



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5625

**Thermodynamische Modellierung der Systeme Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn und PVD-Herstellung piezoelektrischer Schichten aus dem System Al-N-O-Zn**

**C. Kunisch**

Institut für Materialforschung

November 1995

---



**FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 5625

**Thermodynamische Modellierung der  
Systeme Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn  
und PVD-Herstellung piezoelektrischer  
Schichten aus dem System Al-N-O-Zn \***

***Clemens Kunisch***

Institut für Materialforschung

\* von der Fakultät für Maschinenbau  
der Universität (TH) Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**

## Kurzfassung

Die binären Materialien Aluminiumnitrid (AlN), Siliziumkarbid (SiC) und Zinkoxid (ZnO) kristallisieren in der Wurtzitstruktur. Siliziumkarbid weist auch andere Modifikationen auf. Die vorliegende Arbeit behandelt die Möglichkeit, diese binären Materialien in metastabilen, quaternären Wurtzitkristallen zu mischen und dadurch ihre elektrischen, piezoelektrischen und mechanischen Eigenschaften für die Verwendung als Aktoren oder Sensoren in der Mikrosystemtechnik zu verbessern. Sie enthält eine thermodynamische Modellierung der benötigten Stoffsysteme sowie experimentelle Untersuchungen zum Aufbau und den Eigenschaften piezoelektrischer PVD-Schichten (physical vapour deposition).

Die durchgeführte thermodynamische Modellierung der entsprechenden Stoffsysteme gibt die Rahmenbedingungen für die Herstellung dieser Materialien wieder. Die wesentlichen Charakteristika der drei quaternären Systeme Aluminium-Kohlenstoff-Stickstoff-Silizium, Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff-Zink und Kohlenstoff-Sauerstoff-Silizium-Zink werden von den in einer Datenbank zusammengestellten Parametern beschrieben. Bei den mit ihnen durchgeführten Berechnungen weist der  $(Al_{1-x}Si_x)(N_{1-x}C_x)$ -Wurtzitkristall für alle  $0 < x < 1$  eine geringere freie Enthalpie auf als die entsprechend zusammengesetzte amorphe Phase.  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ - und  $(Si_{1-x}Zn_x)(C_{1-x}O_x)$ -Wurtzitkristalle zeigen für  $0,3 < x < 0,8$  bzw.  $0,4 < x < 0,9$  größere freie Enthalpien als die jeweiligen amorphen Phasen und sind daher für diese  $x$  nicht herstellbar. Das bedeutet, daß ein piezoelektrischer Wurtzitstruktur-Mischkristall in diesen beiden Stoffsystemen nur für aluminiumnitrid-, siliziumkarbid- oder zinkoxidreiche Zusammensetzungen möglich ist. Diese Aussagen gelten für einphasige Zustände. Diese lassen sich im Schnitt Aluminiumnitrid-Siliziumkarbid erzielen, da zwischen diesen beiden Verbindungen eine Konode existiert. In den beiden anderen quaternären Stoffsystemen existiert jedoch eine Triebkraft zur Abweichung aus den Schnitten Aluminiumnitrid-Zinkoxid bzw. Siliziumkarbid-Zinkoxid, die die Abscheidung einphasiger  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ - bzw.  $(Si_{1-x}Zn_x)(C_{1-x}O_x)$ -Schichten erschwert. Sie spiegelt sich in den thermodynamischen Gleichgewichten verschiedener Phasen mit Aluminiumoxid bzw. Siliziumoxid wider.

Die nach der Durchführung der notwendigen konstruktiven Änderungen der PVD-Anlage durch reaktives Magnetronspütern hergestellten dünnen Schichten aus dem quaternären System Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff-Zink bestätigen die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung. Ausgehend von den beiden binären Randverbindungen Aluminiumnitrid und Zinkoxid ergeben sich bei den

zur Einstellung eines c-Achsen-texturierten Schichtaufbaus erforderlichen Abscheidebedingungen sauerstoff- und zinkreiche quaternäre Schichten, die kaum Stickstoff enthalten. Sie bestehen vor allem aus Zinkoxid in Wurtzitstruktur und amorphen Bereichen sowie auch Aluminiumoxidkristalliten in Korundstruktur. Mit der Abweichung von der für die Wurtzitstruktur erforderlichen Zusammensetzung  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  nimmt der Volumenanteil des texturierten Zinkoxids in den quaternären Schichten ab. Entsprechend sinken ihre piezoelektrischen Ladungskonstanten  $d_{31}$  gegenüber den binären Randverbindungen. Deren c-Achsen-texturierte Schichten erreichen ebenso große piezoelektrischen Ladungskonstanten  $d_{31}$  wie die entsprechenden Kompaktmaterialien. Die spezifischen elektrischen Widerstände der quaternären Schichten übertreffen die der binären Zinkoxidschichten um den Faktor 50 und verhindern meßbare elektrische Ströme senkrecht zur Schicht. Die gemessenen Härten und Elastizitätsmoduln lassen sich durch den Schichtaufbau erklären.

## **Abstract**

### **Thermodynamic modeling of the systems Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn, and C-O-Si-Zn and magnetron sputtering of piezoelectric thin films of the system Al-N-O-Zn**

The binary materials zinc oxide (ZnO) and aluminum nitride (AlN) crystallize in the wurtzite structure like silicon carbide (SiC) which occurs as different polytypes. This work covers the possibility of mixing these binary compounds in a metastable quaternary wurtzite structure solid solution to improve their electrical, piezoelectric and mechanical properties and make them more suited for application as actuators or sensors in microsystems devices. A set of thermodynamic parameters are indicated to describe the chemical systems and the results of investigations into the morphology and properties of piezoelectric PVD (physical vapour deposition) thin films are presented.

By thermodynamic modeling of the chemical systems needed the conditions for preparation of these materials are characterized. The parameters evaluated have been stored in a database which covers the main characteristics of the three quaternary systems, aluminum-carbon-nitrogen-silicon, aluminum-nitrogen-oxygen-zinc, and carbon-oxygen-silicon-zinc. Using these data in calculations,

$(Al_{1-x}Si_x)(N_{1-x}C_x)$ -wurtzite solid solutions have lower Gibbs energies than the amorphous phase of the same composition for all  $0 < x < 1$ . For  $0.3 < x < 0.8$  and  $0.4 < x < 0.9$ , respectively,  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ - and  $(Si_{1-x}Zn_x)(C_{1-x}O_x)$ -wurtzite solid solutions have higher Gibbs energies than the corresponding amorphous phase and so they cannot be prepared for these values of  $x$ . This means that a piezoelectric wurtzite solid solution in these two chemical systems is only possible for compositions consisting mainly of aluminum nitride, silicon carbide or zinc oxide. These results are valid if there is only one phase. It can be prepared in the AlN-SiC section where a tie-line connects these two phases. In the two other quaternary systems a driving force promotes compounds which are not in the AlN-ZnO and SiC-ZnO sections, respectively. It inhibits the deposition of  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  and  $(Si_{1-x}Zn_x)(C_{1-x}O_x)$  one-phase thin films and leads to thermodynamic equilibria involving aluminum oxide and silicon oxide.

The morphology of thin films of the aluminum-nitrogen-oxygen-zinc quaternary system prepared by reactive magnetron sputtering after some necessary technical modifications of the PVD equipment agrees with the results of thermodynamic modeling. Using the parameters of piezoelectric binary thin films of aluminum nitride and zinc oxide for the deposition of  $c$ -axis textured quaternary thin films, they contained much oxygen and zinc but only small amounts of nitrogen. They are composed of wurtzite structured zinc oxide, amorphous phase and also some corundum structured aluminum oxide. Deviations from the wurtzite ideal composition  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  lead to a decrease of the volumes of textured zinc oxide in the quaternary thin films. Accordingly, the piezoelectric strain coefficients  $d_{31}$  decrease relative to  $c$ -axis textured thin films of the binary compounds. The piezoelectric strain coefficients  $d_{31}$  of the latter are as high as for the corresponding bulk materials. The specific piezoelectric resistivity of the quaternary thin films is 50 times higher than that of binary zinc oxide thin films. It reduces electric currents perpendicular to the substrates below a detectable level. The hardness and Young's modulus of thin films are explained with respect to their morphology.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>Kinetische und thermodynamische Modellierung .....</b>	<b>15</b>
2.1.1	Kinetik des Abscheidvorgangs .....	15
2.1.2	Thermodynamik der Stoffsysteme .....	17
2.1.3	Abscheidediagramme .....	18
2.1.4	Übernommene thermodynamische Modellierungen .....	20
<b>2.2</b>	<b>Materialien mit piezoelektrischem Effekt .....</b>	<b>25</b>
2.2.1	Ferroelektrika und Piezoelektrika .....	26
2.2.2	AlN, SiC und ZnO als Kompaktmaterialien .....	28
2.2.3	AlN, SiC und ZnO als dünne Schichten .....	34
<b>3</b>	<b>Methoden .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1</b>	<b>Thermodynamische Modellierung der Stoffsysteme .....</b>	<b>39</b>
3.1.1	Grundzüge der mathematischen Beschreibung .....	40
3.1.2	Verwendete Modelle .....	41
3.1.3	Ermittlung der Datensätze .....	42
<b>3.2</b>	<b>Schichtherstellung .....</b>	<b>44</b>
3.2.1	PVD-Beschichtungsanlage .....	44
3.2.2	Änderungen an der Anlage .....	44
3.2.3	Substrate und Probenaufbau .....	48
<b>3.3</b>	<b>Schichtcharakterisierung .....</b>	<b>51</b>
3.3.1	Stöchiometrie .....	51
3.3.2	Schichtstruktur .....	52
3.3.3	Elektrischer Widerstand .....	54
3.3.4	Piezoelektrische Ladungskonstante .....	54
3.3.5	Härte und Elastizitätsmodul .....	59
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1</b>	<b>Thermodynamische Modellierung der Stoffsysteme .....</b>	<b>61</b>
4.1.1	Binäre Systeme mit AlN, SiC und ZnO .....	66
4.1.2	Systeme für den Schnitt AlN-SiC .....	70
4.1.3	Systeme für den Schnitt AlN-ZnO .....	77
4.1.4	Systeme für den Schnitt SiC-ZnO .....	85

---

4.1.5	Folgerungen für die Schichtherstellung .....	92
<b>4.2</b>	<b>PVD-Beschichtungen .....</b>	<b>95</b>
4.2.1	Abscheideparameter .....	95
4.2.2	Stöchiometrie .....	103
4.2.3	Schichtstruktur .....	104
4.2.4	Elektrischer Widerstand .....	113
4.2.5	Piezoelektrische Ladungskonstante .....	114
4.2.6	Härte und Elastizitätsmodul .....	116
<b>5</b>	<b>Diskussion und Ausblick .....</b>	<b>119</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>129</b>
<b>A</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>133</b>
A.1	Datensatz der thermodynamischen Modellierung .....	133
A.2	Verzeichnisse .....	149
A.2.1	Literatur .....	149
A.2.2	Abkürzungen .....	170
A.2.3	Formelzeichen .....	171

# 1 Einleitung und Problemstellung

Sensoren und Aktoren spielen eine zentrale Rolle in der Mikrosystemtechnik. Als Kontaktglieder zur Umgebung des Bauteils ermitteln sie einzelne Größen bzw. wirken auf diese ein. Aus der großen Anzahl möglicher Wirkprinzipien ragt der piezoelektrische Effekt dadurch hervor, daß er eine mechanische Energie direkt in eine elektrische umwandelt. Er ist auch invers nutzbar und durch die Mikroelektronik direkt abgreif- oder ansteuerbar. Die Wirkung pro Volumen nimmt mit den piezoelektrischen Ladungskonstanten der Materialien zu.

Ferroelektrika in Perowskitstruktur weisen sehr große piezoelektrische Ladungskonstanten auf und finden daher als Kompaktmaterialien eine breite Anwendung. Ausgehend von Verbindungen wie  $\text{BaTiO}_3$  oder  $\text{PbTiO}_3$  führte die teilweise Substitution der Metallatome zu einem Anstieg der piezoelektrischen Ladungskonstanten um eine Größenordnung und einer gezielten Anpassung an die jeweiligen Anforderungsprofile. Die guten Eigenschaften dieser hochentwickelten Mischkristalle wie  $\text{Ba}(\text{SrNb})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  oder  $\text{Pb}(\text{Bi,La,Fe,Zr})\text{O}_3$  reagieren jedoch sehr empfindlich auf kleinste Abweichungen der Stöchiometrie, Kristallstruktur, Textur oder Polarisation. Ihre Herstellung als dünne Schichten ist daher schwierig.

