**B**)..... 47
ABBILDUNG 3.11. XRD VON TIB_2. AB EINER TEMPERATURBEHANDLUNG VON 900 °C FÜR 1 H IST EINE ANWESENHEIT VON SI IM MATERIAL MESSBAR. DIESES SIGNAL GEHT BEI DER ERWÄRMUNG AUF 1100 °C DEUTLICH ZURÜCK UND IST BEI DER PROBE MIT DEM TEMPERATURPROGRAMM 1200 °C EINDEUTIG SCHWÄCHER..... 49
ABBILDUNG 3.12. REM-AUFNAHMEN DER TIB_2 PROBEN, UNBEHANDELT (A) UND VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (800 °C (B), 900 °C (C), 1000 °C (D), 1100 °C (E), 1200 °C (F). DIE SCHLECHTE HAFTUNG DER CRB_2 SCHICHTEN AUF DEM SUBSTRAT IST IN FORM VON RISSEN UND KRATERN SCHON AB 800 °C SICHTBAR. 50
ABBILDUNG 3.13. XRD VON CRB_2. ANHAND DER RÖNTGENEIGENSCHAFTEN LASSEN SICH FÜR DIE CRB_2 PROBEN FOLGENDE ERKENNTNISSE TREFFEN. SCHON AB EINER TEMPERATURBEHANDLUNG VON 800 °C FÜR 1 H IST EINE ANWESENHEIT VON SI MESSBAR. EINE INTERMETALLISCHE PHASE ($CRSI_2$) BEGINNT SICH ZU FORMEN UND AB 1100 °C KOMMT ES ZUR REKRISTALLISATION DIESER PHASE..... 51
ABBILDUNG 3.14. REM-AUFNAHMEN VON CRB_2 PROBEN UNBEHANDELT (A) UND VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (800 °C (B), 900 °C (C), 1000 °C (D), 1100 °C (E), 1200 °C (F). DIE SCHLECHTE HAFTUNG DER CRB_2 SCHICHTEN AUF DEM SUBSTRAT IST IN FORM VON RISSEN UND KRATERN SCHON AB 800 °C SICHTBAR. SEHR AUFFÄLLIG IST AUCH DIE VERÄNDERUNG DER KOMPLETTEN OBERFLÄCHE AB EINER TEMPERATUR VON 1100 °C (E). 52
ABBILDUNG 3.15. XRD VON HFB_2.ES IST EINE INTERMETALLISCHE PHASE ($HFSI_2$) VORHANDEN, DIE VON 900 °C BIS 1200 °C VORHANDEN IST. DAS SIGNAL DER HFB_2 PHASE UND DES SI VERLIERT BEI STEIGENDER TEMPERATUR AN INTENSITÄT..... 53
ABBILDUNG 3.16. REM-AUFNAHMEN VON HFB_2 PROBEN UNBEHANDELT (A) UND BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN (800 °C (B), 900 °C (C), 1000 °C (D), 1100 °C (E), 1200 °C (F) BEHANDELT 54

TABELLE 2.1.1: ZUSAMMENFASSUNG DER KENNDATEN DER ÜBERGANGSMETALLDIBORIDE TIB_2, HFB_2 UND CRB_2 6
TABELLE 2.2.1: TEMPERATURPROGRAMM DES ZU UNTERSUCHENDEN PROBENSATZES. AD ALS BEZEICHNUNG FÜR DIE UNBEHANDELTEN PROBEN UND FÜR DIE TEMPERATURBEHANDELTEN JEWEILS DIE BEI EINER STUNDE GEHALTENE TEMPERATUR 11
TABELLE 5.1: ÜBERSICHT DER UNTERSUCHTEN PROBEN..... 56
TABELLE 5.2: ÜBERSICHT DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN..... 56

