



Technische Universität Wien



RHP-Technology GmbH

Masterarbeit
**Heißpressen und charakterisieren von metalloxidischen
Sputtertargets mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit**

Eine Fallstudie zu Nb_2O_5 , ZnO und SnO_2

ausgeführt am
Institut für Festkörperphysik
der Technischen Universität Wien
in Kooperation mit
RHP-Technology GmbH

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Eisenmenger-Sittner
DI Dr. Erich Neubauer

durch
Michael Stückler
F. Woltrongasse 10
2630 Ternitz

Datum

Unterschrift

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Sputtern	4
3	Pulverherstellung, Sintern und Heißpressen	7
3.1	Pulverherstellung	7
3.2	Pulvervorbereitung und Sintern	8
3.3	Heißpressen	12
4	Experimentelle Ausführung	15
4.1	Geräteaufbau	15
4.1.1	Heißpressen	15
4.1.2	Andere Messgeräte	15
4.2	Probenherstellungsverfahren	17
4.3	Elektrische Leitfähigkeitsmessung	21
5	Nioboxid Sputtertargets	22
5.1	Eigenschaften von Nioboxid und Niob	22
5.1.1	Struktur des Niob(V)-oxid und dessen substöchiometrischer Phasen	22
5.1.2	Physikalische Eigenschaften von Nioboxid	23
5.1.3	Anwendungen von Niob(V)-oxid	25
5.2	Vorversuche	25
5.2.1	IHP-Versuche und Mikrostruktur	25
5.2.2	Härte	39
5.2.3	Elektrische Leitfähigkeit	41
5.3	Auswahl und Herstellung der Sputtertargets	42
5.4	Sputter-Tests	43
5.4.1	Geräteaufbau	43
5.4.2	Strom-Spannungs-Kennlinien	44
5.4.3	Messung der Sputterausbeute	45
5.5	Zusammenfassung	46
6	Zinkoxid Sputtertargets	48
6.1	Eigenschaften und Anwendungen von Zinkoxid und Zink	48
6.2	Vorversuche	49
6.2.1	ZnO rein	49
6.2.2	ZnO und Zn	53
6.2.3	XRD-Messungen	55
6.2.4	Elektrische Leitfähigkeit	56
6.2.5	Härte	56
6.3	Auswahl und Herstellung der Sputtertargets	57
6.4	Sputter-Tests	57
6.5	Zusammenfassung	57

7	Zinn(IV)-oxid Sputtertargets	59
7.1	Eigenschaften und Anwendungen von Zinnoxid und Zinn	59
7.2	Vorversuche	60
7.2.1	SnO_2 rein	60
7.2.2	SnO_2 und Sn	60
7.3	Sputter-Tests	64
7.4	Zusammenfassung	65
8	Zusammenfassung und Ausblick	66
8.1	Nioboxid/Niob	66
8.2	Zinkoxid/Zink	67
8.3	Zinnoxid/Zinn	67
9	Literaturverzeichnis	69
10	Danksagung	73

Kurzfassung:

Beschichtungstechnologien besitzen in der heutigen Wissenschaft und Technik einen sehr hohen Stellenwert. Egal ob in der Optik, der Mechanik oder der Elektronik; Beschichtungen sind in der Lage die Eigenschaften eines Bauteils derart zu verbessern damit sie hervorragende Funktionalität besitzen. Eine der wichtigsten Beschichtungstechnologien ist das Sputtern, oder auch Kathodenzerstäubung genannt.

In der industriellen Anwendung ist man stets bestrebt den Beschichtungsprozess so effizient, d.h. so preiswert und so einfach regelbar, wie möglich zu gestalten. So werden der RF-Sputterprozess wegen seiner hohen Kosten und der vollreaktive Sputterprozess wegen seiner komplexen Regelung eher gemieden. Bei Metalloxidtargets ist man deshalb dazu übergegangen diese substöchiometrisch und somit elektrisch leitfähig herzustellen, damit der teilreaktive DC-Sputterprozess verwendet werden kann. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Targets kann aber auch mit Hilfe einer zusätzlichen Phase bestehend aus dem jeweiligem Reinmetall gesteigert werden, was außerdem eine erhöhte Bruchzähigkeit mit sich bringt.

Auch in der Herstellung keramischer Targets ist man bestrebt die Effizienz zu maximieren. Eine Herstellungsart welche gegenüber dem konventionellen Sintern einige Vorteile aufweist ist das Heißpressen. Durch den hier angewandten Druck ist kein Formgebungsschritt erforderlich, die Sinterzeit verkürzt sich erheblich und die benötigte Sintertemperatur ist niedrigerer im Vergleich zum konventionellen Sinterprozess.

Ziel dieser Arbeit ist es elektrisch leitfähige Sputtertargets aus Nb_2O_5 , ZnO und SnO_2 mittels Heißpressen herzustellen und anschließend deren DC-Sputterverhalten zu charakterisieren. Die mit Hilfe dieser Targets hergestellten Schichten sollen für die jeweiligen Hauptanwendungen geeignet sein.

Abstract:

Coating technology plays an important role in today's science and industry. Whether in optics, mechanics or electronics; coatings make it possible to improve and optimize a component's features. One important and often used coating technology is the sputter process. Today's industry strives for more efficient, in other words cheaper and less complex, coating processes.

The RF-sputter process and the full reactive sputter process are avoided because of their high costs or their high complexity. Because of that metal-oxide targets are manufactured with substoichiometric composition in order to increase electrical conductivity for enabling the reactive DC-sputter process. Another way to reduce the electrical resistance of these targets would be the addition of a phase consisting of the corresponding pure metal, which would also reduce the brittleness of the target.

Also in the target manufacturing process a few improvements were made to increase efficiency. A manufacturing process that possesses a few advantages compared to conventional sintering is hot-pressing. Due to the applied pressure there is no need to form a green body and also the sintering time and temperature is lowered.

The goal of this thesis is to hot-press electrical conductive sputtering-targets made of Nb_2O_5 , ZnO and SnO_2 , and to analyze their DC-sputtering characteristics. The layers built with the help of these targets should be suitable for the material's main applications.

1 Einleitung

Die Dünnschichttechnik spielt in der heutigen Wissenschaft und Technik eine große Rolle. Da ein Festkörper über seine Oberfläche mit der Umgebung interagiert, können durch dessen Beschichtung viele Eigenschaften wie zum Beispiel elektrische Leitfähigkeit, Lichtreflexion und -transmission, Korrosionsbeständigkeit, Abriebfestigkeit oder dielektrische Eigenschaften modifiziert werden. Durch enorme Fortschritte in der Entwicklung neuer Beschichtungsmaterialien und effizienterer Beschichtungsprozesse konnten viele Innovationen wie zum Beispiel Antireflexschichten, hoch reflektierende Spiegel, verschleißarme Bohr- und Schneidewerkzeuge oder miniaturisierte Halbleiterbauelemente erst möglich gemacht werden [1].

Es ist naheliegend dass all diese Anwendungsgebiete jeweils einer für sie optimalen Beschichtungstechnik bedürfen. Für elektrische bzw. dielektrische Schichten ist dies der Sputterprozess, oder auch Kathodenzerstäubung [1]. Er zeichnet sich durch gute Schichthaftung, hohe Schichtdickengenauigkeit und seine universelle Einsatzmöglichkeit aus. Da beim Sputtern das Beschichtungsmaterial durch Impulsübertrag der Ionen in einer Glimmentladung und nicht durch thermische Aktivierung in die Gasphase übergeführt wird kann beinahe jedes noch so hochschmelzende Material zur Beschichtung herangezogen werden. Einen weitaus höheren Einfluss auf die Sputtereigenschaften hat die elektrische Leitfähigkeit des Beschichtungsmaterials. Da sich beim DC-Sputtern ein elektrisch isolierendes Material durch das Ionenbombardement auflädt, muss für diese Klasse von Stoffen auf den RF-Sputterprozess zurückgegriffen werden. Diese Technologie ist jedoch weitaus teurer, weswegen man dazu tendiert ein, dem gewünschten Beschichtungsmaterial ähnliches, elektrisch leitfähiges Material erst mit dem DC Prozess zu evaporieren und es anschließend durch ein zugeführtes Reaktivgas in den gewünschten Stoff umzuwandeln. Dieser Prozess ist jedoch aufgrund von Reaktionshysteresen (siehe Kapitel 2) relativ schwierig zu führen [2].

Eine große Klasse von Beschichtungsmaterialien bilden Metalloxide. Sie spielen aufgrund guter optischer, elektrischer und dielektrischer Eigenschaften eine große Rolle in der Entwicklung von Brennstoffzellen, Halbleiterbauelementen und neuen optischen Systemen [3,4,5]. Da eine Vielzahl von Stoffen dieser Klasse keine oder nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen, treten beim Sputtern dieser Materialien die oben genannten Probleme auf. Nb_2O_5 , ZnO und SnO_2 zählen beispielsweise zu jenen Oxiden, welche häufig im Bereich der Elektronik und Optik Anwendung finden und für eine effiziente Funktionalität zahlreicher technischer Geräte unerlässlich sind [6,7,8,9].

Ein nicht zu vernachlässigender Aspekt ist auch die Herstellung der Sputtertargets aus dem gewünschten Beschichtungsmaterial. Hier muss auf chemische Reinheit, eine möglichst kompakte, porrenfreie Mikrostruktur, eine entsprechend gute Thermoschockbeständigkeit und wenn möglich auch auf eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit geachtet werden. Außerdem sollte die Herstellung möglichst rasch und, verglichen mit der Targetqualität, kostengünstig erfolgen. Ein Verfahren welches besonders die erstgenannten Anforderungen in einem guten Ausmaß erfüllt ist das Heißpressen [10,11]. Durch den ausgeübten Druck kann die Herstellungsdauer gegenüber dem konventionellen Sintern erheblich verkürzt werden. Auch die Sintertemperatur liegt weit unter der Schmelztemperatur oder der Temperatur beim konventionellen Sintern.

Ziel dieser Arbeit ist es Sputtertargets aus Nb_2O_5 , ZnO und SnO_2 mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit über einen Heißpressprozess herzustellen und sie anschließend in ihrem DC-Sputterverhalten zu charakterisieren. Der Fokus dieser Arbeit soll auf das Material Nb_2O_5 gerichtet sein. Die Erhöhung der Leitfähigkeit dieser Oxide soll nicht die chemische Reinheit des Targets beeinträchtigen, weswegen hierfür nur substöchiometrische oder aus dem entsprechendem Reinmetall bestehende

Phasen in Frage kommen. Bei den Targets aus Nioboxid wird dies hauptsächlich durch Eindiffundieren von Nb in Nb_2O_5 erreicht. Besonders bei großflächigen, industriell genutzten Targets kann dieser Prozess aufgrund von Temperaturgradienten nur schwer gesteuert werden, weswegen in dieser Arbeit das Diffusionsverhalten und der Einfluss von verbliebenem Nb in Hinsicht auf das Sputterverhalten untersucht werden soll. Außerdem sollen zwei weitere Reduktionsmittel, nämlich Kohlenstoff und Wasserstoff auf ihre Eignung in diesem Prozess untersucht werden.

Bei den Targets aus ZnO und SnO_2 soll die Leitfähigkeit durch eine Matrix, bestehend aus dem jeweiligen Reinmetall, in welcher die Oxidkörner eingebettet sind, gesteigert werden. Als Nebeneffekt soll hierbei auch die Duktilität des Materials erhöht werden, wodurch der Einsatz als Rohrtarget wegen der verminderten Bruchgefahr effizienter wird.

Zur Charakterisierung des Herstellungsprozesses sollen erst Vorversuche durchgeführt werden, bei denen die Dichten, Mikrostrukturen und elektrischen Widerstände bestimmt werden. Bei einigen ausgewählten Proben soll im Anschluss sowohl eine XRD-Analyse als auch eine EDX-Analyse vorgenommen werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen sollen im Anschluss Sputtertargets hergestellt und einem reaktiven DC-Sputterprozess zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien und Abscheideraten unterzogen werden.

2 Sputtern

Sputtern ist wohl eine der meist verwendeten Beschichtungstechniken um qualitativ hochwertige Schichten herzustellen. Besonders im Bereich der Elektronik und Optik ist diese Technologie aufgrund der guten Kontrolle der Schichtparameter sehr gefragt [12].

Eine Sputteranlage besteht aus einer Vakuumkammer in der sich ein Target - das Schichtmaterial- und ein Substrat -das zu beschichtende Material- gegenüberstehen. Nach Evakuieren der Kammer wird ein Arbeitsgas, meist Argon, bis zu einem wählbaren, von der Sputtermethode abhängigen, Druck eingelassen. Durch Anlegen einer Hochspannung zwischen Target und einem Gegenpol wird nun eine Glimmentladung gezündet, wodurch ein Ionenbombardement des Targets entsteht. Der durch die Ionen übertragene Impuls überführt nun das Schichtmaterial in die Gasphase, wodurch es zum Substrat transportiert wird und sich dort wieder niederschlagen kann. Durch zahlreiche Variationen dieser Technik konnte die Effizienz des Beschichtungsprozesses enorm gesteigert werden. Es sollen hier die wichtigsten angeführt werden [12]:

- DC-Sputtern: Diese Methode stellt die grundlegendste Form des Sputterprozesses dar. Die von der gezündeten DC-Glimmentladung generierten Ionen sorgen für ein kontinuierliches, relativ homogenes Abtragen des Targets über dessen gesamten Fläche was zu einer guten Ausnutzung des Targets führt. Außerdem entstehen durch den einfachen Geräteaufbau nur geringe Kosten im Vergleich zu anderen Sputtervariationen. Es zeigen sich jedoch auch gravierende Nachteile wie z.B. eine geringe Beschichtungsrate, eine hohe Wärmebelastung des Targets und der Schicht und eine qualitativ schlechte Schicht aufgrund von Sputtergaseinschlüssen und hoher Streurate der Beschichtungsteilchen. Außerdem können mit dieser Methode aufgrund von Ladungsübertragung von Ionen an das Target nur leitfähige Materialien zerstäubt werden.
- RF-Sputtern: Bei diesem Sputterverfahren wird die Glimmentladung mit Hilfe eines Wechselfeldes der Frequenz von 13,56MHz (freigegebene Industriefrequenz) erzeugt. Dadurch reduziert sich der benötigte Gasdruck um etwa eine Größenordnung und es besteht nun auch die Möglichkeit elektrisch nicht leitende Materialien zu sputtern. Die Potentialverhältnisse zwischen Plasma und Target sind in Abbildung 2.1 skizziert. Die relativ hohe Frequenz ist notwendig um die hohe Beweglichkeit der, im Plasma vorhandenen Elektronen, verglichen mit den Ionen, auszunützen. Dadurch entsteht ein praktisch kontinuierliches Ionenbombardement, welches nur kurzzeitig, durch einen sehr hohen Elektronenstrom unterbrochen wird, welcher das Target elektrisch neutralisiert (siehe Abbildung 2.1).
- gepulstes DC-Sputtern: Ähnlich zum RF-Sputterprozess wird beim gepulsten DC-Sputterprozess die DC-Spannung periodisch für kurze Zeiten unterbrochen, um im Falle von elektrisch nicht leitfähigen Materialien einen Entladeprozess durchführen zu können.

Alle hier angeführten Methoden können jeweils mit zwei weiteren Unterarten des Sputterns betrieben werden: Dem Magnetron-Sputtern und dem Reaktiv-Sputtern [13]:

Beim Magnetronsputtern werden die Elektronen durch ein in der Nähe des Targets befindlichen Magnetfeld konzentriert, wodurch dort ebenso die Ionendichte steigt (Abbildung 2.3 a). Dies führt zu einer erheblich gesteigerten Sputterausbeute und einem niedrigeren Minimaldruck. Vor allem bei planaren Targets ergibt sich jedoch aufgrund des räumlich inhomogenen Magnetfeldes eine ungleichmäßige Abtragung des Targets, wie es in Abbildung 2.3 b anhand des ringförmigen Plasmas

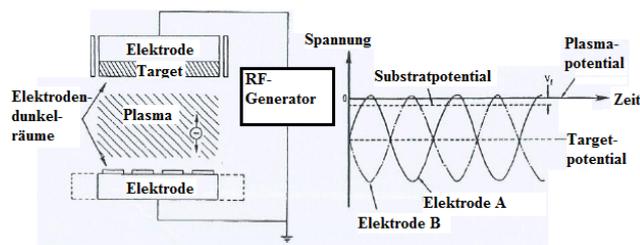


Abbildung 2.1: RF-Sputterprozess [12]

gut zu erkennen ist. Dies führt insbesondere bei industriell verwendeten großflächigen Targets zu einem hohen Materialverlust und ungleichmäßigem Schichtwachstum. Letzteres kann nur verhindert werden indem das Substrat auf geeignete Weise während des Beschichtungsprozesses bewegt wird. Durch Verwendung anderer Geometrien wie beispielsweise Rohrtargets können diese Nachteile weitgehend beseitigt werden. Allerdings ist die Produktion solcher Targets ungleich aufwendiger. Das Magnetronsputtern ist trotz allem aufgrund seiner enormen Vorteile sehr weit verbreitet.

Beim Reaktivsputtern wird in die Prozesskammer neben dem Sputtergas auch ein zweites Gas eingeleitet welches mit den zerstäubten Teilchen zum gewünschten Schichtmaterial reagiert. Diese Reaktion findet meist an der Substratoberfläche, in seltenen Fällen auch in der Gasphase statt. Dadurch kann beispielsweise auch eine Metalloxidschicht durch DC-Sputtern des Reinmetalls und anschließend, durch zusätzlichen Sauerstoff hervorgerufenem Oxidationsprozess produziert werden. Das Plasma der Glimmentladung spielt bei diesem Verfahren neben dem eigentlichen Sputterprozess auch bei der chemischen Reaktion durch Erzeugung freier Radikale des Reaktivgases eine entscheidende Rolle. Es entsteht jedoch bei reaktiven DC-Prozessen, besonders bei der Verwendung von Sauerstoff als Reaktivgas, ein nicht zu vernachlässigbares Problem. Durch Einlassen des Gases kann dieses ab einer gewissen Konzentration neben den bereits zerstäubten Teilchen auch mit den Target selbst reagieren und so eine elektrisch isolierende Oxidschicht erzeugen (Targetvergiftung). Dies wiederum wirkt sich gravierend auf die Abscheiderate aus. Es bildet sich in der Nähe der kritischen Gaskonzentration bzw. des Gaszuflusses eine Hysterese aus, welche regeltechnisch nur sehr aufwendig kontrolliert werden kann (Abbildung 2.2). Einerseits soll genügend Sauerstoff zur Verfügung stehen damit der abgeschiedene Film bei möglichst hohen Beschichtungsraten keine Substöchiometrie aufweist, andererseits soll es gerade nicht so viel sein dass sich am Target eine Oxidschicht ausbildet. Obwohl dieser Prozess zur Abscheidung metalloxidischer Schichten wirtschaftlich bereits weitaus besser geeignet ist als der RF-Sputterprozess gab es Überlegungen wie man weiter Anlagenkosten und Komplexität des Prozesses senken könnte.

Eine Antwort liegt für einige Oxide in der Verwendung substöchiometrischer Targets [14]. Oftmals kann durch die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen oder durch leitfähige, nahstöchiometrische Phasen im Target eine Leitfähigkeit erreicht werden, welche im DC-Sputterprozess lediglich zu einer leicht verminderten Abscheiderate gegenüber dem reinmetallischen Target führt. Durch den bereits vorhandenen Oxidationsgrad der zerstäubten Teilchen ist lediglich eine geringe Menge an Reaktivgas nötig um einen stöchiometrischen Film zu produzieren. Dadurch fällt die gesamte Reaktionshysterese weg, was die Regelung des Beschichtungsprozesses erheblich vereinfacht. Ziel dieser Arbeit ist es unter anderem substöchiometrische Targets in ihrer Herstellung und ihrem Sputterverhalten zu charakterisieren.

Abbildung 2.3 c zeigt als Beispiel zwei häufig in der Industrie verwendete Geometrien von Sputtertargets. Eine typische Sputteranlage wie sie in der Forschung verwendet wird ist in Abbildung 2.3 d zu sehen.

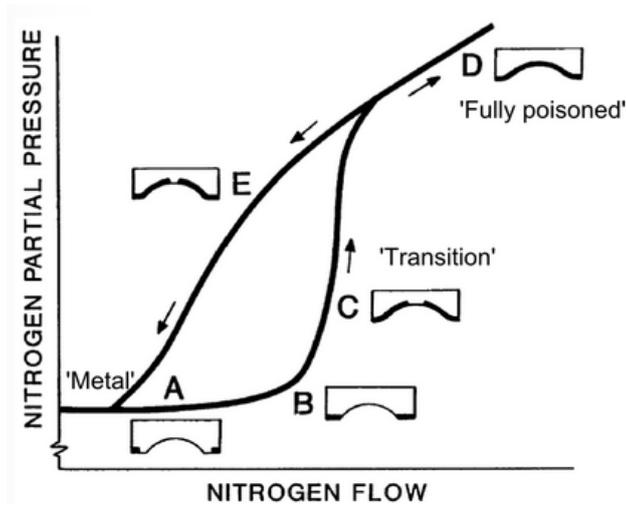


Abbildung 2.2: Hystereseffekt beim Reaktiv-Sputterprozess [15]

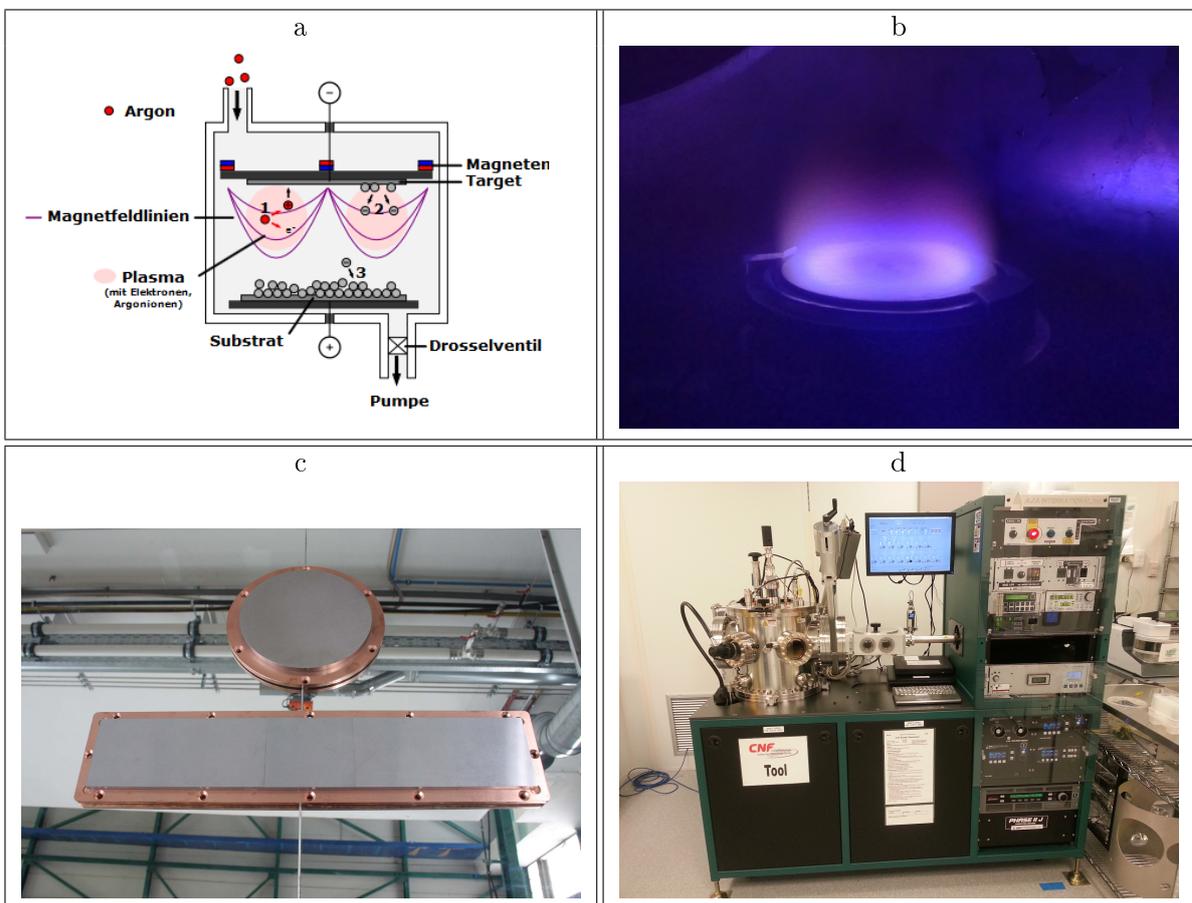


Abbildung 2.3: a: schematische Darstellung einer Magnetron-DC-Sputteranlage [16]; b: Blick auf ein Target innerhalb der Vakuumkammer einer Sputteranlage. Es ist deutlich das ringförmige, durch das Magnetfeld konzentrierte Plasma kann oberhalb des Targets zu erkennen [17]. c: Zwei industriell verwendete Targets, gebondet auf einer Kupferplatte. Die Löcher dienen zur Schraubenbefestigung der Targets auf einer Targethalterung. d: Eine komplette Anlage zur Durchführung eines Sputtering Beschichtungsverfahrens [18]

3 Pulverherstellung, Sintern und Heißpressen

3.1 Pulverherstellung

Viele Keramiken kommen natürlich vor und können so nach grober Abtrennung von anderen Mineralien und Mahlung als Pulver verwendet werden. Für technische Keramiken weisen so gewonnene Rohstoffe jedoch eine viel zu hohe Verunreinigung auf, was andere Syntheseverfahren unumgänglich macht. Entweder entsteht bei diesen Verfahren direkt ein pulverförmiges Endprodukt oder es wird durch Mahlen des erhaltenen Festkörpers erhalten. Es sollen hier einige Syntheseverfahren kurz vorgestellt werden [19].

- **Keramische Methode:** Bei dieser Methode reagieren zwei, als Ausgangsstoffe dienende Festkörper zu dem gewünschten Endprodukt. Der gesamte auf diese Weise gewonnene Festkörper wird im Anschluss durch Mahlen in Pulverform übergeführt. Diese Synthesemethode wird jedoch selten zur Pulverherstellung verwendet.
- **Verbrennungssynthese:** Hierbei reagiert ein Festkörper durch Verbrennungsprozesse, entweder selbsterhaltend oder durch permanente Energiezufuhr, zum gewünschten Endprodukt. Bei niedrig schmelzenden Keramiken oder Metallen kann diese Reaktion auch durch Versprühen kleiner Tröpfchen der Schmelze in Sauerstoffatmosphäre erfolgen.
- **Metathesereaktionen:** Bei dieser Art von Reaktion tauschen Kationen und Anionen paarweise ihre Bindungspartner. Eine bekannte Reaktion dieser Art ist die Thermitreaktion: $3 Fe_3O_4 + 8 Al \rightarrow 9 Fe + 4 Al_2O_3$
- **Dehydrationssynthese:** Bei dieser Methode wird einem hydratisiertem Stoff kontrolliert das Wasser entzogen, wobei sich durch neu entstehende Bindungen der gewünschte Festkörper bzw. das gewünschte Pulver bildet.
- **Fällung:** Hierbei reagieren zwei lösliche Stoffe zu einem gewünschten, nicht löslichen Stoff. Durch die nicht vorhandene Löslichkeit fällt das Produkt aus und kann vom Lösungsmittel getrennt werden. Typisch für dieses Verfahren ist die dendritische Kornform des erzeugten Pulvers.
- **Sol-Gel-Verfahren:** Dieses Verfahren ist das zurzeit, vor allem für die Forschung, wichtigste zur Herstellung keramischer Pulver. Besonders jene Pulver mit Korngrößen von wenigen nm können auf diese Weise mit großer Reinheit synthetisiert werden. Die Ausgangsstoffe liegen praktisch molekular, homogen in einer Lösung verteilt vor (Sol) und reagieren zu kleineren Agglomeraten (Gele) bestehend aus dem gewünschten Endprodukt. Nach Abschluss der Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt.

Die durch diese Verfahren gewonnen Pulver werden im Anschluss anhand ihrer Inhaltsstoffe, ihrer Reinheit, ihrer Korngröße und -form charakterisiert. Für eine detailliertere Beschreibung der Pulversynthesen sei auf die Literatur verwiesen [19]. Abbildung 3.1 zeigt einige Synthesereaktionen viel verwendeter Keramiken [20].

Die Produktion metallischer Pulver erfolgt auf ähnliche Weise und bereitet aufgrund der geringeren Schmelzpunkte und der geringeren Härten oft weniger Schwierigkeiten.

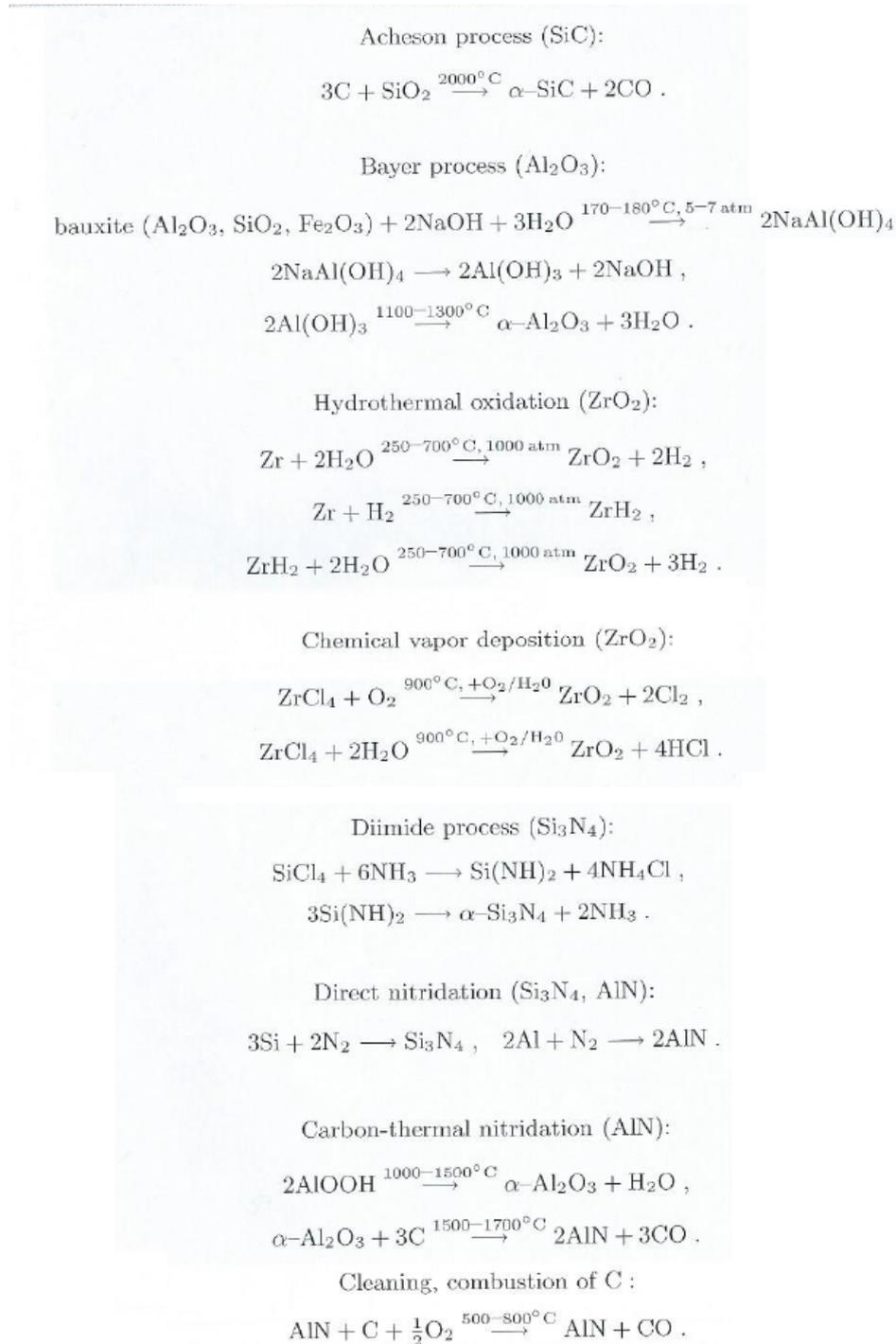


Abbildung 3.1: Herstellungsverfahren einiger viel verwendeter Keramiken [20]

3.2 Pulvervorbereitung und Sintern

Der Sinterprozess ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung von metallischen und keramischen Werkstücken aus pulverförmigen Rohstoffen [10, 20]. Hierbei wird das in Pulverform vorliegende Material, meist unter Einwirkung von hoher Temperatur, zu einem kompakten Festkörper vereinigt. Der essentielle Unterschied zu einem Gießverfahren besteht in der weit niedrigeren Tem-

peratur, die meistens unterhalb der Schmelztemperatur der verarbeiteten Materialien liegt. Der Fügeprozess der einzelnen Körner zu einem kompakten Festkörper erfolgt hauptsächlich aufgrund der bei dieser Temperatur thermodynamisch motivierten Verkleinerung der Oberflächenenergie. Um diesen Vorgang starten zu können ist jedoch meist eine, vom Material abhängige, Mindesttemperatur zu erreichen, bei welcher die diffusionsgesteuerten Sinterprozesse rasch genug ablaufen können. Gleichzeitig mit der Kompaktierung des Werkstücks laufen auch typische Wärmebehandlungsprozesse wie z.B. Kornwachstum, Rekristallisation oder Diffusionsglühen ab, weswegen die Wahl der Sintertemperatur, der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit sowie der Sinterdauer für die Eigenschaften des entstehenden Werkstücks von entscheidender Bedeutung sind. Durch Innovationen in der Materialforschung wurden stets neue, zum Teil hochoptimierte Sinterprozesse entwickelt und weiter optimiert. Ein für Sputtertargets weit verbreitetes Herstellungsverfahren ist das Heißpressen, welches im nächsten Abschnitt erläutert wird. Zunächst soll noch auf allgemeine, den meisten Formgebungsverfahren gemeinsame, Vorgänge eingegangen werden. Für eine detailliertere Beschreibung aller keramischen Formgebungsverfahren sei auf die Literatur verwiesen [10, 20].

Das Ausgangsmaterial beim Sintern stellt stets ein unbehandeltes Pulver bestehend aus dem gewünschten Material dar. Bereits hier müssen Eigenschaften wie z.B. Korngrößenverteilung, Kornform (sphärisch, dendritisch), Reaktivität oder chemische Reinheit beachtet werden (siehe Abschnitt 3.1). Des Weiteren ist es möglich mehrere verschiedene Pulvermaterialien in einem bestimmten Verhältnis zusammenzumischen um dem späteren Werkstück eine optimierte mehrphasige Mikrostruktur zu verleihen. Zur Optimierung des Sinterverhaltens muss das Pulver bzw. das Pulvergemisch gemahlen werden. Hierzu werden Mahlkugeln bestimmter Größe und meist auch eine Flüssigkeit, welche der Homogenisierung dient, beigemischt und im Anschluss in einem Mischer für eine bestimmte Zeit in Bewegung versetzt. Die Kugeln bestehen meist aus *Y*- oder *Ce*-stabilisiertem ZrO_2 oder Al_2O_3 , besitzen typischerweise einen Durchmesser zwischen 1mm und 1cm und haben die Aufgabe sämtliche Pulverkörner auf eine möglichst einheitliche Größe zu mahlen und große Kornagglomerate aufzulösen. Die Wahl der Kugelart hängt entscheidend vom zu mischenden Ausgangspulver ab, da zu beachten ist dass die optimale Kugelgröße von der Korngröße des Pulvers abhängt und dass stets ein geringer Materialabrieb von den Kugeln in das Pulver erfolgt und somit unerwünschte chemische Verunreinigungen hervorrufen kann. Die Aufgabe der beigemischten Flüssigkeit besteht hingegen in der Beeinflussung des rheologischen Verhaltens zwischen den Pulverkörnern und den Kugeln wodurch bei Mischung mehrerer verschiedener Materialien eine verbesserte Homogenisierung erreicht werden kann. Zusätzlich zu dieser Flüssigkeit müssen bei einigen speziellen Formgebungsverfahren noch Disperser und Bindemittel zum Mahlprozess hinzugefügt werden. Der Disperser hat in diesem Zusammenhang die Aufgabe die Oberflächen der Körner so zu modifizieren damit möglichst keine erneute Agglomeration stattfinden kann. Im Idealfall ist das Ergebnis eine dichteste Packung der einzelnen Körner. Der Binder hingegen soll dafür sorgen dass der später hergestellte Grünling eine für die weitere Verarbeitung ausreichend hohe mechanische Stabilität besitzt. Zu beachten ist dass all diese Flüssigkeiten, vor allem jene organischer Natur, eine Modifikation der Kornoberfläche durch Adsorption funktioneller Gruppen hervorrufen können, welche zu einem veränderten Sinterverhalten führen. Neben den häufig verwendeten Mahlflüssigkeiten wie z.B. destilliertem Wasser, Isopropanol und Cyclohexan sind auch andere für verschiedenste Pulver optimierte Mahlflüssigkeitsmischungen untersucht worden [21]. Bei der Wahl der Mahldauer muss ein Kompromiss zwischen der mit der Bearbeitungszeit steigenden Homogenisierung und den durch die Kugeln eingebrachten Verunreinigungen getroffen werden. Mahldauern zwischen 30 Minuten für einphasige Pulver und mehreren Tagen für mehrphasige, feine, schwer deagglomerierbare Pulver sind üblich.

Nach Abschluss des Mahlvorgangs wird die Mahlflüssigkeit bevorzugt durch Vakuumtrocknen sowie die Mahlkugeln durch Sieben entfernt. Das nun fertig behandelte Pulver wird im nächsten Schritt durch mechanischen Druck von mehreren MPa zu einem, dem späterem Werkstück entsprechend geformten, hoch porösen und brüchigen Festkörper, dem sogenannten Grünling, gepresst.

Ein eventuell hinzugegebener Binder wird noch vor Beginn oder während des Sinterns in einem Wärmebehandlungsschritt, dem sogenannten Entbindern, durch Verdampfen oder durch spezielle, auf das Bindemittel abgestimmte Reinigungsverfahren wieder entfernt. Bei der Wahl der Form des Grünlings ist zu beachten dass dieser während des Sintervorgangs typischerweise um bis zu 20% schrumpft, weswegen der Grünling entsprechend größer als das spätere Werkstück dimensioniert werden muss.

Der so erhaltende Grünling wird nun dem eigentlichen Sinterprozess unterzogen. Hierzu wird er auf eine, dem jeweiligen Material und Werkstück angepasste Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts erhitzt, wodurch Diffusionsprozesse aktiviert werden. Der gesamte Ablauf der Verdichtung kann in drei Stufen eingeteilt werden:

1. Neuverteilung der Körner
2. Schließen von Poren
3. Kornwachstum

Im ersten Schritt wird durch Neuverteilung der Körner eine gegenüber dem Grünling optimierte räumliche Verteilung eingenommen und erste Brücken (Verbindungsstücke) entstehen zwischen den Körnern. Abbildungen 3.2 a und b zeigen als Beispiel ein sphärisches Pulver vor und nach Installation dieser Verbindungen. Für diesen Vorgang verantwortlich können, je nach Material, verschiedenste Diffusionsmechanismen sein (Abbildung 3.2 c). Einige dieser Mechanismen können eine erste Schwindung, also Volumenreduktion, des Grünlings hervorrufen. Bei einigen wenigen Materialien sind diese Mechanismen unterdrückt, was zu einer verminderten bis nicht existenten Sinterfähigkeit führt. In einem solchen Fall kann jedoch meist durch Zugabe einer geringen Menge von verdichtungsfördernden Stoffen eine zufriedenstellende Kompaktierung erreicht werden [22].

Im zweiten Stadium des Sinterprozesses erfolgt ein Wachstum der Brücken, bei gleichzeitiger Porenschrumpfung. Lag erst noch ein sehr weit verzweigtes Netz offener Porenkanäle vor (Abbildung 3.2 b), so bilden sich nach und nach eine Vielzahl vieler weitaus kleinerer geschlossener Poren bei gleichzeitiger Schrumpfung des Werkstücks aus. Durch diesen Prozess steigt auch gleichzeitig die Dichte des Werkstücks nahezu bis zu ihrem endgültigen Wert an. Bereits während dieses Stadiums beginnt der Prozess des Kornwachstums, wodurch einzelne Körner nicht mehr voneinander unterschieden werden können.

Im finalen Stadium des Sinterprozesses schließen sich nun auch die meisten der verbliebenen Poren, während der Vorgang des Kornwachstums fortgeführt wird. Aufgrund von diversen Fremdeinschlüssen und Defekten bleibt eine gewisse Menge an Poren erhalten welche sich durch länger andauernde Diffusionsprozesse agglomerieren können (Porenkoaleszenz). Ein großes Ziel beim Herstellen von hochwertigen Materialien hoher Härte ist es den Prozess bis zum Abschluss der Porenschrumpfung zu führen und ein anschließendes weiteres Kornwachstum aufgrund der durch diese verringerten Zähigkeit möglichst zu verhindern. In extremen Fällen führen anhaltendes Kornwachstum und schlecht produzierte Grünlinge zu Riesenkörnern welche das spätere Werkstück aus mechanischer Sicht praktisch unbrauchbar machen.

Besonders bei Keramiken ist auf Aufheiz- und Abkühlraten zu achten, da bei zu schnellem Abkühlen unter Umständen innere Spannungen eingepreßt werden können. Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Aspekt ist der Temperaturunterschied innerhalb des Werkstücks. Bei großen Geometrien können die Eigenschaften im Inneren von jenen an der Oberfläche signifikant abweichen.

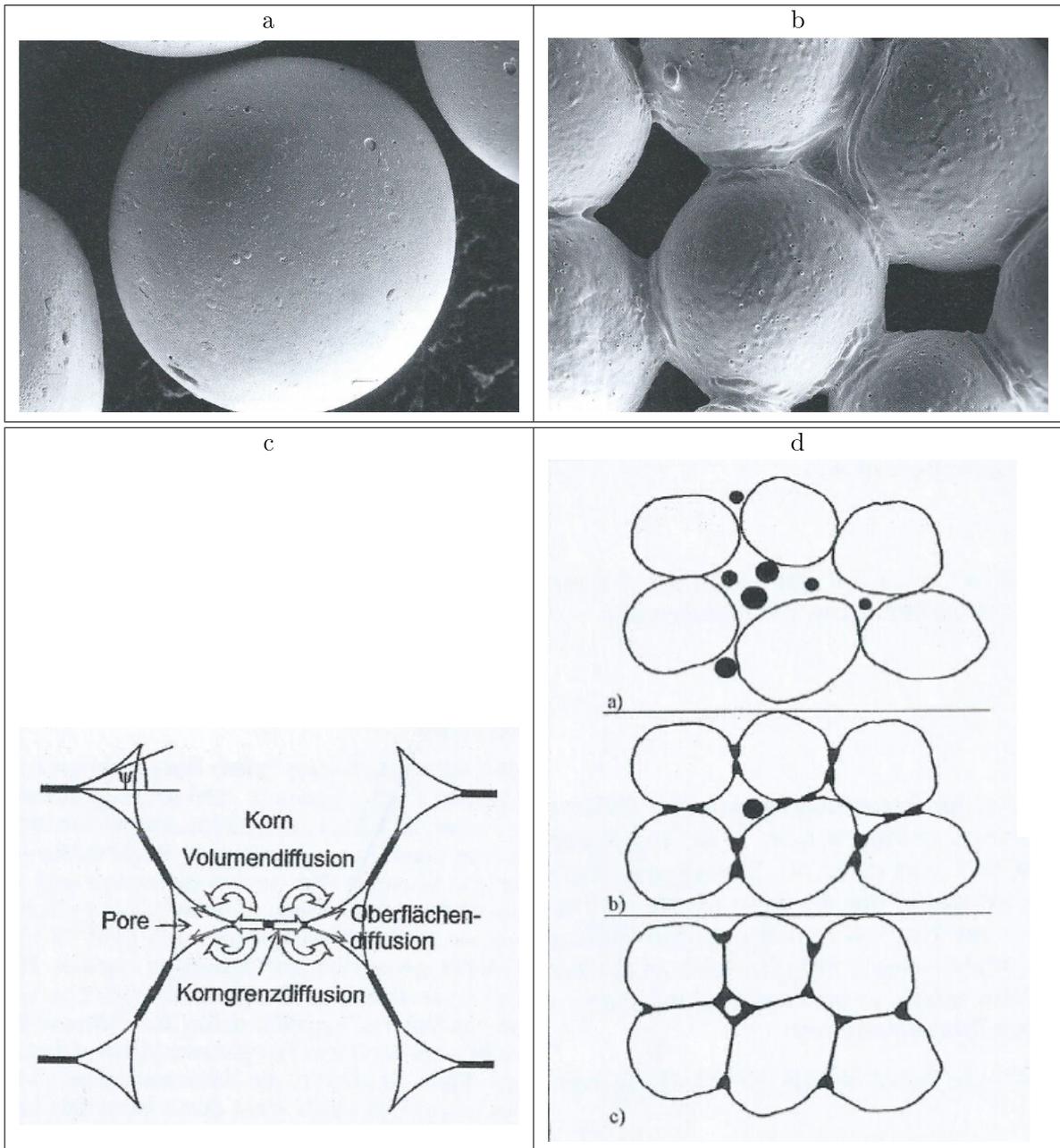


Abbildung 3.2: Mechanismen während des Sinterprozesses: 1: Ein sphärisches Pulver vor dem Sinterprozess [20]; 2: Dasselbe Pulver während der zweiten Phase des Sinterprozesses. Es sind deutlich die Brücken zwischen den Pulverkörnern zu erkennen [20].; 3: Die wichtigsten der am Sinterprozess beteiligten Diffusionsmechanismen [10]; 4: Drei Stadien im Flüssigphasensinterprozess [10].

Bei vielen Materialien ist ein Sintern an der Umgebungsluft aufgrund der Reaktivität mit Sauerstoff oder anderen Gasen in der Atmosphäre nicht möglich, weswegen in solchen Fällen eine beheizbare Vakuumkammer verwendet wird, die während des gesamten Prozesses entweder evakuiert bleibt oder mit einem Inertgas wie z.B. Argon oder Stickstoff gefüllt wird. Neben der Reaktivität mit dem Sintergas können aber auch andere Effekte auftreten:

- Der niedrige Druck der Atmosphäre erzeugt in Kombination mit der erhöhten Temperatur beispielsweise bei Oxiden ein gewisse Unstöchiometrie.

- Der Siedepunkt aller Materialien kann durch den Gasdruck beeinflusst werden. Dies kann beim Vakuumsintern von leicht flüchtigen Materialien zu vermehrten Abdampfen eben dieser führen.
- Inertgase können die beim Sinterprozess stattfindende Diffusion und somit die Verdichtungsgeschwindigkeit beeinflussen [23].

Eine Besonderheit stellt das Flüssigphasensintern dar, bei welchem zwei Materialien, deren Sintertemperaturen weit auseinander liegen, verwendet werden. Es wird in diesem Fall oft das Ziel gesetzt, die Pulverkörner des höherschmelzenden Materials in eine aus dem anderen Material bestehende Matrix einzubinden (Abbildung 3.2 d). Hierzu wird die Sinter Temperatur so gewählt dass das niedrigschmelzende Material schmilzt und sich so im offen bleibenden Raum verteilt. Damit dies gelingen kann muss die Benetzbarkeit der beiden Materialien miteinander ausreichend hoch sein. Andernfalls erfolgt eine Separierung der beiden Materialien zu einphasigen Körnern.

Einige Vorteile des Sintervorgangs liegen in dem geringen Materialschwund, der niedrigen Prozesstemperatur und der kleinen Defektdichte. Neben dem hier besprochenen klassischen und Flüssigphasensintern gibt es noch zahlreiche weitere verwandte Sinterprozesse. Einer davon ist das im nächsten Abschnitt besprochene Heißpressen.

3.3 Heißpressen

Übt man während des Sinterprozesses mechanischen Druck auf das Pulver aus, so spricht man von Heißpressen [10, 20]. Durch den zusätzlich ausgeübten Druck setzt im Material neben Diffusionsprozessen auch Kriechen ein, welches zu einer effektiveren Kompaktierung führt. Ein weiterer Vorteil liegt im Wegfallen der Produktion des Grünlings, da beim Heißpressen das Pulver direkt in einer Pressform gesintert wird. Obwohl ein gesamter Produktionsschritt entfällt, gestaltet sich eine Serienproduktion aufgrund der Vorbereitung der Pressform dennoch als schwierig, wodurch die Produktionskosten gegenüber dem konventionellem Sintern deutlich höher liegen. Dies wird wiederum durch die besseren Werkstückeigenschaften wie z.B. geringere Porosität und ein aufgrund der kürzeren Sinterzeit geringeres Kornwachstum ausgeglichen. Außerdem können die geometrischen Toleranzen durch die beinahe vollständige Kompaktierung und die nur uniaxiale Schrumpfung weitaus besser kontrolliert werden. Eine dem klassischen Heißpressen verwandte Fertigungstechnologie ist das heiß-isostatische-Pressen welches in der modernen Forschung und Industrie ebenso häufig verwendet wird. Hierbei wird der Druck auf das Pulver über ein Arbeitsgas anstelle einer mechanischen Presse ausgeübt. Durch den besonders hohen Druck kann die Porosität des Werkstücks weiter gesenkt werden.

Den Ausgangspunkt beim Heißpressen stellt wie zuvor schon beim konventionellem Sintern die Pulveraufbereitung dar. Auch hier ist das Ziel ein möglichst homogenes, chemisch reines Ausgangspulver herzustellen. Als nächstes muss eine Pressform vorbereitet werden in welche später das Pulver gefüllt und anschließend heißgepresst werden kann. Diese Form besteht meist aus einer Graphitmatrize und zwei Graphitstempeln zwischen denen das Pulver gepresst wird (siehe Abschnitt 4.2). Um eine diffusionsbedingte Verbindung zwischen den Graphitteilen und dem späteren Werkstück zu verhindern, wird zusätzlich noch eine Graphitfolie zwischen Pulver und Pressform eingefügt. Besonders bei oxidischen Keramiken kann es vorkommen dass bei der Sinter Temperatur chemische Reaktionen, wie z.B eine Reduktion oder Carbiddbildung, mit dem Graphit der Formteile stattfinden können. In solchen Fällen wird die Graphitfolie im Inneren der Pressform vor Einfüllen des Pulvers mit einer Isolierschicht aus Bornitrid BN oder Aluminiumoxid Al_2O_3 beschichtet. Es ist jedoch auf alle Fälle auf die maximale Einsatztemperatur der Materialien - sowohl des Graphits als auch der Isolierschicht - zu achten.

Nach Einfüllen einer der Größe des Werkstücks entsprechenden Pulvermenge wird diese vorverdichtet und in eine Heißpressanlage eingebaut. Im Gegensatz zum konventionellen Sintern ist die Prozessführung unter Umgebungsluft untypisch, da dies die Lebensdauer der Pressform stark vermindern würde. Meist wird die Anlage auf Drücke in der Größenordnung von $10^{-1}mbar$ bis $10^{-2}mbar$ evakuiert oder mit einem Inertgas gefüllt. Um Verwechslungen zwischen dem Atmosphärendruck und dem mechanischen Druck auf die Probe zu vermeiden wird letzterer in dieser Arbeit fortan als Pressdruck bezeichnet.

Nach erfolgter Einstellung der Atmosphäre werden über einen Regelkreis die für den Heißpressprozess gewünschten Werte für Temperatur, Heiz- und Abkühlraten, Sinterzeiten und Pressdruck permanent gemessen und geregelt. Die Vorgänge während dieses Prozesses ähneln sehr denen beim konventionellem Sintern, jedoch setzt hier durch den zusätzlichen Druck im Material ein Kriechprozess ein welcher für die große Porenfreiheit verantwortlich ist. Verdichtungen von mehr als 99% sind keine Seltenheit.

Je nach Heizmethode unterscheidet man folgende Typen von Heißpressanlagen:

- Induktives Heißpressen: Bei dieser Methode wird über eine, die zylindrische Pressform konzentrisch umgebende, Spule ein Strom in die Graphitmatrize induziert, welche sich aufgrund der so erzeugten Verlustleistung erwärmt. Der Vorteil hierbei liegt im Gegensatz zum direkten Heißpressen in der großen Variationsbreite des vom Heizstrom komplett unabhängigen Pressdrucks. Nachteilig ist die hohe Empfindlichkeit gegenüber einer geometrischen Asymmetrie. Ist die Pressform nicht exakt zentrisch von der Spule umgeben oder wird eine zu hohe Heiz- oder Abkühlrate gewählt, führt dies zu großen Temperaturunterschieden in der Matrize und im weiteren Verlauf zu inhomogenen Werkstücken und großen inneren Spannungen.
- Konventionelles Heißpressen: Hier wird die Pressform indirekt über einen, die Graphitmatrize umgebenden, meist selbst auch aus Graphit bestehenden, Heizleiter erwärmt (Abbildung 3.3). Genau wie beim induktiven Heißpressen ist auch hier die Heizleistung zur Gänze vom Pressdruck unabhängig. Außerdem können aufgrund des Wegfalls des Induktionsvorgangs höhere Temperaturen erreicht werden. Nachteilig ist die durch den indirekten Wärmeübertrag begrenzte Heizrate, was zu langen Heißpresszyklen führt.

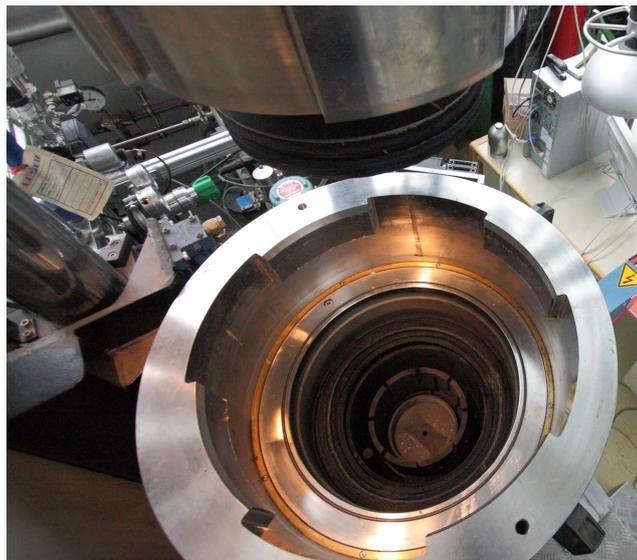


Abbildung 3.3: Eine konventionelle Heißpressanlage. Die gewundenen Heizleiter aus Grafit sind gut zu erkennen.

- Field Assisted Sintering (FAST): Unter dieser Methode werden alle Heißpressarten zusammengefasst, bei denen die Erwärmung direkt durch Anlegen eines elektrischen Feldes über die Pressform und den von ihm hervorgerufenem Strom erfolgt. Ein entscheidender Vorteil dieser Methode ist, dass im Fall leitfähiger Materialien der Strom direkt durch das Werkstück fließt und somit besonders hohe Heizraten erreicht werden können, welche zu kurzen Heißpresszyklen und, bei geeigneter Prozessführung, zu optimierten Werkstoffeigenschaften führen [24]. Jedoch ist zu beachten dass die benötigte Heizleistung vom Pressdruck abhängig ist und deshalb stets ein Minimaldruck ausgeübt werden muss, um einen zu hohen Kontaktwiderstand zu vermeiden. Zur Erzeugung des Heizstroms kann ein konstantes DC-Feld (direktes Heißpressen, DHP), ein gepulstes DC-Feld (Spark Plasma Sintering, SPS) oder ein AC-Feld verwendet werden. Von besonderem Interesse in jüngster Forschung ist der Sintervorgang unter Einfluss zeitlich veränderlicher Felder [25]. Bei gepulsten Feldern besteht die Theorie, dass zwischen den einzelnen Körnern des Pulvers elektrische Entladungen generiert werden, welche durch ihre hohe Temperatur die Sinteraktivität steigern sollen [26]. Allerdings wird das tatsächliche Auftreten von Entladungen aufgrund fehlender experimenteller Nachweise angezweifelt, weshalb sich SPS fundamental nicht vom DHP-Prozess unterscheiden soll [27].

4 Experimentelle Ausführung

4.1 Geräteaufbau

4.1.1 Heißpressen

Im Zuge der Vorversuche wurde eine speziell für firmeninterne Zwecke angefertigte induktive Heißpresse verwendet, ausgestattet mit einer pneumatisch gesteuerten Presse und einer, über eine Computersoftware gesteuerten, Mess- und Regelungsapparatur sämtlicher Heißpressparameter (Abbildung 4.1 a). Der in dieser Konfiguration in der Probenkammer niedrigste erreichbare Luftdruck liegt in der Größenordnung von $10^{-2}mbar$. Die Temperaturmessung erfolgte auf zwei mögliche Arten: Einerseits konnte ein Thermoelement durch eine eigens angefertigte Bohrung (siehe Abschnitt 4.2, Abbildung 4.3 i und k) im Stempel der Pressform nah an die Probe herangeführt werden, andererseits war auch eine Messung mittels Pyrometer, welches die Temperatur an der Außenwand der Matrize durch ein Fenster in der Vakuumkammer registrierte, möglich (Abbildung 4.1 b und Abschnitt 4.2, Abbildung 4.3 k). Letztere Methode hat zum Nachteil dass stets ein Unterschied zwischen Proben-temperatur und gemessenem Wert besteht, welcher jedoch bei gleichzeitiger Anwendung beider Messverfahren ermittelt und so berücksichtigt werden kann. Vor allem bei der Messmethode mittels Pyrometer ist außerdem zu beachten dass die wahre Proben-temperatur der gemessenen zeitlich stets hinterherhinkt und daher eine eher geringe Heizrate zu wählen ist. Das verwendete Pyrometer kann nur Temperaturen über $500^{\circ}C$ registrieren, wodurch der Regelungsprozess erst nach Überschreiten dieser Temperatur starten kann. Die Messung via Thermoelement, Typ K, erfolgt zwar ab Raumtemperatur, jedoch ist sie auf Sintertemperaturen unter $1000^{\circ}C$ beschränkt.

Die Sputtertargets selbst wurden mit Hilfe einer direkten Heißpresse vom Hersteller Dr. Fritsch, Typ DSP518 gefertigt (Abbildungen 4.1 c und d). Auch bei diesem Gerät bestand in analoger Weise die Möglichkeit die Temperaturmessung mittels eines Thermoelements und/oder eines Pyrometers durchzuführen. Das bei der induktiven Heißpresse entstandene Problem mit der Pyrometermessung entfällt hier allerdings, da es durch eine spezielle Bohrung im Stempel möglich ist den Messpunkt des Pyrometers an die Verschleißplatte, möglichst nah an die Probe zu setzen (siehe Abschnitt 4.2, Abbildung 4.3 j).

4.1.2 Andere Messgeräte

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über einige andere, in dieser Arbeit verwendete, Geräte:

Messverfahren	Typ	Hersteller	Messparameter
Waage	A200S	Sartorius	-
Lichtmikroskop	Axiovert 100	Zeiss	-
Härtemessung	Q10M	Qness	H10/5 bzw. HV3/5
Sputteranlage	FL400	Edwards	siehe Kapitel der Sputtertests
Röntgendiffraktometer	D8 Discover	Bruker	Cu-K α -Strahlung / 40kV / 35mA

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Messgeräte und experimentielles Equipment.

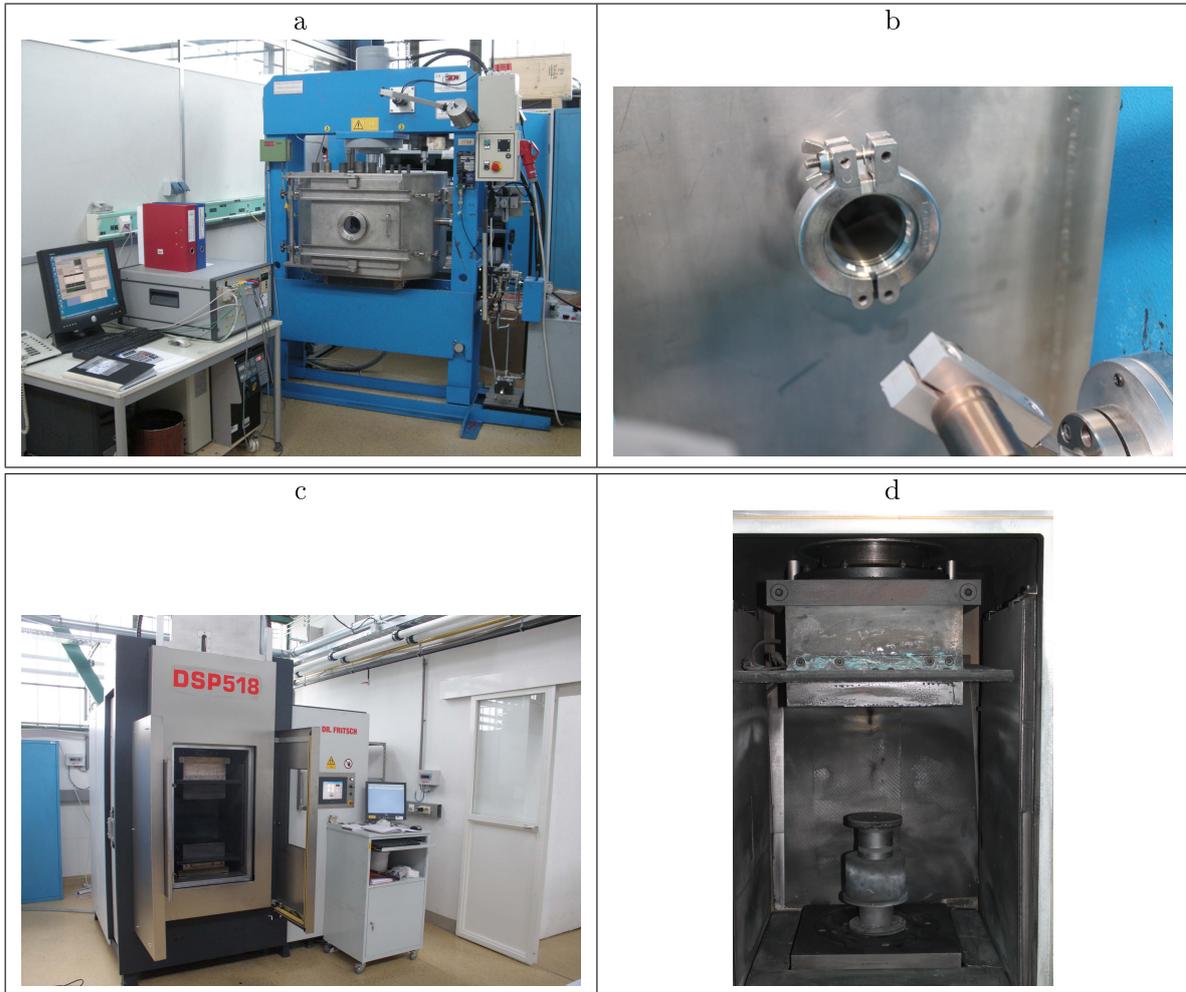


Abbildung 4.1: a: Induktive Heißpresse samt Steuerungseinheit. Das Pyrometer befindet sich außerhalb der Vakuumkammer und misst durch ein Fenster die Temperatur an der Oberfläche der Matrize (b).; c: Direkte Heißpresse samt Steuerungseinheit. Hier erfolgt die Temperaturmessung mittels Pyrometer von oben auf die Pressform. Mit Hilfe von Bohrungen im oberen Stempel kann der Messpunkt des Pyrometers bis an die obere Verschleißplatte verlagert werden (d).

4.2 Probenherstellungsverfahren

Wie bereits im letzten Kapitel erläutert muss ein Pulver bevor es heißgepresst werden kann mit Hilfe einiger Arbeitsschritte aufbereitet werden. In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 4.2 angeführten sphärischen Pulver verwendet.

Material	Reinheit	Korngröße	Hersteller	Material	Reinheit	Korngröße	Hersteller
Nb_2O_5	99.9%	4.47 μ m	ABCR	SnO_2	99.9%	0.23 μ m	ABCR
Nb	99.8%	44 μ m	ABCR	Sn	99.9%	<45 μ m	Linbraze
ZnO	99.9%	<74 μ m	ABCR	Sn	99.9%	(75...150) μ m	Linbraze
Zn	99.9%	44 μ m	ABCR	C	>99%	<3 μ m	AMG Mining

Tabelle 4.2: Übersicht über sämtliche in dieser Arbeit verwendeten sphärischen Pulver.

Die Proben für sämtliche Vorversuche und die dafür benötigten Pulver wurden auf folgende Weise hergestellt bzw. aufbereitet:

- Berechnung der Pulvermengen: Wurden zur Produktion der Proben zwei oder mehr Pulver verschiedener chemischer Zusammensetzungen benötigt, so musste zunächst das exakte Mischverhältnis berechnet werden. Als Ziel für die Mikrostruktur der Probe kann beispielsweise eine bestimmte chemische Zusammensetzung (z.B. $Nb_2O_{4.8}$) oder ein bestimmtes Volumenverhältnis der Phasen (z.B. $ZnO + 10vol\%Zn$) gesetzt sein. Diese Verhältnisse wurden mit Hilfe der in der Literatur gefundenen Werte für Molmassen M_i und Dichten ρ_i auf ein Gewichtsverhältnis umgerechnet. Ebenso wurde daraus eine theoretische Dichte auf Basis der jeweiligen Volumenanteile ermittelt. Mit Hilfe dieser Massenverhältnisse, der theoretischen Dichte und des Probenvolumens konnten dann die benötigten absoluten Massen der jeweiligen Pulver bestimmt werden. Als Beispiel sei hier die Umrechnungsformel von $mol\%$ bzw. $vol\%$ auf $wt\%$, sowie die Formel zur Berechnung der theoretischen Dichte einer Mischung bestehend aus zwei Pulvern A und B angegeben.

$$wt\%_A = \frac{M_A \cdot mol\%_A}{M_A \cdot mol\%_A + M_B \cdot mol\%_B} \qquad wt\%_B = \frac{M_B \cdot mol\%_B}{M_A \cdot mol\%_A + M_B \cdot mol\%_B}$$

$$wt\%_A = \frac{\rho_A \cdot vol\%_A}{\rho_A \cdot vol\%_A + \rho_B \cdot vol\%_B} \qquad wt\%_B = \frac{\rho_B \cdot vol\%_B}{\rho_A \cdot vol\%_A + \rho_B \cdot vol\%_B}$$

$$\rho_{theo} = vol\%_A \cdot \rho_A + vol\%_B \cdot \rho_B$$

- Mischen der Pulver: Auf Basis der im vorherigen Schritt berechneten Gewichtsverhältnisse wurden entsprechend große Mengen an Pulver abgewogen und in einer Polyethylenflasche zusammen mit Mahlkugeln und einer Mahlflüssigkeit miteinander vermengt. Die Menge der, im Durchmesser 3mm großen, Mahlkugeln bestehend aus Ce -stabilisiertem ZrO_2 wurde dem Schüttvolumen des Pulvers identisch gewählt. Ebenso wurde die Menge Cyclohexan, welches als Mahlflüssigkeit diente gleich dem Pulverschüttvolumen gewählt. Es wurde darauf geachtet, dass der gesamte Inhalt weniger als die Hälfte des Flaschenvolumens einnahm um eine ausreichend gute Vermischung aller Bestandteile erzielen zu können. (Abbildungen 4.2 a und b) Dieses Gemenge wurde im Anschluss mittels eines Taumelmischers für 90 Minuten in Rotationsbewegung versetzt (Abbildung 4.2 c).
- Trocknen und Aussieben: Nach Ende des Mahlvorgangs wurde das enthaltene Cyclohexan mittels Vakuumtrocknen bei 50°C und die Mahlkugeln mittels Aussieben entfernt. Das trockene, ausgesiebte Pulver wurde wieder in die Kunststoffflasche geleert aus der später die für die jeweilige Probe benötigte Menge entnommen werden konnte. (Abbildungen 4.2 d und e)

- Pressform vorbereiten: Die für den Heißpressprozess benötigte Pressform aus Graphit, bestehend aus einer Matrize, zwei Stempeln und zwei Verschleißplatten musste wie folgt präpariert werden: Als erstes wurde eine Graphitfolie mit einer Dicke von 0.38mm auf die für die jeweilige Matrize passende Größe zu einer Mantelfläche und zwei Deckflächen zugeschnitten werden. Die für die Mantelfläche vorgesehene Folie wurde im Anschluss ins Innere der Matrize eingefügt. Sollte ein Kontakt zwischen Probe und Graphit während des Heißpressens verhindert werden, so mussten die Folie auf der Matrizeninnenseite und beide Deckfolien mit Hilfe eines *BN* Sprays beschichtet werden. Nach Trocknung dieser aufgetragenen Schicht konnte von einer Seite der Matrize eine Deckfolie, eine Verschleißplatte und ein Stempel eingeschoben werden, sodass sich das später eingefüllte Pulver etwa in der Mitte der Matrize befindet. (Abbildungen 4.2 f bis h)
- Befüllen und Kaltpressen: In den Innenraum der Matrize wurde dann eine der gewünschten Probengröße entsprechende Menge des Pulvers eingefüllt. Die genaue Pulvermenge wurde mit Hilfe der theoretischen Dichte der Pulvermischung bestimmt: $m = \rho_{theo}V$, wobei m die Einfüllmasse, V das spätere Probenvolumen und ρ_{theo} die theoretische Dichte darstellen. Es ist hier zu beachten dass beim Heißpressen ein vom Pulver abhängiger geringer Masseschwund auftreten kann. Die Matrize wurde im Anschluss symmetrisch zur anderen Seite verschlossen und das Pulver über beide Stempel mit Hilfe einer Hydraulikpresse mit einer dem späteren Pressdruck entsprechenden Kraft vorverdichtet. Soll die Temperatur während des Heißpressprozesses über ein Thermoelement gemessen werden, so muss einer der beiden Stempel über eine Bohrung verfügen mit deren Hilfe später das Thermoelement möglichst nah an die Verschleißplatte herangeführt werden kann. (Abbildungen 4.3 i und j)
- Heißpressvorgang: Die gesamte Pressform konnte nun in eine Heißpresse eingebaut werden. Die jeweils gewünschten Heißpressparameter wurden über eine Computeroberfläche an die Geräteelektronik übermittelt und der Prozess gestartet. Abbildung 4.3 k zeigt die in die Heißpresse eingebaute Pressform an welcher deutlich der Laserpunkt des Pyrometers zu erkennen ist. Das Thermoelement kann über eine Bohrung im Stempel nah an die Verschleißplatte herangeführt werden können (Abbildung 4.3 j).
- Ausbau: Nach Beendigung des Prozesses und Abkühlen der Pressform konnte diese zerlegt und die Probe entnommen werden. Die an der Probe anhaftenden Graphitreste wurde mittels Sandstrahlen entfernt.
- Dichtemessung: Die Dichte der Proben wurde auf zwei verschiedene Arten ermittelt. Bei der ersten, der archimedischen Dichtemessung, wurde das Probengewicht an Luft, unter Wasser und nach Abtrocknung nochmals an Luft gemessen. Die zweite Messung an Luft diente zur Ermittlung jener Wassermenge, welche in eventuell vorhandene Poren eindringen konnte. Die Dichte der Luft wurde vernachlässigt und die des Wassers mit $1 \frac{g}{cm^3}$ als konstant angenommen. Bei der zweiten Dichtemessung wurden das Gewicht und der Radius r sowie die Dicke d der Probe ermittelt um daraus die Dichte zu berechnen.

$$\rho_{arch} = \frac{m_{Luft}}{m_{Luft} - m_{Wasser}} \qquad \rho_{geo} = \frac{m_{Luft}}{r^2 \pi d}$$

- Einbettung und Polieren: Um die Probe weiter zu untersuchen musste sie in weiterer Folge mittig zerschnitten und in Bakelit eingebettet werden. Hierfür stand ein Diamantschneidegerät und eine Einbettvorrichtung zur Verfügung. In diesem Zustand konnte die Schnittfläche der Probe sukzessive feiner geschliffen und mittels einer Diamantsuspension poliert werden. (Abbildung 4.3 m und n)

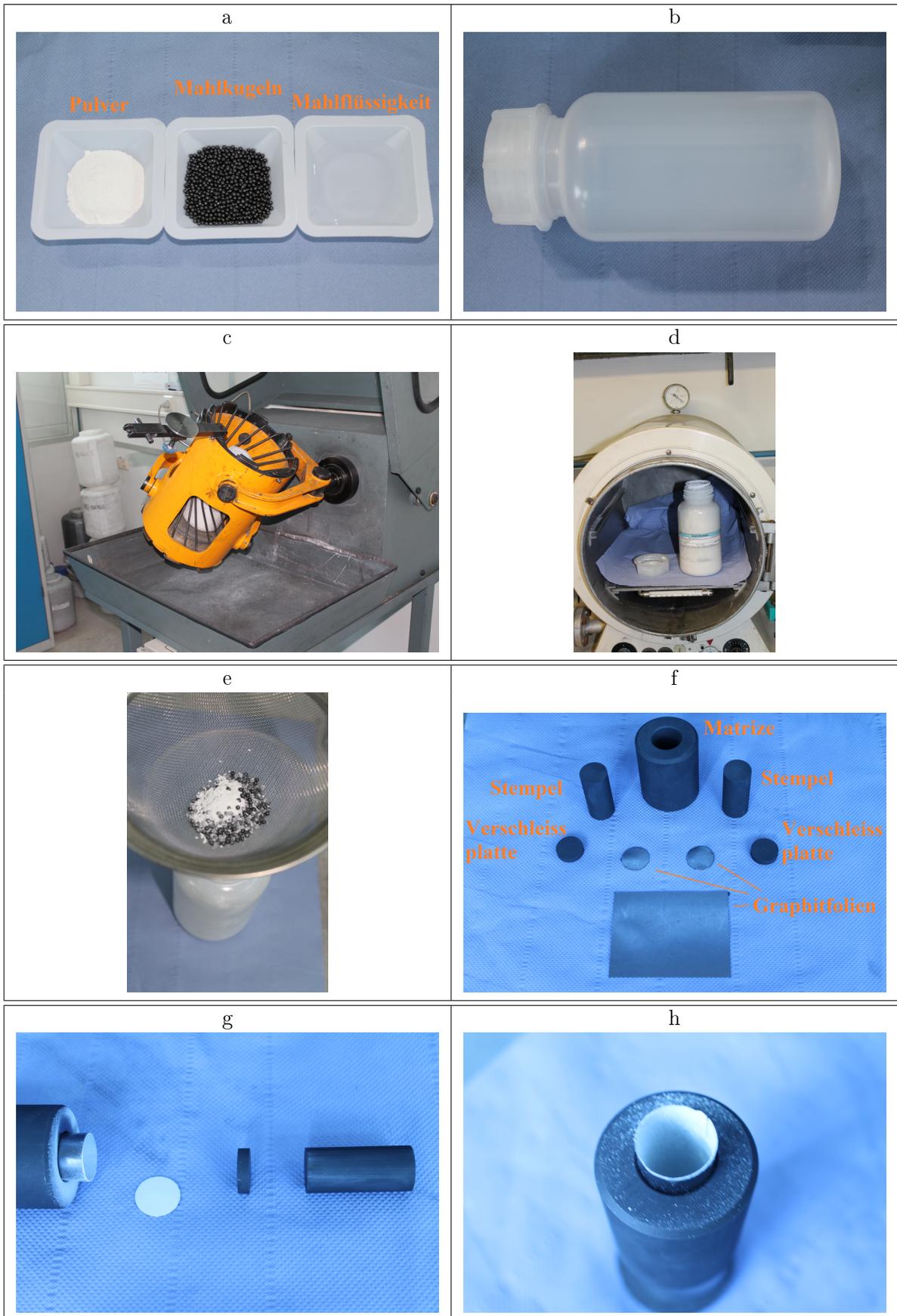


Abbildung 4.2: Experimenteller Ablauf der Pulveraufbereitung und Probenherstellung, Teil I

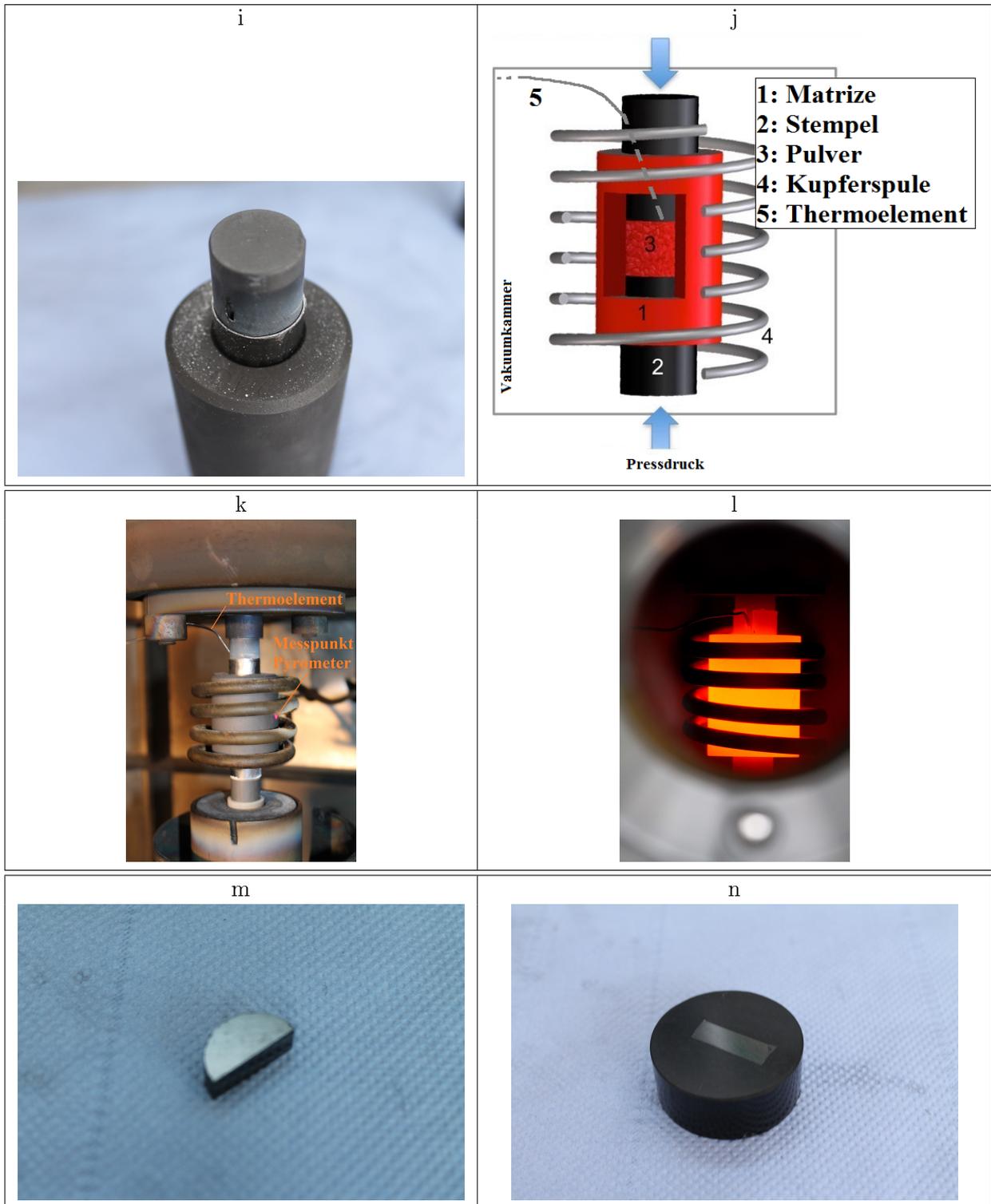


Abbildung 4.3: Experimenteller Ablauf der Pulveraufbereitung und Probenherstellung, Teil II

Nach Abschluss dieser Verfahren konnten wahlweise licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen sowie Härtemessungen durchgeführt werden.

Die Herstellung der Sputtertargets selbst erfolgte in analoger Weise, jedoch wurde hierfür eine größer dimensionierte Pressform und die direkte anstelle der induktiven Heißpresse verwendet.

4.3 Elektrische Leitfähigkeitsmessung

Es existieren eine Vielzahl von Methoden zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit, wovon die beiden bekanntesten die Vierpunktmessung und die Wirbelstrommessung darstellen. Diese beiden Methoden messen den elektrischen Leitwert jedoch lediglich an oder nahe der Oberfläche der Probe, weswegen sie zur Messung des Bulkwiderstandes nur bedingt geeignet sind. Da der Absolutwert der spezifischen Leitfähigkeit der in dieser Arbeit hergestellten Proben zweitrangig ist, wurde eine speziellere, qualitative Messmethode gewählt. Abbildung 4.4 zeigt den Aufbau der Messanordnung. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen dass die so ermittelten Werte lediglich zu arbeitsinternen Vergleichen geeignet sind und keineswegs in der Literatur angegebenen Werten entsprechen müssen.

Nach dem Heißpressprozess wurden alle Proben auf einem Schleifpapier mit Körnung 320 geschliffen, um den Einfluss der Sinteroberfläche zu unterdrücken und die Oberflächenrauigkeit der späteren Targets möglichst gut nachzuahmen. Zur endgültigen Ermittlung des spezifischen Leitwertes wurden die exakten Probengeometrien gemessen. Mit Hilfe des gemessenen Widerstandes konnte über folgenden Ausdruck die spezifische Leitfähigkeit σ ermittelt werden:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{d}{r^2 \pi} \quad (4.1)$$

Dabei sind R der gemessene Widerstand in Ohm, r der Probenradius in cm und d die Dicke der Probe in cm. Die so ermittelte Einheit der spezifischen Leitfähigkeit σ ergibt sich deshalb zu $1 \frac{S}{cm}$. Abbildung 4.4 zeigt den schematischen Aufbau der Messanordnung. An den beiden zylindrischen Kupferelektroden wurden Leitungen angelötet, welche zu einem externen Widerstandsmessgerät vom Typ Alcron AC-9074 führten. Es wurde außerdem dafür gesorgt dass beide Pressflächen elektrisch voneinander isoliert sind. Zur Senkung des Kontaktwiderstandes wurden an beiden Seiten zwischen Probe und Kupferelektroden Graphitfolien mit einer Dicke von jeweils 0.75mm eingefügt und mit einer Kraft von 981N eingeklemmt.

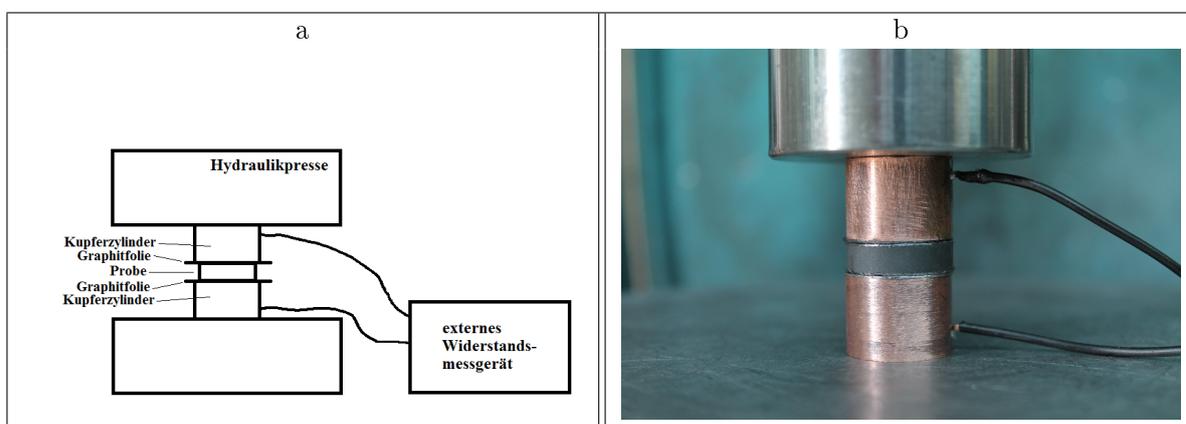


Abbildung 4.4: Aufbau der Messanordnung. Als Presskraft wurden 981N gewählt. Es ist zu beachten dass beide Teile der Presse voneinander elektrisch isoliert sind.

5 Nioboxid Sputtertargets

5.1 Eigenschaften von Nioboxid und Niob

Niob stellt in der Reihe der chemischen Elemente ein Übergangsmetall dar und ist im Periodensystem in der 5. Periode sowie der 5. Hauptgruppe mit der Ordnungszahl 41 zu finden. Es kommt in der Erdkruste äußerst selten und nur in gebundener Form vor. Als Reinmetall wird es hauptsächlich in der Metallurgie als Legierungszusatz für Spezialstähle verwendet.

Es kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Struktur und besitzt einen besonders hohen Schmelzpunkt von 4744°C. Die Elektronenkonfiguration ist durch $[Kr]4d^45s^1$ gegeben, was auf eine bevorzugte Oxidationsstufe von +5 hindeutet. Tatsächlich ist Niob in Verbindungen mit den Oxidationsstufen -3, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5 bekannt, wobei die Stufen +2 und +5 am häufigsten sind. Bereits an der Luft bildet es eine dünne, passivierende Oxidschicht aus. [28]

Gewonnen wird Niob hauptsächlich aus den Mineralien Columbit, Euxenit, Olmsteadit und Samarskit. Aufgrund der sehr hohen chemischen Ähnlichkeit zu Tantal sind diese beiden Elemente nur mit großem Aufwand zu trennen. Diese Ähnlichkeit spiegelt sich auch in deren Oxiden sowie Carbiden und deren zahlreichen gemeinsamen Anwendungsgebieten wider.

Besonders die Oxide des Niobs werden in vielen technischen Anwendungen der Dünnschichttechnologie verwendet. Es existieren folgende stabile Oxidationsstufen [6]:

- NbO (Niob(II)-oxid)
- NbO_2 (Niob(IV)-oxid)
- Nb_2O_5 (Niob(V)-oxid)

Neben diesen stabilen Phasen existieren noch eine Reihe weiterer substöchiometrischer Phasen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Fokus auf die Verbindung Nb_2O_5 gelegt, da diese für die Schichtabscheidung mittels Sputtern die mit Abstand größte Bedeutung hat.

Abbildung 5.1 zeigt das Phasendiagramm des Systems Niob-Sauerstoff. Die bereits eingangs erwähnten Oxidationsstufen sind deutlich als Strichphasen zu erkennen, wobei zwischen den niedrigeren Oxidationsstufen $\alpha - Nb$, NbO und NbO_2 zwei Eutektika zu finden sind. Besonders im Bereich der höchsten Oxidationsstufe Nb_2O_5 sind einige Polymorphien und eng verwandte substöchiometrische Phasen entdeckt worden.

5.1.1 Struktur des Niob(V)-oxid und dessen substöchiometrischer Phasen

Die vollstöchiometrische Phase des Niob(V)-oxid weist starke Polymorphie auf, welche von amorph bis vollständig kristallin reicht. Sie zeigt eine äußerst komplexe Struktur. In der Literatur finden sich diverse Nomenklaturen zur Bezeichnung dieser, wobei die meist gebräuchliche von Brauer, Schäfer et al. eingeführt wurde [29, 30]. Die meisten dieser Strukturen basieren, ähnlich zum ReO_3 -Typ, auf NbO_6 Oktaedern, welche ihre Ecken teilen und zu verschiedenen Blöcken zusammengefasst werden können. Die thermodynamisch stabilste aller dieser Strukturen wird $H - Nb_2O_5$ bezeichnet, gehört zur Raumgruppe P2 und besitzt eine monokline Einheitszelle, bestehend aus 14 Formeleinheiten, dh. 28 Niobatomen und 70 Sauerstoffatomen. In welcher Form das System Niob-Sauerstoff schlussendlich kristallisiert hängt in hohem Ausmaß von den Präparationsmethoden ab. Abbildung 5.2 zeigt als

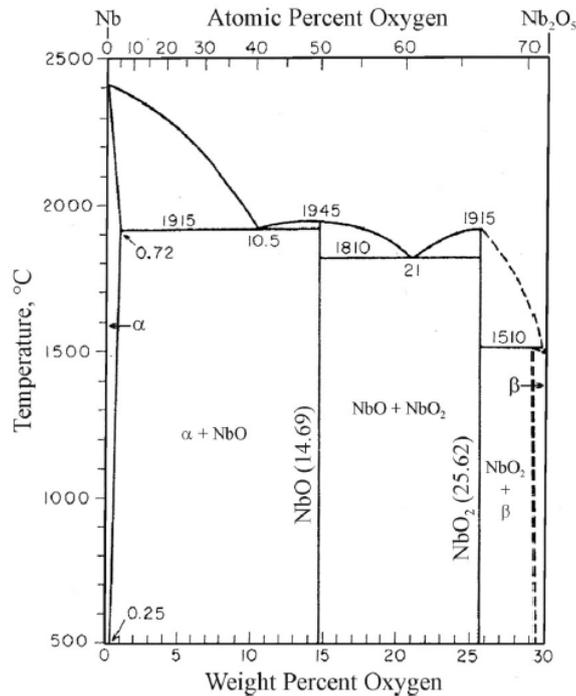


Abbildung 5.1: Phasendiagramm des Systems Niob und Sauerstoff [31]

Beispiel die Einheitszelle einer monoklin kristallisierten Nb_2O_5 -Struktur.

Durch kristallographische Scherung können zahlreiche weitere in Nb_2O_5 gefundene Phasen erklärt werden (Magneli-Phasen). Die damit einhergehende Möglichkeit, dass sich die NbO_6 Oktaeder nun auch ihre Kanten anstelle ihrer Ecken teilen können, bringt die Möglichkeit zur Änderung der Stöchiometrie. Daraus ergeben sich zwei homologe Serien substöchiometrischer Strukturen zwischen NbO_2 und Nb_2O_5 mit den allgemeinen Formeln $Nb_{3n+1}O_{8n-1}$ und $Nb_{3n}O_{8n-3}$, $n \in \{5, 6, 7, 8, 9\}$ [31]. Es sei zu erwähnen dass nicht alle Elemente dieser Reihe tatsächlich existieren und die Formel $Nb_{3n+1}O_{8n-1}$ mit $n = 9$ der Phase Nb_2O_5 entspricht. Als die wichtigsten, erforschten Phasen seien $Nb_{53}O_{122}$, $Nb_{25}O_{62}$, $Nb_{47}O_{116}$, $Nb_{22}O_{54}$ und $Nb_{12}O_{29}$ erwähnt. Die Phase mit der niedrigsten Oxidationsstufe dieser Reihe ist $Nb_{12}O_{29}$ oder in alternativer Darstellungsform $Nb_2O_{4.83}$. Abbildung 5.3 zeigt als Beispiel die Struktur der beiden Phasen $Nb_{12}O_{29}$ und $Nb_{22}O_{54}$. Ihre Struktur besteht überwiegend aus 3×4 bzw. 3×3 Blöcken, aufgebaut aus NbO_6 -Oktaeder welche sich ihre Ecken teilen.

5.1.2 Physikalische Eigenschaften von Nioboxid

Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Nioboxide hängen stark von deren exakter chemischer Zusammensetzung ab. Während das vollstöchiometrische Nb_2O_5 ein elektrischer Isolator ist, können dessen substöchiometrische Phasen beachtlich hohe metallische Leitfähigkeiten erreichen. Ihr elektrischer Widerstand sinkt mit zunehmender Substöchiometrie. Einige Arbeiten beschäftigten sich intensiv mit reduzierten Phasen um deren elektrisches, dielektrisches und magnetisches Verhalten zu untersuchen. Die hohe Leitfähigkeit konnte dabei auf Punktdefekte wie Sauerstoffleerstellen und den daraus resultierenden freien Elektronen aus der 4d Schale der Niobatome zurückgeführt werden (n-Leitung) [33]. Es wurden bei einigen Phasen Leitfähigkeiten bis zu einer Größenordnung von $10^3 S/cm$ ermittelt. Die Leitfähigkeiten der anderen stabilen Oxidationsstufen liegen in der Größenordnung von $10^{-4} S/cm$ für NbO_2 und $10^4 S/cm$ für NbO [6].

Die Dielektrizitätszahl ϵ_r von Nb_2O_5 hängt abermals stark von der vorliegenden Modifikation ab

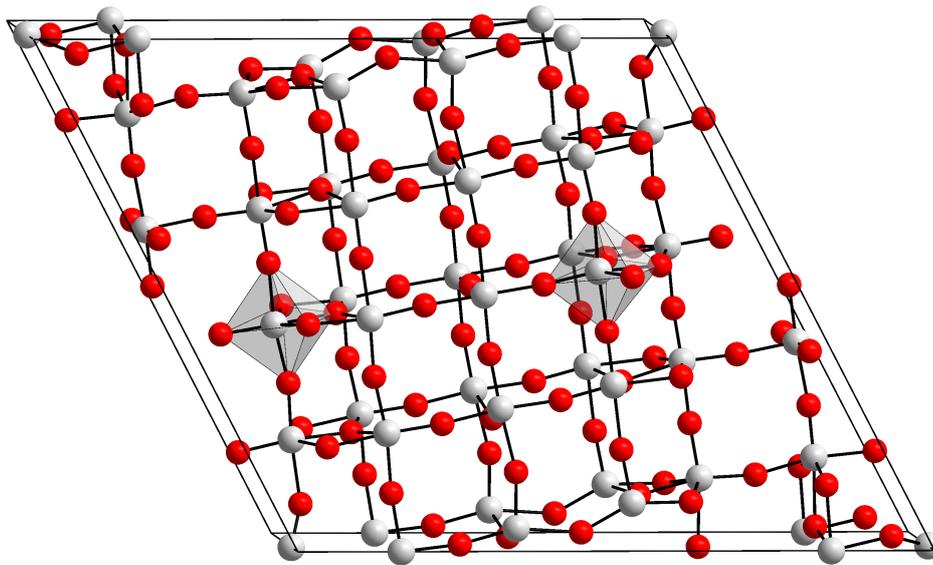


Abbildung 5.2: Einheitszelle der monoklinen Struktur von Nb_2O_5 [34]

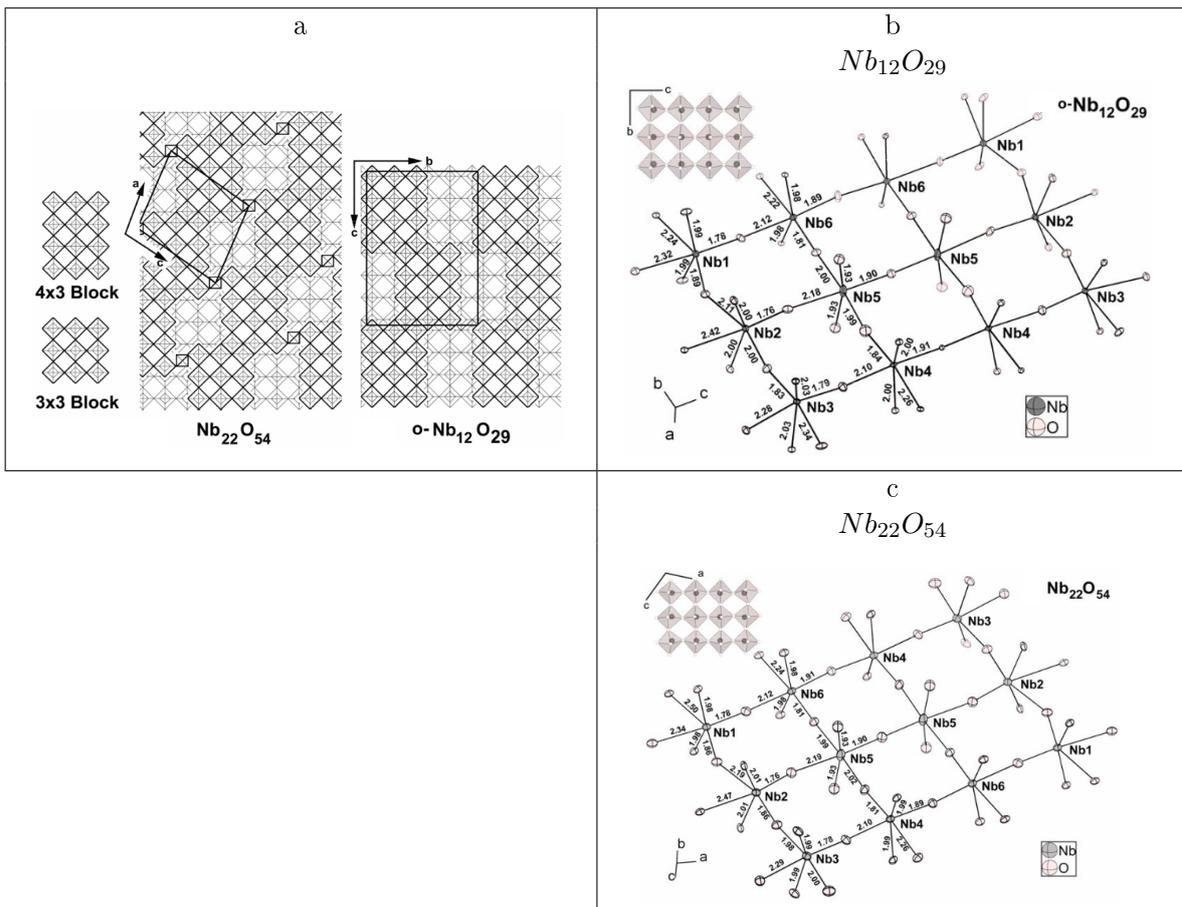


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau der Phasen $Nb_{12}O_{29}$ (b) und $Nb_{22}O_{54}$ (c); a: Aufbau der größeren 4x3 Oktaederblöcken [33].

und liegt bei einigen Strukturen zwischen 60 und 200. Als Referenz wird jedoch meist ein Wert von 41 genannt [6]. Außerdem ist zu beachten dass die Dielektrizitätszahl stark anisotropes Verhalten zeigen kann.

Die Dichte von Nb_2O_5 wird in der Literatur oft mit $4.55 \frac{g}{cm^3}$ angegeben, wobei allerdings auch hier in Abhängigkeit der genauen Kristallstruktur sehr unterschiedliche Angaben zu finden sind. Im Falle von amorphem Nb_2O_5 beträgt die Dichte nur noch $4.36 \frac{g}{cm^3}$. Die Dichten der substöchiometrischen Phasen unterscheiden sich nur geringfügig von diesen Werten, weshalb in dieser Arbeit stets von einer Dichte von $4.55 \frac{g}{cm^3}$ für Nb_2O_{5-x} , $0.2 < x < 0$ ausgegangen wird. Die Dichten der anderen Oxidationsstufen des Nioboxids NbO_2 und NbO werden in der Literatur mit $5.9 \frac{g}{cm^3}$ bzw. $7.3 \frac{g}{cm^3}$ angegeben [6].

Die Schmelzpunkte von Nb_2O_5 , NbO_2 und NbO betragen $1495^\circ C$, $1915^\circ C$ bzw. $1945^\circ C$.

5.1.3 Anwendungen von Niob(V)-oxid

Niob(V)-oxid wird zwar mengenmäßig hauptsächlich als Zwischenstufe zur Herstellung von Niob verwendet, jedoch kommen auch spezielle Anwendungen in Kondensatoren oder als optische Schicht auf Gläsern in Frage. In Kondensatoren dient es als Dielektrikum zwischen zwei Elektroden, meist bestehend aus Nb oder NbO , wodurch einige Vorteile gegenüber Tantalkondensatoren entstehen wie z.B. eine höhere Kapazität oder günstigere Produktionskosten [6]. In optischen Schichten wird unter anderem Nb_2O_5 zur Erhöhung des Brechungsindex verwendet, wodurch beispielsweise Linsen bei gleicher Brechung dünner konstruiert werden können. Die abgeschiedene Schicht hat typischerweise einen Brechungsindex von 2.3 bei einer Wellenlänge von 550nm und steigt bei niedrigeren Wellenlänge auf Werte von mehr als 2.8 [35]. Besonders in diesem Anwendungsbereich kommt häufig der Sputterprozess zum Einsatz [7].

5.2 Vorversuche

5.2.1 IHP-Versuche und Mikrostruktur

Um einen ersten Eindruck des Heißpressverhaltens von Nb_2O_5 zu erhalten wurden Versuche bei drei verschiedenen Sintertemperaturen durchgeführt. Als erste grobe Abschätzung wurden Temperaturen von etwa $\frac{3}{4}$ der Schmelztemperatur ($\frac{3}{4} * 1492^\circ C \approx 1100^\circ C$) sowie $900^\circ C$ und $1300^\circ C$ gewählt. Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt ist der Einfluss des Graphits der Matrize welche den Heißpressprozess und die Mikrostruktur beeinflussen kann. Aus diesem Grund wurden die oben genannten Versuche zwei Mal durchgeführt, einmal mit und einmal ohne BN -Schlichte (siehe Abschnitt 4.2). Die weiteren Parameter der Heißpressung wurden wie folgt gewählt:

- Probengeometrie: zylindrische Proben mit einem Durchmesser von ca. 20mm und einer Dicke von ca. 5mm
- Heizrate: $100^\circ C/min$ bis $100^\circ C$ unterhalb der Sintertemperatur, anschließend $20^\circ C/min$ bis zur Sintertemperatur
- Pressdruck: 35MPa während des gesamten Heißpressvorgangs
- Haltezeit: 20 minütiges Halten der Sintertemperatur
- Abkühlen: keine besondere Abkühlprozedur, exponentielles Abkühlverhalten

Eine Übersicht über die Parameter der Vorversuche ist in Tabelle 5.1 gegeben. Im Weiteren wurden noch 5 Zusatzproben gefertigt (siehe Diskussion weiter unten). Deren Herstellungsparameter sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Probenname	1. Heizrate [°C/min]	bis T [°C]	2. Heizrate [°C/min]	Sintertemperatur [°C]	Haltezeit [min]	BN-Schlichte ja/nein
$Nb_2O_5 - 01$	100	800	20	900	20	ja
$Nb_2O_5 - 02$	100	1000	20	1100	20	ja
$Nb_2O_5 - 03$	100	1200	20	1300	20	ja
$Nb_2O_5 - 04$	100	800	20	900	20	nein
$Nb_2O_5 - 05$	100	1000	20	1100	20	nein
$Nb_2O_5 - 06$	100	1200	20	1300	20	nein
$Nb_2O_5 - 07$	100	900	20	1000	20	ja
$Nb_2O_5 - 08$	100	1100	20	1200	20	ja

Tabelle 5.1: Probenübersicht zu den Vorversuchen. $Nb_2O_5 - 07$ und $Nb_2O_5 - 08$ wurden erst ergänzend im Anschluss an die ersten drei Proben hergestellt um die ideale Sintertemperatur genauer zu bestimmen.

Probenname	Sintertemperatur [°C]	Haltezeit [min]	Pressdruck [MPa]	Untersuchung des Einflusses von:
$Nb_2O_5 - 09$	1300	15	30	geringerem Druck/kürzerer Haltezeit
$Nb_2O_5 - 10$	1100	15	0/35	verspäteter Pressdruck
$Nb_2O_5 - 11$	800	20	35	niedrigere Sintertemperatur
$Nb_2O_5 - 12$	1300	20	35	Grafitkontakt (genauere Analyse)
$Nb_2O_5 - 13$	1200	20	35	langsamere Heizrate (50°C/min)

Tabelle 5.2: Zusatzproben zu den Nb_2O_5 Vorversuchen. Lediglich bei der Herstellung der Proben $Nb_2O_5 - 10$, -11 und -12 wurde keine BN-Schlichte zwischen Grafit und Pulver eingefügt.

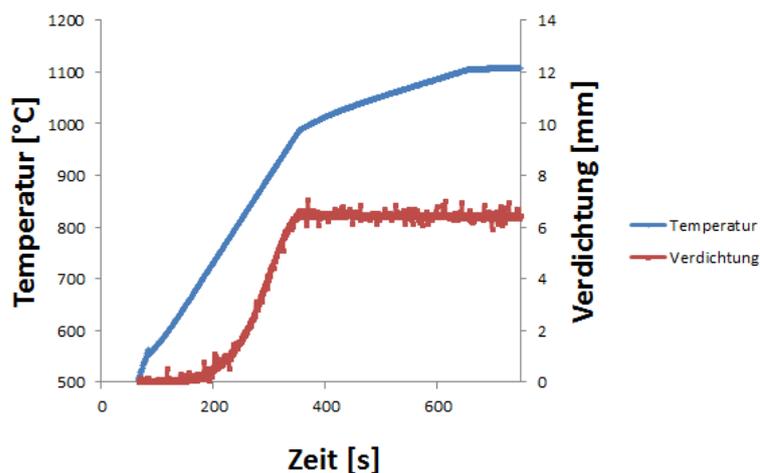


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf der Temperatur und der Verdichtung der Probe $Nb_2O_5 - 02$ in der Aufheizphase des Heißpressvorgangs. Es ist deutlich der exponentielle Verlauf der Verdichtung zwischen 700°C und 1000°C erkennbar. Der gemessene Temperaturverlauf stimmt mit dem gewünschten Verlauf in guter Näherung überein.

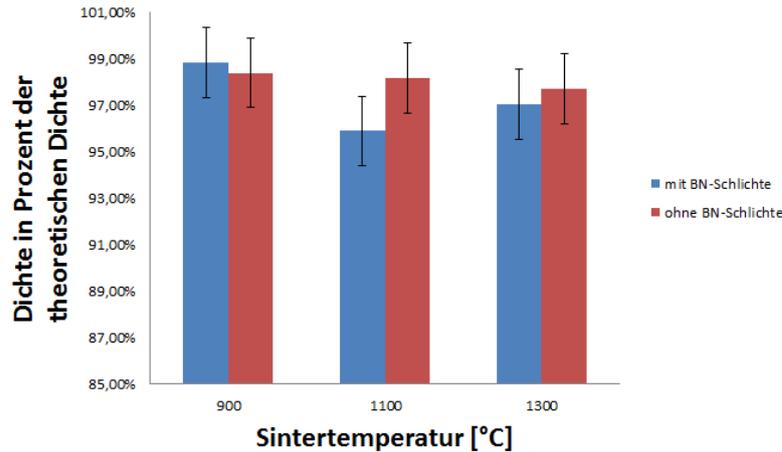


Abbildung 5.5: Die Dichten der Proben $Nb_2O_5 - 01$ bis -06 in Abhängigkeit der Sintertemperatur und der Randschichtisolierung. Alle Angaben sind in Prozent der theoretischen Dichte ($4.55 \frac{g}{cm^3}$)

Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft den Verlauf von Temperatur und Verdichtung der Probe $Nb_2O_5 - 02$ während der ersten Minuten des Heißpressvorgangs. Zwischen etwa $700^\circ C$ und $1000^\circ C$ zeigt die Verdichtung des Pulvers wie erwartet einen exponentiellen Verlauf. Nach einer uniaxialen Verdichtung von etwa 6.5 mm scheint die Probe vollständig verdichtet zu sein. Alle folgenden, kleineren Änderungen der Probengröße sind durch thermische Ausdehnungen erklärbar. Der Verlauf des Gasdrucks in der Vakuumkammer zeigt ebenso das erwartete Verhalten. Nach Abdampfen von etwaigen Flüssigkeitsfilmen oder anderen Verunreinigungen innerhalb der Kammer bei etwa $500^\circ C$ zeigt die Aufzeichnung des Luftdrucks keine weiteren signifikanten Einbrüche im Vakuum.

Abbildung 5.5 zeigt den Verlauf der ermittelten archimedischen Dichten, gemessen in Prozent der theoretischen Dichte ($4.55 \frac{g}{cm^3}$), in Abhängigkeit der Sintertemperaturen und der Randschichtisolierung. Es ist eine leichte, jedoch kaum aussagekräftige Tendenz zur Abnahme der Dichte mit höheren Temperaturen erkennbar was auf Defekt- und Porenbildung durch Verdampfen des Materials oder die Entstehung neuer Phasen hindeutet. Da jedoch sämtliche anderen, stabilen Phasen von Nioboxid eine höhere Dichte als Nb_2O_5 besitzen, muss deshalb von einer zunehmend hohen Defektdichte oder durch Verdampfungsprozesse entstandenen Poren ausgegangen werden. Zur ersten Analyse der Mikrostruktur wurden die Proben im Querschnitt geteilt, in einer Bakelitform eingebettet, plan geschliffen und mit Hilfe einer Diamantsuspension der Feinheit 1μ poliert (siehe Abschnitt 4.2). Abbildung 5.6 zeigt eine Übersicht über die Mikrostrukturen der hergestellten Proben.

Es sind einige Tendenzen erkennbar:

- Der Heißpressprozess reduzierte das Niob(V)-oxid bei allen Temperaturen zu einer anderen, substöchiometrischen Phase Nb_2O_{5-x} ($x < 0.1$). Deshalb wechselten die Proben ihre Farben von weiß zu einem dunklen grau und besitzen eine nicht vernachlässigbare elektrische Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 5.2.3 und die weiter unten erläuterte XRD-Analyse) Bei den bei $900^\circ C$ gesinterten Proben $Nb_2O_5 - 01$ und -04 sind nach genauerem Betrachten Bereiche bestehend aus verschiedenen Phasen sichtbar. Dies lässt den Schluss zu, dass dieser Reduktionsvorgang knapp unterhalb von $900^\circ C$ startet. Eine weiter unten diskutierte, bei $800^\circ C$ gesinterte Zusatzprobe ($Nb_2O_5 - 11$) bestätigt diese Annahme.
- Bei einer Sintertemperatur von $1300^\circ C$ sind vermehrt größere geschlossene Poren erkennbar (Proben $Nb_2O_5 - 03$ und -06). Es wird vermutet, dass sich bei dieser Temperatur Verdampfungsprozesse bemerkbar machen. Eine weitere Reduktion von Nb_2O_5 durch Temperaturer-

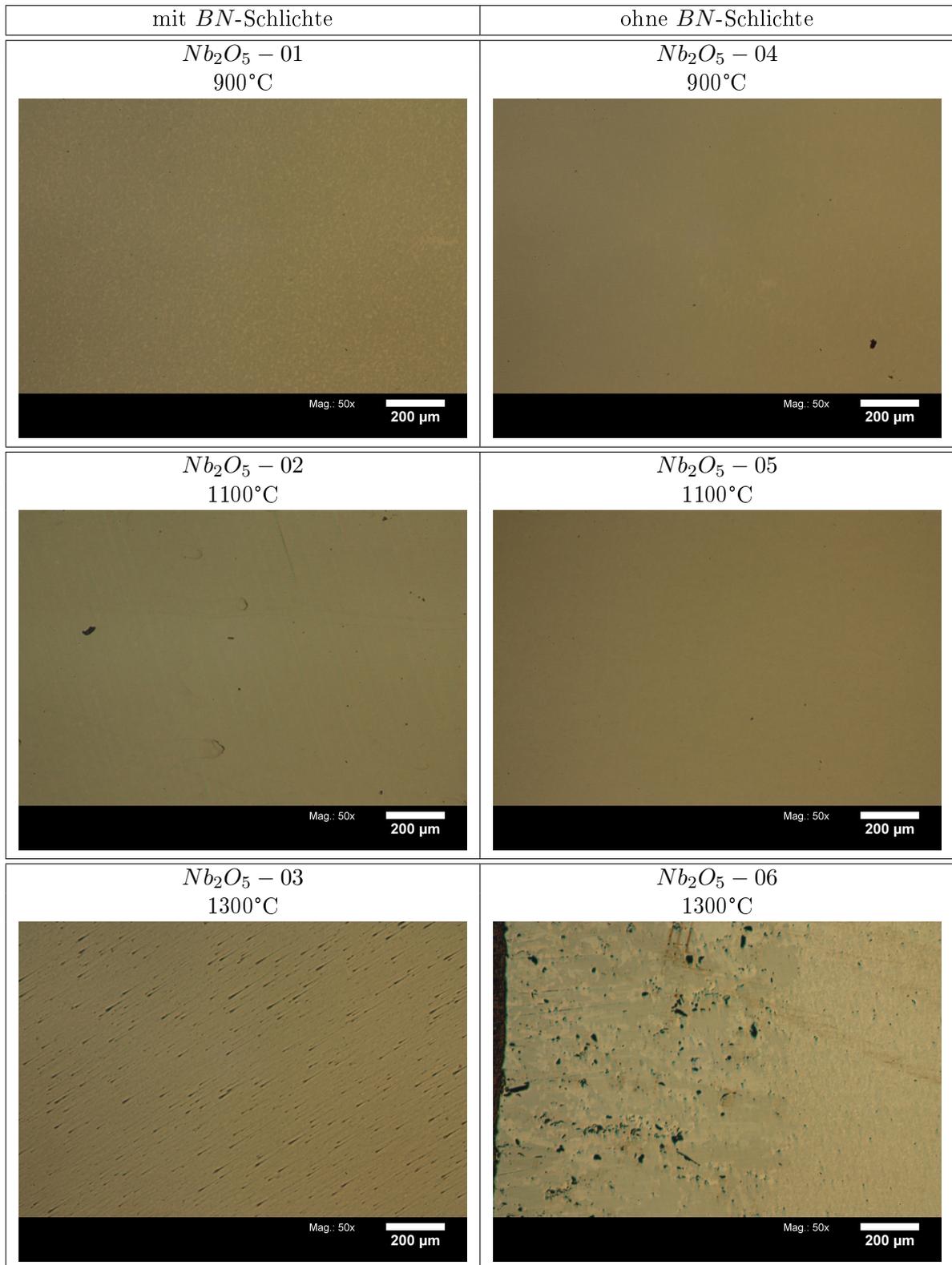


Abbildung 5.6: Mikrostruktur der Nb_2O_5 -Proben bei verschiedenen Sintertemperaturen. Ab einer Temperatur von 1300°C sind zunehmend Poren und Randeﬀekte erkennbar.

höhung scheint unter anderem aus diesem Grund nicht sinnvoll.

- Bei 1300°C entstand außerdem in der Randschicht der Probe $Nb_2O_5 - 06$ eine hoch poröse Zone mit einer Dicke von ca. 1mm. Bei der Probe $Nb_2O_5 - 03$, welche durch Bornitrid vom Graphit getrennt wurde, konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden, weshalb vermutet wurde dass das Nb_2O_5 bei Temperaturen von 1300°C mit Graphit wie folgt reagiert: $Nb_2O_5 + 7C \rightarrow 2NbC + 5CO$ oder $Nb_2O_5 + xC \rightarrow Nb_2O_{5-x} + xCO$ mit $x > 1$. Das so entstandene Gas bewirkte einen kurzzeitigen, nicht messbaren Anstieg des Gasdrucks bevor es wieder von der Vakuumpumpe abgepumpt wurde. Die durch diese Reaktion entstanden Produkte besitzen naturgemäß völlig andere physikalische Eigenschaften und erzeugen somit eine poröse, nicht verdichtete Struktur.
- Auch bei der Probe $Nb_2O_5 - 03$, welche bei 1300°C, isoliert vom Graphit, gesintert wurde konnte ein gewisser Randeffect beobachtet werden. Dieser zeigt sich jedoch nur durch Beobachtung des polierten Schliffbilds an einem etwas dunkleren Probenrand. Unter dem Lichtmikroskop wurde allerdings keine Veränderung beobachtet. Dieser Effekt wurde ebenso bei der Probe $Nb_2O_5 - 05$, welche bei 1100°C gesintert wurde, in abgeschwächter Form festgestellt.

Die aus diesen Versuchen erhaltenen Erkenntnisse lassen den Schluss zu dass die optimale Sintertemperatur bei ca. 1100°C liegt. Außerdem ist es zur Herstellung möglichst homogener Proben notwendig eine Schicht aus Bornitrid zwischen Matrizze und Pulver einzufügen. Zur Untermauerung dieser Schlussfolgerungen wurden noch zwei weitere Proben ($Nb_2O_5 - 07$ und -08) bei Sintertemperaturen von 1000°C und 1200°C hergestellt.

Im Zuge weitergehender Untersuchungen wurden die Proben $Nb_2O_5 - 01, -02, -03, -07$ und -08 , sowie das unbehandelte Pulver mit Hilfe einer XRD-Analyse genauer charakterisiert.

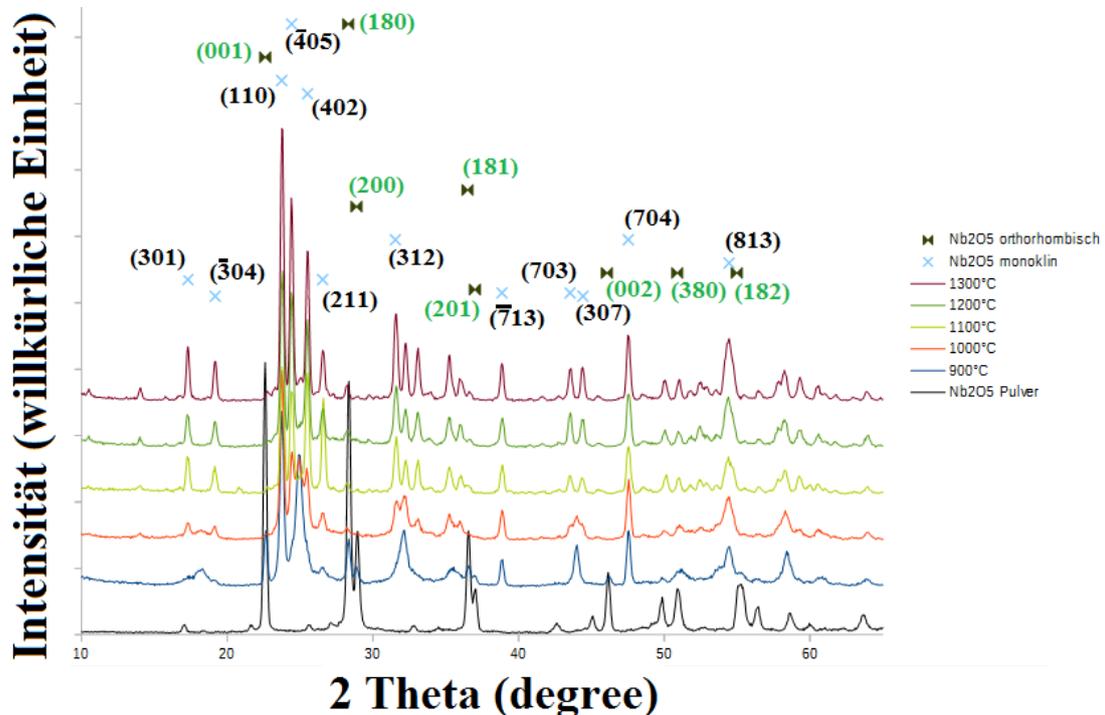


Abbildung 5.7: XRD-Diffraktogramme der Proben $Nb_2O_5 - 01, -02, -03, -07$ und -08 . Die Punkte kennzeichnen an Probenstandards gemessene Peaks. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die markantesten Reflexionen eingezeichnet.

Abbildung 5.7 zeigt die Diffraktogramme der Proben im direkten Vergleich mit dem ungesinteren Pulver zur besseren Vergleichbarkeit untereinander. Zusätzlich sind noch die intensivstärksten Peaks zweier Referenzproben bestehend aus monoklinem bzw. orthorhombischen Nb_2O_5 eingetragen. Das ungesinterte Pulver weist hauptsächlich orthorhombisches Nb_2O_5 auf, während bei den Proben hauptsächlich Phasengemische bestehend aus orthorhombischem und monoklinem Nb_2O_5 vorliegen, wobei das Mengenverhältnis monoklin zu orthorhombisch mit der Sintertemperatur steigt. Anhand der markanten Peaks in den Bereichen 15° - 20° , 22° - 28° und 40° - 50° ist die monokline Phase besonders leicht zu identifizieren. Durch die Überlappung dieser beiden Phasen in der Probe kommt es zu Gitterverzerrungen, was sich durch kleine Verschiebungen der Peaks gegenüber den Standards im XRD-Spektrum niederschlägt. Auch der Grad der Kristallinität steigt mit der Sintertemperatur der Proben an, was sich durch die zunehmenden Peakschärfen bemerkbar macht.

Eine Untersuchung der Probe $Nb_2O_5 - 02$ unter dem Rasterelektronenmikroskop brachte weitere Details zum Vorschein. Bei einer Vergrößerung von 1000x wurden feine, homogen verteilte Poren sichtbar, welche jedoch aufgrund ihrer geringen Größe kaum einen Einfluss auf das spätere Sputterverhalten besitzen (Abbildung 5.8). Die Analyse der Rückstreuerelektronen weist auf eine homogene chemische Zusammensetzung hin. Eine zusätzlich durchgeführte EDX-Analyse im Linescan Modus zeigte dass die chemische Zusammensetzung über Strecken von mehr als $200\mu\text{m}$ sowohl am Probenrand als auch im Probenkern konstant bleibt. Das atomare Verhältnis von Niob zu Sauerstoff ($27 : 73\text{at}\%$) bestätigt die bei der XRD-Analyse gemessenen nahstöchiometrischen Nb_2O_5 Phasen (Abbildung 5.9).

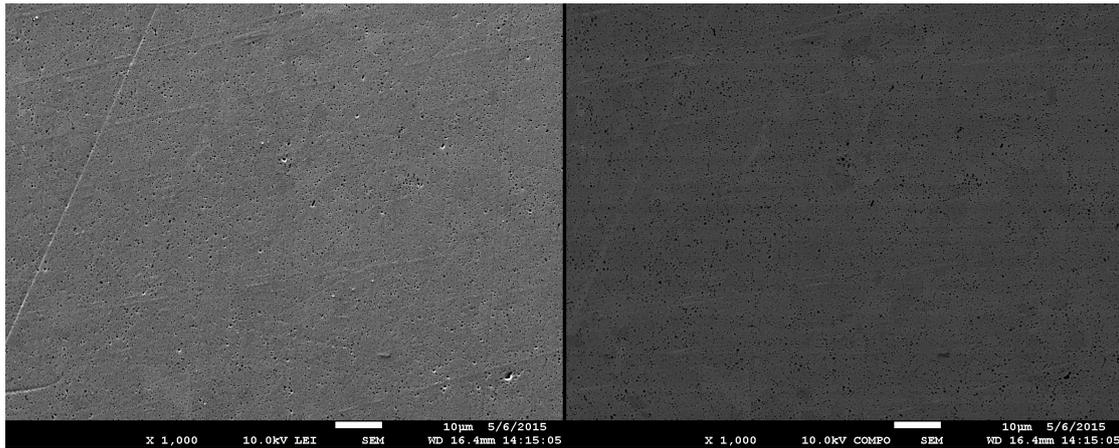


Abbildung 5.8: Mikrostruktur der Probe $Nb_2O_5 - 02$. Bei der hier ausgewählten Vergrößerung wird die feine poröse Struktur deutlich. Eine zufriedenstellend hohe Homogenität ist gegeben. links: Sekundärelektronenbild; rechts: Rückstreuerelektronenbild

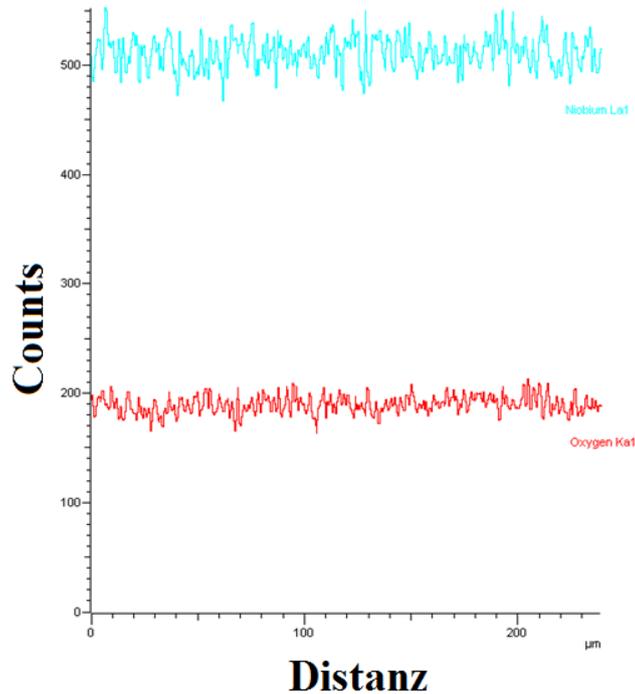
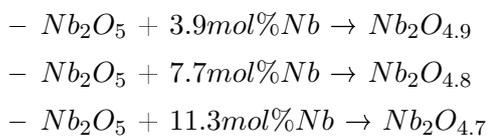


Abbildung 5.9: EDX-Analyse der Probe $Nb_2O_5 - 02$ zur Untersuchung von Randeffekten. Der Scan beginnt unmittelbar am Rand der Probe und verläuft über $200\mu m$ direkt ins Probeninnere.

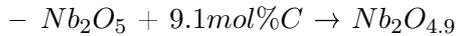
Um den Einfluss der Heizrate, des Pressdrucks und der Sinterdauer zu untersuchen wurden einige weitere Proben hergestellt (siehe Tabelle 5.2). Ihre Untersuchung zeigte dass ein Pressdruck von mindestens $30MPa$ zur vollständigen Verdichtung notwendig ist und dass in Maßen gehaltene Änderungen der Heißpressparameter wie z.B. eine langsamere Heizrate von $50^\circ C/min$ und eine veränderte Haltezeit keinen Einfluss auf die Mikrostruktur haben. Die Probe $Nb_2O_5 - 11$ wurde analog zu den Proben $Nb_2O_5 - 01$ bis -03 bei einer Sintertemperatur von $800^\circ C$ gefertigt. Sie zeigt eine unzureichend hohe Dichte von $3.77 \frac{g}{cm^3}$ (83% der theoretischen Dichte) und eine hoch poröse Mikrostruktur. Am deutlichsten unterschied sich diese Probe von den anderen dieser Reihe durch ihre weiße Farbe, was auf vollstöchiometrisches Nb_2O_5 hindeutet. Als Konsequenz wurde geschlossen dass zur ausreichenden Verdichtung eine Sintertemperatur von mindestens $900^\circ C$ gewählt werden sollte.

Um den elektrischen Widerstand der Proben weiter zu verringern wurde versucht die Reduktion von Nb_2O_5 durch Beimischung anderer Elemente zu steigern.

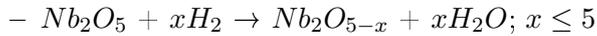
- Die einfachste Möglichkeit ist die Beimischung des Reinmetalls Niob (Nb). Ein großer Vorteil dieser Methode ist der Erhalt der chemischen Reinheit. Wie bereits in der Kurzfassung erwähnt soll hier speziell der Einfluss verbleibender Nb -Körner untersucht werden. Es wurden drei verschiedene Zusatzmengen gewählt, welche rechnerisch nach vollständiger Eindiffusion und Vernachlässigung der Reduktion des Heißpressvorganges selbst auf folgende Stöchiometrien führen:



- Eine andere Möglichkeit besteht in der Beigabe von Graphitpulver. Eine Schwierigkeit dieser Methode ist die Wahl der richtigen Reaktionstemperatur damit keine Bildung von NbC auftritt und der gesamte enthaltene Kohlenstoff in Form von CO oder CO_2 entweicht.



- Weiters ist es möglich Nb_2O_5 durch H_2 zu reduzieren:



Reduktion mittels Niob

Aufgrund der Erfahrung aus den vorangegangenen Versuchen, wurde mit der Herstellung von Proben aus der ersten Pulvermischung $Nb_2O_5 + 3.9mol\%Nb$ bei Sintertemperaturen von $1000^\circ C$, $1100^\circ C$ und $1200^\circ C$ begonnen.

Außerdem wurden gegenüber den vorherigen Versuchen mit Nb_2O_5 stets BN -Schichten eingefügt und die ersten Heizraten auf $50^\circ C/min$ gesenkt um auftretende Temperaturgradienten zu mindern. Die übrigen Heißpressparameter wurden direkt übernommen:

- Probengeometrie: zylindrische Proben mit einem Durchmesser von ca. 20mm und einer Dicke von ca. 5mm
- Heizrate: $50^\circ C/min$ bis $100^\circ C$ unterhalb der Sintertemperatur, anschließend $20^\circ C/min$ bis zur Sintertemperatur
- Pressdruck: 35MPa während des gesamten Heißpressvorgangs
- Haltezeit: 20 minütiges Halten der Sintertemperatur
- Abkühlen: keine besondere Abkühlprozedur, exponentielles Abkühlverhalten

Die Prozessparameter sind in den Tabellen 5.3, 5.4 sowie 5.5 zusammengefasst.

Probenname	1. Heirate [$^\circ C/min$]	bis T [$^\circ C$]	2. Heizrate [$^\circ C/min$]	Sintertemperatur [$^\circ C$]	Haltezeit [min]	BN -Schlichte ja/nein
$Nb_2O_{4.9} - 01$	50	900	20	1000	20	ja
$Nb_2O_{4.9} - 02$	50	1000	20	1100	20	ja
$Nb_2O_{4.9} - 03$	50	1100	20	1200	20	ja

Tabelle 5.3: Proben aus der Pulvermischung $Nb_2O_5 + 3,9mol\%Nb$. Die übrigen Heißpressparameter wurden von den Versuchen mit Nb_2O_5 übernommen.

Probenname	Sintertemp. [$^\circ C$]	Haltezeit [min]	Pressdruck [MPa]	Untersuchung des Einflusses von:
$Nb_2O_{4.9} - 04$	1300	15	30	geringerer Pressdruck/ geringere Haltezeit
$Nb_2O_{4.9} - 05$	1100	20	0/30	zeitlich veränderter Pressdruck
$Nb_2O_{4.9} - 06$	1100	20	35	geringe Heizrate
$Nb_2O_{4.9} - 07$	1300	20	35	geringe Heizrate / keine BN -Schlichte
$Nb_2O_{4.9} - 08$	1300	40	35	längere Haltezeit / keine BN -Schlichte
$Nb_2O_{4.9} - 09$	1000	40	35	längere Haltezeit
$Nb_2O_{4.9} - 10$	1300	20	35	Sintertemperatur
$Nb_2O_{4.9} - 11$	1200	40	35	längere Haltezeit

Tabelle 5.4: Zusatzproben der Reduktionsversuche mittels der Pulvermischung $Nb_2O_5 + 3,9mol\%Nb$

Probenname	Sintertemperatur	Haltezeit	Pressdruck	Diffusionsgrad der Niob-Körner
$Nb_2O_{4.8} - 01$	1100	20	35	teilweise eindiffundiert
$Nb_2O_{4.7} - 01$	1100	20	35	teilweise eindiffundiert
$Nb_2O_{4.8} - 02$	1200	20	35	beinahe ausschließlich NbO_2 -Körner
$Nb_2O_{4.8} - 03$	1300	20	35	Verbleib von NbO_2 -Körnern
$Nb_2O_{4.7} - 02$	1300	20	35	Verbleib von NbO_2 -Körnern

Tabelle 5.5: Proben mit weiter erhöhtem Niobgehalt

Die Verläufe der Verdichtungen über die Zeit sind denen der Reinproben sehr ähnlich. Es zeigte sich keine Veränderung jener Temperatur bei welcher der Verdichtungsprozess einsetzt (Abbildung 5.10 a).

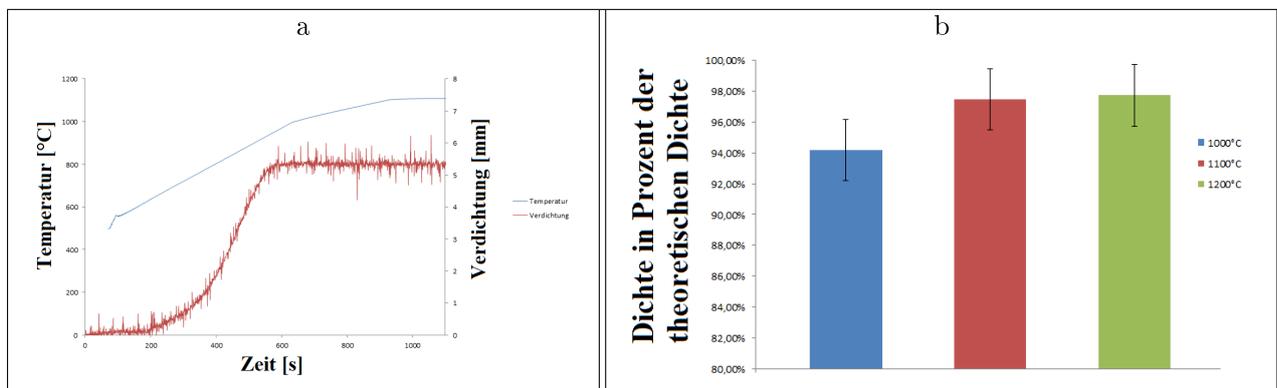


Abbildung 5.10: a: Verlauf der Temperatur (blau) und der Verdichtung (rot) der Probe $Nb_2O_{4.9} - 02$; b: Dichten der Proben in Abhängigkeit der Sintertemperatur

Die Dichte der hergestellten Proben liegt bei etwa 97% der theoretischen Dichte (Abbildung 5.10 b), was auf eine gute Kompaktierung hindeutet. Abbildung 5.11 zeigt die erhaltenen Mikrostrukturen. Der Einfluss der Sintertemperatur auf die Homogenisierung des Gefüges durch Diffusion ist klar ersichtlich. Bei der bei 1000°C heißgepressten Probe $Nb_2O_{4.9} - 01$ sind praktisch noch alle Nb -Körner mit einer veränderten Stöchiometrie an der Kornoberfläche erkennbar.

Bei einer Sintertemperatur von 1100°C (Probe $Nb_2O_{4.9} - 02$) sind bereits einige Bereiche mit Nb -reicher Phase vollständig verschwunden. Lediglich eine etwas dunkler als die übrige Matrix erscheinende, porenfreie Zone bleibt übrig. Schließlich sind bei einer Sintertemperatur von 1200°C (Probe $Nb_2O_{4.9} - 03$) alle stark Nb -reichen Phasen vollständig verschwunden. Ihre ehemaligen Positionen sind aber noch durch dunklere porenfreie Zonen erkennbar.

Da im Zuge dieser Arbeit speziell der Einfluss verbliebender Nb -Körner bzw. Nb -reicher Phasen auf das Sputterverhalten untersucht werden soll (siehe Abschnitt 5.3), wäre in diesem Zusammenhang die bei einer Temperatur von 1100°C entstandene Mikrostruktur von großem Interesse. Diese Temperatur liegt exakt so hoch dass innerhalb der 20 minütigen Haltezeit nur ein Teil der Nb -reichen Phasen in die Matrix eindiffundieren kann. Durch kleine Variationen dieser Heißpressparameter kann deshalb die Mikrostruktur sehr gut eingestellt werden.

Untersuchungen der Probe $Nb_2O_{4.9} - 02$ im Elektronenmikroskop zeigten mit Hilfe der EDX-Analyse, dass die äußere Schicht um ein nicht vollständig eindiffundiertes Korn eine beinahe 66.6 : 33.3at%-ige Mischung aus Niob und Sauerstoff darstellt, was den Schluss nahe legt dass es sich hierbei um NbO_2 handelt. Eine weitere Schicht, welche den inneren Kern des Kornes teilweise bedeckt besteht zu etwa 50at% aus Niob, was auf die Existenz von NbO zurückgeführt wurde. Der innere

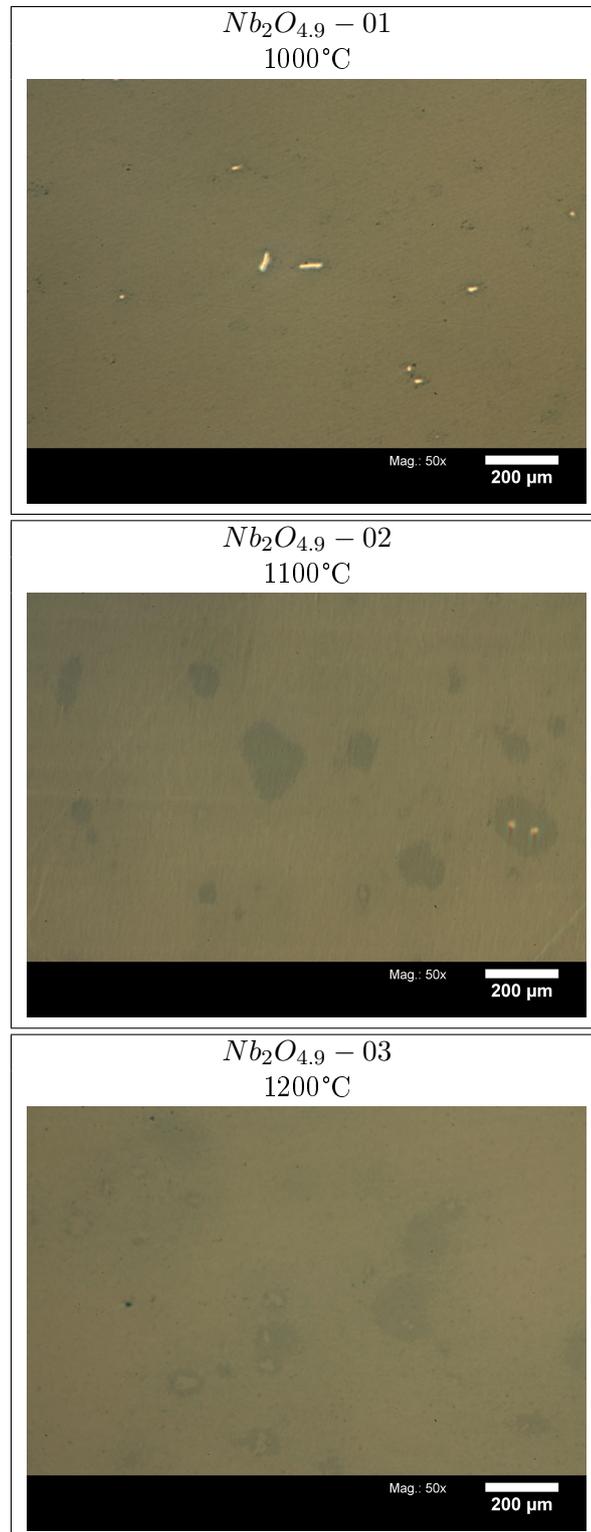


Abbildung 5.11: Mikrostrukturen der Proben $Nb_2O_5 + 3.9mol\%Nb$

Kern selbst weist nur geringe Spuren von Sauerstoff auf, weshalb er weitgehend als Reinmetall betrachtet werden kann (Abbildung 5.12).

Weitere EDX-Analysen zeigten dass die Matrix in der Nähe der Körner kaum Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung aufweist verglichen mit Gebieten weitab von Körnern.

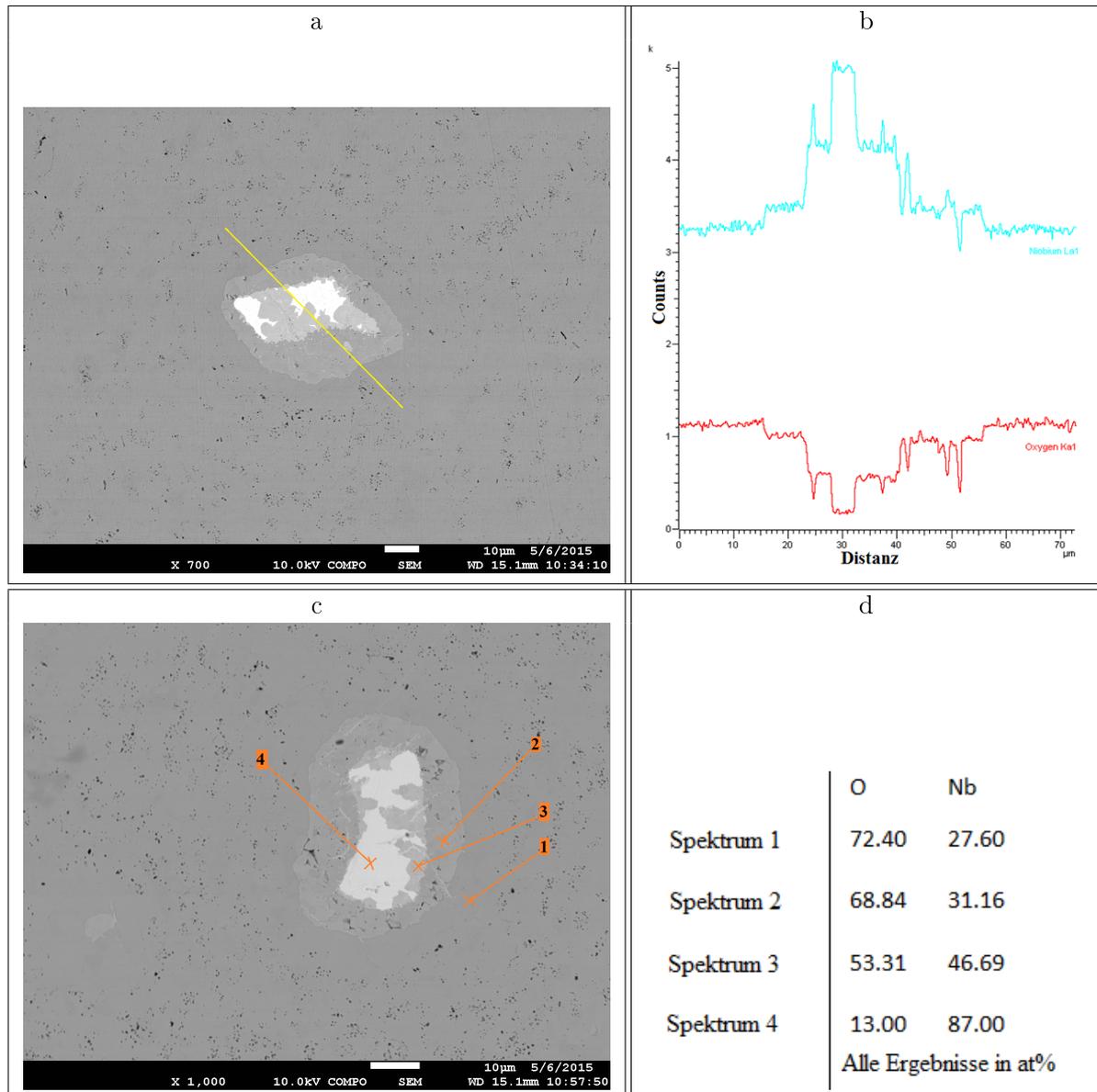


Abbildung 5.12: a: Nb-Korn der Probe $Nb_2O_{4,9}$ – 02. Es sind deutlich die Zonen unterschiedlicher Oxidationsstufen zu erkennen. Die gelbe Linie kennzeichnet den Verlauf des in (b) dargestellten EDX-Linescans. Zur Identifizierung der beiden Elemente wurden die charakteristischen Spektrallinien $L\alpha_1$ des Niobs und $K\alpha_1$ des Sauerstoffs verwendet. Die in (d) dargestellte EDX-Analyse legt den Schluss nahe dass es sich um die Oxide NbO im Kernbereich, NbO_2 im Außenbereich und Nb_2O_5 abseits des Korns handelt. In (c) sind die dazu gehörenden Messpunkte dargestellt

Neben den bereits erwähnten Proben wurden noch weitere Versuche durchgeführt um den Einfluss der verschiedenen Heißpressparameter auf die Probeneigenschaften zu untersuchen (Tabelle 5.4). Es zeigten sich jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf die Mikrostruktur. Kleinere bzw. größe-

re Heizraten können in einem hohen Ausmaß durch Verkürzung bzw. Verlängerung der Haltezeit ausgeglichen werden. Eine erhöhte Sintertemperatur von 1300°C (Probe $Nb_2O_{4.9} - 10$) führte im Vergleich zu der Probe $Nb_2O_5 - 03$ zu einer etwas geringeren, jedoch noch immer nicht vernachlässigbaren Porendichte. Als Pressdruck sollten wie zuvor mindestens 35MPa gewählt werden. Im Zuge weiterer Versuche mit einer verlängerten Haltezeit von 40 Minuten konnte festgestellt werden dass die Temperatur die Eindiffusion der Körner weitaus stärker beeinflusst als die Heißpressdauer.

In weiterer Folge wurden auch Proben mit zwei höheren Niob-Gehalten hergestellt (Tabelle 5.5). Aufgrund der hohen Anzahl von Niob-Körnern in diesen Proben kommt der Diffusionsprozess ab einem gewissen Punkt trotz höherer Sintertemperaturen zum Erliegen da die Nb_2O_5 -Matrix ihren höchsten, thermodynamisch möglichen Reduktionsgrad erreicht. Die Mikrostrukturen dieser Proben bestehen deswegen aus einer stark substöchiometrischen Nb_2O_5 Matrix und Körnern aus NbO_2 (Abbildung 5.13). Es scheint jedoch nicht sinnvoll eine solche Mikrostruktur anzustreben, da die Inhomogenitäten die Bruchzähigkeit verringern und kaum zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit beitragen.

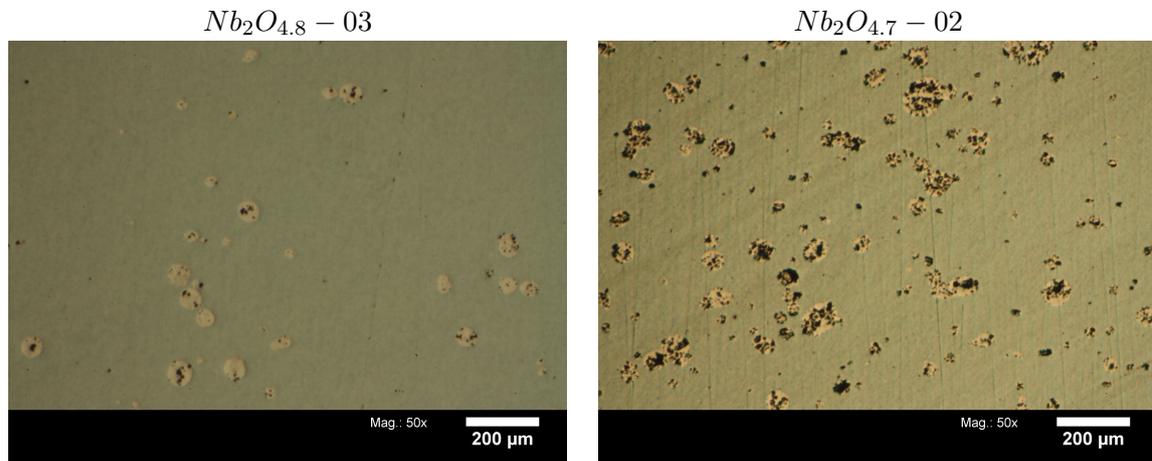


Abbildung 5.13: Mikrostruktur der Proben $Nb_2O_{4.8} - 03$ und $Nb_2O_{4.7} - 02$; Die verbliebenen Phasen aus NbO_2 diffundieren trotz erhöhter Temperatur nicht mehr in die Matrix ein.

Fast alle Dichten dieser Proben lagen bei über 95% der theoretischen Dichte, lediglich die Probe $Nb_2O_{4.7} - 01$ kam auf 94%. Es wurde vermutet dass der Niobgehalt so hoch war, dass sich die optimale Sintertemperatur zu höheren Werten verschob. Bestätigt wurde dies durch die Probe $Nb_2O_{4.7} - 02$, deren Dichte wieder zufriedenstellend hoch war.

Eine zusätzlich durchgeführte XRD-Analyse (nicht abgebildet) ergab, wie schon bei den Reinproben, eine Mischung aus monokliner und orthorhombischer Kristallstruktur, deren Gewichtung sich mit zunehmender Sintertemperatur zum monoklinen System verschiebt. Das zusätzliche Niob in diesen Proben verstärkte diesen Prozess merkbar und verzerrte gleichzeitig die Einheitszelle, erkennbar an der Verschiebung einiger Peaks. Der Anteil amorpher Bereiche steigt mit dem Niobgehalt, was deutlich an der Verbreiterung einiger Peaks zu sehen ist. Diese Verstärkung der Phasenumwandlung wurde auf die Kristallstruktur der substöchiometrischen Phasen und die dadurch erleichterte Diffusion zurückgeführt. Zusammengefasst zeigte sich, dass Proben mit hohem Nb -Gehalt ähnliche XRD-Diffraktogramme zeigten wie Nb_2O_5 -Proben mit weitaus höherer Sintertemperatur. Abbildung 5.14 zeigt als Beispiel hierfür die Überlagerung der XRD-Diffraktogramme der Proben $Nb_2O_{4.7} - 01$ (gesintert bei 1100°C) und $Nb_2O_5 - 03$ (gesintert bei 1300°C).

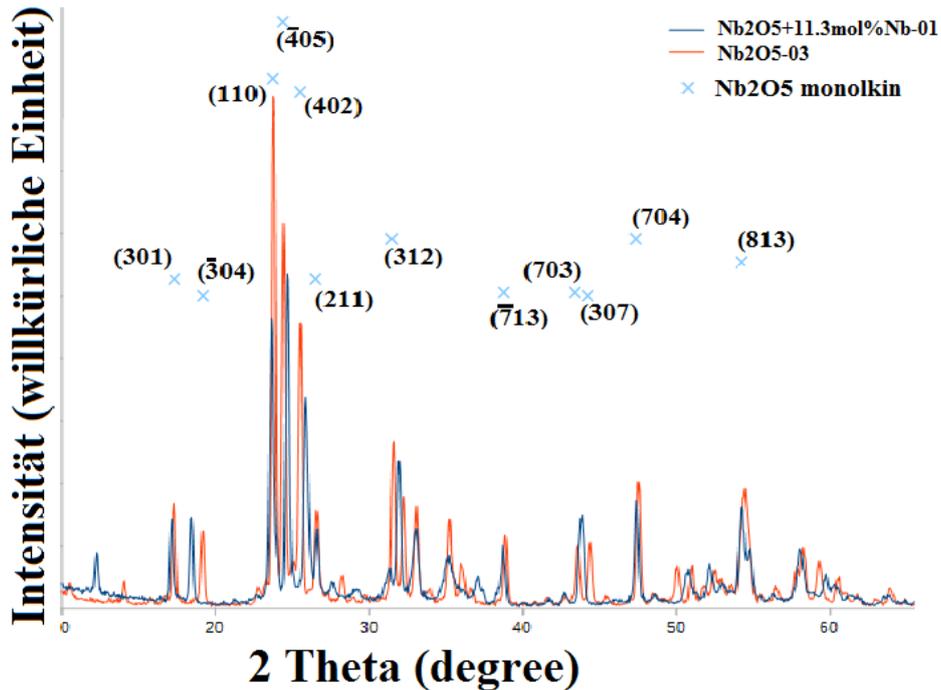


Abbildung 5.14: XRD-Analyse der Proben $Nb_2O_5 - 03$ und $Nb_2O_{4.7} - 01$. Obwohl die Sintertemperaturen der Proben weit auseinander liegen zeigen sich große Ähnlichkeiten. Das hinzugefügte Niob scheint den Umwandlungsprozess von einer orthorhombischen zu einer monoklinen Kristallstruktur zu verstärken und die Einheitszelle zu verzerren.

Reduktion mittels Graphit

Wie bereits zuvor angesprochen beinhaltet diese Methode der Reduktion einige Schwierigkeiten in Bezug auf Verdichtung und chemische Reinheit. Aus diesem Grund sollte eine möglichst hohe Temperatur gewählt werden um den zugegebenen Kohlenstoff vollständig reagieren lassen zu können. Dennoch besteht ebenso die Gefahr, dass der Kohlenstoff sich nicht an den Sauerstoff, sondern an das Niob bindet und NbC oder ähnliche Produkte entstehen. Da den entstehenden Gasen genügend Raum zu entweichen gegeben werden sollte, wird bei diesen Proben der Pressdruck erst nach einer gewissen Zeit, in welcher die Reduktion ablaufen kann, erzeugt. Dieser Prozess wurde bereits mit reinem Nb_2O_5 -Pulver unter gleichen Bedingungen getestet, wobei keine signifikanten Unterschiede zu den übrigen Proben festgestellt werden konnten (Tabelle 5.2).

Probenname	Sintertemperatur	Haltezeit	BN -Schlichte	Pressdruck	Bemerkungen
	[°C]	[min]		[MPa]	
$Nb_2O_{4.9} - C1$	1300	10	ja	0/35	inhomogene Probe
$Nb_2O_{4.9} - C2$	1300	20	ja	35	inhomogene Probe

Tabelle 5.6: Reduktionsversuche mittels Graphit

Die Versuche wurden mit einer Pulvermischung aus $Nb_2O_5 + 9.1mol\%C$, welche theoretisch nach vollständiger Reaktion auf $Nb_2O_{4.9}$ führen sollte, bei einer Temperatur von $1300^\circ C$ hergestellt. Die übrigen Prozessparameter sind in Tabelle 5.6 gegeben. Erst 5 Minuten nach Erreichen dieser

Temperatur wurde die Presskraft auf die Probe ausgeübt. Die so erhaltene Probe zeigte eine hohe Inhomogenität (Abbildung 5.15) und eine Dichte von lediglich 92% des theoretischen Wertes. Um die optimale Kompaktierung wieder zu erlangen, wurde beim nächsten Versuch die Presskraft bereits bei Raumtemperatur ausgeübt, was jedoch nur zu einer kleinen Verbesserung führte. Die Oberflächen beider Proben zeigten eine hohe Inhomogenität und einen nicht verschwindenden Anteil an Graphit. Eine durchgeführte XRD-Analyse (nicht abgebildet) zeigte zwar keine qualitativen Unterschiede zur Probe $Nb_2O_5 - 03$, jedoch musste aufgrund der Entdeckung von Graphit an der Oberfläche von einer chemischen Verunreinigung ausgegangen werden. Die Tatsache dass der zugeführte Graphit bei einer Temperatur von $1300^\circ C$ nicht vollständig reagierte, ließ den Schluss zu, dass diese Reduktionsmethode weit schwieriger zu kontrollieren ist und zahlreiche Nachteile gegenüber der Reduktion mittels Niob aufweist. Aus diesem Grund wurde auf weitere Versuche verzichtet.

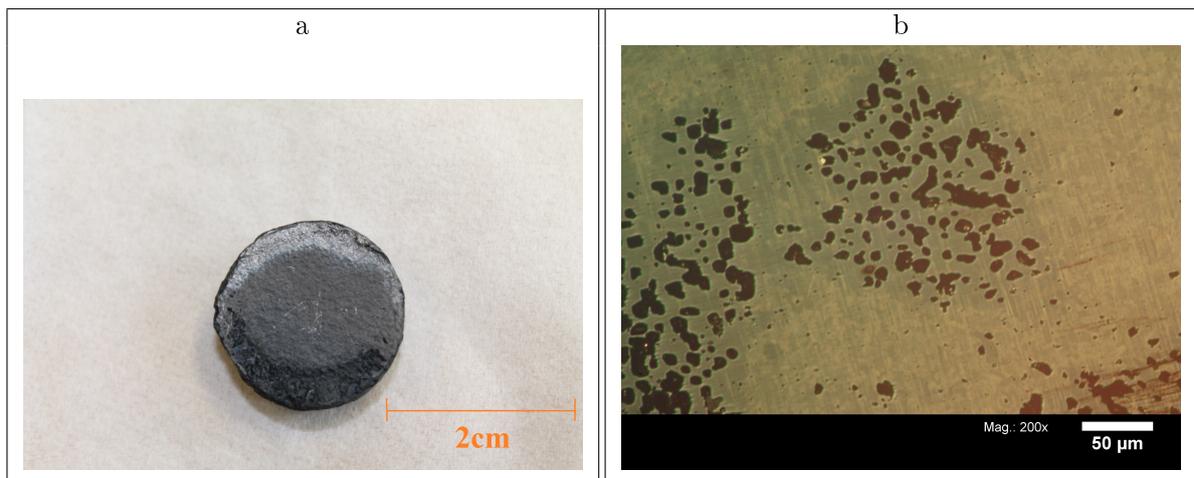


Abbildung 5.15: a: Probe $Nb_2O_{4.9} - C1$ mit inhomogener, graphithaltiger Oberfläche, b: Die erhaltene Mikrostruktur zeigt deutliche Poren

Reduktion mittels Wasserstoff

Im Gegensatz zu den anderen Methoden wird hier das Pulver noch vor dem Heißpressvorgang reduziert. Hierzu wurde eine ausreichend große Menge Nb_2O_5 Pulver unter einer Wasserstoffatmosphäre auf $1300^\circ C$ für 40 Stunde erhitzt. Das so erhaltene Pulver verlor, wie erwartet, an Gewicht, änderte seine Farbe von weiß auf dunkelgrau und zeigte aufgrund erster Sinterprozesse eine erhöhte Korngröße (Abbildung 5.16).



Abbildung 5.16: Das Pulver vor (links) und nach (rechts) der Reduktion mittels Wasserstoff.

Aus diesem behandelten Pulver wurde im Anschluss durch Heißpressen bei 1100°C eine Probe ($Nb_2O_5 - H2$) hergestellt. Sonstige Heißpressparameter wurden ident zu jenen bei den Vorversuchen mit reinem Nb_2O_5 gewählt (Tabelle 5.1). Die Probe zeigte lediglich eine kleine Verdichtung und eine sehr poröse Mikrostruktur. Eine spätere XRD-Analyse ergab dass das Pulver bereits zur Gänze aus NbO_2 bestand, was die unzureichende Verdichtung erklärt. Ein zweiter Versuch mit niedrigerer Temperatur und verkürzter Reaktionszeit zur besseren Kontrolle der Reduktion brachte keine Verbesserung. Diese Methode der Reduktion scheint zur Herstellung von Sputtertargets aufgrund der nur sehr schwer kontrollierbaren Reaktion von Nb_2O_5 mit Wasserstoff weit weniger geeignet als die Reduktion mittels Niob. Aus diesem Grund wurde auf weitere Versuche verzichtet.



Abbildung 5.17: Mikrostruktur der Probe $Nb_2O_5 - H2$: Die Sintertemperatur von 1100°C war viel zu niedrig für das vollständig zu NbO_2 reduzierte Pulver, was zu einer äußerst porösen Struktur führte.

5.2.2 Härte

Um die mechanische Belastbarkeit und den Widerstand gegen Risswachstum der hergestellten Proben untereinander vergleichen zu können, wurden bei ausgewählten Proben Härtemessungen im Schlibbild durchgeführt. Hierfür wurde die Härtemessmethode nach Vickers mit einer Prüfkraft von 10 Kilopond und einer Belastungszeit von 5 Sekunden (HV10/5) gewählt.

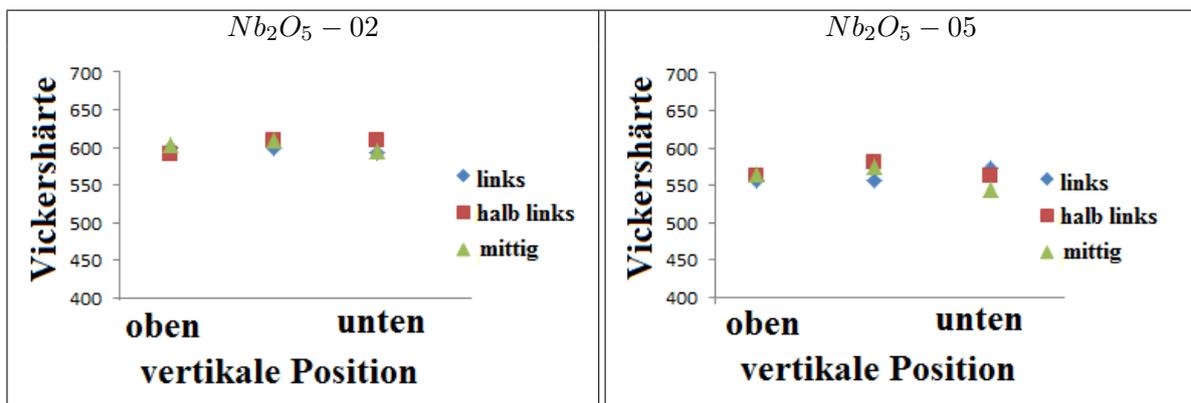


Abbildung 5.18: Vickers Härte der Proben $Nb_2O_5 - 02$ und $Nb_2O_5 - 04$ zur Untersuchung auf eventuelle Randeefekte.

Jene Proben, welche während des Heißpressens vom Graphit getrennt waren zeigten bei allen

Sintertemperaturen gegenüber den anderen Proben eine leicht, jedoch kaum signifikant, verminderte Härte. Gleichzeitig konnte gezeigt werden dass praktisch keine relevanten Härteunterschiede zwischen Probenkern und der Randzone existieren (Abbildung 5.18). Ebenso konnte eine leichte, jedoch kaum signifikante Abnahme der Härte mit zunehmender Sintertemperatur ermittelt werden (Abbildung 5.19a).

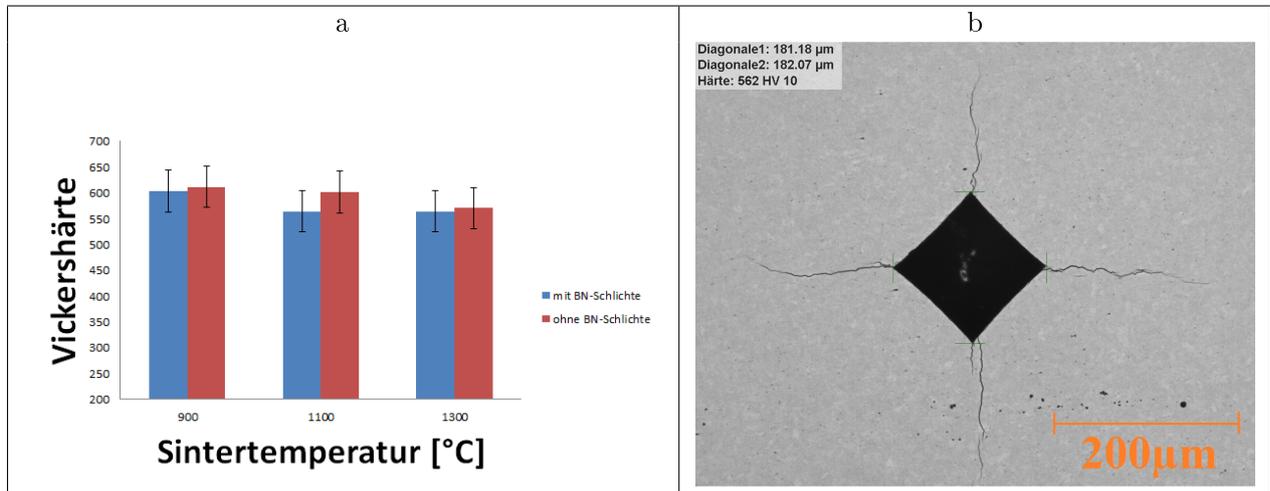


Abbildung 5.19: a: Härte der Proben $Nb_2O_5 - 01$ bis -06 . Es ist eine leichte Abnahme der Härte mit der Sintertemperatur beobachtbar. Jene Proben welche von der Graphitmatrize isoliert wurden zeigten eine leichte, jedoch nicht signifikant höhere Härte.; b: Ein Härteeindruck in der Probe $Nb_2O_5 - 02$.

Die mit Niob angereicherten Proben zeigten hingegen eine wesentlich höhere Anfälligkeit für Probenbrüche. Eine Ablenkung der Risse durch Nb-Körner konnte nicht beobachtet werden. Es zeigte sich jedoch, dass vereinzelte, größere Poren und die porösen aus NbO_2 bestehenden Phasen den Gesamtbruchwiderstand des Materials stark vermindern können. In diesem Fall sind Risse von mehreren hundert μm Länge beobachtbar. Diese Risse wurden jedoch nicht für die Ermittlung der anschließend diskutierten Kerbschlagzähigkeit herangezogen. Die höchsten Härtewerte sowie die größte Bruchzähigkeit besitzen demnach möglichst homogene Materialien, wie dies beispielsweise bei der Probe $Nb_2O_5 + 3.9mol\%Nb - 03$ zu sehen ist (Abbildung 5.20).

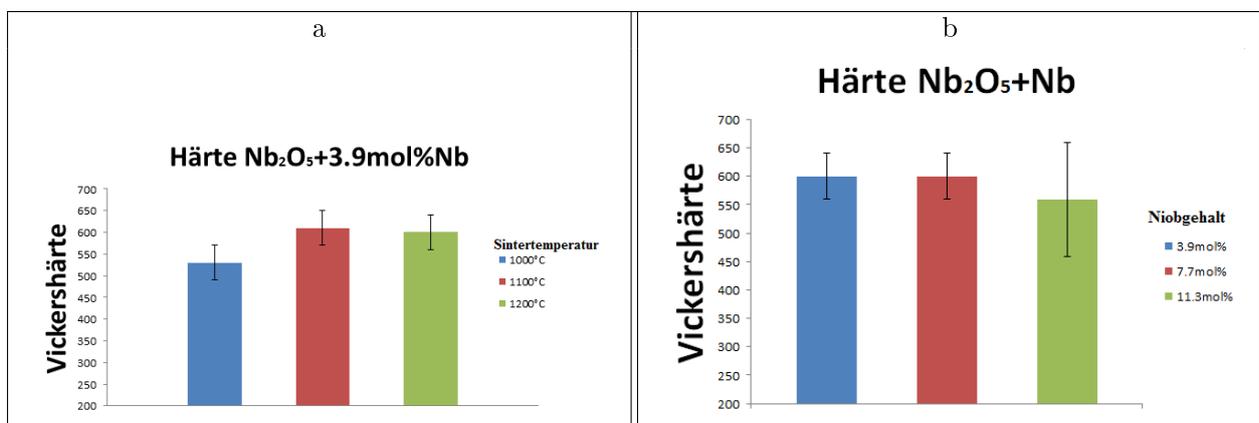


Abbildung 5.20: a: Härtewerte der Proben $Nb_2O_5 + 3.9at\%Nb$ in Abhängigkeit der Sintertemperatur; b: Härtewerte der Proben in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt

Durch Vermessung der Risslängen können Rückschlüsse auf die Bruchzähigkeit des Materials gemacht werden. Bei allen Proben konnten, mit Ausnahme der oben erwähnten großflächigen Ausbrüche, Risslängen zwischen 100µm und 200µm festgestellt werden, welche mittels des in der Literatur [36] angegebenen Ausdrucks

$$K_C = 0.016 \sqrt{\frac{E}{H}} \frac{F}{c^{3/2}} \quad (5.1)$$

Bruchzähigkeiten zwischen $1.6MPa\sqrt{m}$ und $3.0MPa\sqrt{m}$ liefern, wobei in dieser Formel E für den Elastizitätsmodul in GPa, H für die Vickershärte in GPa, F für die Härteprüfkraft in N und c für die Distanz zwischen Eindrucksmitte und Rissende in m steht. Für den Elastizitätsmodul wurde ein Wert von 150GPa angenommen [37]. Diese Bruchzähigkeit ist in etwa vergleichbar mit Gläsern und im Vergleich zu anderen Keramiken wie SiC oder Al_2O_3 (nach Angaben von Herstellern [38] $4.6MPa\sqrt{m}$ bzw. $3.5MPa\sqrt{m}$) niedrig. Es zeigte sich jedoch bis auf eine Ausnahme keine Rissbildung während der Sputtertests, was auf eine für Sputtertargets ausreichend hohe Rissbeständigkeit hoffen lässt. Eine Reduzierung der Mikroporen, wie sie in Abbildung 5.8 zu sehen sind, würde die Bruchzähigkeit vermutlich erhöhen (siehe auch Abschnitt 8.1).

5.2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Besonderer Wert wurde auf die Leitfähigkeitsmessung jener Proben gelegt, welche später als Grundlage für die Sputtertests gelten sollen. Dazu zählen die Proben $Nb_2O_5 - 02$, $Nb_2O_{4.9} - 01$, $Nb_2O_{4.9} - 02$, $Nb_2O_{4.9} - 03$, $Nb_2O_{4.8} - 01$ und $Nb_2O_{4.7} - 01$. Außerdem wurden einige Zusatzproben gemessen, um Verbindungen zur erhaltenen Mikrostruktur zu bilden (Tabelle 5.7). Sämtliche hier behandelten Proben wurden neu hergestellt, es wurden keine bereits in anderen Tests verwendeten Proben zur Messung herangezogen.

Probenname	Vorlage	Sintertemperatur [°C]	Leitfähigkeit [mS/cm]
R001	$Nb_2O_5 - 01$	900	0.01
R002	$Nb_2O_5 - 07$	1000	0.07
R003	$Nb_2O_5 - 02$	1100	0.05
R004	$Nb_2O_5 - 08$	1200	0.01
R491	$Nb_2O_{4.9} - 01$	1000	0.28
R492	$Nb_2O_{4.9} - 02$	1100	0.43
R493	$Nb_2O_{4.9} - 03$	1200	0.53
R481	$Nb_2O_{4.8} - 01$	1100	0.78
R482	$Nb_2O_{4.8} - 02$	1200	0.71
R483	$Nb_2O_{4.8} - 03$	1300	0.69
R471	$Nb_2O_{4.7} - 01$	1100	0.26
R472	$Nb_2O_{4.7} - 02$	1300	0.74

Tabelle 5.7: Auflistung aller Proben zur elektrischen Leitfähigkeitsmessung. Die spezifischen Leitfähigkeitswerte wurden mit Hilfe des gemessenen elektrischen Widerstands und der Probengeometrie ermittelt.

Es zeigte sich dass bei den Reinproben ein Maximum der Leitfähigkeit bei einer Sintertemperatur von 1000°C (Probe R002) erreicht wird. Durch die Zugabe von Niob konnte die Leitfähigkeit signifikant gesteigert werden. Bei einem konstanten Niobgehalt von 3.9mol% stieg die Leitfähigkeit mit zunehmender Sintertemperatur an, was auf die erweiterte Ausbreitung der von den Nb -Körnern

ausgehenden leitfähigen substöchiometrischen Phasen zurückzuführen ist (Proben R491 bis R493). Liegt der *Nb*-Gehalt bei $7.7\text{mol}\%$ kann eine weitere Erhöhung der Leitfähigkeit verzeichnet werden (Proben R481 bis R483). Allerdings ist dieser durch weitere Erhöhung der Temperatur im untersuchten Bereich nicht mehr steigerbar. Dieser Leitfähigkeitswert liegt nur noch geringfügig über dem der Probe R493 (Abbildung 5.21). Bei einem *Nb*-Gehalt von $11,3\text{mol}\%$, fällt die Leitfähigkeit allerdings wieder ab, was mit der hohen Defektdichte und der geringeren Verdichtung gut erklärt werden kann (Proben R471 und R472).

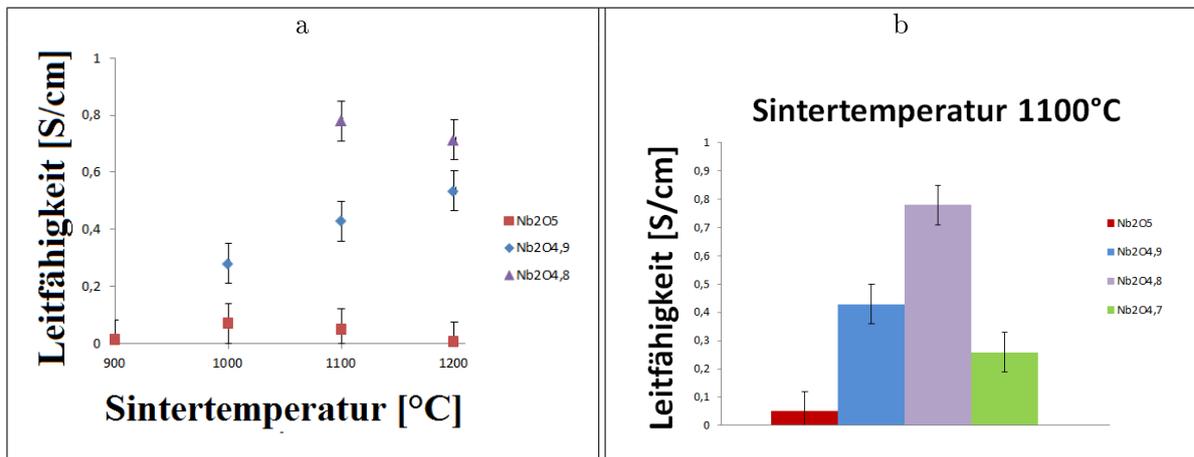


Abbildung 5.21: a: Leitfähigkeitswerte ausgewählter Proben in Abhängigkeit der Sintertemperatur und des Niobgehalts im direkten Vergleich.; b: Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Niobgehalts bei einer Sintertemperatur von 1100°C . Bei einem Niobgehalt von $11,3\text{mol}\%$ fällt die Leitfähigkeit aufgrund abnehmender Verdichtung wieder ab.

Die gemessenen Werte zeigen dass *Nb*-Gehalte von $3,9\text{mol}\%$ und $7,7\text{mol}\%$ die größte Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit durch Ausbildung substöchiometrischer Phasen bewirken. Es ist jedoch zu beachten dass die *Nb*-Körner erst nach Eindiffusion in die Nb_2O_5 -Matrix zur Widerstandssenkung beitragen. Bei einer Sintertemperatur von 1300°C und Niobgehalten zwischen $3,9\text{mol}\%$ und $7,7\text{mol}\%$ wird eine Sättigung der Matrix erreicht, welche zur Ausbildung von temperaturstabilen, nicht zur Steigerung der Leitfähigkeit beitragenden NbO_2 -Phasen führt (siehe Abschnitt 5.2.1). Aus diesem Grund liegen die Leitwerte der zusätzlichen Proben R472 und R483, welche bei 1300°C gesintert wurden, mit $0,74 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bzw. $0,69 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ nicht höher als jener der Probe R481 welche bei 1200°C gesintert wurde.

Die gemessenen Werte liegen im Bereich gut leitfähiger Halbleiter, was ein zufriedenstellendes DC-Sputterverhalten vermuten lässt. Aufgrund der sehr guten elektronischen Eigenschaften der metastabilen, substöchiometrischen Phasen ist die Leitfähigkeit weit höher als jene der stabilen Phase NbO_2 .

5.3 Auswahl und Herstellung der Sputtertargets

Nach Abschluss der Vorversuche wurde eine Reihe von Proben ausgewählt welche als Vorlage für die Herstellung der zu testenden Sputtertargets dienen sollten. Wie bereits in der Einleitung erwähnt liegt der Fokus bei diesem Material auf der Untersuchung des Einflusses verbliebener *Nb*-Körner in der Probe. Daher wurden einerseits Proben ausgewählt in deren Mikrostruktur zahlreiche *Nb*-Körner zu finden waren und andererseits wurden ebenso Proben gewählt deren Mikrostruktur äußerst ho-

mogen erschien. Die Herstellungsparameter der in Tabelle 5.8 angeführten Proben wurden für die Fertigung der Targets direkt übernommen. Lediglich die Sintertemperatur musste aus maschinentechnischen Gründen angepasst werden (siehe Abschnitt 4.1.1).

Probenname	Vorlage	Heißpresstemperatur [°C]	Haltezeit [min]	Dichte [% ρ_{theo}]
$Nb_2O_5 - T1$	$Nb_2O_5 - 02$	1050	20	97.81
$Nb_2O_{4.9} - T1$	$Nb_2O_{4.9} - 01$	950	20	96.40
$Nb_2O_{4.9} - T2$	$Nb_2O_{4.9} - 02$	1050	20	97.73
$Nb_2O_{4.9} - T3$	$Nb_2O_{4.9} - 04$	1050	40	98.22
$Nb_2O_{4.9} - T4$	$Nb_2O_{4.9} - 03$	1150	20	98.48
$Nb_2O_{4.8} - T1$	$Nb_2O_{4.8} - 03$	1050	20	95.41
$Nb_2O_{4.7} - T1$	$Nb_2O_{4.7} - 03$	1050	20	94.04

Tabelle 5.8: Liste der hergestellten Sputtertargets. Zu jedem dieser Targets wurde eine Probe aus den Vorversuchen als Vorlage ausgewählt. Die Dichte wurde in Prozent der jeweiligen theoretischen Dichte angegeben.

Eine nach den Sputtertest durchgeführte Analyse der Mikrostruktur der Targets brachte tatsächlich eine hohe Ähnlichkeit mit den Vorversuchsproben zu Tage.

Die Materialrohlinge erreichten bei der anschließenden Dichtemessung etwa 97% der theoretischen Dichte, was etwa den Werten aus den Vorversuchen entspricht. Im Anschluss wurden sie auf einen Durchmesser von 71.6mm und eine Dicke von 3.0mm auf ihr endgültiges Maß geschliffen und auf Kupferscheiben mit einem Durchmesser von 75.0mm und einer Dicke von 3.0mm gebondet. Als Bondingmaterial diente Indium, vor allem aufgrund seiner hervorragenden Wärmeleitfähigkeit.



Abbildung 5.22: Die hergestellten Targets vor Beginn der Sputterversuche.

5.4 Sputter-Tests

5.4.1 Geräteaufbau

Die Sputtertests wurden in Zusammenarbeit mit der Firma PhysTech Coating Technology GmbH am Institut für Konstruktion und Materialwissenschaften, Arbeitsbereich Materialtechnologie, der

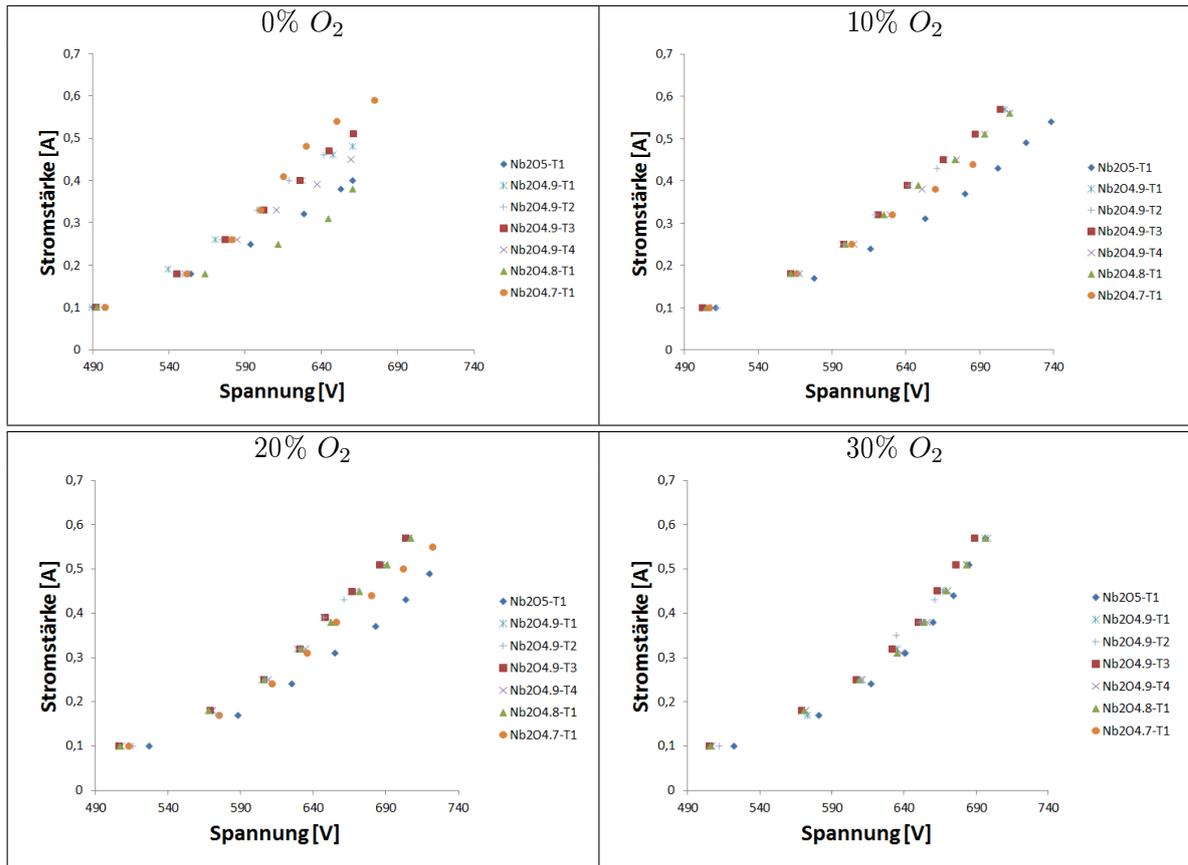


Abbildung 5.23: Die U/I-Kennlinien der Targets bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen in der Sputteratmosphäre. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Unterschiede der Messwerte mit zunehmenden Sauerstoffgehalt aufgrund von Oxidationsprozessen abnehmen. Der Gesamtdruck wurde konstant bei $6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ gehalten.

Universität Innsbruck durchgeführt. Wie bereits im Abschnitt 4.1.2 angegeben wurde eine Sputteranlage der Firma Edwards vom Typ FL400 verwendet.

5.4.2 Strom-Spannungs-Kennlinien

Alle Targets wurden nacheinander bei Leistungen von bis zu 400W, Sauerstoffgehalten von bis zu 30% der Sputteratmosphäre und einem Gesamtdruck von $6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ getestet. Die aus diesen Messungen resultierenden Ströme und Spannungen wurden in mehreren Diagrammen zusammengefasst.

Die Targets unterschieden sich teilweise nur sehr geringfügig voneinander. Lediglich das Target $Nb_2O_5 - T1$ zeigte bei Sauerstoffgehalten von 10% oder mehr wie erwartet einen etwas höheren Widerstand.

Die in Abbildung 5.23 dargestellten Diagramme zeigen den Strom/Spannungsverlauf der Targets bei verschiedenen Sauerstoffgehalten in der Sputteratmosphäre. Liegt kein signifikanter Anteil an Sauerstoff vor, so zeigen die Targets eine relativ breite Streuung. Nach weiterer Erhöhung zeigten sich erste Unterschiede zwischen der Probe $Nb_2O_5 - T1$ und den anderen Targets. Bei gleicher Eingangsleistung wurde ein geringerer Strom sowie eine höhere Spannung gemessen, was eine schlechtere Leitfähigkeit und eine daraus resultierende geringere Sputterausbeute vermuten lässt. Mit steigen-

dem Sauerstoffgehalt glichen sich alle Messkurven aufgrund von zunehmender Targetvergiftung an. Alle Kurven zeigen wie erwartet einen exponentiellen Verlauf. Durch logarithmische Skalierung der Stromachse ergeben sich somit Gerade (Abbildung 5.24).

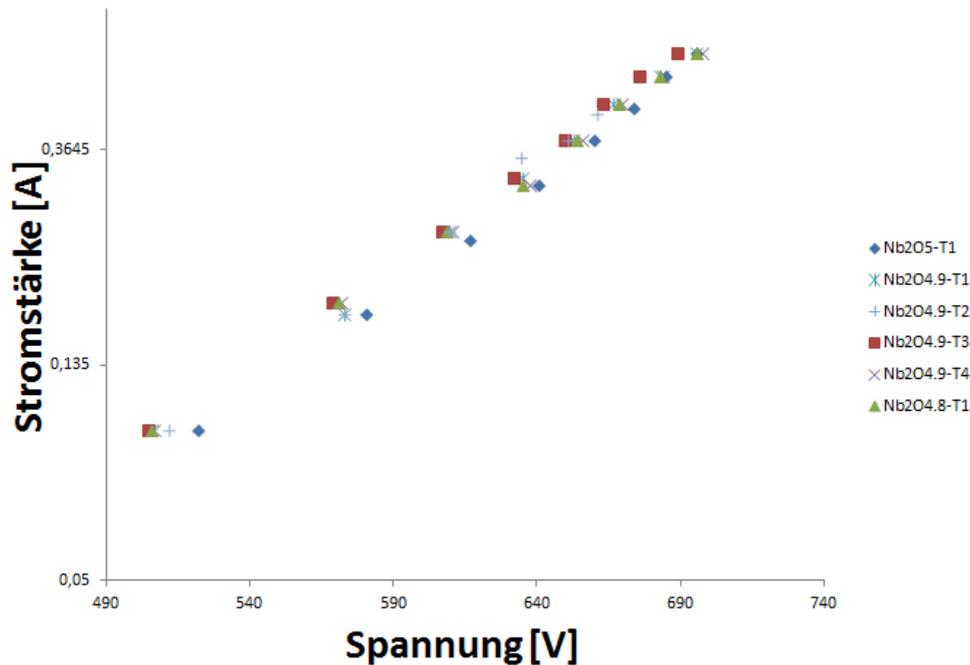


Abbildung 5.24: Strom/Spannungskennlinien aller Targets bei einem Sauerstoffgehalt von 10% in der Sputteratmosphäre mit logarithmischer Stromskalierung

Das Target $Nb_2O_{4.9} - T3$ zeigte zum Teil heftiges Arcing, weshalb dieses Target bereits vor den Messungen mit 30%iger Sauerstoffatmosphäre aus der Testreihe ausgeschlossen wurde. Aus diesen Messungen konnte ein klarer Vorteil der Verwendung von substöchiometrischen Targets gezeigt werden, wobei das Vorhandensein von verbliebenen metallischen Nb -Körnern bis zu einem gewissen Grad keinerlei Auswirkungen zeigt. Ist der Anteil dieser Inhomogenitäten jedoch zu hoch, entsteht, wie am Target $Nb_2O_{4.9} - T3$ zu sehen war, heftiges Arcing, was die Qualität des Sputterprozesses erheblich einschränkt.

5.4.3 Messung der Sputterausbeute

Aufgrund der zahlreichen verbliebenen Nb -Körner in der Mikrostruktur und des unauffälligen Verlaufs der Strom/Spannungskennlinie wurde zur Messung der Sputterausbeute das Target $Nb_2O_{4.8} - T1$ herangezogen. Mit dessen Hilfe wurden mehrere Schichten bei einer Leistung von 100W, Abscheidedauern von 30min, 60min und 90min, einem Gesamtdruck von $6 \cdot 10^{-3} mbar$ sowie Sauerstoffgehalten von 0%, 10%, 20% und 60% auf einem Siliziumwafer abgeschieden und deren Dicke unter einem Rasterelektronenmikroskop vermessen. Durch lineare Regression konnten Abscheideraten zwischen 6.2nm/min bei 60% Sauerstoff und 34.0nm/min bei 0% Sauerstoffatmosphäre ermittelt werden (Abbildung 5.25 und Tabelle 5.9). Diese Daten stimmen in guter Näherung mit den Abscheideraten homogener substöchiometrischer Targets überein, welche in anderen Arbeiten zu finden sind [14]. Eine Untersuchung auf Hystereseeffekte des Sputterprozesses brachte wie erwartet kein positives Ergebnis.

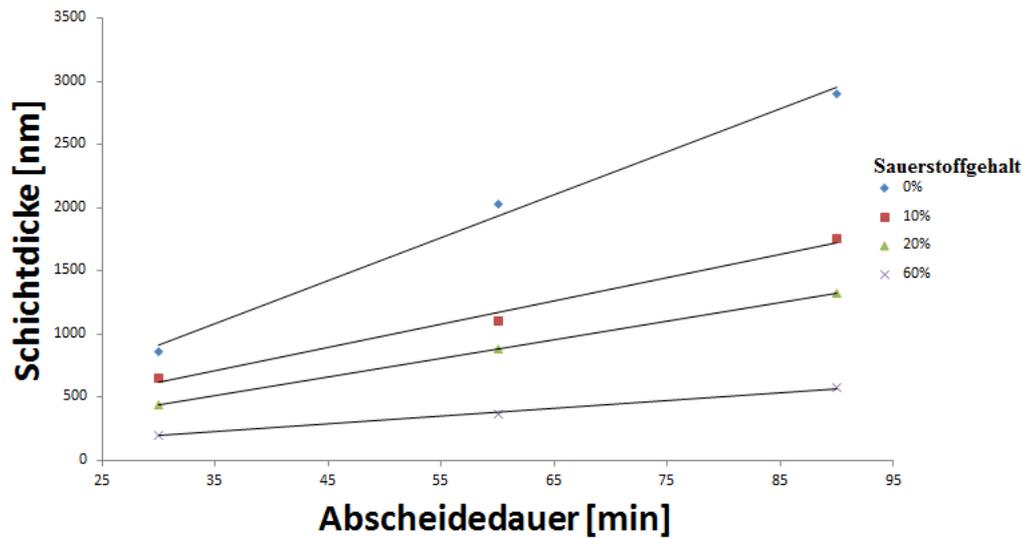


Abbildung 5.25: Schichtdicke in Abhängigkeit der Abscheidedauer bei verschiedenen Sauerstoffgehalten in der Sputteratmosphäre.

Sauerstoffgehalt	Abscheidedauer			Sauerstoffgehalt	Abscheiderate [nm/min]
	30min	60min	90min		
0%	863nm	2030nm	2900nm	0%	34.0
10%	652nm	1102nm	1760nm	10%	18.5
20%	437nm	878nm	1320nm	20%	14.7
60%	200nm	372nm	574nm	60%	6.2

Tabelle 5.9: links:Die gemessenen Schichtdicken in Abhängigkeit der Abscheidedauer und des Sauerstoffgehalts.; rechts: Die aus einer linearen Regression erhaltene Abscheiderate in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts der Sputteratmosphäre.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde das Heißpressverhalten von substöchiometrischen Nioboxid untersucht, mit besonderem Augenmerk auf Niob als Reduktionsmittel. Es wurde festgestellt dass das Reinelement über verschiedene Oxidationsstufen in die umgebende, oxidische Matrix eingebunden wird und so dessen Substöchiometrie verstärkt. Bei einem gewissen Grad an Reduktion stoppt diese und es verbleibt ein Gefüge aus Nb_2O_{5-x} und NbO_2 . Der genaue Wert des maximal in der Matrix löslichen Niobs ist noch zu bestimmen und liegt nach Angaben in der Literatur bei etwa $Nb_2O_{4.83}$.

Verbleiben einige Niobkörner in der Matrix, so tragen sie kaum zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit und der Bruchzähigkeit bei. Es steigt sogar die Möglichkeit dass die Bruchzähigkeit durch die hoch poröse NbO_2 -Phase stark vermindert wird.

Abseits der Reduktion mittels Niob wurden auch Wasserstoff und Kohlenstoff auf ihre Eignung als Reduktionsmittel getestet. Im Falle von Wasserstoff zeigte sich eine nur schwer kontrollierbare, sehr starke Reduktion von Nb_2O_5 zu NbO_2 , im Falle von Kohlenstoff war die Qualität der Probe bei den benötigten Heißpressparametern stark vermindert.

Zusammenfassend kann gesagt werden dass bei der Produktion substöchiometrischer Niob(V)-oxid Targets eine möglichst homogene Mikrostruktur angestrebt werden soll. Verbleibende Nb -Körner haben bis zu einem gewissen Grad keinerlei Auswirkungen auf das Sputterverhalten. Es ist darauf

zu achten dass eine nicht zu hohe Menge an Niob zur Reduktion verwendet wird. Die Verwendung eines feinkörnigeren Niobpulvers würde die benötigte Diffusionsdauer und damit die Herstellungszeit senken.

Um eine Erhöhung der Bruchzähigkeit zu erreichen ist es unter anderem notwendig sämtliche Porenbildung möglichst zu vermeiden. Hierfür kann einerseits die Korngröße des Oxidpulvers weiter reduziert oder das Pulveraufbereitungsverfahren durch Erhöhung der Mahldauer und -leistung weiter optimiert werden.

Bei den Sputtertests zeigten sämtliche mit Niob angereicherten Targets im Vergleich zu einem, aus reinen Nb_2O_5 Pulver gefertigten Target einen höheren Strom bei gleicher Spannung was auf die erhöhte elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Verbleibende Niobkörner zeigten keinen beobachtbaren Effekt auf das Sputterverhalten solange deren Anzahl möglichst gering ist. Erst bei einer Beimischung von mehr als $11.3mol\%$ Niob zeigte sich heftiges Arcing.

Die Messung der Abscheiderate zeigte ebenso ein verbessertes Verhalten verglichen mit jenen anderer Hersteller [14].

Im weiteren Verlauf dieser Testreihe besteht die Möglichkeit die mit diesen Targets hergestellten Schichten hinsichtlich ihrer Struktur und deren anwendungsrelevanten Eigenschaften wie z.B. Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante zu untersuchen. Die Herstellung anderer Targetgeometrien wie z.B. Rohrtargets wäre für die industrielle Anwendung ebenso von hohem Interesse.

6 Zinkoxid Sputtertargets

6.1 Eigenschaften und Anwendungen von Zinkoxid und Zink

Zink ist ein Übergangsmetall, steht im Periodensystem in der 12. Gruppe sowie der 4. Periode und besitzt die Ordnungszahl 30. Mit einem Schmelzpunkt von 419.53°C ist es ein niedrig schmelzendes Metall. Mit den einzigen möglichen Oxidationszahlen von +2 und 0, bildet Zink ein amphoteres Oxid. Es kristallisiert in einer hexagonalen Struktur und verhält sich bei mechanischer Beanspruchung im Vergleich zu anderen Metallen sehr spröde. Überwiegend wird Zink als dünne Schicht auf anderen Metallen als Korrosionsschutz und als Elektrode in Batterien verwendet. Daneben spielt es in biologischen und medizinischen Vorgängen eine große Rolle. Eine relativ moderne Anwendung von Zink besteht in der Herstellung von Wasserstoff im sogenannten Solzinc-Verfahren [39].

Das System Zink Sauerstoff bildet ein besonders einfaches Phasendiagramm mit lediglich einer, für die Verbindung Zinkoxid (ZnO) stehenden, Strichphase (Abbildung 6.1). Die zweite Verbindung ZnO_2 besitzt den Namen Zinkperoxid und ist nur unter speziellen Bedingungen synthetisierbar. In dieser Arbeit soll jedoch ausschließlich ZnO untersucht werden.

ZnO ist ein Material welches in jüngster Zeit in der Wissenschaft und Technik enorm an Bedeutung gewonnen hat. Durch die große Variationsbreite der unter anderem auf Sauerstoffleerstellen basierten elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 6.2) ist Zinkoxid für viele Anwendungen gefragt. Besonders im Bereich der Elektronik ist es ein möglicher Kandidat für die Verwendung im Bereich der Diodenlaser, der Dünnschichttransistoren, der Spintronik oder der Piezoelektronik [40]. Zinkoxid hat jedoch auch zahlreiche bereits verwirklichte Anwendungsgebiete in der Industrie wie zum Beispiel in der Herstellung von Frittenporzellan, als Additiv in Gummis, als Antiseptikum in der Medizin, als Korrosionsschutz in der Metallurgie oder als UV-Absorber [40]. In der Solarzellentechnik wird es häufig, mit Al_2O_3 dotiert (AZO), als transparente Elektrode (TCO) verwendet [41]. Zinkoxid kristallisiert vornehmlich in der Wurtzitstruktur (Abbildung 6.2) mit der Raumgruppe $P6_3mc$, hat eine Molmasse von 81.37g , eine Dichte von $5.61\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und einen Schmelzpunkt von 1975°C . Besonders unter Vakuum zeigen sich bereits bei geringeren Temperaturen Zersetzungserscheinungen

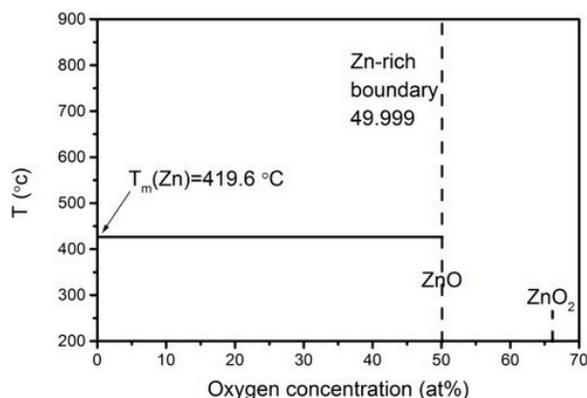


Abbildung 6.1: Phasendiagramm des Systems Zink - Sauerstoff [42]

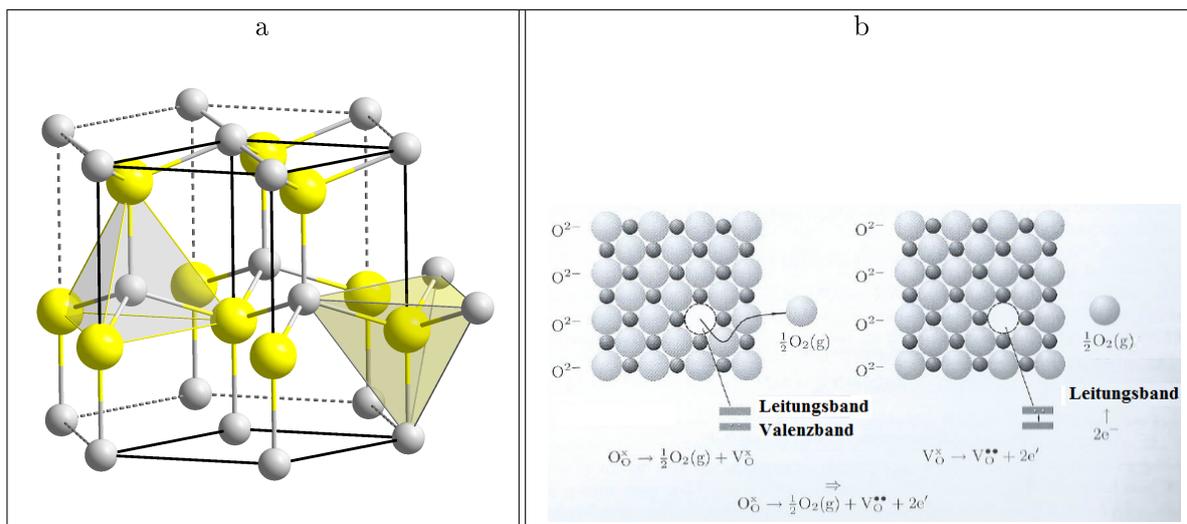


Abbildung 6.2: a: Kristallstruktur von ZnO (Wurtzitstruktur); b: Die elektrische Leitfähigkeit kann unter anderem durch Sauerstoffleerstellen signifikant erhöht werden [20].

und zusammen mit Zink ein besonders hoher Dampfdruck, welcher bei Sputterprozessen zu einer starken Kontamination der Depositionsanlage führen kann.

In besonderen Fällen ist auch die Bildung einer Zinkblendestruktur möglich, was für die Verwendung in der Halbleitertechnologie von entscheidender Bedeutung ist. [42]

6.2 Vorversuche

6.2.1 ZnO rein

Wie bereits im letzten Kapitel sollen auch hier wieder Vorversuche mit dem Reinmaterial als Grundlage dienen. Für die ersten Versuche wurden Sintertemperaturen von 800°C und 1100°C, bei Haltezeiten von jeweils 20min und 40min gewählt. Weitere gemeinsame Heißpressparameter waren:

- **Pressdruck:** 35MPa während des gesamten Prozesses
- **Heizraten:** 50°C/min bis 100°C unterhalb der Sintertemperatur, danach 20°C/min bis zur Sintertemperatur
- **BN-Schichte** zur Trennung der Probe von der Graphitmatrize
- **leistungsloses Abkühlen** auf Raumtemperatur; keine Temperaturrampe

Die Prozessparameter dieser und sämtlicher anderer Versuche dieses Abschnitts sind in den Tabellen 6.1 und 6.2 zusammengefasst.

Probenname	1.Heizrate	bis T	2.Heizrate	Sintertemperatur	Haltezeit	Dichte
	[°C/min]	[°C]	[°C/min]	[°C]	[min]	[% ρ_{theo}]
<i>ZnO</i> – 01	50	700	20	800 (Pyrometer)	20	96.14
<i>ZnO</i> – 02	50	700	20	800 (Pyrometer)	40	98.13
<i>ZnO</i> – 03	50	1000	20	1100	20	101.22
<i>ZnO</i> – 04	50	1000	20	1100	40	101.22
<i>ZnO</i> – 05	50	1200	20	1300	20	99.96
<i>ZnO</i> – 06	50	600	20	700 (Pyrometer)	60	90.59

Tabelle 6.1: Probenübersicht zu den ersten Vorversuchen mit *ZnO*. Als Pressdruck wurden hier stets 35MPa gewählt.

Probenname	Sintertemperatur	Haltezeit	Pressdruck	Sinteratmosphäre	Dichte
	[°C]	[min]	[MPa]		[% ρ_{theo}]
<i>ZnO</i> – 07	800	20	35	Vakuum	98.27
<i>ZnO</i> – 08	800	5	35	Vakuum	98.17
<i>ZnO</i> – 09	800	90	35	Vakuum	100.35
<i>ZnO</i> – 10	850	20	50	Vakuum	100.36
<i>ZnO</i> – 11	800	15	50	Vakuum	99.94
<i>ZnO</i> – 12	750	20	35	Argon	92.69
<i>ZnO</i> – 13	800	10	20	Argon	96.26
<i>ZnO</i> – 14	875	20	35	Argon	100.30
<i>ZnO</i> – 15	900	2	35	Argon	97.13

Tabelle 6.2: Versuche zur Porenreduktion

Sowohl die geometrisch als auch die archimedisch gemessenen Dichten dieser Proben lagen nahe bei der aus der Literatur bekannten Dichte von $5.61 \frac{g}{cm^3}$ (Tabelle 6.1). Es ist jedoch eine leichte Tendenz zu niedrigeren Werten bei geringeren Temperaturen zu beobachten. Trotz der Tatsache dass die Dichte auf eine vollständige Verdichtung hindeutet, zeigt sich in den Schlifffildern eine hohe Porosität. Da der Grad der Porosität direkt mit der Temperatur steigt wurde vermutet, dass diese Poren durch Reduktions- und Verdampfungsprozesse entstanden sind (Abbildung 6.3). Trotz der vielen Defekte im Material schienen sämtliche Proben mechanisch stabil zu sein. Es konnten ohne weiteres Härteeindrücke gemacht werden, welche keinerlei Einbrüche im Material erzeugten. Eine qualitativ zufriedenstellende Härteanalyse des Materials war jedoch aufgrund der porösen Mikrostruktur nicht möglich (siehe Abschnitt 6.2.5). Durch weitere Versuche konnte ebenso festgestellt werden, dass eine Sintertemperatur von 700°C nicht zur vollständigen Verdichtung ausreicht (Tabelle 6.1, Probe *ZnO* – 06).

Auf Basis dieser ersten Versuche wurden weitere Proben, mit dem Ziel, eine möglichst porenfreie Mikrostruktur zu erhalten, gefertigt. Hierfür wurde eine Sintertemperatur nahe 800°C gewählt um eventuell stattfindende Verdampfungsprozesse zu unterbinden. Als Folge der geringeren Temperatur konnte die *BN*-Schichte in der Innenseite der Pressform weggelassen werden (Tabelle 6.2).

Um bei diesen Versuchen einen zuverlässigeren Temperaturwert zu erhalten wurden die Temperaturmessungen wieder mit Hilfe eines Thermoelements anstelle eines Pyrometers durchgeführt. Im Zuge dieser Umstellung waren stets beide Messgeräte synchron aktiv um sicherzustellen dass die Temperaturunterschiede zwischen den Messgeräten zuverlässig beobachtet und berücksichtigt werden konnten. Sämtliche Versuche zur Verminderung der Porenanzahl, bei denen Pressdruck, die Sintertemperatur oder die Haltezeit variiert wurden, brachten kein zur Gänze zufriedenstellendes

Ergebnis. Es konnten jedoch einige Erkenntnisse gewonnen werden:

- Der Grad der Porosität ist stark von der Sintertemperatur abhängig. Die geringste Porendichte konnte knapp oberhalb der vollständigen Verdichtungstemperatur von 800°C (entspricht ca. 750°C via Pyrometermessung) mit der Probe *ZnO* – 07 erreicht werden. Mit zunehmender Temperatur stieg der Materialverlust aufgrund von Reduktions- und Verdampfungsprozessen.
- Pressdrücke von 20MPa oder weniger führen bei 800°C zu nicht vollständig kompaktierten Proben (Probe *ZnO* – 13). Eine Erhöhung des Pressdrucks auf bis zu 50MPa hat keinen Einfluss auf die Porenanzahl und -größe (Probe *ZnO* – 10).
- Besonders bei hohen Temperaturen führt eine lange Haltezeit aufgrund von Verdampfungsprozessen zu hoher Inhomogenität (z.B. Probe *ZnO* – 09). Bei Temperaturen um 800°C ist dieser Effekt zwar um ein Vielfaches geringer, jedoch kann es auch hier bei langen Haltezeiten oder langsamen Heizraten zu Randeffekten kommen (siehe unten folgende Diskussion, Abbildung 6.5 b).

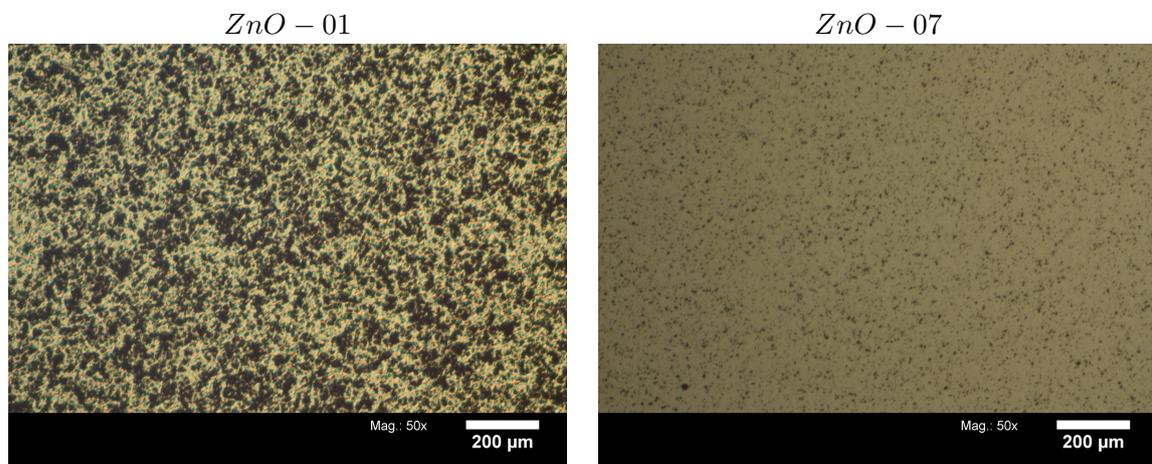


Abbildung 6.3: Poröse Mikrostruktur am Beispiel der Proben *ZnO* – 01 und *ZnO* – 07.

Im Zuge der im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuche wurden Heißpressungen unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Für eine direkte Vergleichbarkeit wurden einige Reinproben (*ZnO* – 12 bis –15) unter Argonatmosphäre heißgepresst (Tabelle 6.2). Durch den höheren Umgebungsdruck soll ein Verdampfen bei hohen Temperaturen verlangsamt werden. Bei Temperaturen um 800°C war jedoch praktisch keine Verbesserung beobachtbar.

Bei allen Proben welche bei einer Temperatur von ca. 800°C gesintert wurden, konnte eine merklich weniger poröse Randzone, deren Dicke von der Haltezeit weitgehend unabhängig war, beobachtet werden (Abbildung 6.4 a). Dieser Effekt war bei den durch eine *BN*-Schlichte isolierten Proben weniger stark ausgebildet. Aus diesem Grund wurde vermutet dass diese Randzone aufgrund einer durch Graphit erzeugten, leichten, kaum messbaren Substöchiometrie andere Verdichtungseigenschaften als der Kern aufweist. Die durch eine Sintertemperatur von über 1000°C oder längere Haltezeiten zunehmend dunklere Färbung des Außenbereichs stützt diese Theorie (Abbildungen 6.5 a bis c).

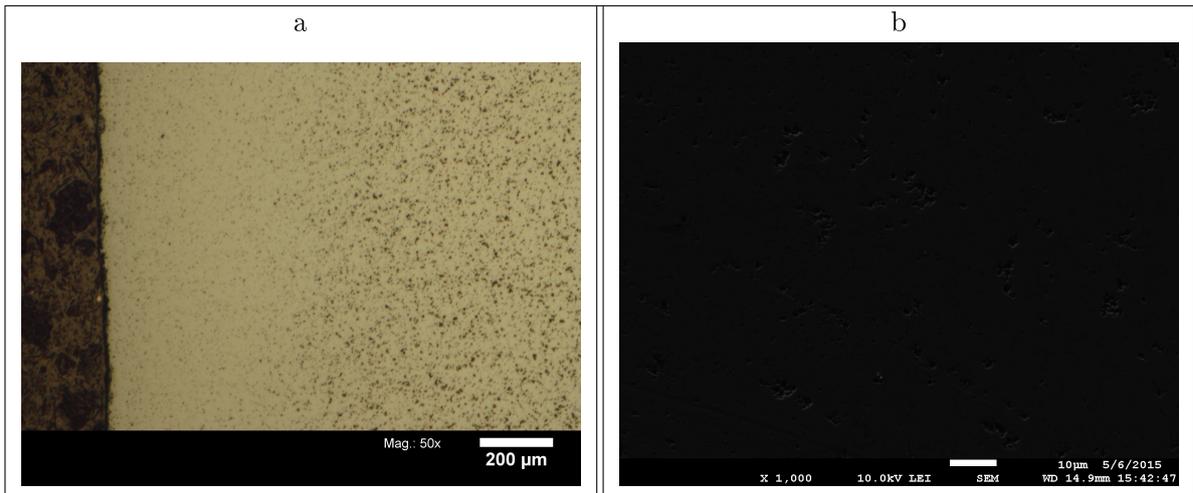


Abbildung 6.4: a: Mikrostruktur der Probe $ZnO - 07$ betrachtet im Lichtmikroskop. Es ist deutlich die weniger poröse Randzone zu erkennen. b: Bei höherer Vergrößerung im Elektronenmikroskop konnten die Poren eindeutig als solche identifiziert werden.

Ein abschließender Versuch zur Porenreduktion wurde mit Hilfe einer Wärmebehandlung durchgeführt. Die fertig heißgepresste Probe $ZnO - 12$ wurde hierzu mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 850°C erwärmt, für 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten und im Anschluss mit $20^\circ\text{C}/\text{min}$ wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Es zeigte sich eine deutliche Verfärbung der Probe, besonders gut erkennbar am Probenrand, dessen Farbe sich von mattgelb zu weiß/hellgelb änderte. Dies ist aufgrund des während der Wärmebehandlung in der Umgebung vorhandenen Sauerstoffs, welcher die während des Heißpressprozesses entstandene Sauerstoffdefektkonzentration wieder senkt, erklärbar. Die Tatsache, dass besonders der Rand einer Veränderung unterlag stützt die im letzten Absatz aufgestellte These (Abbildungen 6.5 d und e).

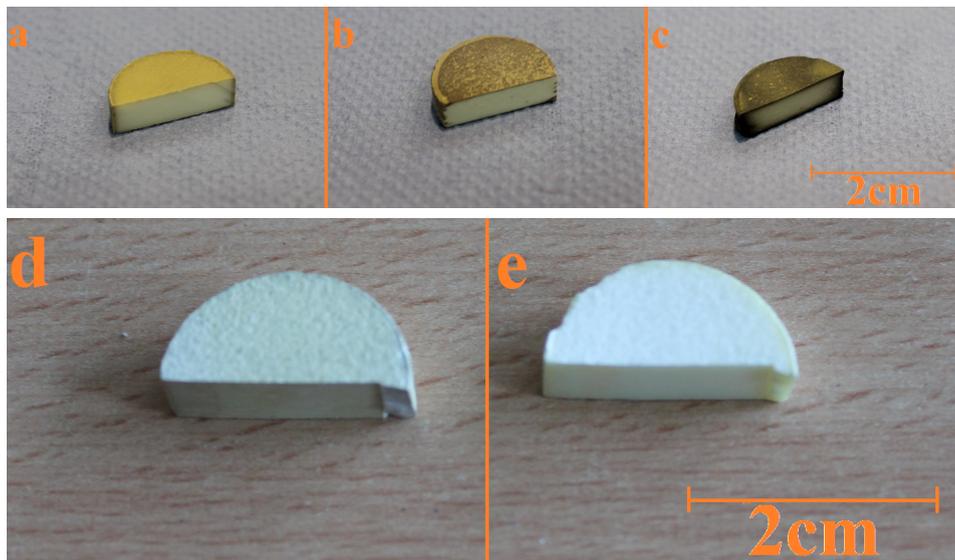


Abbildung 6.5: a,b und c: Veränderung der Probenoberfläche durch verschiedene Substöchiometrien. Sintertemperatur der Proben: (a): 800°C ($ZnO - 07$), (b): 850°C /niedrige Heizrate ($ZnO/10$) (c): 1300°C ($ZnO - 05$).; d und e: Vergleich der Probe ($ZnO - 12$) vor (d) und nach (e) dem Wärmebehandlungsprozess.

Probenname	Sintertemperatur	Haltezeit	Pressdruck	Sinteratmosphäre	Dichte
	[°C]	[min]	[MPa]		[% ρ_{theo}]
<i>ZnO</i> + 50vol% <i>Zn</i> – 01	420	10	20	Vakuum	80.52
<i>ZnO</i> + 50vol% <i>Zn</i> – 02	450	1	30	Argon	92.82
<i>ZnO</i> + 20vol% <i>Zn</i> – 01	500	15	35	Vakuum	78.01
<i>ZnO</i> + 20vol% <i>Zn</i> – 02	500	15	50	Vakuum	81.71
<i>ZnO</i> + 20vol% <i>Zn</i> – 03	800	20	30	Vakuum	96.93
<i>ZnO</i> + 20vol% <i>Zn</i> – 04	800	20	30	Argon	97.36
<i>ZnO</i> + 20vol% <i>Zn</i> – 05	800	7	30	Argon	97.41
<i>ZnO</i> + 10vol% <i>Zn</i> – 01	800	10	35	Argon	98.95
<i>ZnO</i> + 7vol% <i>Zn</i> – 01	800	10	35	Argon	99.76
<i>ZnO</i> + 5vol% <i>Zn</i> – 01	800	10	35	Argon	99.87
<i>ZnO</i> + 5vol% <i>Zn</i> – 02	850	10	35	Argon	99.82
<i>ZnO</i> + 5vol% <i>Zn</i> – 03	750	10	35	Argon	97.72

Tabelle 6.3: Probenübersicht *ZnO* + *Zn*

6.2.2 ZnO und Zn

Obwohl eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von *ZnO* durch Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration ebenfalls möglich wäre, bietet die Anwesenheit von metallischem Zink einige Vorteile. Einerseits kann durch das Metall die Leitfähigkeit weit mehr erhöht werden als es bei reinem *ZnO* überhaupt möglich wäre und andererseits bietet die höhere Duktilität des Metalls einen gewissen Schutz vor Rissausbreitung. Letzteres macht sich vor allem bei der Thermoschockbeständigkeit des Targets positiv bemerkbar.

Eine theoretisch ideale Mikrostruktur würde in diesem Fall aus einzelnen *ZnO* Körnern bestehen, welche untereinander lediglich über metallisches Zink verbunden sind. Eine zu großflächige Ansammlung einer der beiden Phasen sollte aufgrund der erhöhten Arcingefahr beim Sputtern vermieden werden.

Die Heißpressparameter sämtlicher Versuche dieses Abschnitts sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Die ersten Versuche wurden mit einer Pulvermischung aus *ZnO*+50vol durchgeführt. Es sollte zunächst das Heißpressverhalten der beiden Pulver sowie deren Interaktion während der Verdichtung ermittelt werden. Als Heißpresstemperatur wurden für die ersten Versuche Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Zink gewählt (Probe *ZnO* + 50vol%*Zn* – 01). Es zeigte sich jedoch dass nach Überschreiten einer Temperatur von etwa 420°C flüssiges Zink an den Seiten der Pressform aus der Probe heraus gequetscht wurde. In der verbliebenden Probe waren zwar noch zwischen 15 – 20vol% Zink vorhanden, jedoch konnte es sich aufgrund der hohen Viskosität nicht ausreichend zwischen den *ZnO*-Körnern verteilen, wodurch es zu großen Poren und Zinkansammlungen in der Mikrostruktur kam.

Die um diese Phasen liegende Struktur aus *ZnO*-Körner wies nur eine geringe mechanische Belastbarkeit aufgrund der für das Oxid viel zu geringen Sintertemperatur auf. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde eine weitere Probe (*ZnO* + 50vol%*Zn* – 02) aus dieser Pulvermischung erzeugt, wobei besonders auf den Erhalt des metallischen Zink geachtet wurde. Die Argonatmosphäre sollte den Umgebungsdruck soweit erhöhen, dass Verdampfungsprozesse weitgehend unterdrückt werden und der gesteigerte Pressdruck von 30MPa sollte eine höhere Verdichtung hervorrufen. Die kurze Haltezeit von einer Minute sollte verhindern, dass zu viel flüssiges Zink aus der Probe entweicht. Die aus diesem Prozess gewonnene Probe *ZnO* + 50vol%*Zn* – 02 besaß eine Dichte von $5.92 \frac{g}{cm^3}$ (92.82% der theoretischen Dichte), was auf eine nicht vollständige Verdichtung hinweist. Die Aufnahmen der Mikrostruktur bestätigen diesen Verdacht. Obwohl diese Probe im Gegensatz zu *ZnO* + 50vol%*Zn* – 01

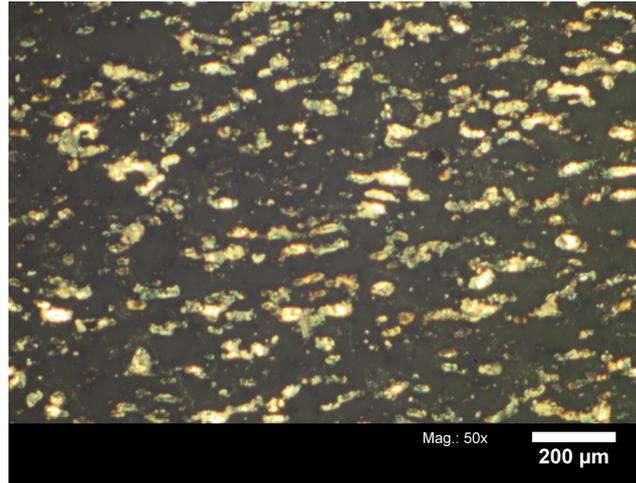


Abbildung 6.6: Mikrostruktur der Probe $ZnO + 20vol\%Zn - 01$. Ist die Sintertemperatur zu gering, so erfolgt eine Entmischung der beiden Phasen was in weiterer Folge zu einer äußerst weichen und spröden Probenkonsistenz führte.

einen wesentlich höheren, verbliebenen Zinkgehalt besitzt, zeigt sie dennoch eine Vielzahl an Poren. Da sämtliche Parameteränderungen einen Austritt von Zn aus der Pressform nicht verhindern konnten wurde zu einem niedrigeren Zn -Gehalt von $20vol\%$ übergegangen. Die Versuche bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes von Zn führten abermals zu einer in hohem Maße unzufriedenstellenden Probenkonsistenz (Proben $ZnO + 20vol\%Zn - 01$ und -02). Das metallische Zink konnte die Oxidkörner nicht ausreichend binden, wodurch bereits bei geringer mechanischer Belastung große Materialabtragungen stattfanden. Abbildung 6.6 zeigt die Mikrostruktur der Probe $ZnO + 20vol\%Zn - 01$ in welcher eine deutliche Entmischung der Zink- und Zinkoxidphasen zu erkennen ist.

Aus den so gewonnen Erkenntnissen wurde geschlossen, dass mit Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes von Zink keine ausreichend stabile Verbindung zwischen Zn und ZnO erreicht werden kann. Daher wurde fortan versucht Temperaturen zu wählen, welche auch bei reinem ZnO eine ausreichend hohe Sinteraktivität hervorrufen würden. Die Proben $ZnO + 20vol\%Zn - 03$ und -04 zeigten erstmals eine zufriedenstellende Verdichtung und Probenkonsistenz. Jedoch trat auch diesmal trotz der kurzen Haltezeit flüssiges Zink aus der Probe aus, welches durch die hohen Temperaturen in einer großen Menge verdampfte. Erst durch Verringerung des Zinkgehalts auf $10vol\%$ konnte dieses Problem gelöst werden. Zusätzlich wurde anstelle von Vakuum von nun an Argon als Sinteratmosphäre gewählt, um Verdampfungsprozesse des flüssigen Zink so weit wie möglich zu mindern. Auch der Pressdruck wurde abermals erhöht um die Pulververdichtung weiter voran zu treiben. Es zeigte sich, dass eine relativ kurze Haltezeit von 10 Minuten zum bestmöglichen Kompromiss zwischen Verdichtung der Probe und Verdampfung der flüssigen Phase führte. Besonders hervorzuheben ist die Tatsache dass die Proben mit zugegebenem Zink im Gegensatz zu den Proben aus reinem ZnO eine weitgehend porenfreie Mikrostruktur besitzen. Es scheint, als würde das flüssige Zink die Gleiteigenschaften zwischen den ZnO -Körnern verbessern und die verbliebenen Poren auffüllen. Abbildung 6.7 zeigt die Mikrostruktur der Probe $ZnO + 5vol\%Zn - 01$, in welcher zu erkennen ist dass die Flüssigphase die Räume zwischen der Festphase relativ gut ausfüllen konnte. Die im linken Bild zu sehenden großen Poren sind äußerst flach und stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit von beim Schleifen ausgebrochenen Zinkphasen. Für die spätere Erzeugung von Targets wurde besonderes Augenmerk auf Pulvermischungen mit Zinkgehalten von weniger als $10vol\%$ gelegt.

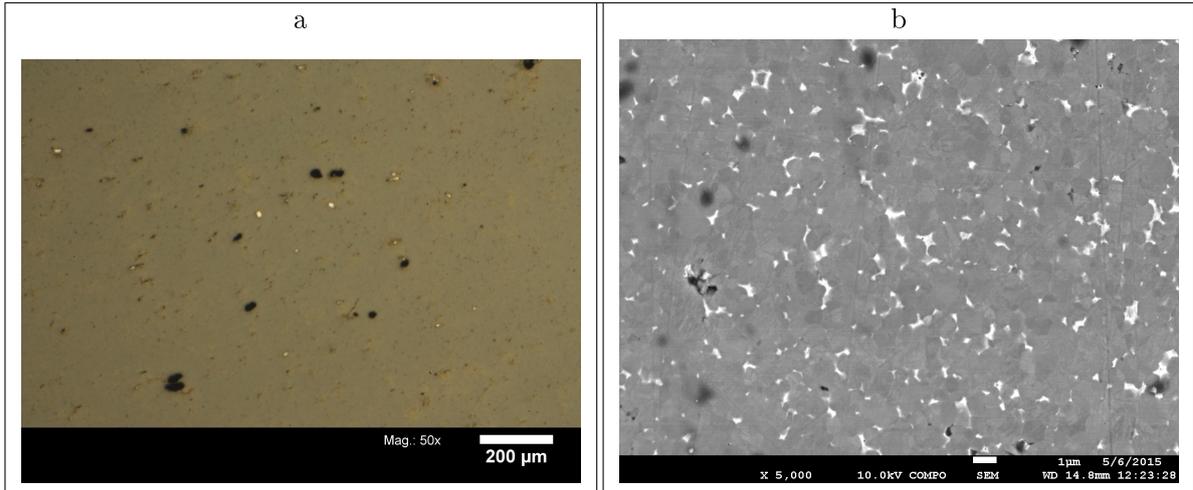


Abbildung 6.7: Mikrostruktur der Probe $ZnO + 5\text{vol}\%Zn - 01$; links: im Lichtmikroskop ist das enthaltene Zink gut zu erkennen. Die Poren sind nur oberflächlich und scheinen von ausgebrochenen Zinkphasen zu stammen.; rechts: Eine elektronenmikroskopische Aufnahme (Rückstreuelektronenanalyse) mit einer Vergrößerung von 5000x zeigte eine gute Benetzbarkeit des flüssigen Zink auf den Oxidkörnern.

6.2.3 XRD-Messungen

Die röntgendiffraktometrische Messung der Proben $ZnO - 07$ und $ZnO + 5\text{vol}\%Zn - 01$ zeigte eine Wurtzitstruktur des Zinkoxids ZnO und eine hexagonale Struktur des metallischen Zinks (Abbildung 6.8). Beide Proben weisen eine hohe Kristallinität und keine nennenswerten Kristallgitterverzerrungen in Bezug zu den Referenzmessungen auf.

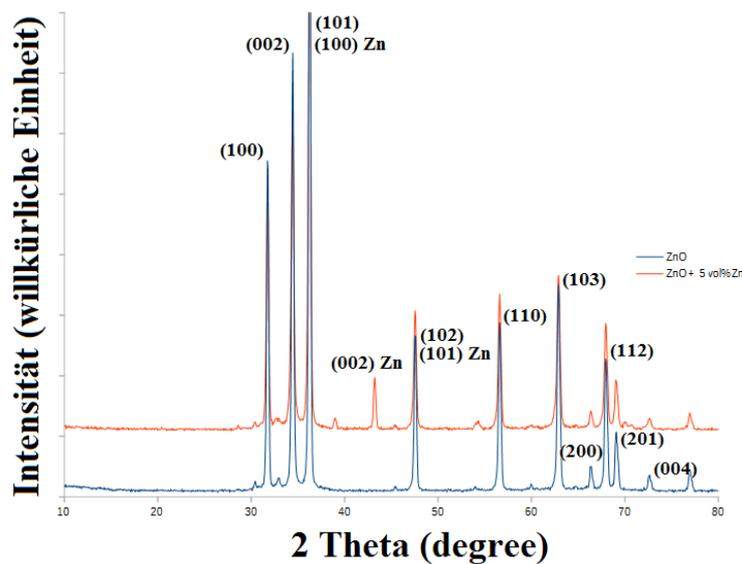


Abbildung 6.8: XRD-Diffraktogramm der Proben $ZnO - 05$ (rot) und $ZnO + 5\text{vol}\%Zn - 01$ (blau). Die Nummerierungen der Peaks beziehen sich auf Referenzmessung von ZnO und Zn .

6.2.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der Leitfähigkeit der Probe $ZnO-07$, zeigte einen Wert von weniger als $0.05 S/cm$. Bei den Proben $ZnO + 5vol\%Zn - 01$ und $ZnO + 10vol\%Zn - 01$ erreichte die Leitfähigkeit dagegen aufgrund des metallischen Zinks wie erwartet einen Wert von mehr als $10 S/cm$.

6.2.5 Härte

Aus den zuvor beschriebenen Vorversuchen wurden folgende Proben zu einer Vickershärtemessung mit den Parametern HV3/5 herangezogen:

Probenname	Härtewert	Risslänge
	[HV10/5s]	[μm]
$ZnO - 07$	280	>150
$ZnO + 5vol\%Zn - 01$	295	<100
$ZnO + 10vol\%Zn - 01$	275	<100

Tabelle 6.4: Proben zur Härtemessung

Es zeigte sich, dass sich reine ZnO und $ZnO+Zn$ Proben in ihrem Härtewert kaum unterscheiden. Jedoch muss beachtet werden dass die Probe $ZnO-07$ eine nicht verschwindende Porosität aufwies und der Härtewert bei einer porenfreien Probe vermutlich einen deutlich höheren Wert erreichen würde. Bei den mit dem Reinmetall versehenen Proben wurde zudem eine signifikant verringerte Rissausbreitung beobachtet. Die durch die Vickershärtemessung erzeugten Risse erreichten im Durchschnitt nur Längen von weniger als $100\mu m$. Ein Härteunterschied zwischen Kern und Randzone konnte bei keiner der Proben festgestellt werden.

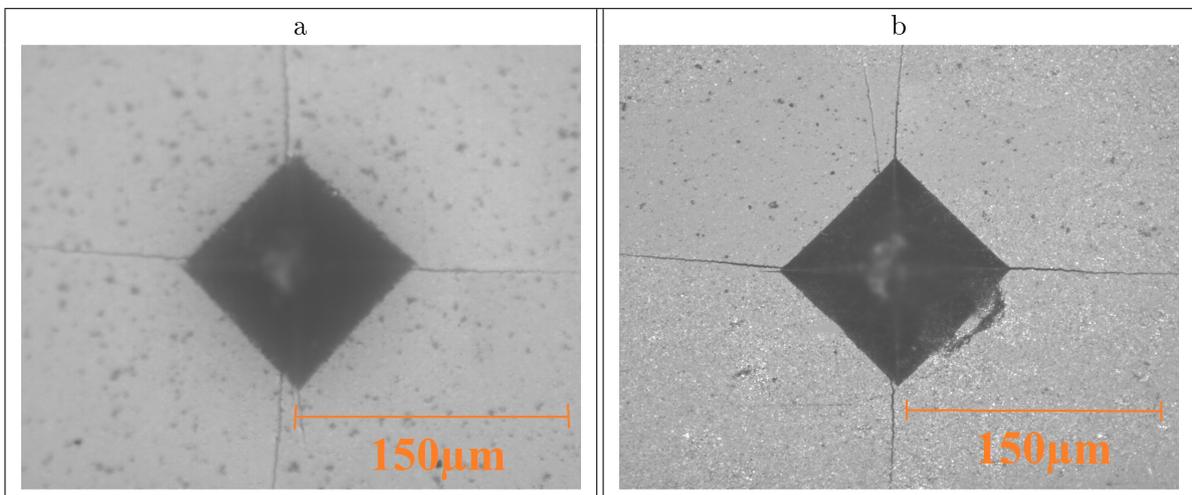


Abbildung 6.9: Vickers-Härteeindrücke der Proben $ZnO - 05$ (Bild a) und $ZnO + 10vol\%Zn - 01$ (Bild b)

Durch Vermessung der Risslängen können Rückschlüsse auf die Bruchzähigkeit des Materials gemacht werden. Bei den beiden Proben $ZnO-07$ und $ZnO+5vol\%Zn-01$ konnten Risslängen von $200\mu m$ bzw. $100\mu m$ festgestellt werden, welche mittels Gleichung (5.1) Bruchzähigkeiten zwischen $0.8MPa\sqrt{m}$ und $1.3MPa\sqrt{m}$ liefern. Der verwendete Elastizitätsmodul von $123GPa$ wurde aus der Literatur entnommen [43]. Somit konnte gezeigt werden, dass das zugegebene Zink sowohl die

Porenanzahl vermindert als auch den Risswiderstand des Materials merklich erhöht. Allerdings sind diese Werte gering gegenüber anderen Keramiken wie z.B. Al_2O_3 [38].

6.3 Auswahl und Herstellung der Sputtertargets

Aufgrund der gegenüber den anderen Vorversuchen deutlich besseren Eigenschaften, sowohl im Herstellprozess als auch im Materialverhalten, wurden die in Tabelle 6.5 angeführten Pulvermischungen für die Produktion von Targets gewählt:

Probenname	Vorlage	Heißpresstemperatur	Haltezeit	Dichte
		[°C]	[min]	[% ρ_{theo}]
$ZnO + 5vol\%Zn - T1$	$ZnO + 5vol\%Zn - 01$	825	10	99.03
$ZnO + 7vol\%Zn - T1$	$ZnO + 7vol\%Zn - 01$	825	10	100.16
$ZnO + 10vol\%Zn - T1$	$ZnO + 10vol\%Zn - 01$	825	10	99.73

Tabelle 6.5: Liste aller ZnO/Zn Targets. Die im Vergleich zu den jeweiligen Vorlagen veränderten Heißpressparameter ergeben sich aus empirisch erhaltenen Korrekturen zwischen den beiden benutzten Heißpressen.

Die hergestellten Targets zeigten im Allgemeinen etwa die gleichen Dichten wie deren jeweilige Vorlage. Die Targetgeometrien wurden ident zu jenen der Nb_2O_5 -Targets gewählt (siehe Abschnitt 5.3).

Bei der mechanischen Bearbeitung konnte keine signifikante Bruchanfälligkeit festgestellt werden. Auch das Bonding auf eine Rückplatte aus Kupfer mittels Indium verlief ohne nennenswerte Probleme.

6.4 Sputter-Tests

Aufgrund der hohen Verunreinigungen die ZnO in Sputteranlagen einbringt konnten aus wirtschaftlichen Gründen keine Sputtertest durchgeführt werden. Eine Messung der Strom/Spannungscharakteristik und der Abscheiderate analog zu den Sputterversuchen mit Nioboxid wäre vorgesehen gewesen. Eventuell auftretendes Arcing könnte durch die Verkleinerung der metallischen Phasen durch Wahl eines feinkörnigerem Zinkpulver gehemmt werden.

Diese Messungen wurden deshalb für spätere, zu diesem Thema durchgeführte Arbeiten vorgemerkt. Zur Durchführung der Sputterversuche müsste entweder eine eigens für Zinkoxid verwendete Sputteranlage benützt werden oder es müssten besondere Vorkehrungen (z.B. ein Schutzschirm um das Target) getroffen werden damit die Innenseite der Anlage möglichst wenig kontaminiert wird.

6.5 Zusammenfassung

Die ersten Versuche mit reinem Zinkoxid zeigten dass dieses Material bereits bei einer Sintertemperatur von 800°C vollständig verdichtet. Höhere Temperaturen führen zu ungewolltem Verdampfen, Porenbildung und einer hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration, welche sich in einer Farbänderung äußert. Jedoch ergibt sich selbst bei niedriger Sintertemperatur eine poröse Mikrostruktur, welche weder durch Temperaturerhöhung, Veränderung der Sinterzeit oder Erhöhung der Pressdrucks gemindert werden kann. Erst eine Senkung der Korngröße des verwendeten Pulvers brächte hier wahrscheinlich eine homogenere Mikrostruktur.

In Verbindung mit Zink ergibt sich durch den Prozess des Flüssigphasensinterns eine nahezu porenfreie Mikrostruktur. Das Metall bildet zwischen den Oxidkörnern eine stabile Phase, welchen den

elektrischen Strom leitet und das Risswachstum entscheidend senkt. Bis zu einem Zinkgehalt von 5vol% ist die Homogenität der Probe gegeben, da sich das Zink vollständig im gesamten Zwischenraum der Oxidkörner verteilen kann. Durch diese metallische Phase konnte die Bruchzähigkeit wie gewollt merklich gesteigert werden.

Um die Homogenität weiter zu steigern und den Zinkgehalt weiter senken zu können, wäre es überlegenswert die Mahlparameter der Pulvermischung zu verbessern und die Korngröße des Zinkpulvers zu senken.

Aufgrund der durch Zinkoxid erzeugten hohen Verunreinigungen konnten bis dato aus wirtschaftlichen Gründen keine Sputtertests durchgeführt werden. Bei den Tests sollte wie bereits bei den Nioboxid-Targets Strom/Spannungskennlinien aufgenommen und verglichen werden. Besonders auf eventuell auftretendes Arcing ist zu achten, was auf eine zu hohe Größe der metallischen Phasen hindeuten würde. In diesem Fall müsste die Korngröße des Zinkpulvers verkleinert werden.

Nach erfolgten Sputtertest wäre auch eine Untersuchung der mit den Targets hergestellten Schichten hinsichtlich ihrer Struktur und deren elektrischen Eigenschaften von Interesse. Eine Möglichkeit zur Herstellung von Rohrtargets wäre auch hier für industrielle Anwendungen wünschenswert.

7 Zinn(IV)-oxid Sputtertargets

7.1 Eigenschaften und Anwendungen von Zinnoxid und Zinn

Zinn ist ein polymorphes, sehr weiches, bereits bei 231.9°C schmelzendes Schwermetall mit der Ordnungszahl 50 im Periodensystem und kommt in den Modifikationen α (Diamantstruktur), β (oktaedrisch) und γ (rhombisch) vor. Es besitzt in der, bei Raumtemperatur stabilen, β -Modifikation eine Dichte von $7.26 \frac{g}{cm^3}$. Außerdem kristallisiert es in den zwei weiteren Modifikationen α - und γ -Zinn, welche unterhalb von 13.2°C bzw. zwischen ca. 177°C und 231.9°C die thermodynamisch stabilste Form darstellen. In Verbindungen kommt Zinn meist in den Oxidationszuständen +4 und +2 vor. Verwendet wird es vor allem zur Herstellung von Loten, Weißblechen, Chemikalien und Pigmenten. Auch als Legierungszusatz hat sich Zinn, z.B. bei Bronze, vielerorts durchgesetzt. Jedoch ist es in sicherheitsrelevanten Baugruppen aufgrund der Bildung der äußerst spröden α -Modifikation (Zinnpest) nicht verwendbar. [44]

Bekannteste Oxide von Zinn sind SnO und SnO_2 , wobei lediglich letzteres natürliche Vorkommen aufweist. Es existieren daneben aber auch andere weit seltenere Oxide wie z.B. Sn_2O_3 und Sn_3O_4 [45, 46]. Abbildung 7.1 zeigt das stabile Phasendiagramm des Systems Zinn-Sauerstoff. Im Zuge dieser Arbeit soll sich lediglich auf SnO_2 beschränkt werden, da dieses Oxid die mit Abstand größte Bedeutung für die Dünnschichttechnik besitzt. Zinn(IV)-oxid kristallisiert in der Rutilstruktur, besitzt eine Dichte von $6.95 \frac{g}{cm^3}$, eine molare Masse von 150.71g und einen Schmelzpunkt 1630°C. Verwendet wird es in Gassensoren, als Trübungsmittel oder in LC-Displays als transparente leitfähige Schicht. Unter anderem dotiert mit Indium (ITO) kommt es ebenso in Grätzel Zellen und als Beschichtungsmaterial auf Glas zum Einsatz. [45, 47]

Es ist zu beachten dass in der Literatur zahlreiche Arbeiten, wie z.B. [48] existieren, welche berichten, dass reines SnO_2 -Pulver keinerlei Sinteraktivität zeigt. Lediglich durch Zugabe geeigneter Verdichtungshilfen wie z.B. ZnO oder MnO kann eine ausreichend hohe Verdichtung erzielt werden.

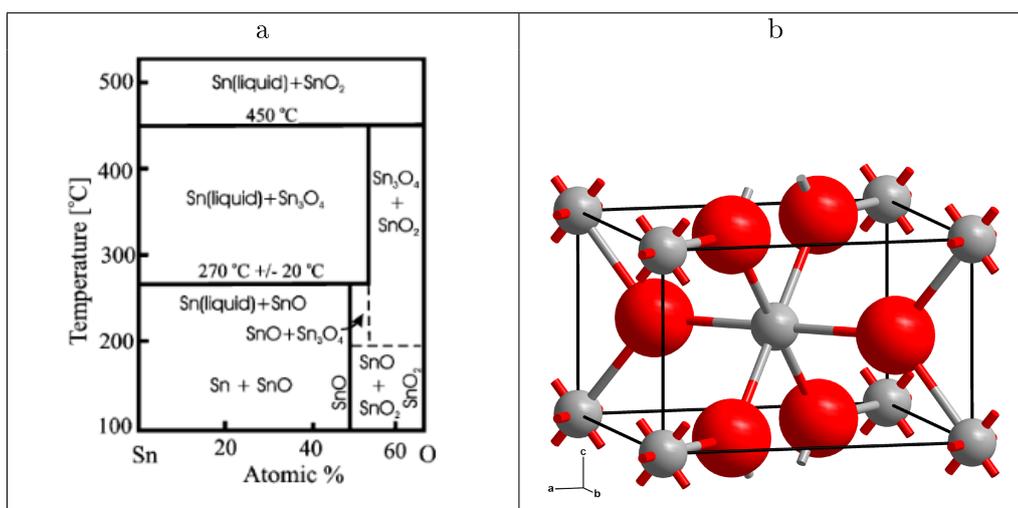


Abbildung 7.1: a: Phasendiagramm des System Zinn-Sauerstoff [45]; b: Kristallstruktur von SnO_2 (Rutilstruktur) [49]

Probenname	Sintertemp.	Haltezeit	Pressdruck	Sinteratmosph.	Dichte
	[°C]	[min]	[MPa]		[% ρ_{theo}]
$SnO_2 + 50vol\%Sn - 01$	250	20	30	Vakuum	75.09
$SnO_2 + 50vol\%Sn - 02$	750/200	15/15	0/35	Vakuum	81.11
$SnO_2 + 50vol\%Sn - 03$	750	20	30	Vakuum	85.53
$SnO_2 + 25vol\%Sn - 01$	750	20	20	Vakuum	83.75
$SnO_2 + 25vol\%Sn - 02$	900	0	30	Vakuum	86.96
$SnO_2 + 10vol\%Sn - 01$	900	90	30	Vakuum	91.04
$SnO_2 + 10vol\%Sn - 02$	950	20	35	Argon	91.36
$SnO_2 + 9.1wt\%C - 01$	950	10/10	0/35	Vakuum	78.49
$SnO_2 + 3.6wt\%C - 01$	950	20	35	Vakuum	82.20
$SnO_2 + 10vol\%Sn + 5mol\%ZnO - 01$	950	20	35	Argon	94.64

Tabelle 7.1: Heißpressparameter einiger SnO_2/Sn -Proben. Bei der Probe $SnO_2 + 50vol\%Sn - 02$ wurde nach 15 minütigem drucklosen Halten der Temperatur von 750°C wieder auf 200°C abgekühlt und erst dann für 15min eine Presskraft von 35MPa aufgelegt. Bei der Probe $SnO_2 + 9.1wt\%C - 01$ wurde die Presskraft erst nach 10 minütiger Haltezeit aufgelegt.

7.2 Vorversuche

7.2.1 SnO_2 rein

Da aus der Literatur [48] die extrem schwierige Kompaktierung von reinem SnO_2 bereits bekannt war, wurde auf die Herstellung von Reinproben verzichtet. Es sind zwar Proben mit einigem Aufwand herstellbar, jedoch sind diese äußerst spröde und rissempfindlich.

7.2.2 SnO_2 und Sn

In Analogie zu den Versuchen mit ZnO/Zn wurden auch bei diesem Material erste Proben bei einer Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes von Zinn mit Pulvermischungen bestehend aus $SnO_2 + 50vol\%Sn$ und $SnO_2 + 25vol\%Sn$ durchgeführt. Die Heißpressparameter blieben weitgehend unverändert:

- Pressdruck: 35MPa während des gesamten Prozesses
- Heizraten: 50°C/min bis 100°C unterhalb der Sintertemperatur und 20°C/min bis zur Sintertemperatur
- *BN*-Schlichte zur Trennung der Probe von der Graphitmatrize
- leistungsloses Abkühlen auf Raumtemperatur; keine Temperaturrampe

Die Prozessparameter dieser und einiger weiterer Versuche sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Die so erzeugten Proben (z.B. $SnO_2 + 50vol\%Sn - 01$) verloren während des Heißpressens hohe Mengen an Zinn, zeigten durchwegs keine mechanische Stabilität und zerbrachen nach Entnahme aus der Pressform (Abbildung 7.2 a). Die höchsten erzielten Dichten lagen bei etwa 75% der theoretischen Dichte.

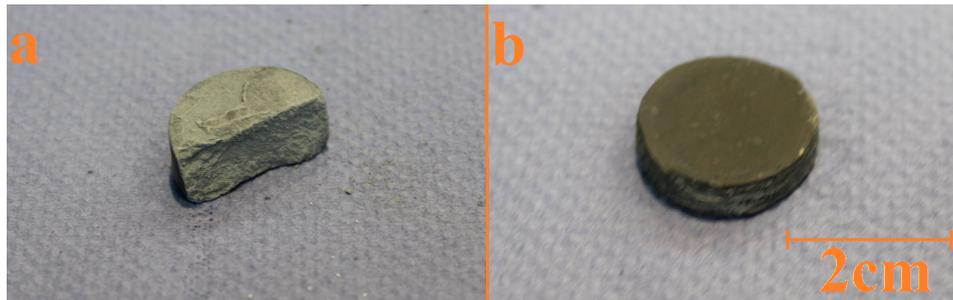


Abbildung 7.2: a: Erste Versuche mit einer Heißpresstemperatur knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Zinn erzielten keine ausreichend hohe Verdichtung.; b: Die Probe $\text{SnO}_2 + 10\text{vol}\% \text{Sn} - 02$. Die dunkle Farbe rührt vermutlich von einer geringen Substöchiometrie der Oberfläche her.

Um dem flüssigen Zinn mehr Möglichkeiten zur Verteilung zwischen den Oxidkörnern zu bieten wurde die Temperatur zuerst ohne Ausübung eines Pressdrucks für 15 Minuten auf 750°C erhöht. Erst nach anschließendem Abkühlen auf 200°C wurde für 15 Minuten ein Pressdruck von 35 MPa ausgeübt. Auf diesem Weg konnte eine weitgehend unverdichtete Probe ($\text{SnO}_2 + 50\text{vol}\% \text{Sn} - 02$) mit einer dennoch genügend hohen mechanischen Stabilität erzeugt werden. Jedoch war deren Abriebfestigkeit noch so gering, dass die Probe dennoch unbrauchbar war. Weitere Versuche bei dieser Sintertemperatur brachten ebenso keine brauchbaren Ergebnisse (z.B. Proben $\text{SnO}_2 + 50\text{vol}\% \text{Sn} - 03$ und $\text{SnO}_2 + 25\text{vol}\% \text{Sn} - 01$; Tabelle 7.1).

Die geringe Abriebfestigkeit wurde, wie bereits beim System ZnO/Zn , auf eine schlechte Verbindung zwischen den Metall- und Oxidkörnern zurückgeführt. Um diese Verbindung zu verbessern wurde die Sintertemperatur auf 900°C angehoben. Da große Mengen Zinn während der bisherigen Heißpressprozesse austraten, wurden von nun an lediglich Pulvermischungen mit einem Zinngehalt von 10vol% oder weniger verwendet. Die Probe $\text{SnO}_2 + 10\text{vol}\% \text{Sn} - 02$ zeigte gegenüber allen anderen Proben erstmals eine ausreichend hohe Kompaktierung (Abbildung 7.2 b), obwohl auch bei dieser Heißpressung flüssiges Zinn ausgequetscht wurde. Ihre Dichte lag bei 91.80% der theoretischen Dichte, weswegen eine erhöhte Porosität nicht ausgeschlossen werden konnte. Die Mikrostruktur dieser Probe zeigte eine deutlich ausgeprägte, ca. 1mm dicke, harte Randzone und einen helleren, wenig abriebfesten Kernbereich (Abbildungen 7.3 a und b). Dieser innere Bereich ähnelte sehr den zuvor erhaltenen unverdichteten Proben, weswegen vermutet wurde dass die guten Eigenschaften dieser Probe lediglich durch die veränderte Randschicht erreicht wurden. Die Dicke dieser Randschicht konnte durch Änderungen in der Haltezeit nicht beeinflusst werden.

Weitere Versuche mit dem vorläufigen Ziel, ein Ausquetschen flüssigen Zinns zu verhindern brachten ebenso keine Verbesserung. Bei einer Pulvermischung von $\text{SnO}_2 + 5\text{vol}\% \text{Sn}$ konnte zwar kein ausgetretenes Zinn mehr beobachtet werden, jedoch nahm die mechanische Stabilität der Probe wieder signifikant ab. Ein weiteres Erhöhen der Temperatur brachte keine Verbesserung. Lediglich der Materialverlust durch Verdampfungsprozesse nahm kontinuierlich mit der Temperatur zu, bis schließlich bei 1300°C ein bereits signifikanter Masseverlust zu verzeichnen war. Aus diesem Grund wurde die Probe $\text{SnO}_2 + 10\text{vol}\% \text{Sn} - 02$ bei einer Temperatur von 950°C bereits unter einer Argonatmosphäre gesintert um Verdampfungsprozessen entgegenzuwirken. Tabelle 7.1 zeigt im ersten Teil die wichtigsten sieben Proben auf dem Weg zur Optimierung der Heißpressparameter.

Eine Untersuchung der Probe $\text{SnO}_2 + 10\text{vol}\% \text{Sn} - 02$ unter dem Elektronenmikroskop zeigte, dass praktisch kein Sn den Zwischenraum der SnO_2 Körner erreichen konnte und die Probe deshalb nur aufgrund der Bindungen zwischen den einzelnen, nicht verdichtbaren SnO_2 Körnern und möglicher-

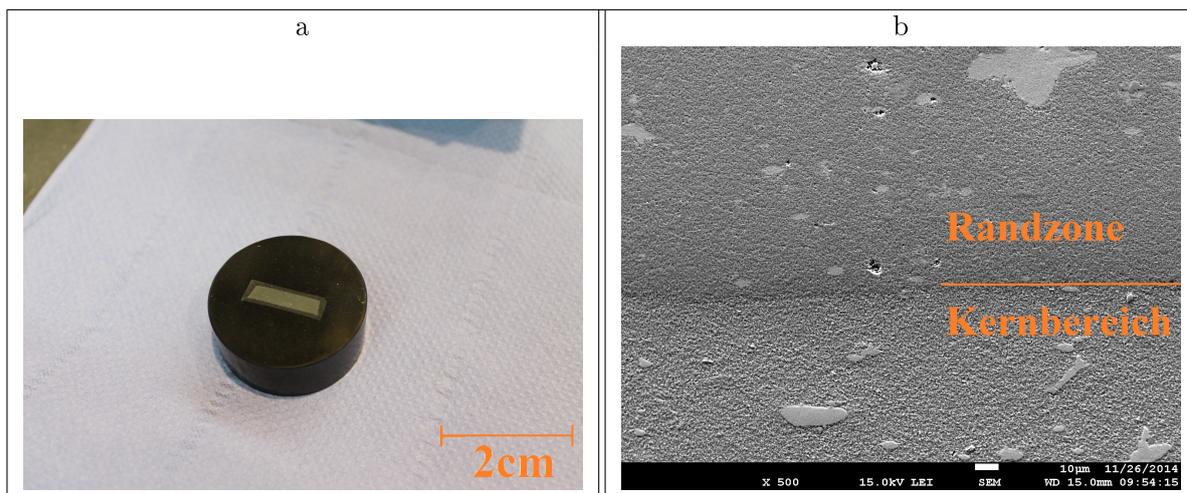


Abbildung 7.3: a: Im Schlichtbild der Probe $\text{SnO}_2 + 10\text{vol}\% \text{Sn} - 02$ zeichnete sich eine deutlich dunklere Randzone aus.; b: Sekundärelektronenbild der Probe $\text{SnO}_2 + 10\text{vol}\% \text{Sn} - 02$. Das flüssige Zinn konnte sich nicht zwischen den SnO_2 -Körnern ausbreiten. Rand- und Kernbereich sind chemisch praktisch nicht unterscheidbar.

weise zusammenhängenden Bereichen aus reinem Zinn zusammengehalten wurde. Daneben waren auch einzelne Poren erkennbar (Abbildung 7.3). Eine energiedispersive Röntgenanalyse ergab dass sich die Randzone und der Kern chemisch kaum voneinander unterscheiden, weswegen vermutet wird, dass die dunklere Färbung von einer geringen Substöchiometrie herrührt. Jedoch ist hier eine Reduktion des Oxids mittels des Reinmetalls offensichtlich nicht zielführend.

Elektronenmikroskopiebilder der Probe $\text{SnO}_2 + 10\text{vol}\% \text{Sn} - 02$ (Abbildung 7.4) machen deutlich dass eine Anpassung der Korngrößen von SnO_2 und Sn Pulver eine deutliche Verbesserung der Mikrostruktur bewirken könnte. Die Korngrößen betragen für das Sn -Pulver $45\mu\text{m}$ und für das SnO_2 -Pulver $0.23\mu\text{m}$. Eine Verkleinerung der Sn Körner auf derart kleine Korngrößen wurde zunächst aufgrund der erschwerten Mischbarkeit ausgeschlossen und eine höhere Korngröße des SnO_2 Pulvers kam aufgrund des, durch dessen schwierigere Synthese bedingten, hohen Preises nicht in Frage. Die dritte Möglichkeit wurde in der Beimischung von Graphitpulver gesehen. Durch den hohen Abrieb beim Mahlen und der daraus folgenden Verkleinerung der spröden Grafitkörner können diese bis in kleinste Zwischenräume gelangen, wo sie beim Heißpressen Zinnoxid zu Zinn reduzieren: $\text{SnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{CO} + \text{Sn}$. Um die Menge an erzeugtem Zinn nur so hoch wie nötig zu halten wurden zu reinem SnO_2 lediglich Mengen von $9.1\text{wt}\%$ und $3.6\text{wt}\%$ Graphit beigemischt. Die Pulvermischungen wurden bei einer Temperatur von 950°C heißgepresst, wobei beim ersten Versuch ($\text{SnO}_2 + 9.1\text{wt}\% \text{C} - 01$) der Pressdruck erst nach 10 minütigen Halten der Sintertemperatur aufgegeben wurde, um dem entstehenden Gas Möglichkeiten zum Entweichen zu geben. Obwohl die Dichte der Proben nur bei rund 80% der theoretischen Dichte lag, zeigte sich eine deutliche Verbesserung der Mikrostruktur im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen. Die auftretenden Zinnphasen agglomerierten weit weniger und waren homogen über die gesamte Probe verteilt (Abbildung 7.5). Die Aufrechterhaltung des Pressdrucks während des gesamten Prozesses brachte ebenso keine Verbesserung (Probe $\text{SnO}_2 + 3.6\text{wt}\% \text{C} - 01$). In Tabelle 7.1 sind die Heißpressparameter der beiden Proben angeführt.

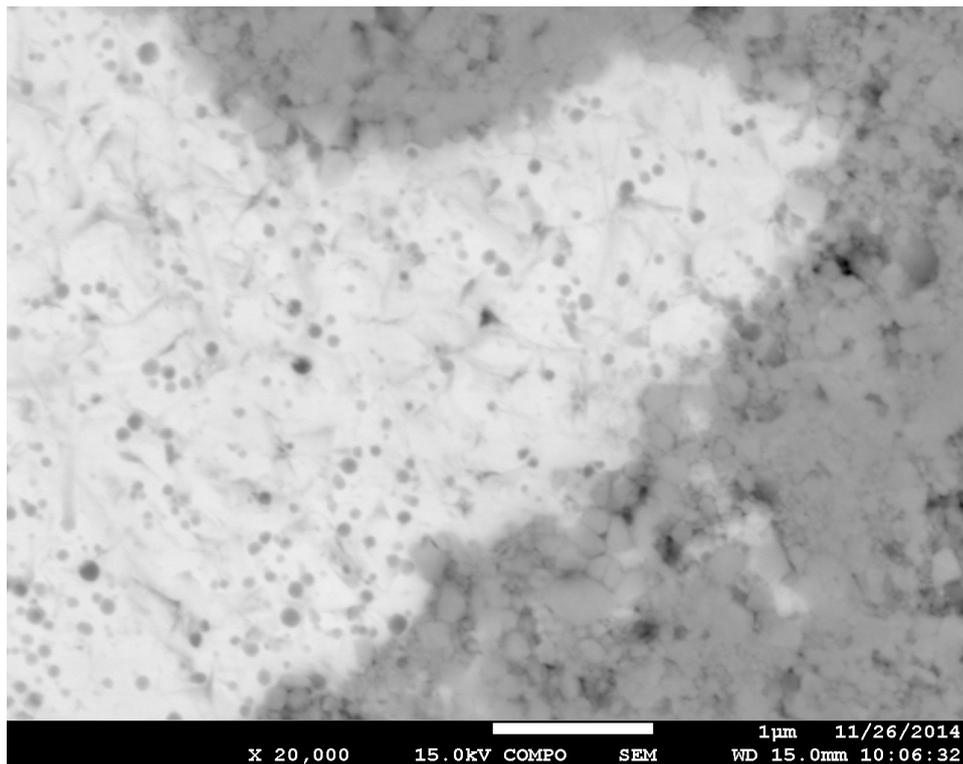


Abbildung 7.4: Zinnphase innerhalb der Oxidmatrix. Es ist deutlich zu erkennen dass sich das flüssige Metall nicht ausbreiten konnte, weswegen eine Entmischung beider Phasen auftrat.

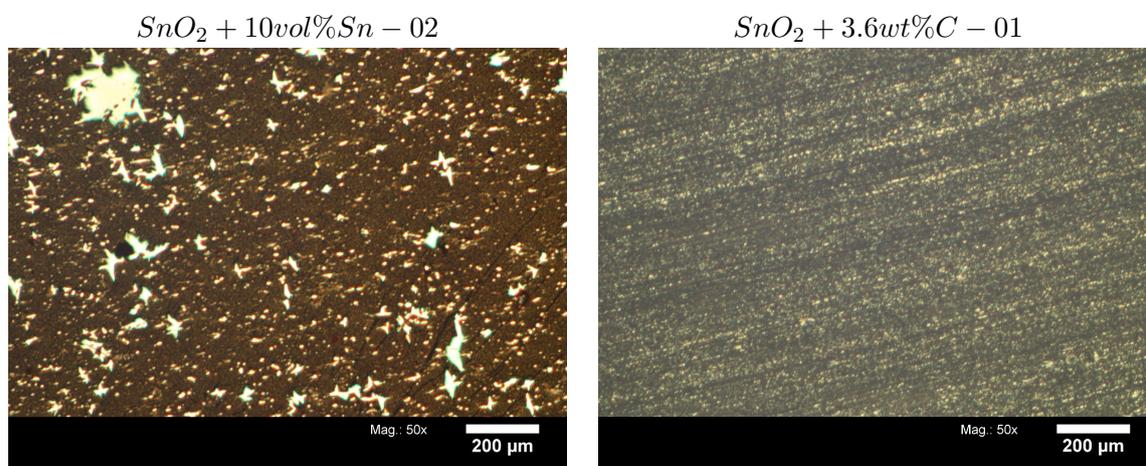


Abbildung 7.5: Vergleich der Mikrostruktur der Proben $SnO_2 + 10vol\%Sn - 02$ und $SnO_2 + 3.6wt\%C - 01$.

Um ein günstigeres gröberes Zinnoxidpulver zu erzeugen wurden einige Versuche durchgeführt um Zinnpulver an Luft zu oxidieren. Hierfür wurde ein Zinnpulver mit einer Korngröße zwischen $73\mu m$ und $150\mu m$ verwendet. Als erstes wurde reines Zinnpulver über mehrere Stunden an Umgebungsluft bei einer Temperatur von $200^\circ C$ gehalten und anschließend auf eine eventuelle Gewichtszunahme oder Volumenzunahme überprüft. Es zeigte sich jedoch dass nach 72 Stunden bei beiden Größen keinerlei Veränderung auftrat. Lediglich die Farbe des Pulvers änderte sich schwach von grau zu

dunkelblau, woraus geschlossen wurde, dass sich eine sehr dünne Schicht Zinn(II)-oxid auf der Kornoberfläche bildete und das Korninnere unverändert aus Zinn bestand. Dieses Oxidationsverhalten wird auch in der Literatur sehr gut beschrieben [50]. In einem weiteren Oxidationsversuch bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Zinn konnte aufgrund einer besseren Luftzirkulation eine weitere Oxidationsstufe der Zinnkörner in deren Oberfläche erreicht werden. Obwohl das flüssige Zinn in ständiger Bewegung gehalten wurde, verblieb der Kern des Materials als Zinn. Die golden glänzende Farbe dieser abermals sehr dünnen Oxidschicht ließ vermuten dass es sich hierbei vermutlich um Zinn(III)-oxid, Sn_2O_3 , handelt (Abbildung 7.6 a). In einem letzten Oxidationsversuch wurde das Zinnpulver für 3 Stunden auf eine Temperatur von $800^\circ C$ gehalten, um das Verhalten von Zinn bei hohen Temperaturen zu untersuchen und um zu sehen ob es überhaupt möglich ist, unter solchen Bedingungen Zinn(IV)-oxid zu erhalten. Abermals schmolzen Zinnkörner zu einer größeren Masse zusammen, jedoch bildete sich diesmal eine weiße Oberfläche, was auf die Existenz von SnO_2 hindeutet. Aufgrund der sehr hohen Temperatur verdampfte jedoch sehr viel Zinn, welches sich an den Wänden des Schmelztiegels niederschlug und feine nadelförmige Kristalle bildete (Abbildung 7.6 b). Bei all diesen Oxidationsversuchen schützte die Oxidschicht den Kern vor einer weiteren Reaktion mit dem umgebenden Sauerstoff, was ein vollständiges oxidieren der Zinnkörner schwierig erscheinen ließ.

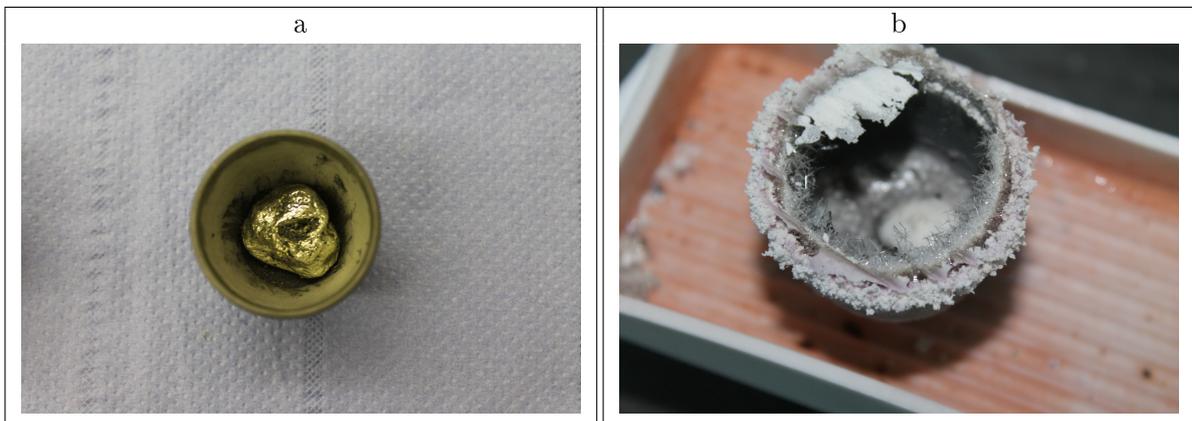


Abbildung 7.6: Oxidationsversuche mit Zinnpulver. a: Entstehung einer Oxidschicht (vermutlich aus Sn_2O_3) durch Erwärmen auf Temperaturen knapp über den Schmelzpunkt von Zinn. b: Nadelförmige Kristalle an den Rändern des Schmelztiegels nach einer Oxidation bei $800^\circ C$ über 3 Stunden.

Ein letzter Heißpressversuch mit der in der Literatur angegebene Verdichtungshilfe ZnO zeigte bereits eine höhere, jedoch unzureichende Verdichtung ($SnO_2 + 10vol\%Sn + 5mol\%ZnO - 01$). Sollte mit Hilfe der Reinmaterialien in Zukunft keine verdichteten Proben hergestellt werden können, so müssten die Heißpressparameter dieser Pulvermischung optimiert werden.

7.3 Sputter-Tests

Da bis dato noch keine Proben mit großer Homogenität und ausreichend hoher mechanischer Stabilität gefertigt werden konnten, war es auch nicht möglich Targets für Sputterversuche herzustellen. Sollten auf Basis der im nächsten Abschnitt vorgeschlagenen Methoden zu einem späteren Zeitpunkt Targets entwickelt werden können, so wären analog zu den Sputterversuchen mit Nioboxid eine Aufnahme der Strom/Spannungskennlinien sowie die Messung der Abscheiderate vorgesehen.

7.4 Zusammenfassung

Im Zuge dieses Abschnittes wurde versucht den Zusammenhalt von Zinnoxidkörnern, aufgrund deren mangelnder Sinteraktivität, über eine flüssige Phase aus Zinn zu steigern und so auch gleichzeitig den elektrischen Leitwert und die Bruchzähigkeit des Materials zu erhöhen. Aufgrund des großen Unterschieds der Korngrößen der beiden Pulver und der schlechten Benetzbarkeit des Metalls auf dem Oxid entmischten sich beide Phasen und bildeten bei Sintertemperaturen zwischen 230°C und 1300°C lediglich eine sehr poröse Struktur. Bei Temperaturen von mehr als 900°C bildete sich eine mechanisch stabile Randzone deren Größe weder mit Erhöhung der Sintertemperatur noch Verlängerung der Sinterdauer verändert werden konnte. Da die Wahl einer höheren Korngröße des oxidischen Pulvers, aufgrund dessen, durch die schwierige Synthese bedingten, hohen Preises, nicht möglich war, wurde versucht das Metall durch Reduktion mittels Kohlenstoff während des Sinterprozesses zu erzeugen. Die so erhaltene Mikrostruktur wies bereits viel bessere Eigenschaften auf, jedoch konnten größere Poren nicht mittels Zinn aufgefüllt werden.

Eine weitere Verbesserung würde wahrscheinlich die Kombination der Zugabe von Zinn- und Graphitpulver geben, wodurch sowohl kleinere als auch größere Poren gefüllt werden könnten. Eine andere Möglichkeit wäre die Zugabe einer Disperserflüssigkeit um die Bildung von Agglomeraten aus Oxidkörnern zu unterbinden und die Verlängerung der Mahldauer um die enthaltenen Graphitkörner weiter zu verkleinern. Alternativ wäre eine Zugabe von Verdichtungshilfen, welche jedoch die chemische Reinheit beeinträchtigen würden, sinnvoll.

In dieser Arbeit konnten mangels erfolgreicher Vorversuche noch keine Targets hergestellt und somit auch keine Sputtertests durchgeführt werden. Ein späteres Ziel wäre die erfolgreiche Produktion von mechanisch stabilen, gut verdichteten Targets und deren Charakterisierung. Wie bereits bei den zuvor erwähnten Materialsystemen wäre eine Messung von Strom/Spannungskennlinien, der Abscheiderate und eine Charakterisierung der erzeugten Schichten hinsichtlich ihrer Anwendung von hohem Interesse.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Versuche zur Herstellung metalloxidischer Sputtertargets durchgeführt. Ziel war die elektrische Leitfähigkeit der Targets durch Substöchiometrie oder durch Zugabe des entsprechenden Reinmetalls zu erhöhen um so einen reaktiven DC-Sputterprozess zu ermöglichen. Bei substöchiometrischen Targets konnte durch den Wegfall des Hystereseffekts beim Sputtern eine weitere Vereinfachung des Prozessführung erreicht werden. Durch Zugabe des entsprechenden Reinmetalls konnte hingegen die Bruchzähigkeit der Targets merklich erhöht werden.

Bei der Herstellung der Targets wurde das Heißpressverfahren gewählt. In Vorversuchen wurden die Sinterparameter für jedes Material sukzessive optimiert. Die erhaltenen Proben wurden hinsichtlich ihrer Dichte, Härte und elektrischen Leitfähigkeit untersucht und auf ihre Eignung als Target untersucht. Die vielversprechenden Versuche wurden als Vorlage zur Produktion der Targets herangezogen, welche später in einem DC-Sputterprozess hinsichtlich ihres Strom/Spannungsverhaltens und ihrer Abscheiderate charakterisiert wurden.

8.1 Nioboxid/Niob

In dieser Arbeit wurde das Heißpressverhalten von substöchiometrischen Nioboxid untersucht, mit besonderem Augenmerk auf Niob als Reduktionsmittel. Es wurde festgestellt dass das Reinmetall über verschiedene Oxidationsstufen in die umgebende, oxidische Matrix eingebunden wird und so dessen Substöchiometrie verstärkt. Bei einem gewissen Grad an Reduktion stoppt diese und es verbleibt ein Gefüge aus Nb_2O_{5-x} und NbO_2 . Der genaue Wert des maximal in der Matrix löslichen Niobs ist noch zu bestimmen und liegt nach Angaben in der Literatur bei etwa $Nb_2O_{4.83}$.

Verbleiben einige Niobkörner in der Matrix, so tragen sie kaum zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit und der Bruchzähigkeit bei. Es steigt sogar die Möglichkeit dass die Bruchzähigkeit durch die hoch poröse NbO_2 -Phase stark vermindert wird.

Abseits der Reduktion mittels Niob wurden auch Wasserstoff und Kohlenstoff auf ihre Eignung als Reduktionsmittel getestet. Im Falle von Wasserstoff zeigte sich eine nur schwer kontrollierbare, sehr starke Reduktion von Nb_2O_5 zu NbO_2 , im Falle von Kohlenstoff war die Qualität der Probe bei den benötigten Heißpressparametern stark vermindert.

Zusammenfassend kann gesagt werden dass bei der Produktion substöchiometrischer Niob(V)-oxid Targets eine möglichst homogene Mikrostruktur angestrebt werden soll. Verbleibende Nb -Körner haben bis zu einem gewissen Grad keinerlei Auswirkungen auf das Sputterverhalten. Es ist zu beachten dass eine nicht zu hohe Menge an Niob zur Reduktion verwendet wird. Die Verwendung eines feinkörnigeren Niobpulvers würde die benötigte Diffusionsdauer und damit die Herstellungszeit senken.

Um eine Erhöhung der Bruchzähigkeit zu erreichen ist es unter anderem notwendig sämtliche Porenbildung möglichst zu vermeiden. Hierfür kann einerseits die Korngröße des Oxidpulvers weiter reduziert oder das Pulveraufbereitungsverfahren durch Erhöhung der Mahldauer und -leistung weiter optimiert werden.

Bei den Sputtertests zeigten sämtliche mit Niob angereicherten Targets im Vergleich zum, mit reinem Nb_2O_5 gefertigten Target einen höheren Strom bei gleicher Spannung was auf die erhöhte elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Verbleibende Niobkörner zeigten keinen beobachtbaren Effekt auf das Sputterverhalten solange deren Anzahl möglichst gering ist. Erst bei einer Beimi-

schung von mehr als 11.3mol% Niob zeigte sich heftiges Arcing.

Die Messung der Abscheiderate zeigte ebenso ein verbessertes Verhalten verglichen mit Targets anderer Hersteller [14].

Im weiteren Verlauf dieser Testreihe besteht die Möglichkeit die mit diesen Targets hergestellten Schichten hinsichtlich ihrer Struktur und deren anwendungsrelevanten Eigenschaften wie z.B. Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante zu untersuchen. Die Herstellung anderer Targetgeometrien wie z.B. Rohrtargets wäre für die industrielle Anwendung ebenso von hohem Interesse.

8.2 Zinkoxid/Zink

Die ersten Versuche mit reinem Zinkoxid zeigten dass dieses Material bereits bei einer Sintertemperatur von 800°C vollständig verdichtet. Höhere Temperaturen führen zu ungewollten Verdampfen, Porenbildung und einer hohen Sauerstoffleerstellenkonzentration, welche sich in einer Farbänderung äußert. Jedoch ergibt sich selbst bei niedriger Sintertemperatur eine poröse Mikrostruktur, welche weder durch Temperaturerhöhung, Veränderung der Sinterzeit oder Erhöhung der Pressdrucks gemindert werden kann. Erst eine Senkung der Korngröße des verwendeten Pulvers brächte hier wahrscheinlich eine homogenere Mikrostruktur.

In Verbindung mit Zink ergibt sich durch den Prozess des Flüssigphasensinterns eine nahezu porenfreie Mikrostruktur. Das Metall bildet zwischen den Oxidkörnern eine stabile Phase, welchen den elektrischen Strom leitet und das Risswachstum entscheidend senkt. Bis zu einem Zinkgehalt von 5vol% ist die Homogenität der Probe gegeben, da sich das Zink vollständig im gesamten Zwischenraum der Oxidkörner verteilen kann. Durch diese metallische Phase konnte die Bruchzähigkeit wie gewollt merklich gesteigert werden.

Um die Homogenität weiter zu steigern und den Zinkgehalt weiter senken zu können, wäre es überlegenswert die Mahlparameter der Pulvermischung zu verbessern und die Korngröße des Zinkpulvers zu senken.

Aufgrund der durch Zinkoxid erzeugten hohen Verunreinigungen konnten bis dato aus wirtschaftlichen Gründen keine Sputtertests durchgeführt werden. Bei den Tests sollte wie bereits bei den Nioboxid-Targets Strom/Spannungskennlinien aufgenommen und verglichen werden. Besonders auf eventuell auftretendes Arcing ist zu achten, was auf eine zu hohe Größe der metallischen Phasen hindeuten würde. In diesem Fall müsste die Korngröße des Zinkpulvers verkleinert werden.

Nach erfolgten Sputtertest wäre auch eine Untersuchung der mit den Targets hergestellten Schichten hinsichtlich ihrer Struktur und deren elektrischen Eigenschaften von Interesse. Eine Möglichkeit zur Herstellung von Rohrtargets wäre auch hier für industrielle Anwendungen wünschenswert.

8.3 Zinnoxid/Zinn

Im Zuge dieser Arbeit wurde versucht den Zusammenhalt von Zinnoxidkörnern, aufgrund deren mangelnder Sinteraktivität, über eine flüssige Phase aus Zinn zu steigern und so auch gleichzeitig den elektrischen Leitwert und die Bruchzähigkeit des Materials zu erhöhen. Aufgrund des großen Unterschieds der Korngrößen der beiden Pulver und der schlechten Benetzbarkeit des Metalls auf dem Oxid entmischten sich beide Phasen und bildeten bei Sintertemperaturen zwischen 230°C und 1300°C lediglich eine sehr poröse Struktur. Bei Temperaturen von mehr als 900°C bildete sich eine mechanisch stabile Randzone deren Größe weder mit Erhöhung der Sintertemperatur noch Verlängerung der Sinterdauer verändert werden konnte. Da die Wahl einer höheren Korngröße des oxidischen Pulvers, aufgrund dessen, durch die schwierige Synthese bedingten, hohen Preises, nicht möglich war, wurde versucht das Metall durch Reduktion mittels Kohlenstoff während des Sinterprozesses zu erzeugen. Die so erhaltene Mikrostruktur wies bereits viel bessere Eigenschaften auf,

jedoch konnten größere Poren nicht mittels Zinn aufgefüllt werden.

Eine weitere Verbesserung würde wahrscheinlich die Kombination der Zugabe von Zinn- und Graphitpulver geben, wodurch sowohl kleinere als auch größere Poren gefüllt werden könnten. Eine andere Möglichkeit wäre die Zugabe einer Disperserflüssigkeit um die Bildung von Agglomeraten aus Oxidkörnern zu unterbinden und die Verlängerung der Mahldauer um die enthaltenen Graphitkörner weiter zu verkleinern. Alternativ wäre eine Zugabe von Verdichtungshilfen, welche jedoch die chemische Reinheit beeinträchtigen würden, sinnvoll.

In dieser Arbeit konnten mangels erfolgreicher Vorversuche noch keine Targets hergestellt und somit auch keine Sputtertests durchgeführt werden. Ein späteres Ziel wäre die erfolgreiche Produktion von mechanisch stabilen, gut verdichteten Targets und deren Charakterisierung. Wie bereits bei den zuvor erwähnten Materialsystemen wäre eine Messung von Strom/Spannungskennlinien, der Abscheiderate und eine Charakterisierung der erzeugten Schichten hinsichtlich ihrer Anwendung von hohem Interesse.

9 Literaturverzeichnis

1. R.A. Haefner: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil I und Teil II, Berlin: Springer Verlag, 1987
2. E. Hollands, D.S. Campbell: The mechanism of reactive sputtering, Journal of Materials Science, Vol. 3, September 1968, Pages 544-552
3. C.D. Lokhande, D.P. Dubal, Oh-Shim Joo: Metal oxide thin film based supercapacitors, Current Applied Physics, Vol. 11, Issue 3, Mai 2011, Pages 255-270
4. S. de Souza, S. J. Visco, L. C. De Jonghe: Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature, Solid State Ionics, Vol. 98, Issue 1-2, Juni 1997, Pages 57-61
5. S.K. Deb: Physical Properties of a Transition Metal Oxide: Optical and Photoelectric Properties of Single Crystal and Thin Film Molybdenum Trioxide, The Royal Society, Volume 304, Issue 1477, April 1968
6. D. Bach: EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2009
7. Ö.D. Coşkun, S. Demirel: The optical and structural properties of amorphous Nb₂O₅ thin films prepared by RF magnetron sputtering, Applied Surface Science, Vol. 277, Juli 2013, Pages 35-39
8. Tien-Chai Lin, Wen-Chang Huang, Fu-Chun Tsai: The structural and electro-optical characteristics of AZO/Cr:Cu/AZO transparent conductive film, Thin Solid Films, Vol. 589, August 2015, Pages 446-450
9. A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta: Low temperature operating SnO₂ thin film sensor loaded with WO₃ micro-discs with enhanced response for NO₂ gas, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 161, Issue 1, Januar 2012, Pages 1114-1118
10. W. Kollenberg: Technische Keramik: Grundlagen - Werkstoffe - Verfahrenstechnik, Essen: Vulkan Verlag, 2. Auflage, 2009
11. Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Runzhang Yuan: Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, Issue 7, Juli 2002, Pages 1045-1049
12. C. Eisenmenger-Sittner, A. Bergauer: Technologie Dünner Schichten, Technische Universität Wien
13. D. Depla, S. Mahieu: Reactive Sputter Deposition, Berlin: Springer Verlag, 2008

14. G. N. Strauss, S. Schlichtherle, PhysTech Coating Technology GmbH und M. Stolze, J. Neff, UMICORE MATERIALS AG: DC and DC pulsed magnetron sputtering of dielectric materials, Posterpräsentation
15. Reactive Sputtering: information, technology and best practices
<http://reactive-sputtering.info/node/99>; letzter Zugriff am 01.08.2015
16. https://de.wikipedia.org/wiki/Sputtern#/media/File:Schema_einer_Sputterkammer.svg; letzter Zugriff am 01.08.2015
17. https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition#/media/File:Magnetron_sputtering_source.jpg; letzter Zugriff am 01.08.2015
18. https://en.wikipedia.org/wiki/Sputtering#/media/File:Sputtering_system.jpg; letzter Zugriff am 01.08.2015
19. U. Schubert, N. Hüsing: Synthesis of Inorganic Materials, Weinheim: Wiley-VCH-Verlag & Co. KGaA, 3. Auflage, 2012
20. F. Aldinger, V. A. Weberruß: Advanced Ceramics and Future Materials, Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2010
21. L.A. Cyster, D.M. Grant, S.M. Howdle, F.R.A.J. Rose, D.J. Irvine, D. Freeman, C.A. Scotchford, K.M. Shakesheff: The influence of dispersant concentration on the pore morphology of hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering, Biomaterials, Vol. 26, Issue 7, März 2005, Pages 697-702
22. C. R. Foschini, L. Perazolli, J. A. Varela: Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid, Journal of Materials Science, Vol. 39, Issue 18, September 2004, Pages 5825-5830
23. Th. Schubert, T. Pieczonka, S. Baunack, B. Kieback: The Influence of the Atmosphere and Impurities on the Sintering Behaviour of Aluminium, Euro PM2005 Sintering 1, Dresden: Fraunhofer IFAM, 2005
24. N. Saheb, Z. Iqbal, A. Khalil, A. S. Hakeem, N. Al Aqeeli, T. Laoui, A. Al-Qutub, R. Kirchner: Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review, Journal of Nanomaterials Volume 2012, Article ID 983470
25. Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi: The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method, Journal of Materials Science, Vol. 41, no. 3, pp. 763-777, 2006.
26. M. Tokita, Mechanism of Spark Plasma Sintering, Sumitomo Coal Mining Company, Ltd., Nyn Seramikkasu 10, 1997, S.43-53
27. B. Kieback, A review of spark plasma sintering, in Proceedings of the Hagen Symposium, Hagen, Germany, November 2011
<http://www.ipmd.net/articles/001560.html>; letzter Zugriff am 01.08.2015

28. G. Tither, Minerals, Metals and Materials Society, Metals and Materials Society Minerals, ed: Niobium Science & Technology: Proceedings of the International Symposium Niobium, Orlando, Florida, 2001
29. G. Brauer: Die Oxyde des Niobs, Z. anorg. Allg. Chem., Vol.248, 1941, Pages 1-31
30. H. Schäfer, et al: Die Modifikationen des Niobpentoxids, Angew. Chem., Vol. 78, 1966, Pages 28-41.
31. N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemie der Elemente, Weinheim: Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 1988
32. R.P. Elliot: Columbium-oxygen system. Trans. Am. Soc. Metals Vol. 52, 1960, Pages 990-1014.
33. T. McQueen, Q. Xu, E. N. Andersen, H.W. Zandbergen, R.J. Cava: Structures of the Reduced Niobium Oxides Nb₁₂O₂₉ and Nb₂₂O₅₄, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 180, Issue 10, Oktober 2007, Pages 2864-2870
34. https://de.wikipedia.org/wiki/Niob%28V%29-oxid#/media/File:Kristallstruktur_Niob%28V%29-oxid.png; letzter Zugriff am 01.08.2015
35. R. Chow, M.A. Schmidt, A.W. Coombs, J. Anguita, M.J. Thwaites: Niobium Oxide Film Deposition Using a High-Density Plasma Source, Lawrence Livermore National Laboratory, 49th Annual SVC Technical Conference Washington, DC, United States, 2006
<https://e-reports-ext.llnl.gov/pdf/329856.pdf>; letzter Zugriff am 01.08.2015
36. B.R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall: Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system. Journal of the American Ceramic Society 63 (9-10), 1980, Pages 574-581
37. W.R. Manning, Anomalous elastic behavior of polycrystalline Nb₂O₅, Retrospective Theses and Dissertations, Paper 4897, 1971
38. Accuratus Corporation, Phillipsburg, NJ, USA
<http://www accuratus.com>; letzter Zugriff am 01.08.2015
39. I. Vishnevetsky, M. Epstein: Production of hydrogen from solar zinc in steam atmosphere, Vol. 32, Issue 14, September 2007, Pages 2791-2802
40. A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski: Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review, Materials, Vol. 7, April 2014, Pages 2833-2881
41. Xia Yan, S. Venkataraj, A. G. Aberle: Modified Surface Texturing of Aluminium-Doped Zinc Oxide (AZO) Transparent Conductive Oxides for Thin-Film Silicon Solar Cells, Energy Procedia, Vol. 33, 2013, Pages 57-65
42. K. Ellmer, A. Klein, B. Rech: Transparent conductive zinc oxide : basics and applications in thin film solar cells, Berlin (u.a.): Springer, 2008
43. D. H. Chung, W. R. Buessem: The Voigt-Reuss-Hill (VRH) Approximation and the Elastic

Moduli of Polycrystalline ZnO, TiO₂ (Rutile), and α -Al₂O₃

44. B. Wehinger, A. Bosak, G. Piccolboni, K. Refson, D. Chernyshov, A. Ivanov, A. Rumiantsev, M. Krisch: Diffuse scattering in metallic tin polymorphs, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 26, 2014, 115401 9pp
45. E. Brunet: Fabrication of tin oxide nanowire gas sensors, Dissertation, Technische Universität Wien, 2014
46. F. Porsch, M. Knapp, Th. Röder, H. Giefers, G. Wortmann: On the structure of Sn₂O₃, Universität Paderborn, 33095 Paderborn, Germany
http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2003_report/part1/contrib/42/10577.pdf; letzter Zugriff am 01.08.2015
47. S.S. Bhande, D.V. Shinde, K.K. Tehare, S.A. Patil, R.S. Mane, Mu. Naushad, Z.A. Alothman, K.N. Hui, S. H. Han: DSSCs synergic effect in thin metal oxide layer-functionalized SnO₂ photoanodes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 295, 2014, Pages 64-69
48. E. R. Leite, J. A. Cerri, E. Longo, J. A. Varela: Sintering of undoped SnO₂, *Cerâmica* Vol.49, 2003, Pages 87-9
<http://www.scielo.br/pdf/ce/v49n310/a0549310.pdf>; letzter Zugriff am 01.08.2015
49. https://de.wikipedia.org/wiki/Rutil#/media/File:Rutile_structure.png ; letzter Zugriff am 27.07.2015
50. Ho Sun Shin, Seong Gi Jeon, Jin Yu, Jae Yong Song: Transformation of Sn nanowires to oxide nanotubes by a localized corrosion process, *Materials Letters*, Vol. 82, 2012, Pages 22-25

10 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei der Firma RHP Technology, insbesondere bei Herrn Dr. Erich Neubauer und Herrn DI Michael Kitzmantel, für die Finanzierung als auch für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung dieser Masterarbeit bedanken. Das sehr freundliche Betriebsklima und die äußerst zuvorkommenden Mitarbeiter steigerten stets die Motivation und ließen mich immer vorwärts blicken. Einen besonderen Dank möchte ich an dieser Stelle Herrn Wolfgang Kapaun für die hilfreichen, ausgedehnten Diskussionen und seine guten Ratschläge aussprechen.

Ebenso sei der Firma Material Center Leoben Forschungs GmbH, im besonderen Herrn Dr. Paul Angerer, für die Durchführung der röntgendiffraktometrischen Messungen im Zuge dieser Arbeit gedankt. Auch bei der Auswertung der ermittelten Daten konnte ich stets auf seine Unterstützung zählen.

Ein weiteres Dankeschön möchte ich Herrn Martin Nosko von der Universität Bratislava für die Unterstützung bei der Untersuchung der Proben unter dem Elektronenmikroskop aussprechen.

Der Firma PhysTech Coating Technology GmbH, im speziellen Herrn Dr. Georg Strauss, möchte ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Sputtertests danken. Im Besonderen sei Herr Nikolaus Weinberger MSc. von der Universität Innsbruck erwähnt, der mich während der Durchführung dieser Tests betreute.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christoph Eisenmenger-Sittner für die Betreuung dieser Masterarbeit bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner gesamten Familie, besonderes bei meinen Eltern Helmut und Martina Stückler, für die großartige Unterstützung während meines gesamten Studiums und dieser Arbeit bedanken. Ohne ihre sowohl finanzielle als auch mentale Stütze wäre meine Ausbildung in dieser Form nicht möglich gewesen. Auch abseits des Studiums konnte ich stets auf ihre Hilfe zählen, was mich stets Kraft für Neues schöpfen ließ.

Beenden möchte ich diese Masterarbeit mit ein paar an mich selbst gerichtete Wörter:

```
01000101 01101001 01101110 01100101 00100000 01001101 01100001 01110011 01110100 01100101
01110010 01100001 01110010 01100010 01100101 01101001 01110100 00100000 01110011 01101001
01100101 00100000 01111010 01110101 00100000 01100110 01101001 01101110 01100100 01100101
01101110 00101100 00100000 01111010 01110101 00100000 01101011 01101110 01110101 01100100
01100100 01100101 01101100 01101110 00101100 00100000 01101001 01101110 00100000 01100100
01100101 01101110 00100000 01010111 01100001 01101000 01101110 01110011 01101001 01101110
01101110 00100000 01111010 01110101 00100000 01110100 01110010 01100101 01101001 01100010
01100101 01101110 00100000 01110101 01101110 01100100 00100000 01100101 01110111 01101001
01100111 00100000 01111010 01110101 00100000 01100010 01101001 01101110 01100100 01100101
01101110 00101110
```

```
01001001 01101101 01101101 01100101 01110010 00100000 01101100 01101111 01100011 01101011
01100101 01110010 00100000 01100010 01101100 01100101 01101001 01100010 01100101 01101110
00100001 00100000 00111010 00101001
```