Piezoelektrika in Wurtzitstruktur vermeiden die letztgenannten Nachteile. Der ionische Bindungsanteil führt zu einer permanenten Polarisation der Atome in der hexagonalen Kristallstruktur. Die piezoelektrischen Ladungskonstanten der binären Materialien  $\text{ZnO}$  oder  $\text{AlN}$  sind jedoch um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als die der besten Ferroelektrika. Die Bildung von Substitutionsmischkristallen bietet die Möglichkeit, die Eigenschaften der Materialien unter Beibehaltung der einfachen Kristallstruktur und der permanenten Polarisation zu beeinflussen.  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ -Mischkristalle könnten in Analogie zu den Ferroelektrika deutlich größere piezoelektrische Ladungskonstanten aufweisen als die binären Verbindungen oder zu verbesserten Kombinationen der Piezoelektrizität mit einem großen elektrischen Widerstand oder Elastizitätsmodul führen.  $\text{SiC}$  ist in seiner hexagonalen Modifikation kaum piezoelektrisch, weist aber einen großen Elastizitätsmodul auf. Die Untersuchungen an kompakten  $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)(\text{N}_{1-x}\text{C}_x)$ -Mischkristallen konzentrierten sich auf die mechanischen Eigenschaften.

Die ins Auge gefaßte PVD-Herstellung quaternärer, piezoelektrischer, dünner Schichten aus Wurtzitstruktur-Mischkristallen wirft die Frage ihrer Stabilität auf.

Handelt es sich um Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht? Für welche chemischen Zusammensetzungen können sie abgeschieden werden? Die Kenntnis der Thermodynamik der Stoffsysteme und der Kinetik des Abscheidungsprozesses erleichtert die Auswahl geeigneter chemischer Schichtzusammensetzungen, das Erkennen möglicher Prozeßwege und die Diskussion der experimentellen Ergebnisse. Ist der bisher erreichte Wissensstand in diesen beiden Gebieten nicht ausreichend, so können Abschätzungen anhand bekannter Systeme und computerunterstützte Modellierungen diese experimentell nicht oder nur unter großem Aufwand zugänglichen Lücken erschließen. Der Hauptvorteil einer vorausgehenden Modellierung liegt im Verzicht auf Experimente mit wenig aussichtsreichen chemischen Zusammensetzungen oder Abscheideparametern.

Bei der im letzten Jahrhundert begonnenen thermodynamischen Modellierung der Stoffsysteme führt der Einsatz von Computern seit ungefähr zwei Jahrzehnten zu einer starken Weiterentwicklung. Die heutigen Modelle und ihre Implementierung in Rechenprogramme ermöglichen die Behandlung komplizierter, vielkomponentiger Stoffsysteme. Verschiedene Werkstoffzustände lassen sich als stabile, meta- oder instabile Gleichgewichte aus realen und hypothetischen Phasen berechnen. Die in dieser Arbeit angestrebte Herstellung dünner PVD-Schichten durch magnetron-sputtern stellt ein relativ neues Verfahren dar. Die dabei ablaufenden elementaren Prozesse sind noch nicht vollständig bekannt und verschließen sich daher einer ausreichenden Modellierung. Die Berücksichtigung grundlegender Zusammenhänge kann die Prozeßanpassung und -optimierung für die jeweiligen Schichtmaterialien nicht ersetzen.

Die ungleiche Verteilung der heutigen Kenntnisse und Möglichkeiten bestimmte den Inhalt des theoretischen und des experimentellen Teils dieser Arbeit:

- Die Modellierung beschränkte sich auf die Thermodynamik der Stoffsysteme, um die thermodynamischen Rahmenbedingungen für das Mischen von je zwei der drei binären Verbindungen AlN, SiC und ZnO wiederzugeben. Nach der Auswertung der Literatur war dafür aus den Informationen zur Thermodynamik der einzelnen Phasen und den Phasendiagrammen ein konsistenter Parametersatz für die Systeme Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn zu ermitteln und in einer Datenbank zusammenzufassen. Seine Auswertung unter Berücksichtigung grundlegender Zusammenhänge bei der Gasphasenabscheidung ergab einen Vergleich der bei der Herstellung durch PVD-Verfahren möglichen stabilen und metastabilen Phasen.

- Das experimentelle Ziel lag in der Herstellung piezoelektrischer dünner Schichten aus Materialien, die in der Wurtzitstruktur kristallisieren. Die anhand der Ergebnisse dieser Modellierung getroffene Auswahl beschränkte die herzustellenden Schichten auf chemische Zusammensetzungen im System Al-N-O-Zn, die sowohl eine Überprüfung der Modellierung als auch eine Phase in Wurtzitstruktur erwarten ließen. Die Prozeßoptimierung für das reaktive Magnetronspütern piezoelektrischer Funktionsschichten der binären Verbindungen AlN und ZnO diente als Grundlage für die Wahl der Abscheideparameter der quaternären Schichten. Die Untersuchung ihres Aufbaus und ihre Charakterisierung als piezoelektrische Funktionsschichten für Aktoren und Sensoren erforderte die Bestimmung der Stöchiometrie, Phasen, Textur, piezoelektrischen Ladungskonstante, Härte, des spezifischen elektrischen Widerstands und Elastizitätsmoduls.

Das Hauptinteresse galt dem Aufbau der dünnen Schichten. Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung und des Magnetronspüterns waren diesbezüglich gegenüberzustellen.



## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Kinetische und thermodynamische Modellierung

Das Ziel liegt in der Beschreibung der Zusammenhänge, also eine Verknüpfung der Eingaben (z. B. Herstellungsparameter) mit den Ausgaben (z. B. dünne Schichten). Welche Herstellungsparameter sind wie zu wählen, um dünne Schichten mit genau den Eigenschaften abzuscheiden, die für eine bestimmte Anwendung benötigt werden? Allen Verfahren ist gemeinsam, daß die Vorgänge den thermodynamischen Gleichgewichtszustand anstreben. Daher sollte eine Modellierung den Weg und das Ziel beschreiben, also die verschiedenen Atombewegungen (Kinetik) und die verschiedenen Atomanordnungen (Thermodynamik).

#### 2.1.1 Kinetik des Abscheidvorgangs

Die chemische Zusammensetzung, das Gefüge und die Eigenschaften dünner PVD-Schichten hängen stark von den Abscheidparametern ab, wie z. B. der Teilchenenergie, dem Energieaustausch bei der Adsorption, den physikalischen und chemischen Wechselwirkungen oder der Substrattemperatur [91Po]. Darüber hinaus beeinflussen sich diese gegenseitig. Die vollständige Beschreibung einer Gasphasenabscheidung über einen Plasmaprozeß bei niedrigen Drücken ist sehr schwierig. Möller [91Möl] unterscheidet drei Bereiche:

- Im Plasma finden die Aufnahme der elektrischen Leistung, die Beschleunigung und Ionisierung der Teilchen, die Bildung von Radikalen sowie die chemischen Reaktionen statt. Diese Vorgänge lassen sich durch die Gesetze der Plasmaphysik und -chemie hinreichend gut beschreiben.
- Die aktuelle Oberfläche ist einem Beschuß durch neutrale und geladene Teilchen ausgesetzt, der von der Geometrie des Reaktionsraums und der Frequenz der elektrischen Leistung abhängt. Adsorption, Desorption und chemische Reaktionen beeinflussen die Verbindung mit der darunterliegenden Schicht. Im Gegensatz zum Plasma sind die wichtigen Prozesse für die Oberfläche noch nicht identifiziert und können daher nicht zuverlässig modelliert werden.

- Das Schichtvolumen nahe der aktuellen Oberfläche wird durch Ionen mit ausreichend großer Energie beeinflusst. Sie schädigen bereits vorhandene Atomanordnungen und lösen lokale Kollisionskaskaden aus. Die Überlagerung mit Diffusionsvorgängen und deren Triebkräften führt zu komplizierten Wechselwirkungen, vor allem in Mehrstoffsystemen. Die elementaren Prozesse sind oft unbekannt und eine komplette Beschreibung daher sehr schwierig oder unmöglich.

Die damit verbundenen, hochgradig nichtlinearen Abhängigkeiten sind bis heute nicht ausreichend bekannt und verschließen sich deshalb einer befriedigenden mathematischen Beschreibung [93Möl]. Aus diesen Gründen muß die oft zu beobachtende Verknüpfung von einigen Abscheideparametern mit einigen Schichteigenschaften unvollständig bleiben oder gar zu scheinbaren Widersprüchen führen. Nach dem gegenwärtigen Wissensstand lassen sich nur allgemeine Tendenzen oder Richtwerte angeben, deren Umsetzung von qualitativen Angaben in quantitative Zahlenwerte jedesmal experimentell neu zu ermitteln ist, weil die verschiedenen PVD-Anlagen noch nicht allgemeingültig und vollständig beschreibbar sind.

Die Substrattemperatur  $T$  und die Abscheiderate  $\Delta h/\Delta t$  stellen zwei leicht beeinflussbare Abscheideparameter dar. Cantor und Cahn [76Can] verknüpfen sie in einer vereinfachten Betrachtung mit den Strecken  $x$ , die die gerade abgeschiedenen Atome durch Oberflächendiffusion durchschnittlich zurücklegen. Die Strecken lassen sich anhand des Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Oberfl.}}$  und der Zeit  $t$  berechnen (Gl. 2.1).

$$(Gl. 2.1) \quad x = \sqrt{2D_{\text{Oberfl.}}t}$$

Der Diffusionskoeffizient nimmt mit Erhöhung der Temperatur zu (Gl. 2.2). Der aus der maßgeblichen Gitterkonstanten  $a$  und der Abscheiderate abgeschätzte Quotient (Gl. 2.3) gibt die Zeit an, in der neu adsorbierte Teilchen die alte Oberfläche in Schichtvolumen verwandeln.

$$(Gl. 2.2) \quad D_{\text{Oberfl.}} \propto \exp(T)$$

$$(Gl. 2.3) \quad t = \frac{a}{\Delta h/\Delta t}$$



Diffusionswege  $x > 10a$  ermöglichen zweiphasige Gefüge [85Sau], für  $x < a$  ergeben sich amorphe Zustände [76Can]. Bei üblichen Prozeßparametern lassen sich Diffusionswege von wenigen Nanometern erzielen [88Hol]. Mit den zurückgelegten Strecken nimmt die Annäherung an den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu: amorph  $\rightarrow$  nanokristallin  $\rightarrow$  kristallin ( $\rightarrow$  mehrphasig). Er stellt das Ziel dieser Atombewegungen dar, wird aber meistens nicht erreicht.

## 2.1.2 Thermodynamik der Stoffsysteme

In vier Veröffentlichungen stellte Gibbs [1873Gib1, 1873Gib2, 1876Gib, 1878Gib] die thermodynamischen Grundlagen mehrkomponentiger Stoffsysteme komplett dar. Werden der Druck und die Temperatur als unabhängige Variablen gewählt, so kennzeichnet das absolute Minimum der freien Enthalpie den thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Lokale Minima entsprechen thermodynamisch metastabilen Zuständen. Wegen des Rechenaufwands blieb die analytische Behandlung zunächst auf einfache Stoffsysteme niedriger Ordnung oder Gasphasengleichgewichte beschränkt [74Kub]. Der Einsatz computergestützter Rechenprogramme [70Kau] ermöglichte eine deutliche Erhöhung der Elementanzahl und das Vordringen in komplizierte Stoffsysteme und anschaulich nur noch schwer vorstellbare oder metastabile, technisch jedoch wichtige chemische Zusammensetzungen [78Kau, 79Kau1, 79Kau2, 81Kau]. Die damit möglichen Modellierungen führen zu konsistenten Parametersätzen für die thermodynamischen Daten und Phasendiagramm-Informationen eines Stoffsystems. Fehlende Daten zu meta- oder instabilen Phasen können anhand ähnlicher Stoffsysteme oder durch den Vergleich verschiedener Kristallstrukturen abgeschätzt werden. Damit existiert eine Möglichkeit, für vorgegebene chemische Elemente die verschiedenen denkbaren Atomanordnungen zu beschreiben und zu vergleichen.

Das Ziel der Modellierung ist eine Datenbank, die die Parameter für alle Subsysteme des gesamten betrachteten Stoffsystems konsistent umfaßt. Damit können thermodynamisch stabile und metastabile Phasendiagramme berechnet werden, um die bei der Anwendung von Ungleichgewichtsverfahren möglichen Phasen und deren eventuell übersättigte Zusammensetzungen zu bestimmen [85Sau, 86Sau, 88Bor, 88Hol, 90Spe]. Die Modellierung der Thermodynamik dieser Stoffsysteme liefert eine energetische Rangfolge der denkbaren Ergebnisse der PVD-Schichtherstellung.

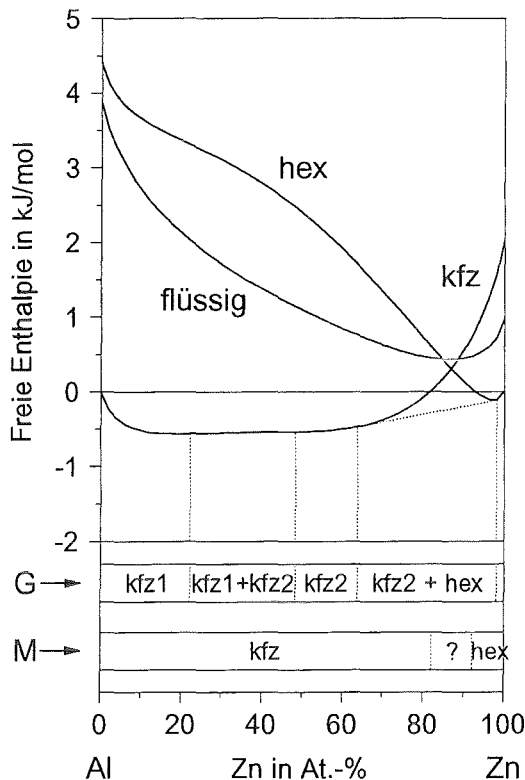
### 2.1.3 Abscheidediagramme

Abscheidediagramme für verschiedene Verfahren werten die kinetischen und thermodynamischen Rahmenbedingungen in komprimierter Form aus [88Hol]. Der berücksichtigte Einfluß der Kinetik des Abscheideprozesses beschränkt sich auf die einfache Abschätzung nach Gleichung 2.1 bis 2.3. Sie ergibt zusammen mit den benötigten Diffusionsstrecken für die verschiedenen Phasen und ihren modellierten freien Enthalpien einen Überblick über den in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur und der Stöchiometrie zu erwartenden Schichtaufbau.

Abscheidetemperaturen um 300 K schränken die Beweglichkeit der Atome auf der aktuellen Oberfläche stark ein. Dies verhindert die Einstellung der für kristalline Phasen benötigten Fernordnung der Atome. Eine völlig ungeordnete Phase stellt den theoretischen Grenzfall dar. Eine Erhöhung der Abscheidetemperatur führt zu größeren Diffusionskoeffizienten und damit größeren, von den Atomen zurückgelegten Strecken. Die Verminderung der freien Enthalpie bildet die Triebkraft der Atombewegungen. Sie kann sowohl eine Bildung einphasiger, zunehmend kristalliner, metastabiler oder stabiler Zustände als auch eine räumliche Trennung der Atome in mehreren Phasen bewirken. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand beschreibt den theoretischen Grenzfall für eine ausreichend große Atombeweglichkeit [88Hol, 93Kun, 94Kun].

In binären Metallsystemen wie Kupfer-Eisen und Nickel-Eisen [85Sau] ergeben sich gute Übereinstimmungen zwischen der thermodynamischen Modellierung und den Experimenten. Die freien Enthalpien der amorphen Phase liegen jedoch bei ähnlicher Konzentrationsabhängigkeit oft deutlich unter denen der Schmelze, so daß eine getrennte Modellierung erforderlich ist (Kupfer-Zirkonium [85Sau], Kobalt-Zirkonium [86Sau], Nickel-Zirkonium [86Sau, 88Bor], Nickel-Titan [88Bor], Bor-Kohlenstoff-Titan [90Spe]). Die Kristallstruktur in PVD-Schichten der binären Metallsysteme Kupfer-Chrom und Kupfer-Molybdän steht in Einklang mit der thermodynamischen Modellierung [88Hol], ebenso metastabile, kubischflächenzentrierte Mischkristalle (Ti,Al)N im ternären System Aluminium-Stickstoff-Titan [90Spe].

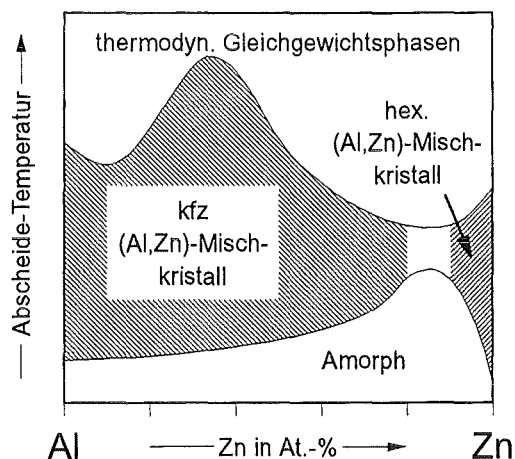
Für das Beispiel des Systems Aluminium-Zink (vgl. Abb. 2.5) ergibt sich aus den von Chen und Chang [93Che] modellierten freien Enthalpien (Abb. 2.1) das nachfolgende Abscheidediagramm (Abb. 2.2):



**Abb. 2.1:**

Freie Enthalpien verschiedener Phasen im System Aluminium-Zink relativ zu kristallinem Aluminium und Zink (berechnet nach der Modellierung in [93Che] für  $T=600\text{ K}$ ). Die beiden Streifen geben die im thermodynamischen Gleichgewicht (G) und die nach mäßigem Abschrecken vorliegenden, metastabilen Zustände (M) an. Das "?" kennzeichnet eine Übergangszone.

- Bei tiefen Abscheidetemperaturen dominiert die eingeschränkte Atombeweglichkeit. Für alle chemischen Zusammensetzungen bilden sich amorphe Schichten.
- Eine Erhöhung der Abscheidetemperatur führt zu einphasigen, eventuell übersättigten, metastabilen kristallinen Zuständen. Für Zusammensetzungen zwischen 0 und ungefähr 82 At.-% Zink ist dabei eine kubisch flächenzentrierte Phase zu erwarten, für ungefähr 92 bis 100 At.-% Zink eine hexagonal dichtgepackte. Die mit einer geringen Reduktion der freien Enthalpie verbundene spinodale Entmischung läuft für Zusammensetzungen um 35 At.-% Zink nicht ab (Streifen M).
- Im thermodynamischen Gleichgewicht ordnen sich die Atome so an, daß ihr Zustand das Minimum der freien Enthalpie bildet, da der Einfluß der Atombeweglichkeit vernachlässigt wird (Streifen G).

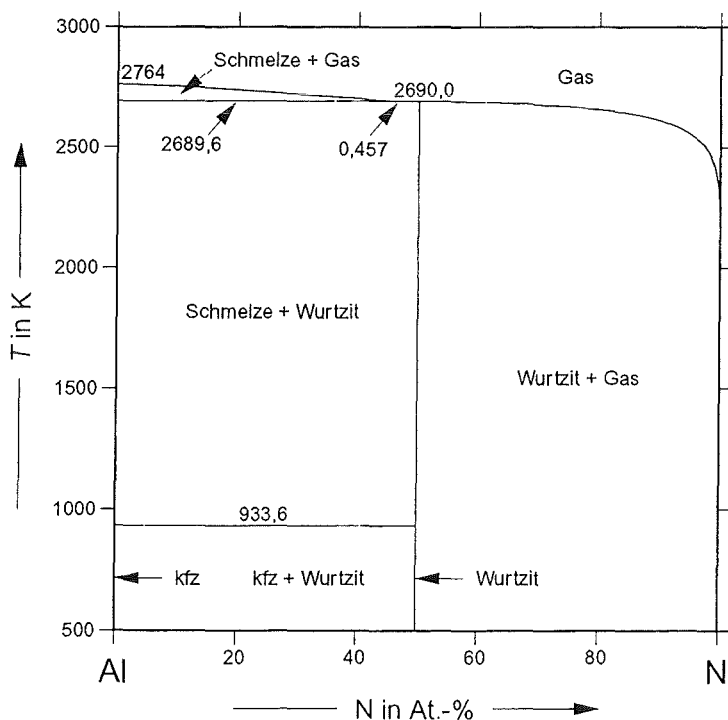


**Abb. 2.2:**  
Abscheidediagramm für das System Aluminium-Zink. Die Übergänge zwischen den einzelnen Phasenfeldern sind fließend.

### 2.1.4 Übernommene thermodynamische Modellierungen

Für die Systeme Al-N [92Hil5], Al-O [92Tay], Al-Zn [93Che], N-Si [92Hil2, 92Hil3], O-Si [92Hal] und Al-N-O [92Hil4] liegen untereinander konsistente thermodynamische Modellierungen vor. Die dort angegebenen Parameter wurden in den Datensatz dieser Arbeit übernommen (Kap. A.1).

#### Aluminium-Stickstoff (Al-N)

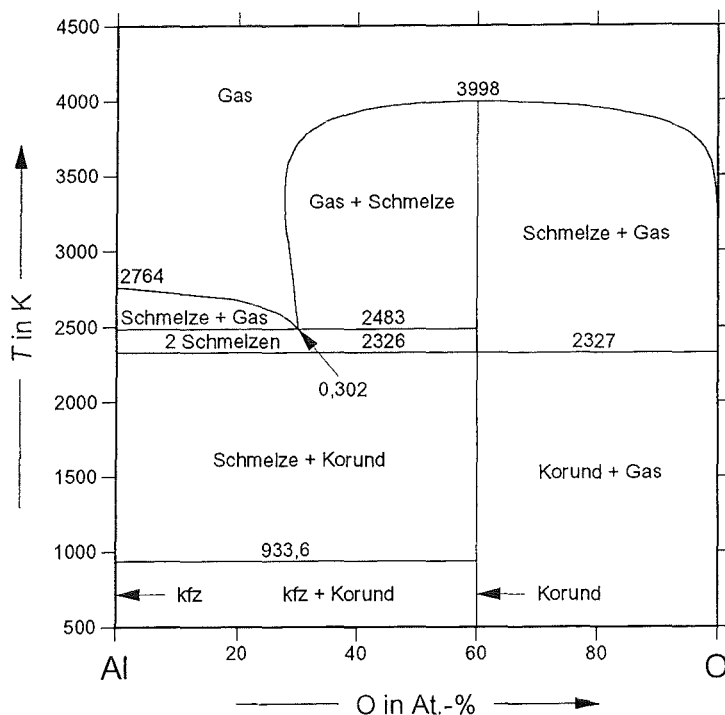


**Abb. 2.3:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-N bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

Hillert und Jonsson [92Hil5] vernachlässigten die sehr kleine Löslichkeit von Stickstoff in kubischflächenzentriert kristallisierendem Aluminium [79Bor]. Aluminiumnitrid stellt die einzige, stabile binäre Verbindung dar [86Wri]. In der aluminiumreichen Schmelze löst sich nur sehr wenig Stickstoff. Aluminiumnitrid sublimiert unter Normaldruck bei einer Temperatur von 2690 K (Abb. 2.3). Der modellierte Wert von 3067 K für seine experimentell schwer zugängliche Schmelztemperatur liegt im Bereich des von Vinogradov u. a. [92Vin] ermittelten Werts von  $3025 \pm 65$  K.

### Aluminium-Sauerstoff (Al-O)

Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist die einzige stabile binäre Verbindung (Abb. 2.4). Es kristallisiert in der von Taylor u. a. [92Tay] modellierten thermodynamisch stabilen Korundstruktur und in mehreren metastabilen Modifikationen [85Wri]. Eine Mischungslücke trennt die Schmelze in eine aluminium- und eine oxidreiche Zusammensetzung.

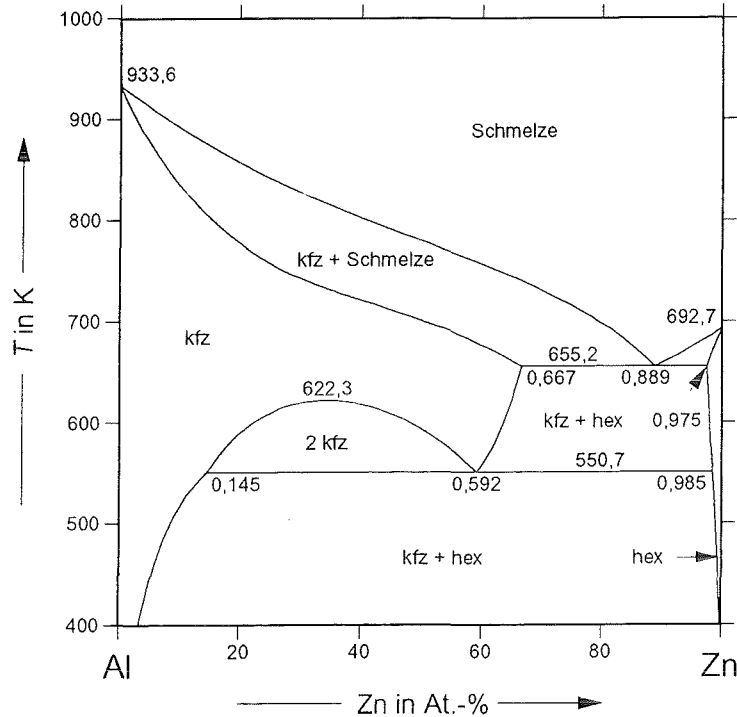


**Abb. 2.4**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-O bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

### Aluminium-Zink (Al-Zn)

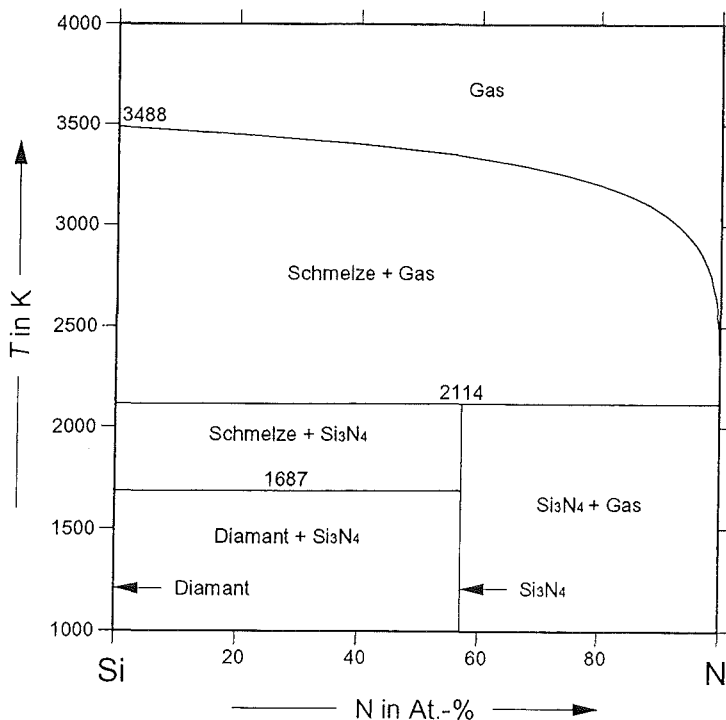
Es treten keine binären Verbindungen auf [83Mur, 86Mey, 93Che, 93Mey]. In Abhängigkeit der Temperatur trennt eine Mischungslücke die kubischflächenzentrierte Phase in eine aluminium- und eine zinkreiche Zusammensetzung. Das

hexagonal kristallisierende Zink löst eine beschränkte Menge Aluminium (Abb. 2.5). Ein größerer Gesamtdruck führt zu höheren Umwandlungstemperaturen [92Ara, 94Fuj].



**Abb. 2.5:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-Zn bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

### Stickstoff-Silizium (N-Si)

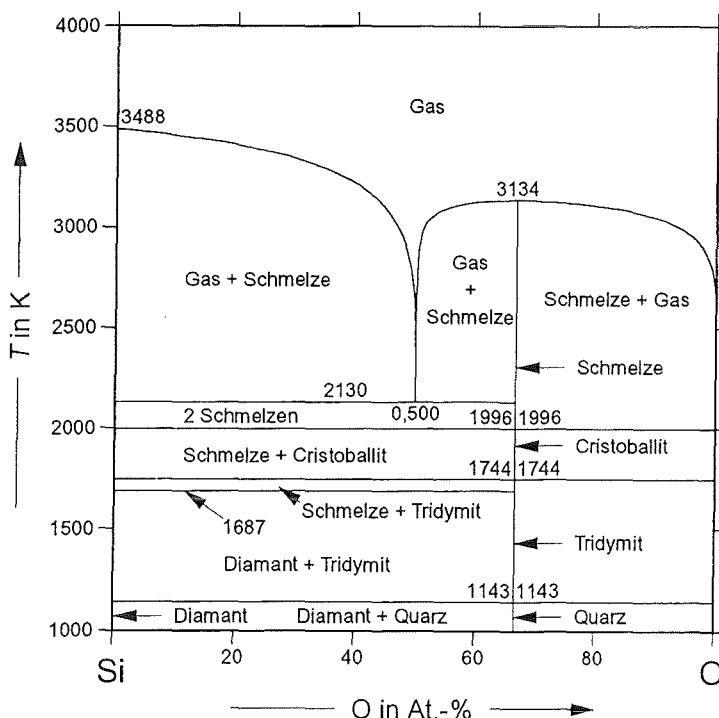


**Abb. 2.6:**  
Berechnetes Phasendiagramm N-Si bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

Siliziumnitrid  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist die einzige, stabile binäre Verbindung [90Car]. Es zersetzt sich unter Normalbedingungen bei 2114 K (Abb. 2.6). Eine Mischungslücke trennt die modellierte Schmelze in eine silizium- und eine siliziumnitridreiche Form [92Hil2, 92Hil3]. Beide weisen knapp über der jeweiligen Schmelztemperatur eine fast stöchiometrische Zusammensetzung auf. Die Nitridschmelze konnte wegen der Sublimationsvorgänge bislang nicht experimentell nachgewiesen werden. Weiss und Petzow [80Wei] schätzten die Schmelztemperatur des Siliziumnitrids auf 2600 K.

### Sauerstoff-Silizium (O-Si)

Die Modellierung des Systems von Hallstedt [92Hal] gibt die geringe Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium wieder. Das einzige, thermodynamisch stabile Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) tritt in Abhängigkeit von Temperatur und Druck in zahlreichen, zum Teil metastabilen Modifikationen mit verschiedenen Kristallstrukturen auf [90Wri]. Eine Mischungslücke trennt die silizium- und die oxidreiche Zusammensetzung der Schmelze (Abb. 2.7).

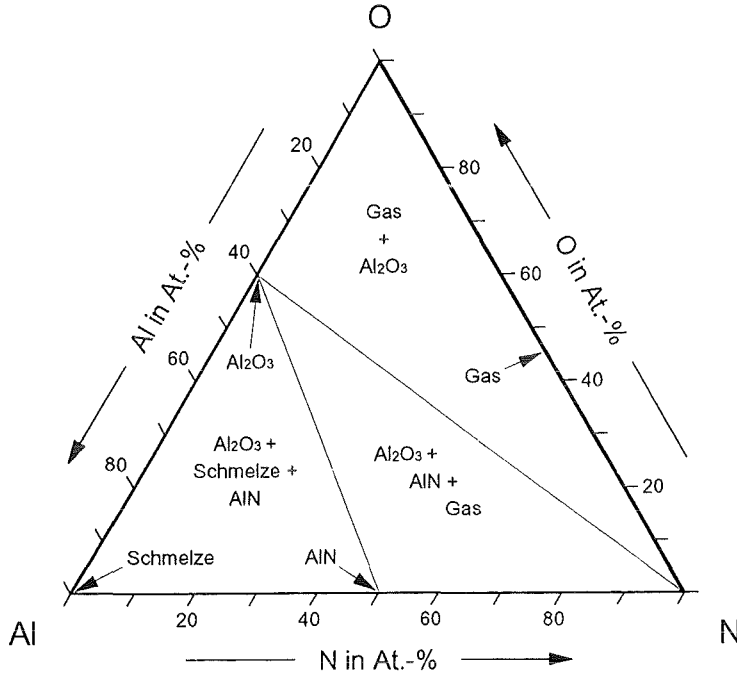


**Abb. 2.7:**  
Berechnetes Phasendiagramm O-Si bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

### Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff (Al-N-O)

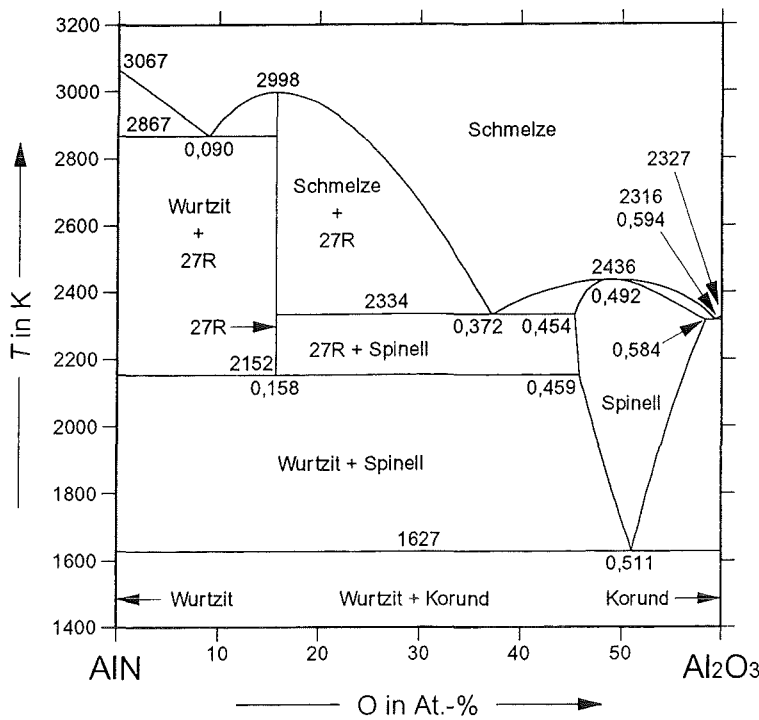
In ihrer Modellierung (Abb. 2.8-2.9) faßten Hillert und Jonsson [92Hil4] die von McCauley und Corbin [79McC, 83McC] angegebenen Aluminiumoxinitride mit

modifizierter Aluminiumnitrid- bzw. Aluminiumoxid-Struktur zu je einer Phase zusammen (27R bzw. Spinell). Die Beschreibung der Schmelze erforderte keine ternären Exzeßlösungssterme.



**Abb. 2.8:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-N-O.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

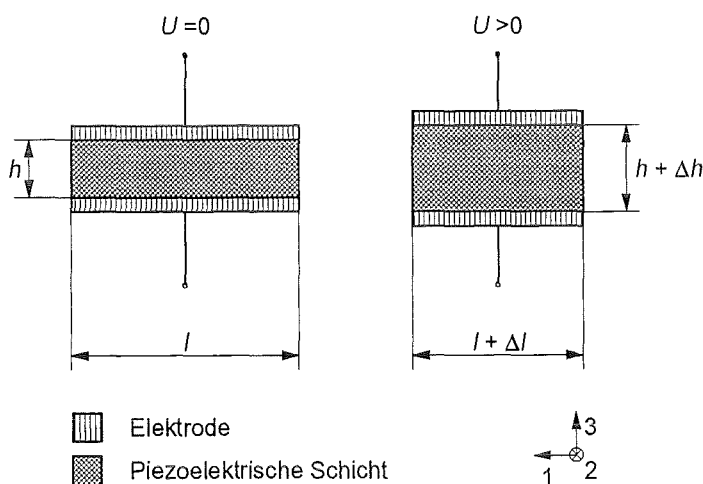


**Abb. 2.9:**  
Berechneter Schnitt AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ohne Berücksichtigung der Gasphase.



## 2.2 Materialien mit piezoelektrischem Effekt

Der piezoelektrische Effekt wandelt eine mechanische in eine elektrische Energie um und umgekehrt gilt für den inversen piezoelektrischen Effekt. Die piezoelektrische Ladungskonstante  $d$  ist eine Materialeigenschaft. Bei konstanter mechanischer Spannung verknüpft sie die piezoelektrisch bedingte, elastische Dehnung  $u_p$  mit der elektrischen Feldstärke  $U/h$ , die sich aus der anliegenden elektrischen Spannung  $U$  und der Höhe  $h$  ergibt (Abb. 2.10).



**Abb. 2.10:**

*Verformung einer piezoelektrischen Schicht beim Anlegen einer elektrischen Spannung.*

Bezeichnet der Index "3" die Richtung der elektrischen Feldstärke, so ergibt der statische Längsmodus (Gl. 2.4) die dazu parallele elastische Dehnung  $u_3$ . Er entspricht der Richtung des größten Effekts [90Bra] und damit der größten nutzbaren Aktorauslenkung  $\Delta h$  (Abb. 2.10).

$$(Gl. 2.4) \quad u_3 = \frac{\Delta h}{h} = \frac{\sigma_3 - \nu_{31}\sigma_1 - \nu_{32}\sigma_2}{E} + d_{33} \left( \frac{U}{h} \right)_3 = u_{3,mech.} + u_{3,P}$$

Der statische Quermodus (Gl. 2.5) beschreibt die elastische Dehnung  $u_1$  (oder analog  $u_2$ ) senkrecht zur anliegenden elektrischen Feldstärke  $U/h$ . Er beträgt meistens -40 bis -50 % des Längsmodus. Dieses Verhältnis gilt analog für die piezoelektrischen Ladungskonstanten  $d_{13}=d_{31}$  und  $d_{12}=d_{21}$  relativ zu  $d_{33}$ . Die Verformung hängt von der Schichtdicke  $h$  und der Schichtlänge  $l$  ab (Abb. 2.10). Deren Verhältnis beeinflusst somit die Aktorauslenkung  $\Delta l$ .

$$(Gl. 2.5) \quad u_1 = \frac{\Delta l}{l} = \frac{\sigma_1 - \nu_{12}\sigma_2 - \nu_{13}\sigma_3}{E} + d_{13} \left( \frac{U}{h} \right)_3 = u_{1,mech.} + u_{1,P}$$

Aktoren nutzen in der Praxis nur den Längs- oder Quermodus des inversen piezoelektrischen Effekts. Der Torsionsmodus findet bislang keine Anwendung [90Bra]. Die Geometrie und die Randbedingungen beeinflussen über die mechanischen Spannungen  $\sigma$ , die Poissonzahl  $\nu$  und den Elastizitätsmodul  $E$  die tatsächlichen Auslenkungen, ebenso ein dynamischer Einsatz wegen der dann wirksamen Trägheitskräfte. Die Auswahl der piezoelektrischen Materialien richtet sich nach den Anwendungen. Große piezoelektrische Ladungskonstanten  $d$  führen zu großen Dehnungen  $u$  im freien Aktorbetrieb ( $\sigma=0$ ) oder großen Spannungen  $\sigma$  für eingespannte Aktoren ( $u=0$ ). Für feste Dehnungen  $u$  ergeben sich bei großen Elastizitätsmoduln  $E$  große Spannungen  $\sigma$ . Der elektrische Widerstand der Materialien sollte möglichst hoch sein, um einen elektrischen Stromfluß senkrecht zur Schicht zu vermeiden. Dieser führt zu einer elektrischen Verlustleistung und bei unterschiedlichen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten zwischen den piezoelektrischen und den Elektroden-Materialien zu mechanischen Spannungen in den Kontaktflächen. Diese stellen eine zusätzliche Materialbelastung dar. Je nach Wirkprinzip führen sie auch zu einer zusätzlichen Aktorauslenkung, die die piezoelektrisch bedingte überlagert.

In der elektromechanischen Kopplungskonstante  $k$  (Gl. 2.6) schlagen sich Material- und Bauteileigenschaften nieder. Sie ist ein Maß für das Umwandlungsvermögen von elektrischer Energie  $W_{el}$  in mechanische Energie  $W_{mech}$ . Die Kopplungskonstante gilt für einen realen piezoelektrischen Körper, der im allgemeinen in einem festen Modus schwingt. Sie berücksichtigt keine Verluste und ihr Quadrat entspricht somit nicht dem Wirkungsgrad [90Bra].

$$(Gl. 2.6) \quad k^2 = \frac{W_{mech}}{W_{el}}$$

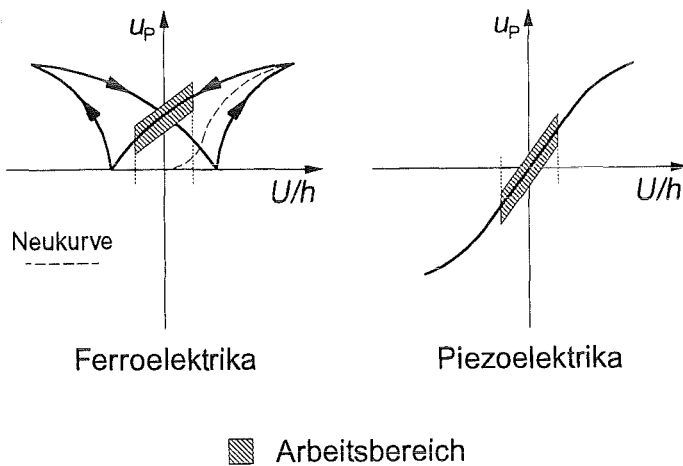
### 2.2.1 Ferroelektrika und Piezoelektrika

Ferroelektrische Keramiken in Perowskit-Struktur auf Bleititanat-Basis ( $PbTiO_3$ ) bilden wegen ihrer großen piezoelektrischen Ladungs- und Kopplungskonstanten die bevorzugten Materialien für pyroelektrische Detektoren, elektrooptische und ferroelektrische Speichermedien, Kondensatoren mit hoch dielektrischen Materialien, Übertrager für Oberflächenschallwellen (SAW) oder dilatorische Aktoren und Sensoren. Geringe Abweichungen von der idealen Stöchiometrie, Phasenausbildung, Struktur, Orientierung oder Polarisierung können bereits zu erheblichen Eigenschaftsverschlechterungen führen [90Fra, 90Man2, 91Shi].

Die für die optimale Funktion notwendige starke elektrische Polarisation der Materialien stellt einen zentralen Schritt des Herstellungsprozesses dar. Sie kann durch das Anlegen elektrischer Felder beeinflusst oder auch invertiert werden und weist eine Hysterese auf, die einen Vorzeichenwechsel der Gesamtdehnung verhindert (Abb. 2.11). PZT ( $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  mit  $x=0,52$ ) bildet das Standardmaterial für kommerziell erhältliche Ferroelektrika [90Bra] (Tab. 2.1).

**Tab. 2.1:** Materialkonstanten für PZT [90LB]: Ladungskonstanten  $d_{ij}$  in  $\text{pm/V}$ , Kopplungskonstanten  $k_{ij}$  in % und relative Dielektrizitätszahlen  $\epsilon_i$ .

$d_{31}$	$d_{33}$	$k_{31}$	$k_{33}$	$\epsilon_1$	$\epsilon_3$
93,5	223	31,3	67,0	900	565



**Abb. 2.11:** Zusammenhang zwischen der elastischen Dehnung und der elektrischen Feldstärke für Ferroelektrika und Piezoelektrika.

Piezoelektrische Materialien in Wurtzitstruktur (Tab. 2.2) erfordern eine kristallographische Vorzugsorientierung. Sie tritt in Einkristallen oder dünnen Schichten auf. Letztere wachsen oft als Stengelkristallite mit ihrer polaren Achse senkrecht zum Substrat texturiert auf [90Fra]. Die ihnen eigene permanente Polarisation stellt einen großen Vorteil gegenüber den Ferroelektrika dar. Sie führt zu einem linearen Zusammenhang zwischen der elastischen Dehnung und der elektrischen Feldstärke unterhalb des Sättigungsbereichs (Abb. 2.11) [91Shi]. Nach ersten Versuchen mit Cadmiumsulfid (CdS) wendete sich das Hauptinteresse Zinkoxid (ZnO) und Aluminiumnitrid (AlN) zu [81Fos]. Die Einsatzgebiete umfassen Übertrager für Oberflächen- und Körperschallwellen (SAW, BAW), Filter- und Resonanzkreise, Druck- und Temperatursensoren, Lautsprecher [89Shi, 90Man2] sowie Gassensoren [93Nan, 94Mül2], resonant betriebene Kraftsensoren [88Rob, 93Mat, 94Fab, 94Ito1, 94Ito2] oder durchsichtige, elektrisch leitende Schichten für

Solarzellen [94EII]. Aluminiumnitrid kommt anstelle von Zinkoxid zum Einsatz, wenn das Hauptinteresse in einer hohen Schallgeschwindigkeit, einem hohen elektrischen Widerstand oder einer niedrigeren Substrattemperatur bei der Herstellung dünner Schichten liegt [89Shi, 94Ste2]. Siliziumkarbid ist als Halbleitermaterial wegen seiner guten thermischen Eigenschaften vor allem für Hochleistungselektronik mit hohen Frequenzen von Interesse [94Mül1, 94Syw]. Die Eigenschaften thermodynamisch stabiler Mischkristalle zweier binärer Verbindungen in Wurtzitstruktur lassen sich ungefähr durch die Interpolation der Eigenschaften der Randverbindungen ermitteln [73Phi].

**Tab. 2.2:** Piezoelektrische Materialkonstanten für die Wurtzitstruktur. Karmann u. a. [89Kar] maßen die genannten Werte an SiC-Kristallen mit den Stapelfolgen 4H und 6H (vgl. Kap. 2.2.2).

Zeichen	Einheit	AlN		SiC		ZnO	
$d_{31}$	pm/V	-2	[93LB]	/		-5,12	[93LB]
$d_{33}$		5	[93LB]	/		12,3	[93LB]
$k_{31}$	%	9,2	[93LB]	<0,4	[93LB]	18,1	[93LB]
				3	[89Kar]		
$k_{33}$		30	[93LB]	<0,7	[93LB]	46,6	[93LB]
				3	[89Kar]		

Die folgenden Seiten enthalten eine gewertete Zusammenfassung der verfügbaren Literatur zu den drei Materialien. Die Beschreibung ihrer Stöchiometrie, Kristallstruktur, elektrischen Widerstände, piezoelektrischen Konstanten sowie einiger mechanischer Eigenschaften umfaßt zunächst den idealen Zustand und kompakte Materialien nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht (Kap. 2.2.2) und wendet sich danach dünnen Schichten mit dem Schwerpunkt PVD zu (Kap. 2.2.3).

## 2.2.2 AlN, SiC und ZnO als Kompaktmaterialien

### Stöchiometrie

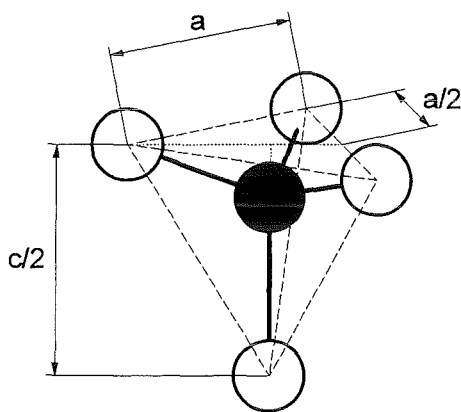
Alle drei Materialien gehören zur Familie der  $A^{\text{NB}^{8-\text{N}}}$ -Verbindungen. Die  $sp^3$ -Hybridisierung der univalenten Atome führt im thermodynamischen Gleichgewichtszustand zu einem festen Verhältnis der Elemente. Abweichungen durch

Leerstellen in einem Untergitter oder interstitielle Atome würden zu gestörten Atombindungen führen. Die Bereitschaft zur Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung nimmt jedoch bei den in Tetraederkoordination kristallisierenden  $A^N B^{8-N}$ -Verbindungen mit der Ionizität zu [73Phi, S. 221].

Aluminiumnitrid und Siliziumkarbid zeigen im thermodynamischen Gleichgewicht keine meßbaren Abweichungen vom Verhältnis 1:1 [86Wri, 84Ole, 90Bir]. Dies gilt bei niedrigen Temperaturen auch für Zinkoxid. Bei Temperaturen um 1000 K liegt seine zinkreiche Phasengrenze jedoch bei 49,995 At.-% Sauerstoff, seine sauerstoffreiche bei 50,0 At.-% Sauerstoff [87Wri]. Bislang konnte nicht geklärt werden, ob dabei interstitielle Zinkatome oder Leerstellen auf Sauerstoffplätzen vorliegen [93Cas].

### Kristallstruktur

Die starke  $sp^3$ -Hybridisierung der Atome spiegelt sich in der Tetraederanordnung der nächsten Nachbarn wider (Abb. 2.12). Jeweils vier Atome des Elements A umgeben jedes Atom des Elements B und umgekehrt (KZ=4). Zwölf Atome des jeweils gleichen Elements bilden die zweitnächsten Nachbarn. Diese können sich hexagonal dicht oder kubischflächenzentriert anordnen.



**Abb. 2.12:**

Atome A und B in Tetraederanordnung (KZ=4) mit Gitterkonstanten der Wurtzitstruktur.

Zwei um  $3/8$  [001] gegeneinander verschobene, hexagonal dichtgepackte Gitter der Elemente A und B bilden die Wurtzitstruktur (Strukturtyp  $P6_3mc$ ) (Abb. 2.14). Eine ideale Tetraederanordnung erfordert ein Achsenverhältnis von  $c/a \approx 1,633$  bzw.  $(c/a)^2 = 8/3$ . Die an den realen Kristallen beobachteten Werte weichen davon zum Teil erheblich ab (Tab. 2.3).  $(Al_{1-x}Si_x)(N_{1-x}C_x)$ -Mischkristalle weisen Werte zwischen denen der binären Verbindungen auf [82Ruh]. Sie sind jedoch nur bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabil [88Zan].

Tab. 2.3: Zahlenwerte für Kristalle in Wurtzitstruktur. Die erste Zeile enthält die Nummern der JCPDS-Karten der Materialien.

		AlN	ZnO	ideal	SiC
JCPDS		25-1134	36-1451	/	29-1131
Gitterkonstante	a in nm	0,3111	0,3250	/	0,3076
	c in nm	0,4979	0,5207	/	0,5048
Achsenverhältnis	c/a	1,600	1,602	1,633	1,641
Länge des Verschiebungsvektors	berech.	0,3802	0,3799	0,3750	0,3738
	beob. [91Vil]	0,3821	0,382	/	0,3758
Ionizität [69Vec]		0,449	0,616	/	0,177

Die Achsenverhältnisse von AlN und ZnO sind deutlich kleiner als der Idealwert [94Suz]. Die beiden Materialien liegen im thermodynamischen Gleichgewicht ausschließlich in Wurtzitstruktur vor. SiC weist einen geringfügig größeren Wert auf (Tab. 2.3). Es kristallisiert in hexagonaler und kubischflächenzentrierter Struktur. Andere  $A^N B^{8-N}$ -Verbindungen verhalten sich ähnlich (Abb. 2.13) [77Sch]. Für Ionizitäten kleiner als 0,785 trennt das ideale Achsenverhältnis die reinen Wurtzitstrukturen ungefähr von den Polytypstrukturen, die sowohl hexagonal als auch kubischflächenzentriert kristallisieren können.

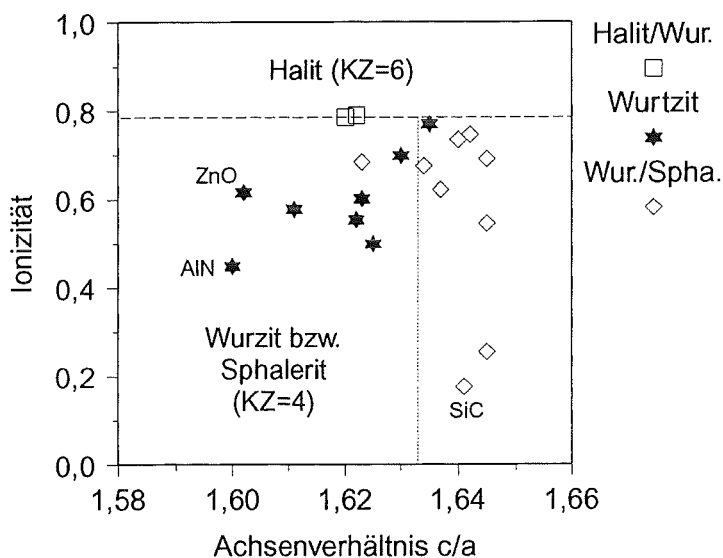
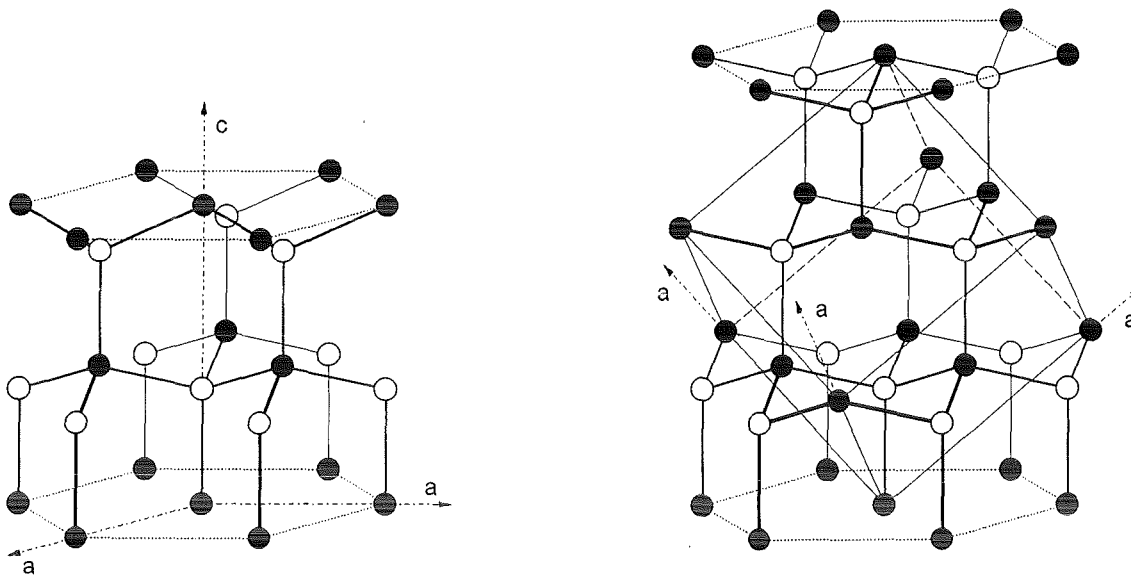


Abb. 2.13: Gitterstrukturen für  $A^N B^{8-N}$ -Verbindungen in Abhängigkeit von Achsenverhältnis und Ionizität (Werte nach [69Vec, 73Phij]).

Abb. 2.14: Strukturmodelle für Wurtzit (links) und Sphalerit (rechts).



Zwei kubischflächenzentrierte Gitter der Elemente A und B ergeben, um  $1/4 [111]$  gegeneinander verschoben, die Sphaleritstruktur (Strukturtyp  $F\bar{4}3m$ ). Wurtzit- und Sphaleritstruktur (Abb. 2.14) unterscheiden sich lediglich durch die Stapelfolge der hexagonal dichten (001)- bzw. (111)-Ebenen der beiden Elemente. Die Periodenlängen identischer Atomanordnungen betragen dabei je zwei bzw. drei Ebenen. Für Siliziumkarbid existieren zwischen diesen beiden Grenzzuständen sehr viele Modifikationen, die sich in ihrer Gitterstruktur nur durch die Abfolge der insgesamt drei möglichen verschiedenen Ebenenanordnungen unterscheiden [93Pir] (Tab. 2.4).

Tab. 2.4: Gerundeter Anteil hexagonaler Stapelfolgen für verschiedene SiC-Modifikationen [82LB1].

Gitterstruktur	3C	8H	24R	21R	6H	33R	15R	4H	2H
Hexagonalität in %	0	25	25	28,6	33,3	36,4	40	50	100

Eine Aufsicht auf die hexagonalen Ebenen zeigt außerdem, daß die Atome infolge ihrer  $sp^3$ -Hybridisierung nur die Hälfte der vorhandenen Tetraederlücken besetzen. Diese Gitterhohlräume verschwinden bei druckinduzierten Gitterumwandlungen von  $A^N B^{8-N}$ -Verbindungen. Die im allgemeinen entstehende Halitstruktur (Strukturtyp  $Fm\bar{3}m$ ) mit Atomen in Oktaederanordnung (KZ=6)

besitzt beim Umwandlungsdruck ein um ca. 20 % geringeres spezifisches Volumen als die Strukturen mit Atomen in Tetraederanordnung (KZ=4) (Tab. 2.5).

**Tab. 2.5:** Experimentell ermittelte Gitterkonstanten  $a$  und Umwandlungsdrücke  $p_U$  für kubische Strukturen. Die reinen Nummern verweisen auf JCPDS-Karten. Die Gitterstruktur von [69Rad] ist unsicher.

	Sphalerit		Halit		
	$a$ in nm		$p_U$ in GPa	$p$ in GPa	$a$ in nm
AlN	0,438	[92Pet]		/	0,412 [25-1496]
				$10^{-4}$	0,4043 [93Xia]
			< 14	20	0,3956 [93Xia]
			< 23	30	0,3938 [92Uen]
SiC	0,4359	[29-1128]	< 105	105	0,3684 [93Yos]
ZnO	0,5587	[69Rad]		/	0,375 [91Aeu]
			< 10	10	0,4280 [62Bat]
			< 10,5	11	0,4116 [66Cla]

Bei Zinkoxid führt die Zugabe von Natrium zur Bildung interstitieller Natrium-atome, die die Beweglichkeit interstitieller Zinkatome behindern. Dieser Effekt tritt bei Verwendung von Natriumchlorid nicht auf, da dessen Moleküle die des Zinkoxids substituieren [93Bin].

### Elektrischer Widerstand

Die Bandlücke zwischen dem höchsten Energieniveau des Valenzbands und dem niedrigsten Energieniveau des Leitungsbands liegt bei Isolatoren im Bereich von 5 bis 10 eV, bei Halbleitern bei 1 bis 2 eV, oder auch darunter. Für reines Silizium beträgt sie 1,12 eV [93Ebe], für die verschiedenen SiC-Modifikationen 2,2 eV (3C) bis über 3 eV (2H) [86Dob], für ZnO 3,26 eV [90Tsu] und für AlN 6,28 eV [82LB1]. Stöchiometrie- oder Strukturabweichungen führen zu Defekten und beeinflussen dadurch die elektrische Leitfähigkeit der Materialien. Zugemischte, geringe Mengen geeigneter Elemente beeinflussen die Anzahl der Ladungsträger sowie die der Ausscheidungen und Korngrenzen. Je nach überwiegendem Effekt können sie dadurch den elektrischen Widerstand verkleinern oder vergrößern [91Blo, 92Jan, 93Jan].



AlN-Einkristalle erreichen spezifische elektrische Widerstände bis zu  $10^{11} \Omega\text{m}$  [82LB1]. Die Aktivierungsenergie für die elektrische Leitung reicht bei heißgepreßten Proben von 0,12..0,18 eV ( $T=300..340 \text{ K}$ ) bis 1,4..1,8 eV ( $T=525..980 \text{ K}$ ) [89Lop]. Dabei überwiegt für elektrische Feldstärken unter  $5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$  das ohmsche Verhalten (0,05..0,1 eV), für solche über  $10^6 \text{ V/m}$  der Leitungsmechanismus über Poole-Frenkel-Defekte (0,7..1,2 eV) [82Mor, 94Li]. Kleine Elemente wie Chrom, Magnesium und Silizium substituieren Aluminium in heißgepreßtem Aluminiumnitrid. Sie bilden keine zweite Phase und senken den spezifischen elektrischen Widerstand bei kleinen Frequenzen im Vergleich zu undotiertem Aluminiumnitrid. Große Elemente wie Kalzium, Cer oder Yttrium bilden beim Heißpressen mit Aluminium und Stickstoff ternäre Phasen, die an den Korngrenzen ausscheiden. Der spezifische elektrische Widerstand nimmt zu [92Jan, 93Jan]. Proben aus kompaktem 4H- und 6H-SiC zeigen spezifische elektrische Widerstände von  $10^{-1}$  bis  $10^3 \Omega\text{m}$  [89Kar]. Zinkoxid zählt wegen seiner Tendenz zu sauerstoffarmen Zusammensetzungen zu den n-Halbleitern [75Hag]. Deshalb sinken die spezifischen elektrischen Widerstände von Einkristallen bis auf Werte um  $10^{-2} \Omega\text{m}$  [93Cas]. Die wenigen Defekte setzen Ladungsträger frei ohne deren Bewegung ausreichend zu behindern. Dies geschieht wirkungsvoll an den stark gestörten Korngrenzen von Zinkoxid-Polykristallen [74Hei, 91Blo]. Das Dotieren von Zinkoxid mit Kupfer oder Lithium vergrößert den elektrischen Widerstand [74Hei]. Die Zugabe geringer Mengen von Aluminium, Bor, Fluor, Gallium, Indium oder Silizium führt zu kleineren Werten als beim undotierten Material [91Akt, 94Sat2].

### Mechanische Eigenschaften

Die Umrechnung der Steifigkeiten  $s_{ij}$  in Elastizitätsmoduln  $E$  erfolgte nach den angegebenen Formeln (Gl. 2.7-2.9) [92LB].

$$\text{(Gl. 2.7)} \quad E_{[001]} = 1/s_{33}$$

$$\text{(Gl. 2.8)} \quad E_{[100]} = 1/s_{11}$$

$$\text{(Gl. 2.9)} \quad \nu_{12} = -s_{12}/s_{11}$$

Die in Tabelle 2.6 angegebenen Zahlenwerte für den Elastizitätsmodul  $E$ , die Härte nach Vickers  $HV$ , den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , die relativen Dielektrizitätszahlen  $\epsilon$ , die Poissonzahl  $\nu$  und die Dichte  $\rho$  hängen vom vorliegenden Materialzustand ab.

**Tab. 2.6:** Materialkonstanten für Aluminiumnitrid, Siliziumkarbid und Zinkoxid. Die Angaben zur Härte sind in den Quellen nicht weiter erläutert. Die Werte von Shiosaki [89Shi] gelten für dünne Schichten.

Zeichen	Einheit	AlN		SiC		ZnO	
$E_{\text{polykr.}}$	GPa	330	[92Zim]	450	[92Zim]	/	
$E_{[001]}$		/		556	[92LB]	148	[92LB]
$E_{[100]}$		/		481	[92LB]	128	[92LB]
Härte	HV	1230	[87Hol]	2600	[87Hol]	400	[80Pet]
$\alpha_{[001]}$	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5,27	[82LB1]	/		4,75	[82LB2]
$\alpha_{(001)}$		4,15	[82LB1]	/		2,92	[82LB2]
$\epsilon_1$	1	9,0	[89Shi]	/		8,55	[89Shi]
$\epsilon_3$		10,7	[89Shi]	6,65	[93LB]	10,20	[89Shi]
$V_{\text{polykr.}}$	1	0,24	[92Zim]	0,17	[92Zim]	/	
$V_{12}$		/		0,18	[92LB]	0,44	[92LB]
$\rho$	$\text{g cm}^{-3}$	3,26	[93LB]	3,21	[82LB1]	5,68	[93LB]

### 2.2.3 AlN, SiC und ZnO als dünne Schichten

#### Herstellungsverfahren

Für die Herstellung von Aluminiumnitrid finden neben CVD-Prozessen [82Mor, 94Syw] modifizierte PVD-Verfahren Anwendung bei Substrattemperaturen von 300 bis 1323 K, meistens jedoch um 600 K: rf-sputtering [80Shi, 90Ani, 93Mat], dual ion beam sputtering [88Ros, 94Oka, 94Tan], electron cyclotron resonance ion beam sputtering [92Oka2, 93Row] oder pulsed laser deposition [94Kot]. Dünne  $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)(\text{N}_{1-x}\text{C}_x)$ -Mischkristallschichten konnten bei Substrattemperaturen von 1323 K durch plasma-assisted gas-source molecular beam epitaxy hergestellt werden [93Ker]. Für kristallines Siliziumkarbid eignen sich CVD-Verfahren [93Row, 94Kum, 94Mül, 94Nor, 94Syw] oder pulsed laser deposition [94Sta, 94Zeh]. Einkristalline 3C-SiC PVD-Schichten durch rf-sputtering erfordern Ultra-hochvakuumanlagen und Substrattemperaturen von 1123 K [93Wah, 94Wah]. Für Zinkoxid kommen CVD-Prozesse [92Des, 92Lab, 94Min, 94Sat1], laser-ablation [92Oga], dc- oder rf-sputtering [74Shi, 88Rob, 90Ani, 90Tsu, 91Aeu, 91Blo, 92Kad, 94Mül2], dual ion beam sputtering [89Suz, 91Isa, 93Qua] oder electron cyclotron resonance plasma sputtering [90Man1] zur Anwendung bei Substrattemperaturen von 400 bis 750 K.

## Stöchiometrie

Die chemische Zusammensetzung von PVD-Schichten kann sich stufenlos ändern und ist nicht auf thermodynamische Gleichgewichtszustände beschränkt. Unterstöchiometrische  $\text{AlN}_x$ -Schichten ändern ihr Aussehen in Abhängigkeit der Zusammensetzung von metallisch glänzend ( $x < 0,54$ ) über grau und trüb ( $0,54 < x < 0,82$ ) und grau glänzend ( $0,82 < x < 1,0$ ) bis zu transparent ( $x = 1,0$ ) [88Ros]. Die meistens ungewünschte Substitution von Stickstoff durch Sauerstoff führt zu Gitterleerstellen auf Aluminiumplätzen ( $3\text{AlN} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Leerstelle}$ ) [93Gro, 94Ste1] und schlechteren SAW-Eigenschaften [90Ani] sowie einer gestörten Textur durch die Störung des Aufwuchsprozesses [93Zhe]. Siliziumkarbid-Schichten enthalten oft Wasserstoff als Rückstand der Ausgangsprodukte für den CVD-Prozeß [94Mül1]. Die Farbe dünner  $\text{ZnO}_x$ -Schichten ändert sich von dunkelbraun ( $x = 0,96$ ) über gelbbraun ( $x = 0,97$ ) und gelb durchsichtig ( $x = 0,98$ ) bis zu farblos durchsichtig für stöchiometrische Zusammensetzungen [94Cho].

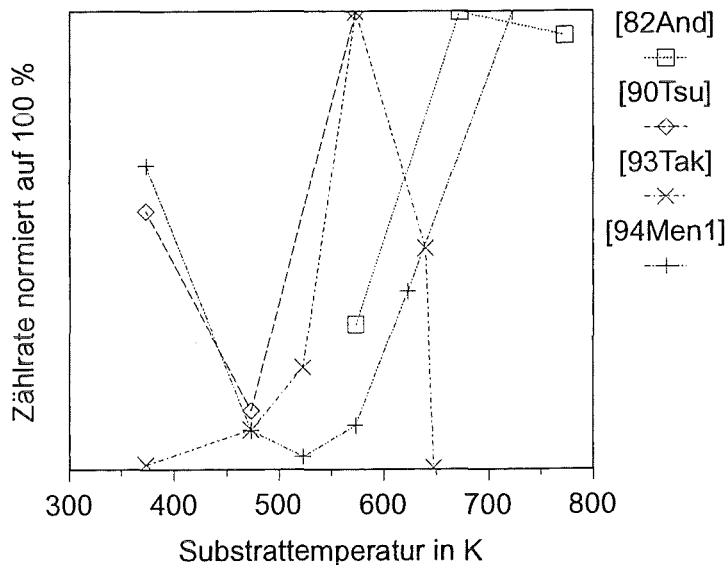
## Schichtstruktur

Die Abweichung von der idealen Stöchiometrie sowie die Energie und der Einfallswinkel der auftreffenden Atome und Ionen beeinflussen sowohl die Bildung und Ausrichtung der Kristallite als auch die Verteilung der Gitterbaufehler. Übersteigt die Konzentration letzterer einen gewissen Volumenanteil, so entspricht dieser einer amorphen Phase. Diese kann noch kleine Cluster aus  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Atomen in Tetraederanordnung enthalten. Ihr fehlt jedoch die Fernordnung, die die Kristalle auszeichnet.

Stöchiometrische Verbindungen wachsen meistens als texturierte Schichten mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche auf. Die Intensität der dafür charakteristischen (002)-Reflexe der Röntgenbeugung nimmt bei unterstöchiometrischen Zusammensetzungen ab [92Tom2]. Gleichzeitig zeigen sich andere Orientierungen, vor allem (100)-, (101)-, (110)- oder (103)-Ebenen [94Lee]. Bei einer weiteren Erhöhung des Metallanteils bilden sich in den Schichten auch metallische Kristallite. Der Einfluß des Einfallswinkels hängt stark von den übrigen geometrischen Anlagen- und Abscheideparametern ab [89Suz, 92Oka2, 92Tom1, 92Tom2, 93Cer, 94Tom].

Neben den Energieniveaus der Schichtatome und damit den noch benötigten Aktivierungsenergien beeinflusst die Abscheidetemperatur vor allem die Ad- und Desorption der verschiedenen Elemente sowie die Atombeweglichkeit. Der

Diffusionskoeffizient steigt mit der Temperatur exponentiell an. In Abhängigkeit der Anlagencharakteristika ergeben sich somit verschiedene Abscheidetemperaturen, die kristalline, texturierte Schichten ermöglichen (Abb. 2.15). Dies erklärt auch den sich über mehrere 100 K erstreckenden Bereich der für Aluminiumnitrid und Zinkoxid genannten optimalen Werte.



**Abb. 2.15:**  
Einfluß der Substrattemperatur auf die Intensität des (002)-Reflexes als ein Maß für die Textur und Kristallinität von Zinkoxid-Schichten.

Auf der Schichtoberfläche befinden sich bisweilen kleine Partikel, die die Ergebnisse oberflächenempfindlicher Meßverfahren verfälschen können [91Jan]. Ihre geometrische Form und ihr mikrostruktureller Aufbau hängen von den globalen und lokalen Abscheidebedingungen ab [94Kot].

### Elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand nimmt mit der Ladungsträgerdichte und deren Beweglichkeit ab. Letztere ist an den Korngrenzen stark reduziert und führt dort zu einem deutlich höheren Wert als im Korninneren [91Blo, 92Jan, 93Jan, 94Aso]. Entsprechend stark beeinflusst die Mikrostruktur polykristalliner, dünner Schichten deren spezifische elektrische Widerstände. Für c-Achsen-texturierte Schichten ergeben sich parallel zum Substrat im allgemeinen um mehrere Größenordnungen höhere Werte als senkrecht dazu.

AlN-Einkristallschichten durch MOCVD erreichen elektrische Widerstände bis zu  $10^{14} \Omega\text{m}$  [82Mor]. Texturierte PVD-Schichten in Sensoren weisen Höchstwerte von  $10^8$  bis  $10^9 \Omega\text{m}$  auf [84Kaw, 93Zhe]. Siliziumkarbid-Schichten durch PVD zeigen bei elektrischen Widerständen um  $10^{-3} \Omega\text{m}$  n-Halbleiter-Verhalten [93Bah, 94Nor, 94Syw]. Hochohmige, c-Achsen orientierte Zinkoxid-Schichten für z. B.

elektrische Filter oder Sensoren weisen Werte von  $10^7$  bis  $10^9 \Omega\text{m}$  auf [91Blo, 94Gup, 94Ito1]. Niedrigere spezifische Widerstände lassen sich durch Anlassen der Zinkoxid-Schichten bis um den Faktor  $10^4$  erhöhen [92Lab].

Die Zugabe von Kupfer vergrößert den spezifischen elektrischen Widerstand von CVD-Zinkoxid-Schichten im abgeschiedenen Zustand von  $10^2$  auf  $10^6 \Omega\text{m}$  und von  $10^5$  auf  $10^{10} \Omega\text{m}$  in angelassenen Schichten [92Des, 92Lab]. PVD-Schichten von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -dotierten ZnO-Targets weisen Werte von  $10^8 \Omega\text{m}$  auf gegenüber  $10^4 \Omega\text{m}$  bei reinem Schichtmaterial [74Shi].

Elektrisch leitende, transparente Zinkoxid-Schichten für Solarzellen enthalten als Dotierungselemente Indium oder meistens Aluminium [92Goy]. Aluminium substituiert zunächst Zink auf regulären Gitterplätzen. Dabei sinkt der spezifische elektrische Widerstand bis zum Erreichen eines Sättigungsniveaus mit der Erhöhung des Aluminiumanteils. Zusätzliches Aluminium bildet Aluminiumoxid, das in die Zinkoxid-Schicht eingebaut wird, aber keine prinzipielle Änderung des elektrischen Widerstands mehr bewirkt [91Akt, 91Che, 92Goy]. Gegenüber undotiertem Zinkoxid dominiert die erhöhte Ladungsträgerdichte über deren verringerte Beweglichkeit und bestimmt so den elektrischen Leitungsmechanismus [92Min1, 93Nan]. Die Abscheidetemperatur oder Aluminiumgehalte über dem Sättigungsniveau führen zu keiner signifikanten Änderung des elektrischen Widerstands [90Min, 91Akt, 91Che, 91Iga2, 92Min2]. Mit Aluminium dotierte CVD- oder PVD-Schichten zeigen spezifische elektrische Widerstände von  $10^{-1}$  bis  $10^{-6} \Omega\text{m}$  [91Che, 91Iga1, 92Min1, 94Mar, 94Sat2]. Nach dem Anlassen zur Simulation betriebsbedingter Temperatureinflüsse liegen niedrigohmige Schichten bei  $10^{-3}$  bis  $10^{-5} \Omega\text{m}$  [91Akt].

### **Piezoelektrische Ladungskonstante**

Die piezoelektrischen Eigenschaften stark c-Achsen-texturierter, polykristalliner, dünner Aluminiumnitrid- oder Zinkoxid-Schichten entsprechen denen dünner Einkristallschichten und erreichen die für Kompaktmaterialien angegebenen Kennwerte [74Shi, 80Shi, 84Kaw, 89Shi, 94Lee].

### **Mechanische Eigenschaften**

Mechanische Eigenschaften dünner, keramischer Schichten sind schwieriger zu bestimmen als bei Kompaktmaterialien, da der Schichtzustand und damit mögliche Fehlerquellen für die Auswertung der Messungen oft nicht ausreichend

bekannt sind. Die an Aluminiumnitrid gemessenen Härten betragen 1500 bis 1900 HV 0,015 [93Mat] und liegen damit über den Werten für Kompaktmaterial.

Durch PVD-Verfahren auf Siliziumsubstrate abgeschiedene Aluminiumnitrid- oder Zinkoxid-Schichten stehen im allgemeinen unter Druckeigenspannungen [92Jou, 93Men1, 93Men2, 94Lee]. Sie nehmen mit der Abscheidetemperatur und der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu und mit dem Gesamtdruck während des Abscheidvorgangs ab. Bei dessen Erhöhung nehmen die mittlere freie Weglänge der Plasmapartikel und damit deren kinetische Energie und Impuls ab. Dies vermindert die Triebkraft zur Bildung einer möglichst dichten Atomanordnung in der aufwachsenden Schicht. Da die Abscheidetemperatur und der Gesamtgasdruck jedoch auch den Schichtaufbau an sich beeinflussen, sind genaue Vorhersagen kaum möglich [91Isa, 92Jou, 93Men1, 93Men2, 94Lee].

## 3 Methoden

Nach den Angaben zur thermodynamischen Modellierung (Kap. 3.1) beschreibt das Kapitel über die Schichtherstellung (Kap. 3.2) die ursprüngliche PVD-Anlage, die für die Experimente der vorliegenden Arbeit notwendigen Anlagenänderungen mit den entsprechenden technischen Konstruktionen sowie den Aufbau der hergestellten Proben und Biegebalkenaktoren. Danach folgen die für die Charakterisierung von Schichtaufbau und -eigenschaften verwendeten Verfahren (Kap. 3.3). Da in der Literatur keine Angaben zu Biegebalken aus vier Schichten vorlagen, waren die benötigten Formeln zur Bestimmung der piezoelektrischen Ladungskonstante  $d_{31}$  neu herzuleiten. Der spezifische elektrische Widerstand und der Elastizitätsmodul beeinflussen die Nutzbarkeit des piezoelektrischen Effekts. Die Härtemessungen dienten zur Kontrolle der Ergebnisse des Nanoindenter-Verfahrens.