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

7 Quellenverzeichnis

1. Koch, M.U. *Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis, Beschluss des Rektorates*. 2007; https://www.tuwien.at/index.php?eID=dms&s=4&path=Directives%20and%20Regulations%20of%20the%20Rectorate/Code%20of%20Conduct%20–%20Rules%20to%20Ensure%20Good%20Scientific%20Practice.pdf.
2. GmbH, I.-T., *TOF.SIMS5*, I.-T. GmbH, Editor. 2022.
3. Murray, J.L., Liao, P. K., and Spear, K. E. Bull., *Alloy Phase Diagrams* 1986. **7**: p. 550.
4. Riedel, R., *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Boride-Based Hard Materials. 2000: Copyright Q WILEY-VCH Verlag GmbH. 945.
5. Produktsicherheit, A., *Sicherheitsdatenblatt*, F.S. AG, Editor. 2021.
6. Bingham, E. and B. Cohrssen, *Patty's Toxicology, 6 Volume Set*. 2012: John Wiley & Sons.
7. W. G. Fahrenholtz, G.E.H., *Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics.* International Materials Reviews, 2012. **57**: p. 61-72.
8. Riedel, R., *Boride-Based Hard Materials.* Handbook of Ceramic Hard Materials, 2000.
9. Co, S.G.C. *Chromium Diboride and Its Industrial Application*. 11/2021; Available from: https://www.greenearthchem.com/chromium-diboride-and-its-industrial-application.html.
10. Bürgel, R., *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik : Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. 3., überarb. u. erw. Aufl.. ed. 2006.
11. Jestl, K., *Bestimmung der Natrium-Migration durch Aluminium implantierte SiO2 Schichten*. 2017, TU Wien.
12. Holzlechner, G., et al., *A novel ToF-SIMS operation mode for improved accuracy and lateral resolution of oxygen isotope measurements on oxides.* Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2013. **28**(7).
13. Bennet, F., et al., *Preparation of Nanoparticles for ToF-SIMS and XPS Analysis.* JoVE, 2020(163): p. e61758.
14. T. Glechner, R.H., L. Zauner, S. Rißlegger, A. Kirnbauer, P. Polcik, H. Riedl, *Structure and mechanical properties of reactive and non-reactive sputter deposited WC based coatings.* Journal of Alloys and Compounds, 2021. **885**.
15. Bahr, A., et al., *Oxidation behaviour and mechanical properties of sputter-deposited TMSi2 coatings (TM = Mo, Ta, Nb).* Journal of Alloys and Compounds, 2023. **931**: p. 167532.
16. al, S.S.e., *Investigation of Electric Field Induced Ion Migration in Semiconductor Encapsulation Materials without the Interference of Electron Conductivity.* Proc. - Electron. Components Technol. Conf., 2016: p. 72-76.
17. Bubert, G.F.a.H., *Surface and Thin Film Analysis*. 2011: Wiley-VCH. 532.
18. Benninghoven, A., *Chemical Analysis of Inorganic and Organic Surfaces and Thin Films by Static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS).* Angewandte Chemie International Edition in English, 1994. **33**(10): p. 1023-1043.
19. Benninghoven, A., *Surface investigation of solids by the statical method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS).* Surface Science, 1973. **35**: p. 427-457.
20. Fielitz, P. and G. Borchardt, *On the accurate measurement of oxygen self-diffusivities and surface exchange coefficients in oxides via SIMS depth profiling.* Solid State Ionics, 2001. **144**(1-2): p. 71-80.
21. T. Stephan, J.Z., A. Benninghoven, *Correction of dead time effects in timeofflight mass spectrometry.* Journal of Vacuum Science & Technology A, 1994. **12**.
22. R.A. De Souza, J.Z., M. Martin, J. Maier, *Determining oxygen isotope profiles in oxides with Time-of-Flight SIMS.* Solid State Ionics, 2005. **176**: p. 1465 - 1471.
23. Vickerman, J.C., *SIMS, Time-of-flight, and Surface Analysis.* Encycl. Mater. Sci. <technol. , 2004.
24. Rath, J., *Applications of ToF-SIMS in modern Material Science*. 2020.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

25. Jaworek, A., *Micro- and nanoparticle production by electrospraying.* Powder Technol., 2007. **176**.
26. Benninghoven, A., *Surface analysis by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)*. Surf. Sci., 1994. **299-300**.
27. K. Reihs, M.V., M. Kruft, D. Wolany, and A. Benninghoven, *Molecular weight determination of bulk polymer surfaces by static secondary ion mass spectrometry.* Fresenius. J. Anal. Chem., 1997. **358**.
28. Sigmund, P. *Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules (SPUT92)*. in *Symposium on the Occasion of the 250th Anniversary of the Royal Danish Academy of Sciences and Letters*. 1993.
29. A. M. Alnajeebi, J.C.V., and N. P. Lockyer, *The influence of polyatomic primary ion chemistry on matrix effects in secondary ion mass spectrometry analysis.* Rapid Commun. Mass Spectrom, 2018. **32**.
30. S. Sheraz née Rabbani, I.B.R., T. Kohn, N. P. Lockyer, and J. C. Vickerman, *Enhancing Ion Yields in Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry: A Comparative Study of Argon and Water Cluster Primary Beams.* Anal. Chem. **82**.
31. Appenroth, J., *Ion diffusion in polyimides*. 2019, Technische Universität wien.
32. www.tascon-gmbh.de
33. K. L. Busch, B.H.H., Y. X. Xie, and R. G. Cooks, *Matrix effects in secondary ion mass spectrometry.* Anal. Chem., 1983. **55**.
34. S. Sheraz née Rabbani, I.B.R., T. Kohn, N. P. Lockyer, and J. C. Vickerman, *Enhancing Ion Yields in Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry: A Comparative Study of Argon and Water Cluster Primary Beams.* Anal. Chem., 2015. **87**.
35. GmbH, I. *Website of the IONTOF GmbH*. 2020; Available from: Hhttps://www.iontof.com/charge-compensation-tof-sims-5.html.
36. Standing, B.T.C.a.K.G., *A time-of-flight mass spectrometer for measurement of secondary ion mass spectra.* 40, 1981. **2**.
37. S. Amoruso, R.B., N. Spinelli, and R. Velotta, *Characterization of laser-ablation plasmas.* J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., 1999. **32**.
38. Winograd, J.C.V.a.N., *SIMS—A precursor and partner to contemporary mass spectrometry.* Int. J. Mass Spectrom., 2015. **377**.
39. M. Kubicek, G.H., A. K. Opitz, S. Larisegger, H. Hutter, and J. Fleig, *A novel ToF-SIMS operation mode for sub 100 nm lateral resolution: Application and performance.* Appl. Surf. Sci., 2014. **289**.
40. Rose, H.H., *Optics of high-performance electron microscopes.* Sci Technol Adv Mater, 2016.
41. Ltd, M.P. *High resolution X-ray diffraction*. 2022; Available from: https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/xray-analysis/x-ray-diffraction.
42. A. J. Grutter, H.Y., B. J. Kirby, M. R. Fitzsimmons, J. A. Aguiar, N. D. Browning, C. A. Jenkins, and V.V.M. E. Arenholz, U. S. Alaan, Y. Suzuki, *Interfacial Ferromagnetism in LaNiO3/CaMnO3 Superlattices.* PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2013. **111**.
43. Jandt, P.D.K.D. *Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)*. 2022; Available from: file:///C:/Users/m2zs/Downloads/GW6_Rasterelektronenmikroskopie_VA_2020.pdf.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN