

In-situ XRD Untersuchungen während der Ionenimplantation in Molybdän

Y. Bohne, A. Hänchen, B. Rauschenbach

Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., Leipzig

Gliederung

1. Motivation
2. Implantationsexperiment
3. Ergebnisse O-Implantation in Molybdän
4. Temperung nach der O-Implantation
5. Zusammenfassung

1. Motivation

Kombination

Ionenimplantation

Synthese vergrabener
Oxidschichten weit ab
vom thermodynamischen
Gleichgewicht

In-situ XRD

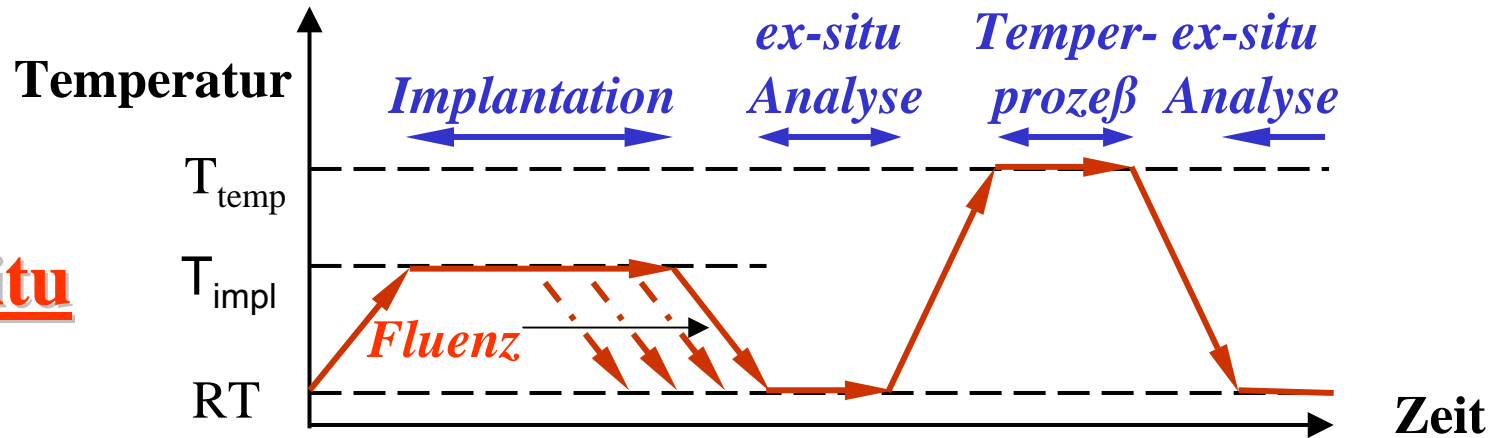
Untersuchung der
Phasenbildungsprozesse
während des Implantations-
bzw. Temperprozesses

Ziel

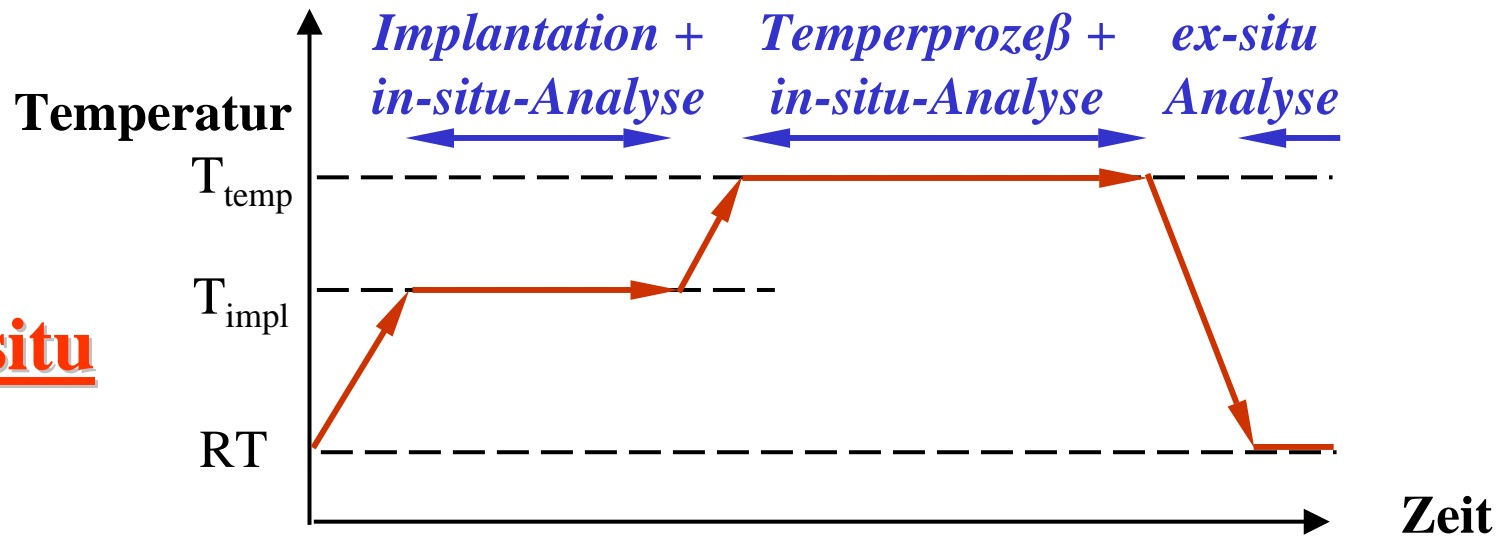
Dosis- bzw. temperaturabhängige Untersuchung der
implantationsinduzierten Phasenbildung ohne
Unterbrechung des Implantationsprozesses

2. Implantationsexperiment

Ex-situ

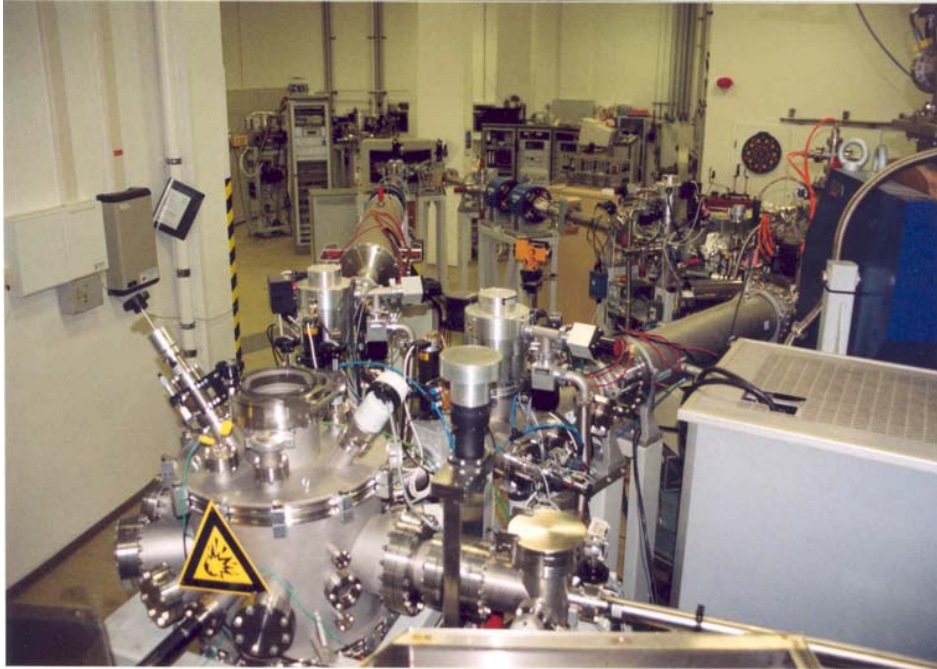


In-situ



In-situ XRD- Hochtemperatur- Implantationskammer

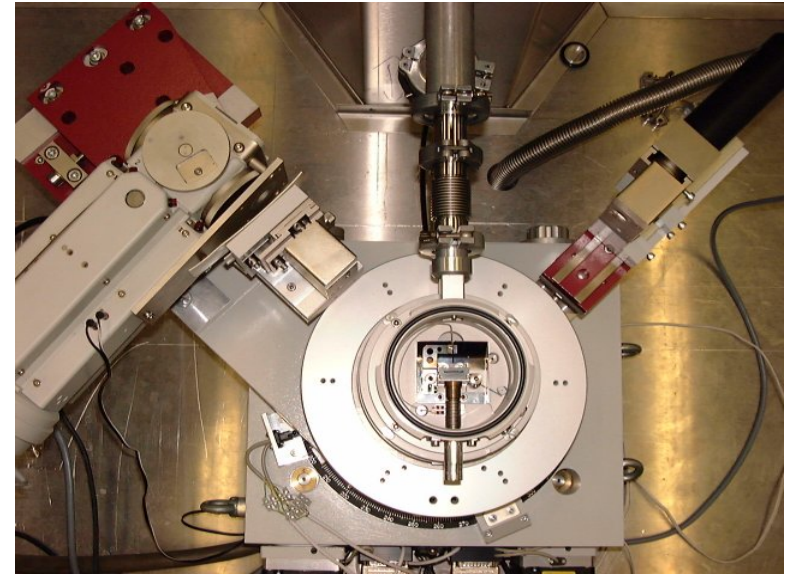
Beamline/ FZ-Rossendorf



3MV-Tandetron:

O⁺-Ionenenergien: 1-1.5 MeV

Fluenzen: $1.6 \times 10^{18} \dots 3 \times 10^{18}$ O⁺/cm²



Kammer:

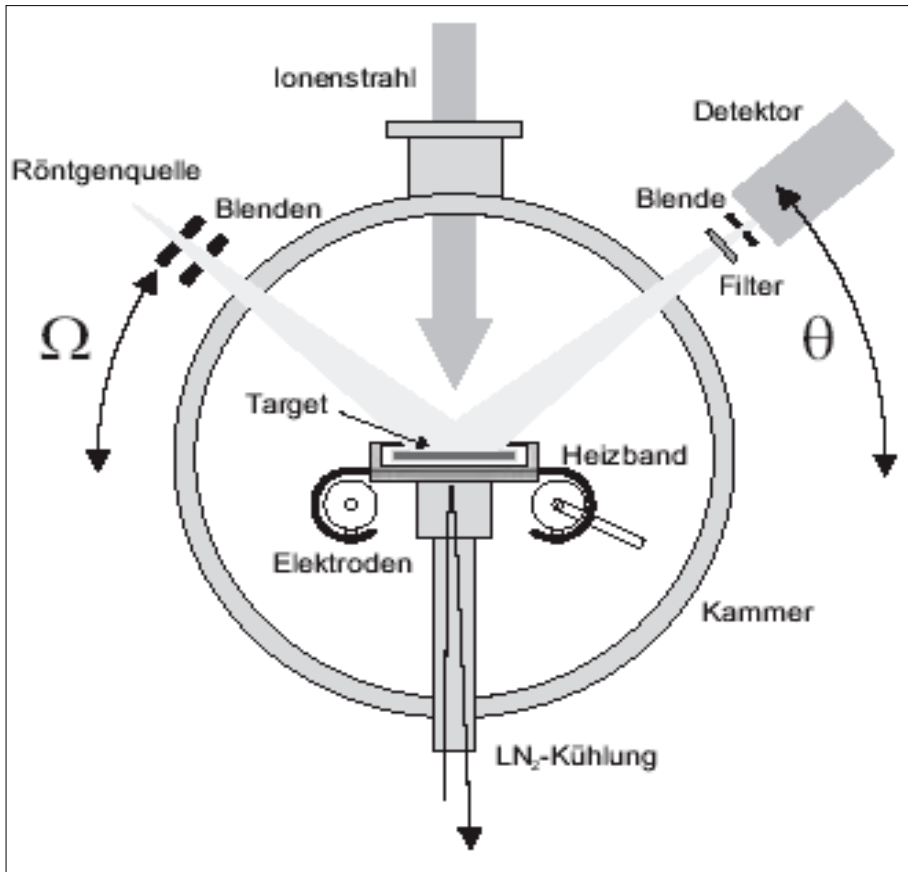
T_{impl.}: RT bis 700°C

Arbeitsdruck: 10⁻⁵ mbar

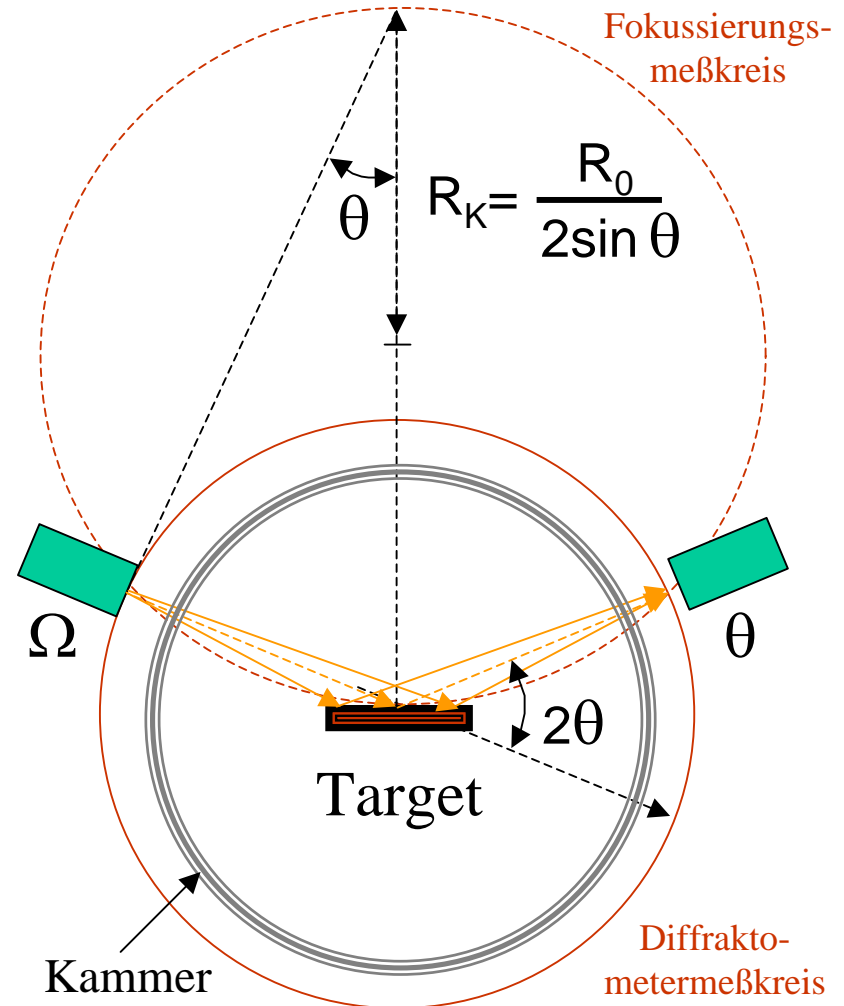
Implantationsfleck: 10×10 mm

Proben: Mo-Blech (poliert)

In-situ XRD/ Bragg-Brentano Geometrie



CuK_α-Strahlung (Schrittweite 0.02°2θ)
 4 min Meßzeit pro Scan (OED)



Implantation

Bestimmung der Ionenfluenz N:

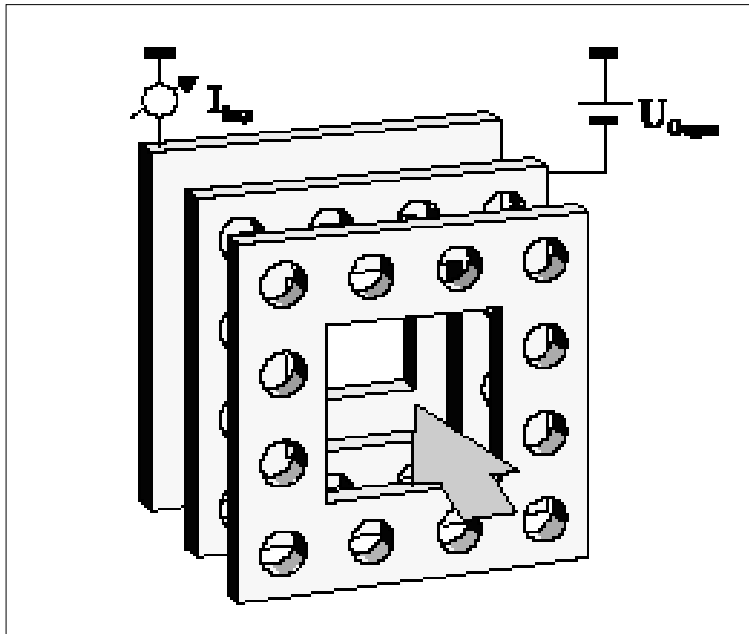
$$N [\text{At}/\text{cm}^2] = \frac{B [\mu\text{A}] \times T [\text{Imp}]}{1,602 \times 10^{-12} \times A [\text{cm}^2] \times q}$$

B ... Meßbereich des Stromintegrators

T ... Impulse am Stromintegrator

A ... Meßfläche

q ... Ladungszustand der Ionen



→ Implantationsfleck
10×10 mm²

Blendensystem zur indirekten
Messung des Strahlstromes

Analyse Implantationsprozesse

Parallel verlaufende Prozesse
während der Ionenimplantation

Ioneneinlagerung

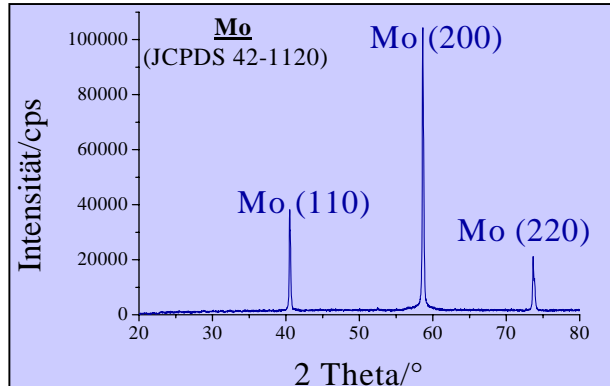
Gitteraufweitung**
Gitterspannung**
Defekterzeugung
Gitterschädigung

Phasenbildung

Diffusionsprozesse
Phasenumwandlung***
Gitterspannung**
Textureffekte*

Temperung

Diffusionsprozesse
Kristallitwachstum*
Schichtbildung/*
Ostwaldreifung*
Defektausheilung

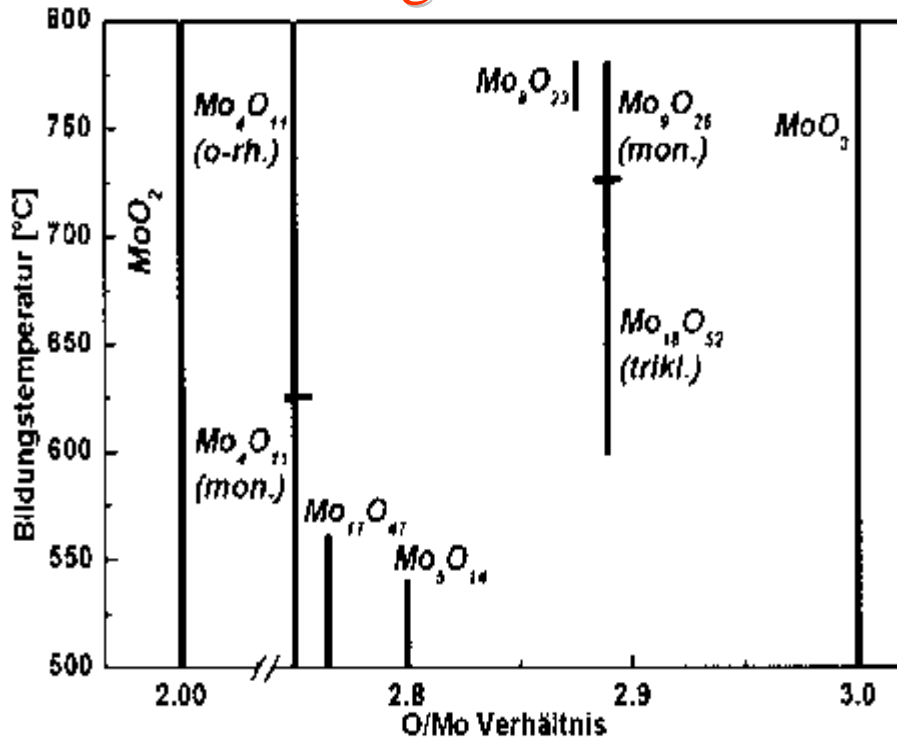


XRD-Spektrum

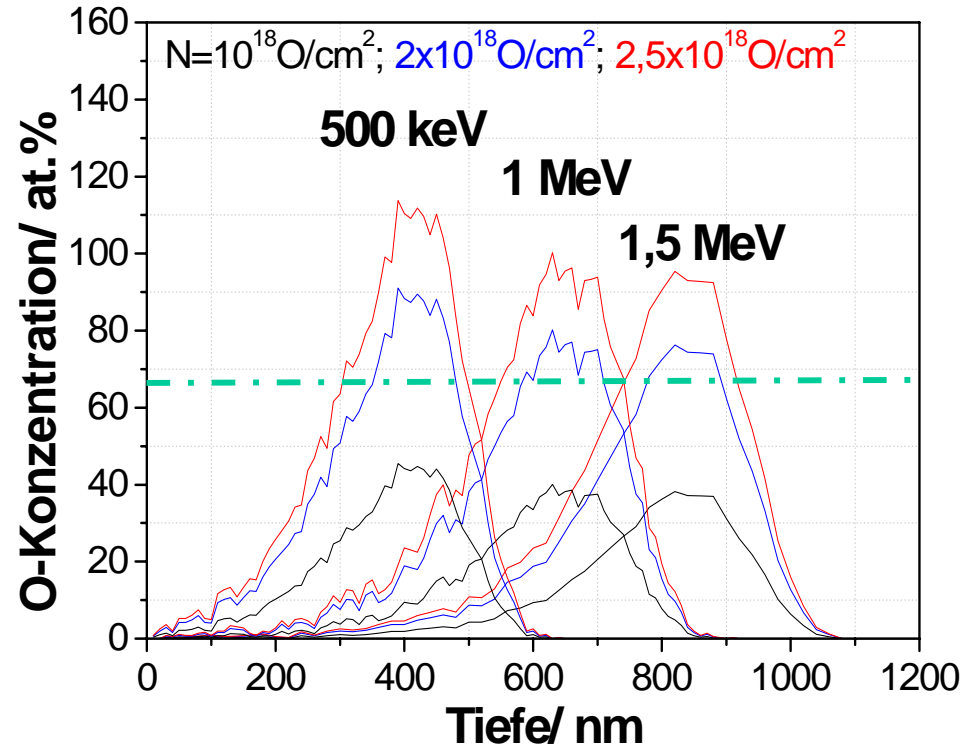
Peakverbreiterung/ -schiebung
Änderung der Gitterkonstanten
Änderung der Peakintensitäten
Bildung von Peakintensitäten

Implantationsinduzierte Phasenbildung

Phasendiagramm Mo-O



O-Verteilung in Abhängigkeit von der Ionenenergie und -fluenz



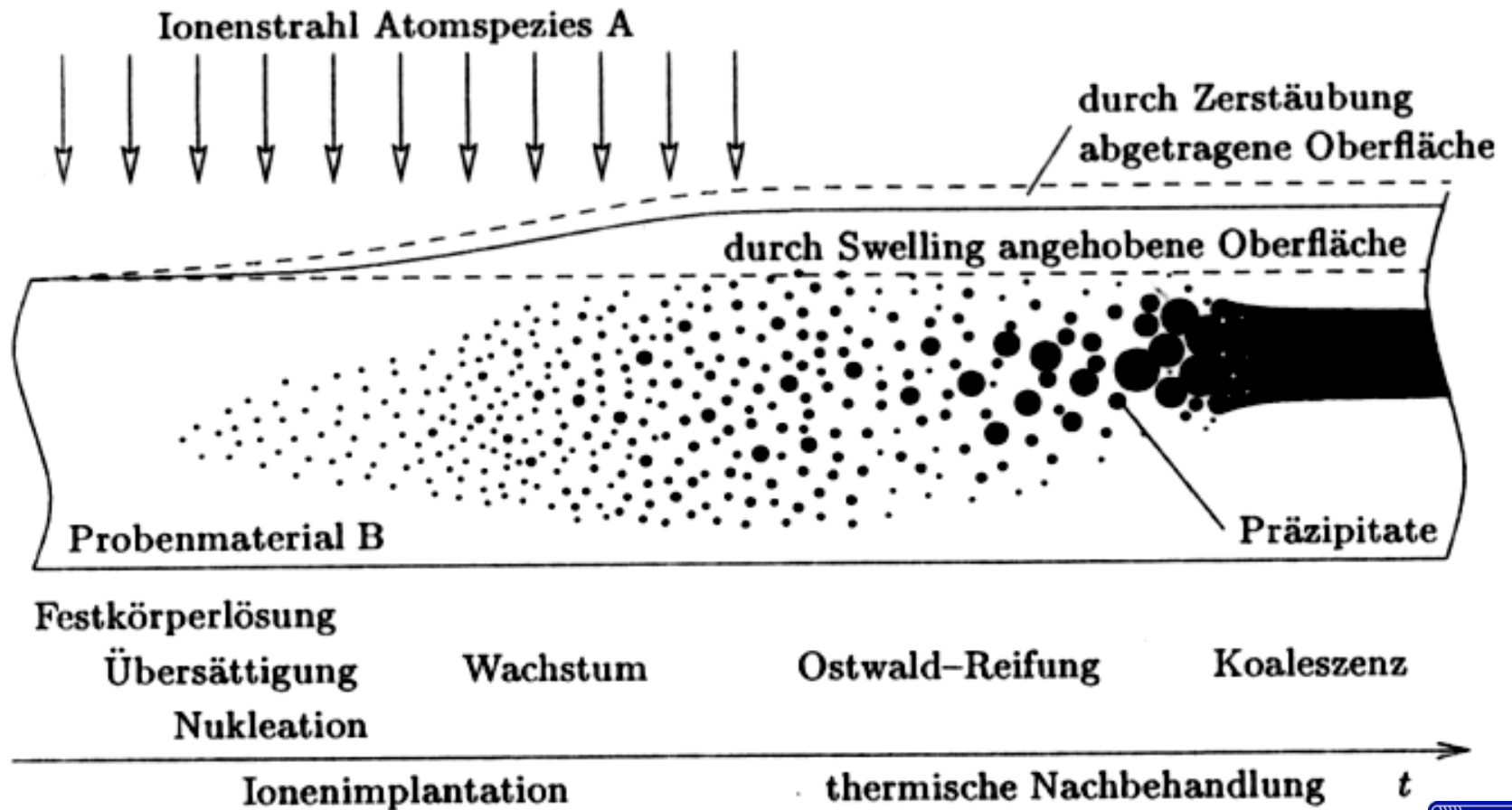
Intermediäre Oxide: Me_nO_{3n-1}

[G.Hägg, A. Magneli, *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 19A(2):1-14, 1944]

66.6at% O \rightarrow Mo:O=1:2

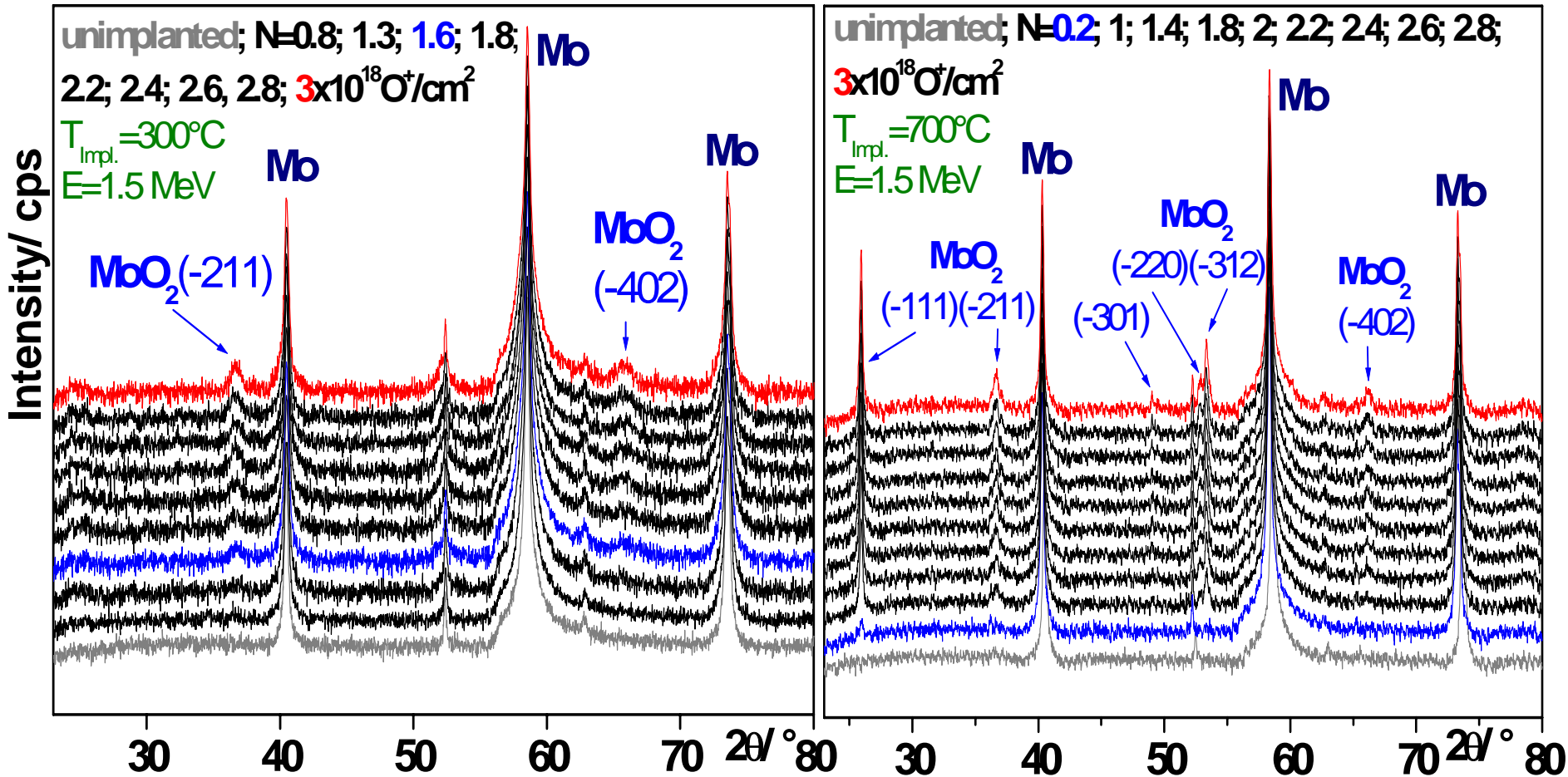
Physikalische Prozesse während der Ionenstrahlsynthese

Zeitlicher Ablauf bei der Hochfluenzimplantation



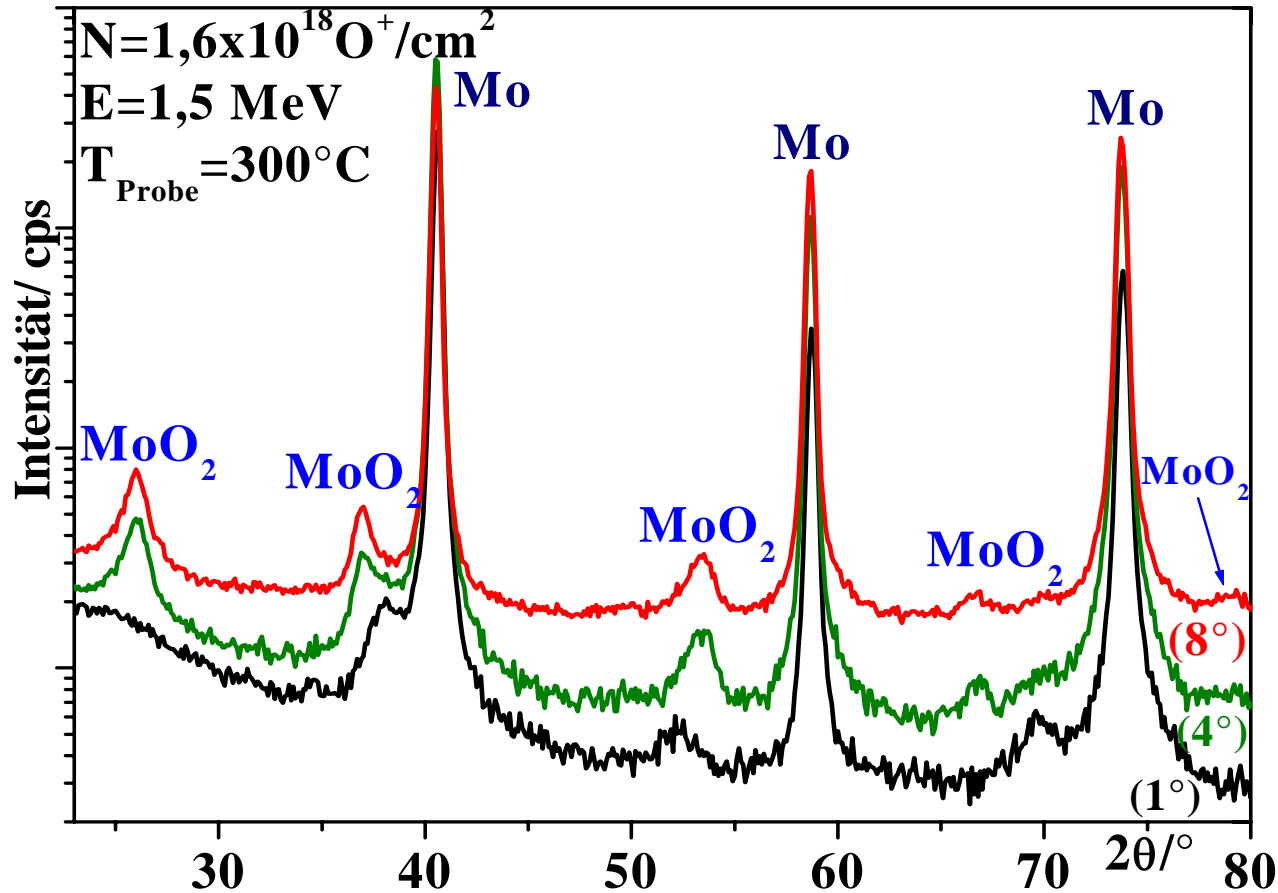
3. Ergebnisse O-Implantation in Mo

In-situ XRD während der O⁺-Implantation bzw. Phasenbildung in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur.



Ergebnisse O-Implantation

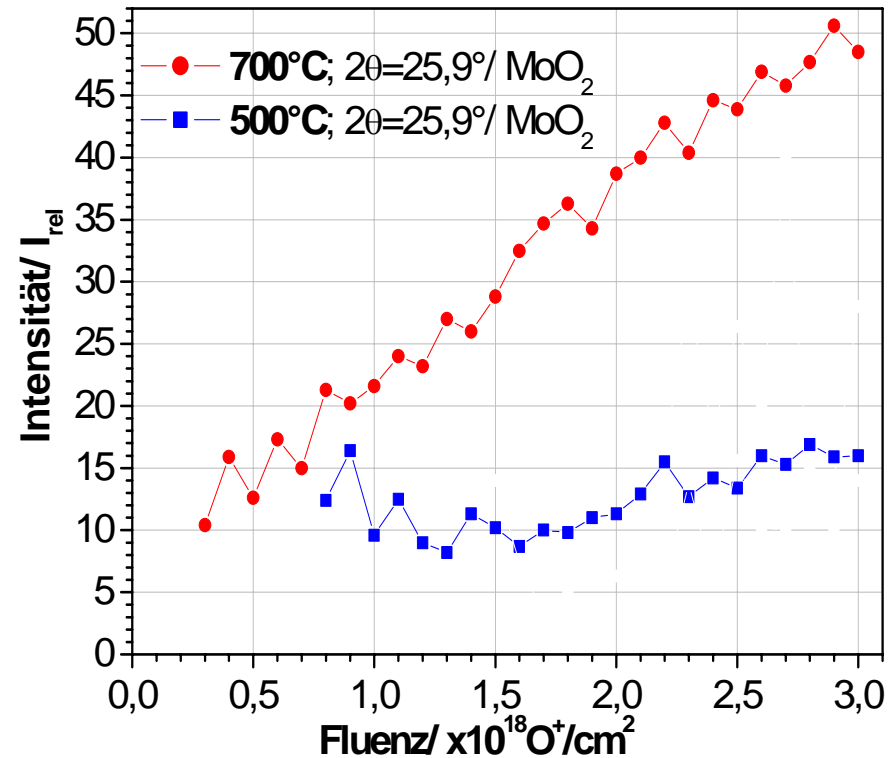
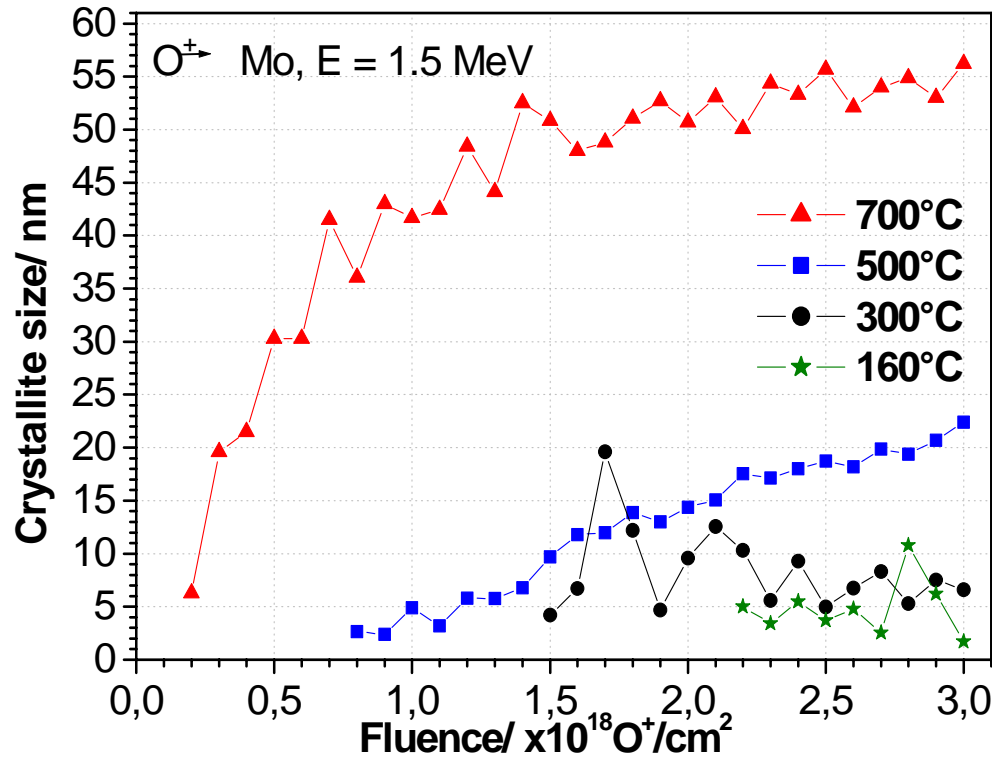
Ex-situ GIXRD nach der Implantation und Temperung (600°C)



Vergrabene MoO₂-Schicht in 500 (GI=4° 2 θ) bis 900 nm (GI=8° 2 θ) Tiefe

Ergebnisse O-Implantation

Kristallitgrößenabschätzung der Oxidpräzipitate nach der O⁺-Implantation in Abhängigkeit von Temperatur u. Fluenz



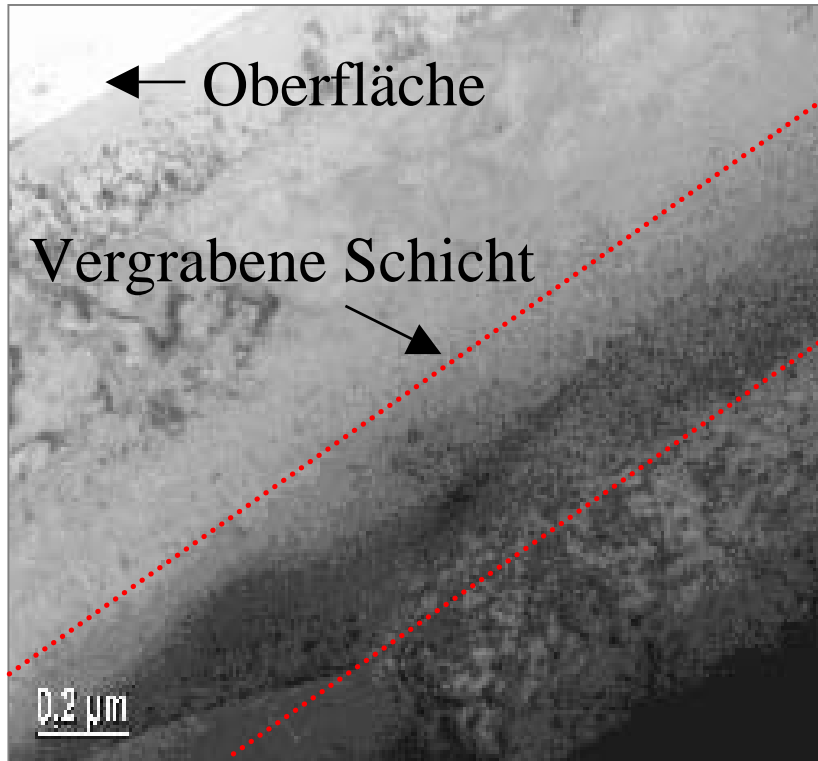
Scherrer-
Formel

$$B = \frac{0,89 \times \lambda}{\Delta 2\theta \times \cos \theta}$$

B ... Korngröße; λ ... Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung; θ ... Reflexwinkellage; $\Delta 2\theta$... Halbwertsbreite

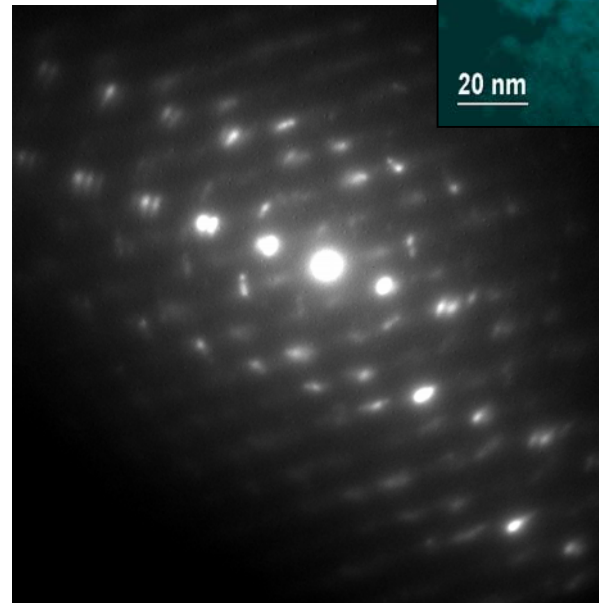
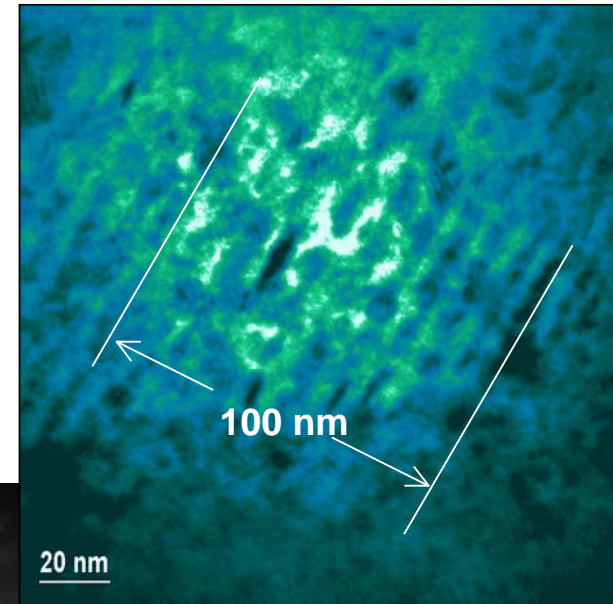
Ergebnisse O-Implantation

Morphologie (XTEM) nach der Implantation



Vergrabene Mo-Oxidschicht mit morphologisch stark strukturierten Randgebieten

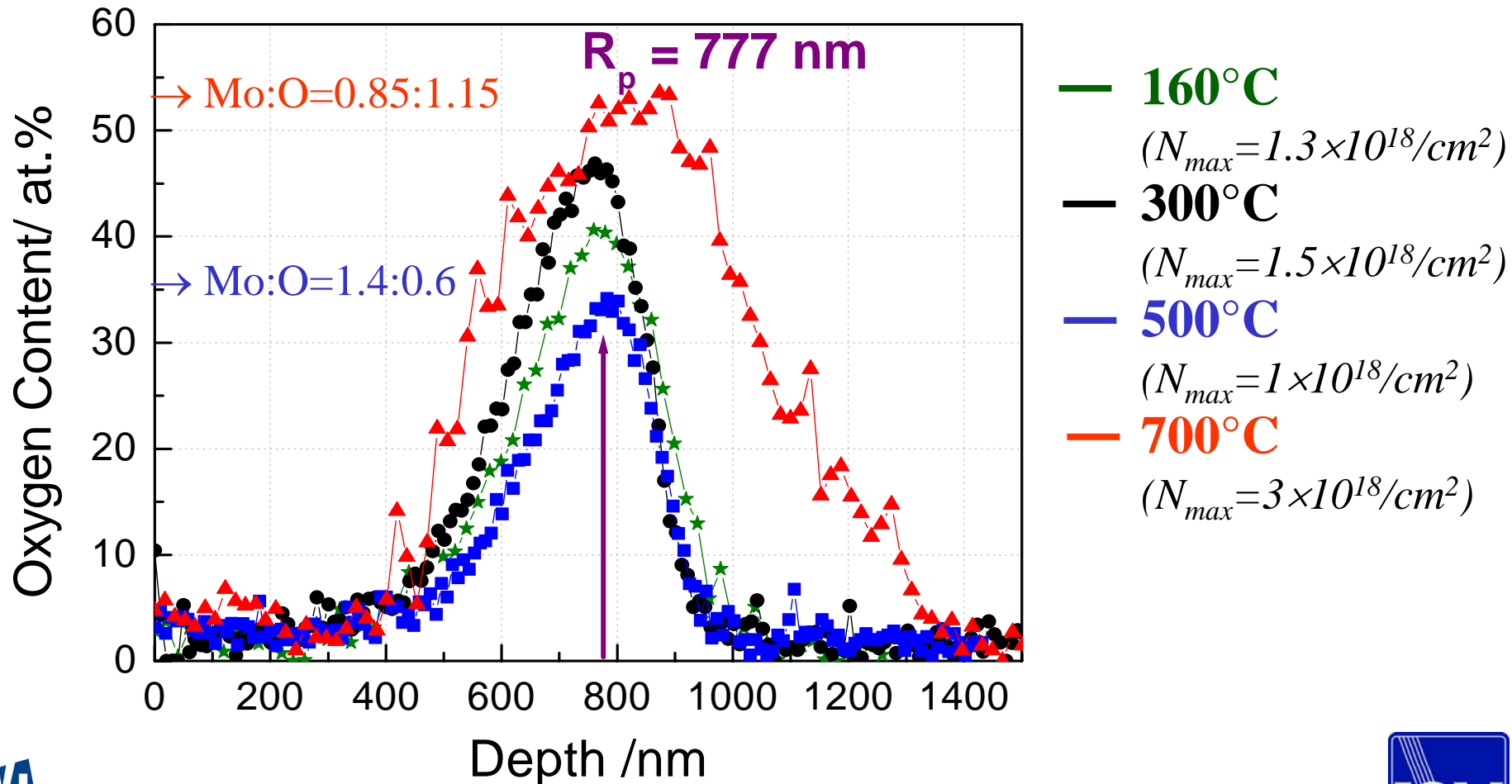
Bereiche in der vergrabenen Schicht mit Streifenstruktur



Beugungsaufnahme von der vergrabenen Mo-Oxidschicht

Ergebnisse O-Implantation in Mo

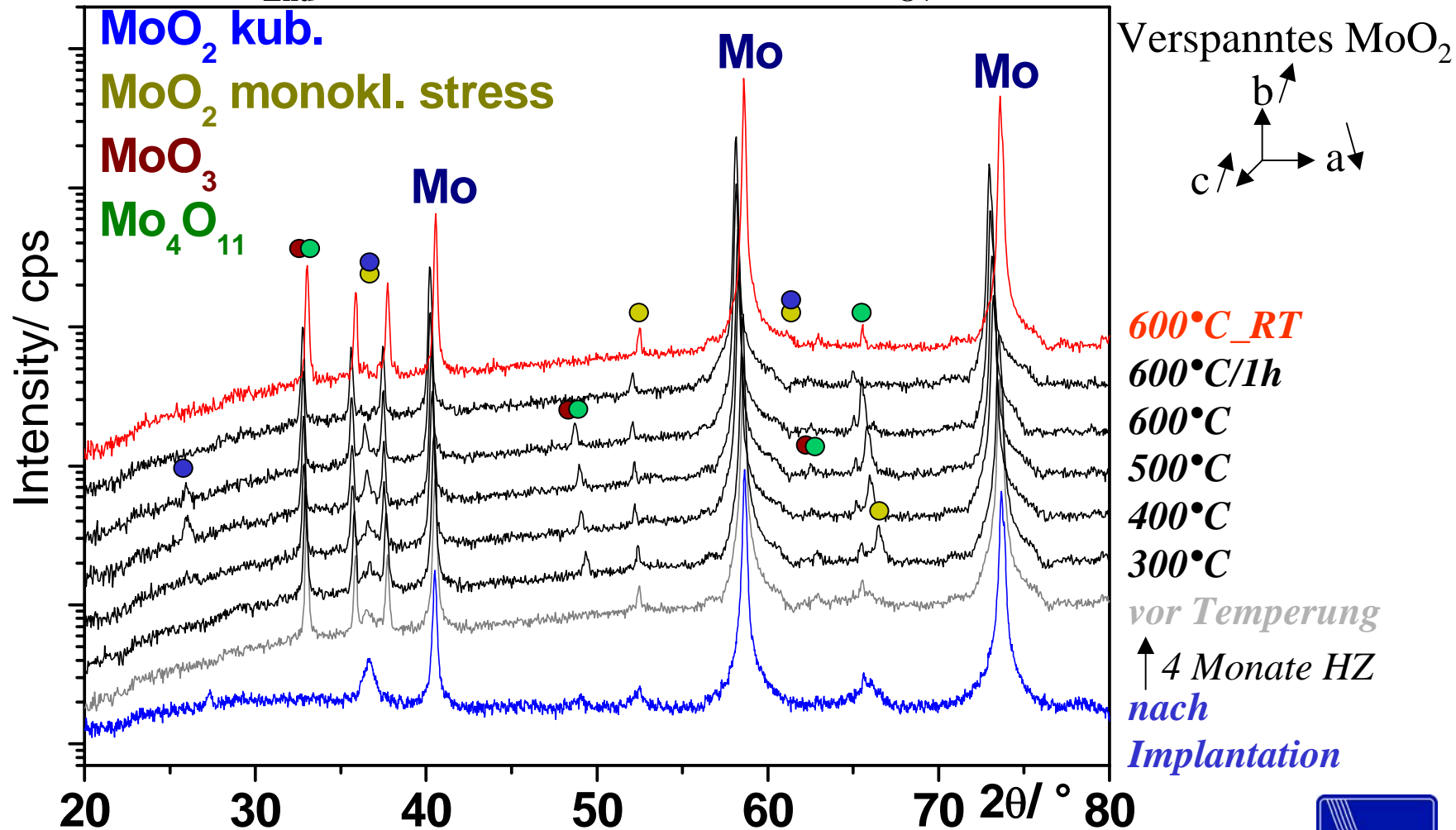
Sauerstoffverteilung (AES) nach der O⁺-Implantation (E=1.5 MeV) in Abhängigkeit von der Implantationsfluenz bzw. -temperatur



4. Temperung nach der O-Implantation

In-situ XRD während der Temperung bis 600°C

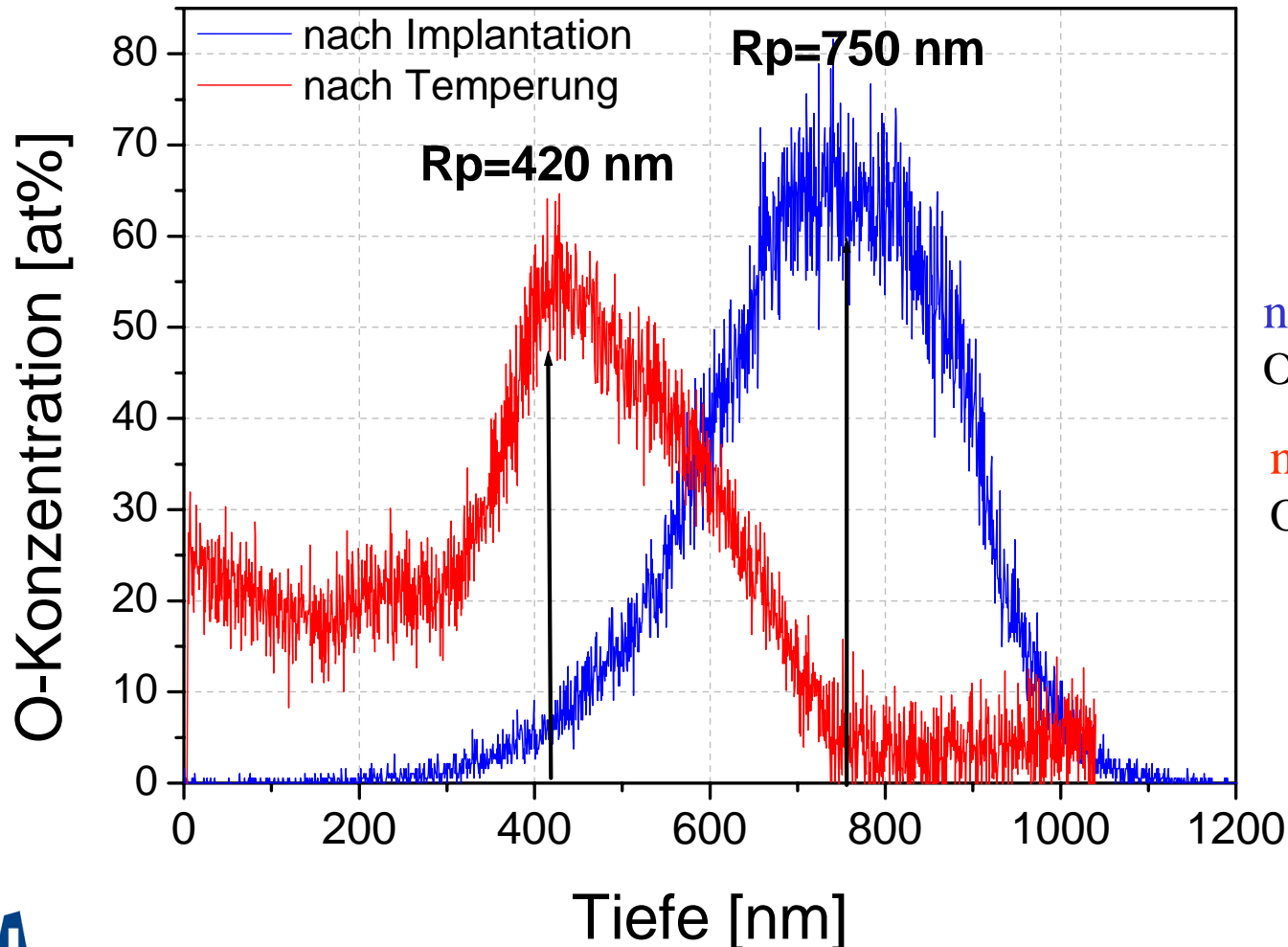
($N_{\text{End}}=2,54 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ bei $T=350^\circ\text{C}$, $E_{\text{O}^+}=1 \text{ MeV}$)



Ergebnisse Temperung

Sauerstoffverteilung (SIMS) vor bzw. nach der Temperung bis 600°C

($N_{\text{End}}=2,54 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ bei $T=350^\circ\text{C}$, $E_{\text{O}^+}=1 \text{ MeV}$)



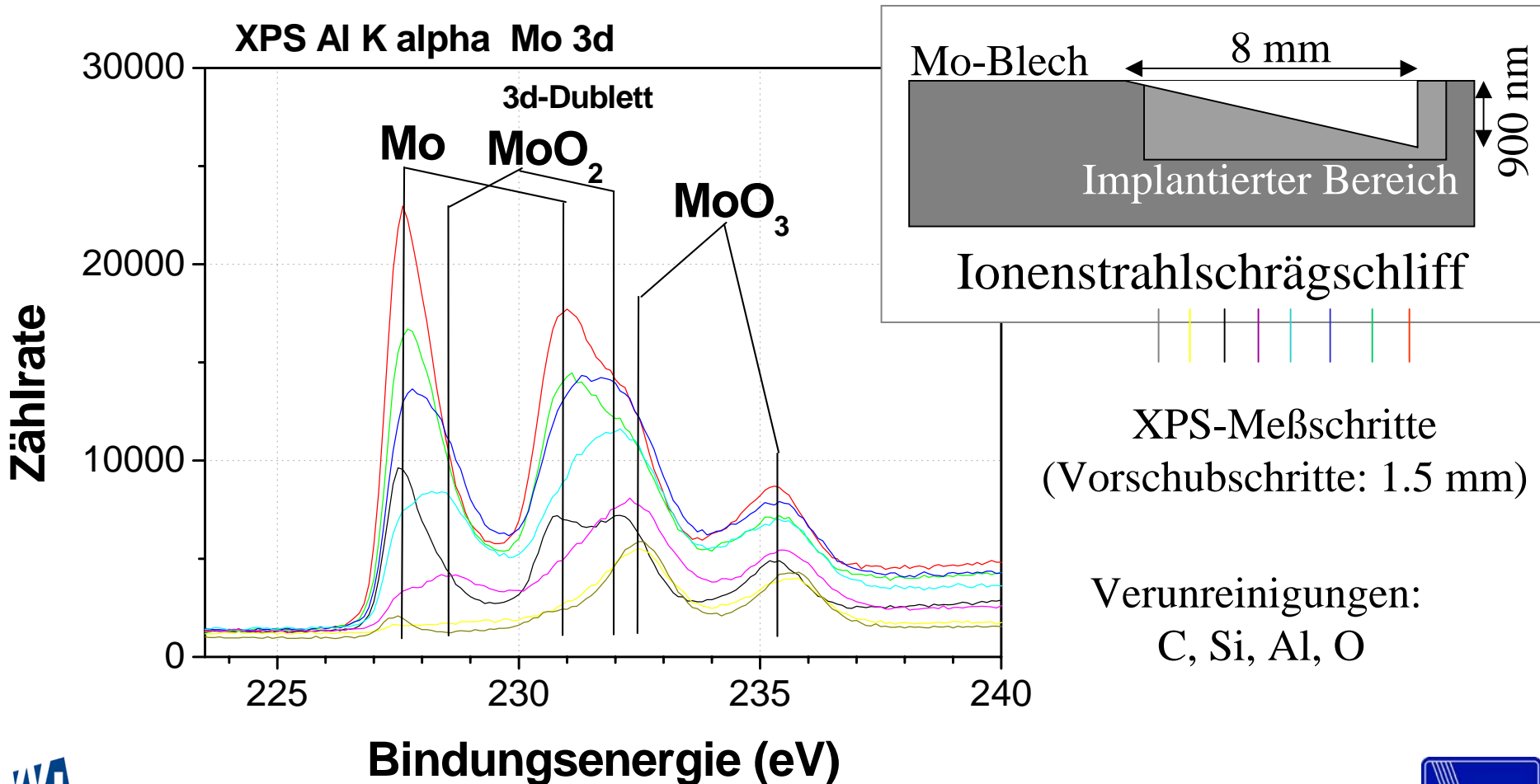
nach Implantation
O- Maximum: ca. 68at%

nach Temperung
O-Maximum: ca. 55at%

Ergebnisse Temperung

Elementare Zusammensetzung (XPS) nach der Temperung bis 600°C

($N_{\text{End}}=2,54 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ bei $T=350^\circ\text{C}$, $E_{\text{O}^+}=1 \text{ MeV}$)



5. Zusammenfassung

- In-situ XRD Untersuchungen während der Synthese vergrabener Übergangsmetalloxid-Schichten durch Hochenergie- u. Hochfluenz-Sauerstoffionen Implantation in Molybdän.
- Erkenntnisse zu dynamischen Prozessen, wie Phasenbildung u. –stabilität während des Implantations- und Temperprozesses → fluenz-, temperatur u. zeitabhängig.
- Bildung von MoO_2 , verspanntes MoO_2 , MoO_3 und Mo_4O_{11} in-situ beobachtet:
 - Oxidphasenbildung mit $\uparrow N$, Wachstum der Oxidpräzipitate $\uparrow T$.
 - Vergrabene Molybdänoxidschichten/ Dicke: 300 nm, Tiefe: 0.7-1 μm .
 - T beeinflusst Start u. Entwicklung der Oxidphasenbildung bzw. Kinetik des Kristallitwachstums.
 - Orientierung des Ausgangsmaterials bewirkt orientiertes Wachstum der Oxidpräzipitate in der Molybdänmatrix.
 - Veränderung der gebildeten Oxidphase nach 4 monatiger HZ.
 - Nach Temperung O-Verteilung in Richtung OF verschoben.

Danksagung

N. Shevchenko (FZR)

F. Prokert (FZR)

A. Scholz (FZR)

J. v. Borany (FZR)

H. Reuther (FZR)

A. Mücklich (FZR)

W. Möller (FZR)

Mitarbeiter Beschleunigertechnik (FZR)

D. Hirsch (IOM)

R. Hesse (Universität Leipzig)

S. Mändl (IOM)

J.W. Gerlach (IOM)

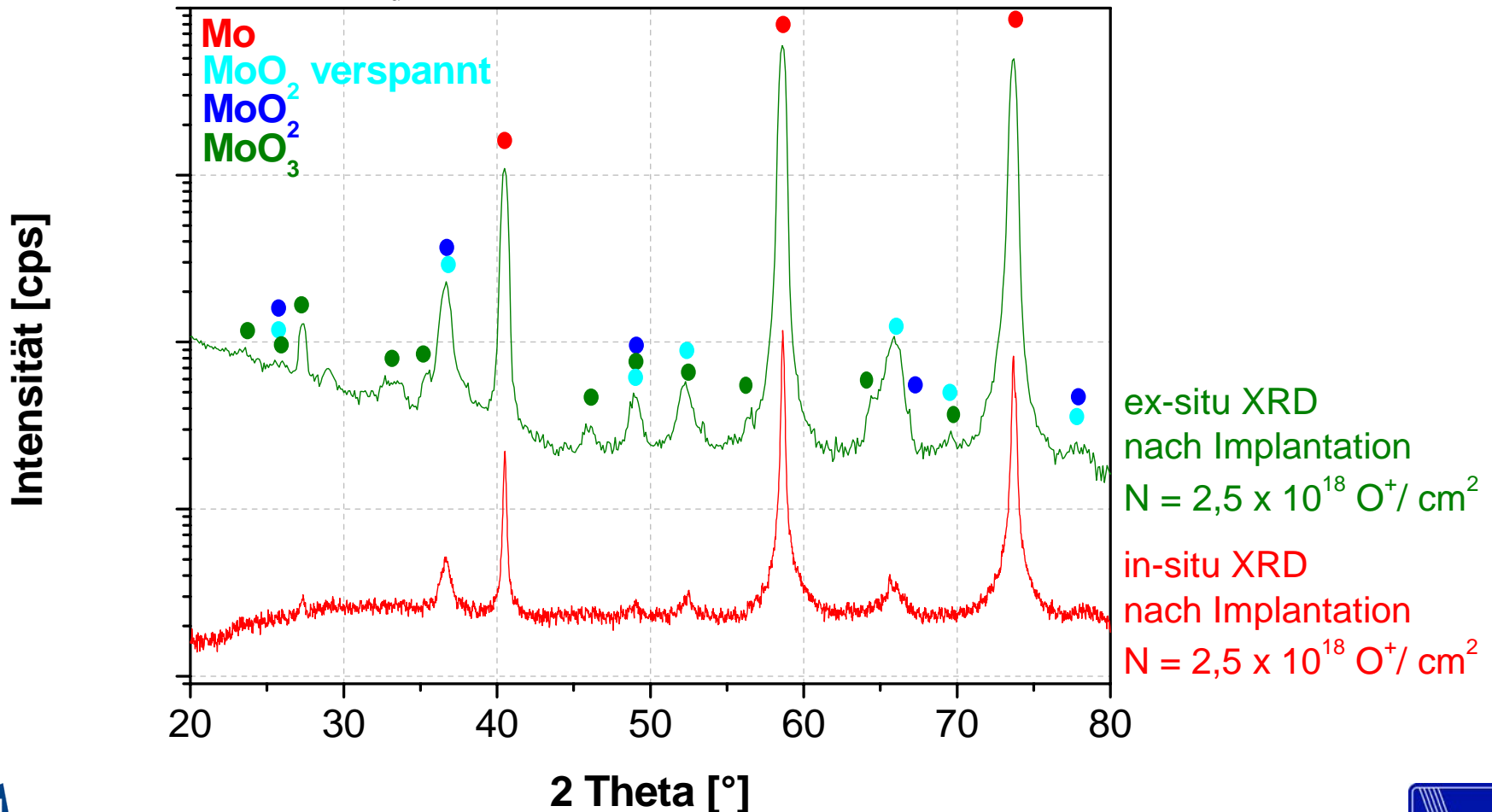
D. Manova (IOM)

Mitarbeiter IOM-Werkstatt

O-Implantation in Mo-Proben

Vergleich in-situ und ex-situ XRD nach der Implantation

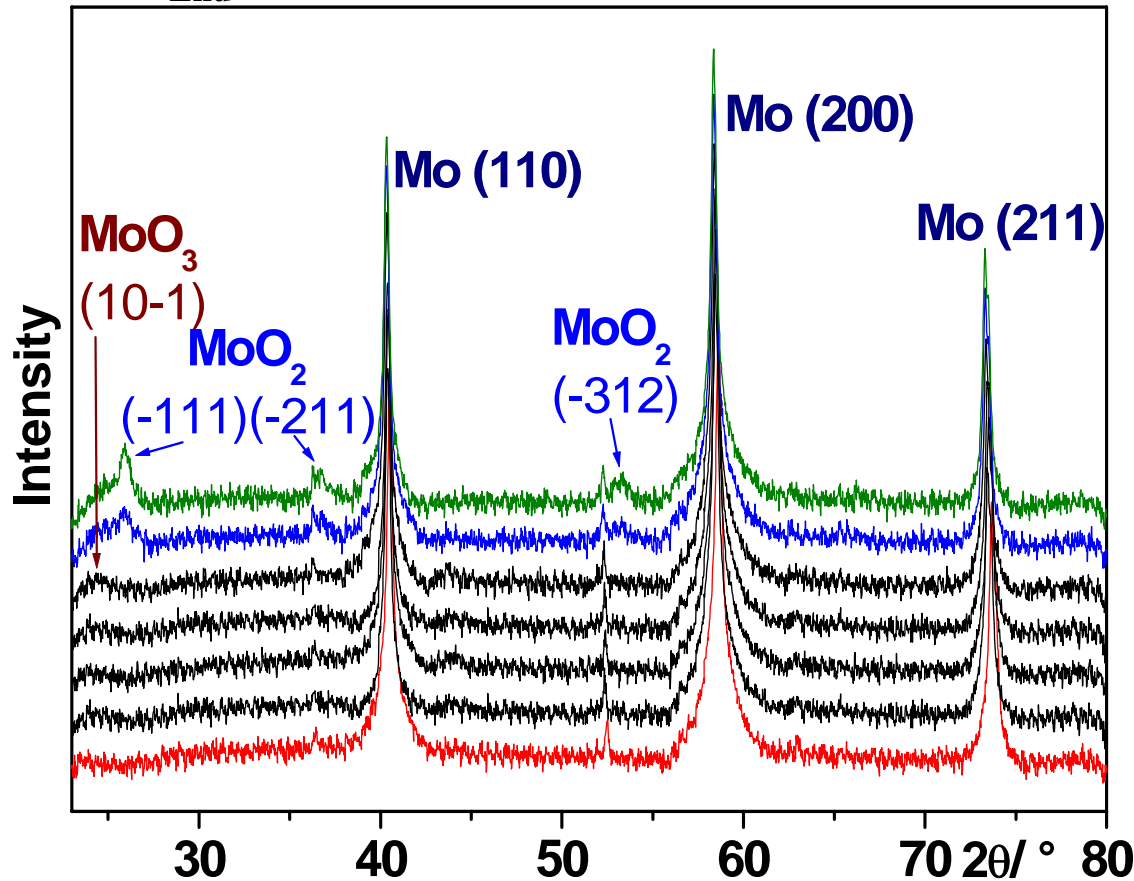
$N_{\text{End}} = 2.5 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ bei 360°C , $E = 1 \text{ MeV}$



4. Temperung O-implantierter Mo-Proben

In-situ XRD während der Temperung bis 700°C

$N_{\text{End}} = 1.6 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ bei 160°C, $E = 1,5 \text{ MeV}$



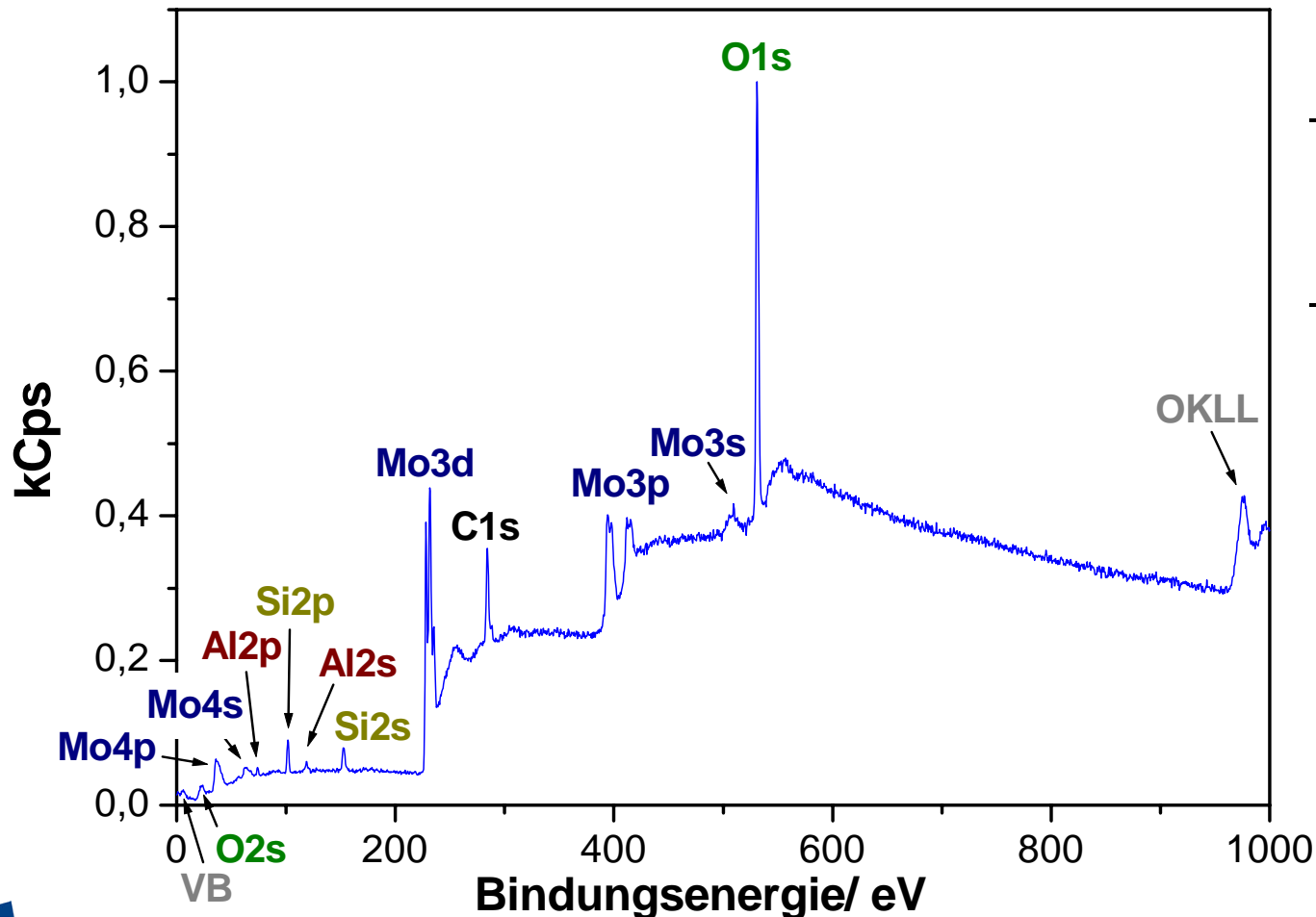
Transformation
 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$

700°C
600°C
500°C
400°C
300°C
200°C

Nach Implantation

Ergebnisse Temperung

Elementare Zusammensetzung (XPS/ Übersichtsspektrum) nach der Temperung bis 600°C ($N_{\text{End}}=2,54 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ bei $T=350^\circ\text{C}$, $E_{O^+}=1 \text{ MeV}$)



- Reinigungsionenschuß
19 min, 500eV
- Lateralauflösung
Raster-Ionenquelle
500 μm

Phasendiagramm Mo-O