### 3.1 Thermodynamische Modellierung der Stoffsysteme

Verschiedene Zusammenhänge innerhalb eines Stoffsystems lassen sich völlig unabhängig voneinander ermitteln und darstellen:

- Phasendiagramme geben die Phasen an, die bei bestimmten Werten von chemischer Zusammensetzung, Temperatur und Druck im Gleichgewicht vorliegen. Zu ihrer Erstellung sind keine Kenntnisse der Energien der beteiligten Phasen notwendig.
- Energien und Gleichgewichtskonstanten für feste chemische Zusammensetzungen können unabhängig von den Phasendiagrammen ermittelt und in Tabellen zusammengestellt werden.

Neben den Fragen nach Widersprüchen und Meßfehlern bei mehreren Angaben zu einer Größe führt das gemeinsame Stoffsystem dazu, daß sich die Angaben zu allen Größen gegenseitig bedingen und nicht widersprechen dürfen. Gestützt auf Computerprogramme, die das Berechnen übernehmen, ermöglicht die thermodynamische Modellierung von Stoffsystemen eine solche konsistente Beschreibung aller Größen. Beim Ermitteln der Parametersätze werden die konsistent beschreibbaren "wahren" Angaben von den damit unvereinbaren "falschen" getrennt. Nach dem Ermitteln lassen sich die experimentell bekannten

und die noch nicht erfaßten Zusammenhänge anhand des dann vorliegenden Parametersatzes berechnen.

Die Konsistenz der thermodynamischen Modellierung erstreckt sich auf jedes Subsystem eines Stoffsystems. Die unären Systeme bilden die Basis für die binären, die binären für die ternären, die ternären für die quaternären, und so weiter bis zum kompletten System. Sollte sich während der Modellierung herausstellen, daß die für ein Subsystem ermittelten Parameter keine befriedigende Beschreibung eines darauf aufbauenden Systems ermöglichen, so ist das Subsystem unter Berücksichtigung dieser Folgen neu zu modellieren.

### 3.1.1 Grundzüge der mathematischen Beschreibung

Die Temperatur  $T$  und der Gesamtdruck  $p$  stellen die experimentell am einfachsten zu erfassenden thermodynamischen Größen dar. Zusammen mit der Anzahl der Atome  $n_i$  läßt sich daraus die freie Enthalpie  $\Delta G$  (Gl. 3.1) berechnen.

$$(Gl. 3.1) \quad \Delta G(p, T, n_i) = \Delta H(p, T, n_i) - T\Delta S(p, T, n_i)$$

Für  $T=0$  K ist die Entropie  $S$  vollständig geordneter Phasen gleich Null [74Kub]. Da die Enthalpie  $H$  im Gegensatz zur Entropie keinen absoluten Wert aufweist, muß für sie und die freie Enthalpie ein Bezugszustand festgelegt werden (Gl. 3.2). Als "standard element reference" wählte die SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) die Enthalpie der stabilen Phase bei einer Temperatur von 298,15 K und einem Druck von 0,1 MPa [91Din].

$$(Gl. 3.2) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = (H - H_{298}) - T(S - S_0) = H - TS - H_{298} = G - H_{298}$$

Das absolute Minimum der freien Enthalpie unter vorgegebenen Bedingungen kennzeichnet den thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Sie läßt sich zusammensetzen aus der freien Bildungsenthalpie der Komponenten ( ${}^0\Delta G$ ), der freien Enthalpie aufgrund der idealen Löslichkeit ( ${}^L\Delta G$ ) und einer freien Exzeßenthalpie ( ${}^E\Delta G$ ), die die Abweichung vom idealen Materialverhalten widerspiegelt (Gl. 3.3).

$$(Gl. 3.3) \quad \Delta G = {}^0\Delta G + {}^L\Delta G + {}^E\Delta G$$

Die formelmäßige Beschreibung der einzelnen Terme variiert bei den verschiedenen Modellen (vgl. Kap. 3.1.2). Die Abhängigkeit der freien Enthalpie



vom Druck kann für kondensierte Phasen oft vernachlässigt werden [93Ald]. Ausgehend von der spezifischen Wärme ergeben sich Näherungsformeln für die Abhängigkeit von der Temperatur [74Kub] (Gl. 3.4 - 3.7). Die Auswahl der jeweiligen Parameter  $m_i$  richtet sich nach dem zu beschreibenden Stoffsystem.

$$(Gl. 3.4) \quad {}^0\Delta C_P = m_3 + m_4 T + m_5 T^{-2} + m_6 T^{-3}$$

$$(Gl. 3.5) \quad {}^0\Delta S = m_2 + m_3 \ln T + m_4 T - \frac{1}{2} m_5 T^{-2} - \frac{1}{3} m_6 T^{-3}$$

$$(Gl. 3.6) \quad {}^0\Delta H = m_1 + m_3 T + \frac{1}{2} m_4 T^2 - m_5 T^{-1} - \frac{1}{2} m_6 T^{-2}$$

$$(Gl. 3.7) \quad {}^0\Delta G = m_1 - m_2 T + m_3 T(1 - \ln T) - \frac{1}{2} m_4 T^2 - \frac{1}{2} m_5 T^{-1} - \frac{1}{6} m_6 T^{-2}$$

Damit lassen sich die freien Enthalpien von Elementen und stöchiometrischen Komponenten hinreichend gut für die verschiedenen Phasen beschreiben. Treten in diesen Homogenitätsbereiche auf, so ergibt sich mit der universellen Gaskonstante  $R$  und den Molenbrüchen  $x_i$  eine freie Enthalpie als Produkt der idealen Mischungsentropie und der Temperatur  $T$  (Gl. 3.8).

$$(Gl. 3.8) \quad {}^L\Delta G = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Abweichungen von diesem idealen Verhalten werden durch Exzeßenthalpien beschrieben. Als Redlich-Kistner-Polynome mit den Wechselwirkungsparametern  ${}^kL$  lassen sie sich von der binären Form (Gl. 3.9) problemlos auf Systeme höhere Ordnung erweitern [80Hil].

$$(Gl. 3.9) \quad {}^E\Delta G = \sum_i x_i \sum_{j>i} x_j \sum_{k=0} {}^kL (x_i - x_j)^k$$

Sind die freien Enthalpien für ein Stoffsystem in entsprechender Form beschrieben und als Datensatz gespeichert, so lassen sich die interessierenden thermodynamischen Größen für alle modellierten Zustände schnell berechnen. Dazu stehen verschiedene Rechenprogramme zur Verfügung.

### 3.1.2 Verwendete Modelle

Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Thermo-Calc des Royal Institute of Technology (Stockholm) durchgeführt [85Sun]. Die nachfolgenden mathematischen Modelle sind darin enthalten und wurden zur Beschreibung von

Phasen verwendet. In der Kurzschreibweise dieses Kapitels werden die Buchstaben wie folgt verwendet:

- A .. E      Komponenten (species): Atome, Ionen, Moleküle
- i .. l      Wertigkeit der Ionen
- p .. r      stöchiometrische Zahlen der Phasen
- Va        Leerstelle (Vakuum)

Das Untergittermodell [70Hil, 81Sun] stellt den Standard dar:  $(A,B,Va)_p (A,B,Va)_q (C,D,Va)_r$ . Ein Untergitter enthält alle Atome, Moleküle oder Leerstellen, die sich auf gleichen Gitterplätzen durch Substitution mischen. Damit lassen sich Hauptgitter und die gegebenenfalls nötigen Tetraederlücken- oder Oktaederlücken-Gitter simulieren [83Sun, 86And]. Interstitielle Fehlorderungen können durch ein weiteres Untergitter modelliert werden [88Hil]. Die einfachste Form ergibt sich bei nur einem Gitter. Sie ist ausreichend für ideale Gase und viele metallische Schmelzen.

Bei stark ionisierten Verbindungen können geladene Teilchen eingefügt werden, um den unterschiedlichen Bindungscharakter zu berücksichtigen [88Hil]:  $(A^{i+}, B^{j+}, Va)_p (A^{i+}, B^{j+}, Va)_q (C^k, D^l, Va)_r$ . Als Phase können nur elektrisch neutrale Zusammensetzungen des Gesamtgitters auftreten. Eventuell durch die Modellierung bedingten, geladenen Randverbindungen (compounds) wird ein hypothetischer Zahlenwert für die freie Enthalpie zugeordnet ohne anschauliche Entsprechung für das reale Material [92Bar].

Ein Übergang vom metallischen zum ionisierten Zustand läßt sich mit dem Modell der partiell ionischen Schmelzen (two-sublattice model) darstellen [85Hil, 91Sun]:  $(A^{i+}, B^{j+})_p (C^k, D^l, D, E, Va)_q$ . Alle Kationen befinden sich dabei in einem Gitter; Anionen, neutrale Teilchen und hypothetische Leerstellen im anderen. Im Gegensatz zu den obigen Modellen sind die stöchiometrischen Zahlen p und q variabel. Sie werden aus der Bedingung der Ladungsneutralität für die Phase berechnet.

### 3.1.3 Ermittlung der Datensätze

Die wichtigste Tätigkeit vor und während der Ermittlung eines konsistenten Datensatzes läßt sich in zwei Fragen zusammenfassen:

- Welche thermodynamischen Daten sollen bei der Parameterbestimmung verwendet werden ?
- Welches mathematische Modell soll zur Beschreibung einer Phase verwendet werden ?

Die Datenauswahl beeinflusst das Ergebnis unmittelbar, weil sie das Ziel der mathematischen Modellierung bestimmt. Deshalb entfällt ein erheblicher Arbeitsaufwand auf das Suchen, Bewerten, Auswählen und Gewichten der Daten. Aus sich widersprechenden Angaben sind die zuverlässigsten auszuwählen und für die Parameterbestimmung zu verwenden. Liegen zu wenig oder gar keine Informationen vor, so sind anhand bekannter, ähnlicher Stoffsysteme Annahmen zu treffen. Diese ersetzen die fehlenden experimentellen Ergebnisse. Ihre geringere Absicherung läßt sich durch eine geringere Gewichtung im Vergleich zu fundierteren Daten berücksichtigen.

Die mathematischen Modelle basieren auf verschiedenen physikalisch-chemischen Grundüberlegungen. Wenn diese auf ein Stoffsystem zutreffen, dann ist es mit dem entsprechenden Modell gut beschreibbar. Der Umkehrschluß gilt ebenfalls. Die Abweichung vom modelleigenen Verhalten soll mit zunehmender Ordnung der Systeme abnehmen, so daß nur in Systemen niedriger Ordnung Korrekturen durch Wechselwirkungsparameter vorgenommen werden müssen. Die Güte der dem Modell eigenen Extrapolationen läßt sich anhand bekannter, geeigneter Systeme überprüfen.

Nach Beantwortung dieser beiden Fragen dient das Parrot-Modul des Thermo-Calc Programms [85Sun] zur Ermittlung der Parameter  $m_i$  bzw.  ${}^kL$  in drei Schritten. Es minimiert die Summe der Fehlerquadrate für die vorgegebenen Soll- und berechneten Ist-Werte unter wählbaren Randbedingungen:

- Bestimmung der Parameter  $m_i$  für stöchiometrische Komponenten.
- Bestimmung der Wechselwirkungsparameter  ${}^kL$  für die freien Exzeßenthalpien bei festen, konstanten  $m_i$ .
- Gleichzeitige Variation der Parameter  $m_i$  und  ${}^kL$  zur Bestimmung des besten Parametersatzes.

## 3.2 Schichtherstellung

### 3.2.1 PVD-Beschichtungsanlage

Die kommerzielle Beschichtungsanlage LEYBOLD Z550 mit je zwei Gleichspannungs- bzw. 13,56 MHz Hochfrequenz-Leistungsversorgungen enthält einen drehbaren Teller, auf dem eine Substratheizung für Heizungstemperaturen bis 1400 K aufgebaut ist. Diese besteht aus einem stromdurchflossenen Platinblech mit einem an seine Unterseite punktgeschweißten Pt-Rh-Thermoelement als Signalgeber für den Temperaturregler. Bei Heizungstemperaturen von 700 bzw. 1100 K liegt die Temperatur der Substratoberfläche um ungefähr 50 bzw. 100 K darunter. Bei der Verwendung der Standard-Magnetronsputterquellen für Targets mit einem Durchmesser von 3" (=76,2 mm) beträgt der Abstand zwischen der Oberfläche des 6 mm dicken Targets und der des 1 mm dicken Substrats auf der Heizungsposition 47 mm.

Der Restgasdruck vor Beginn der Beschichtungsvorgänge betrug weniger als  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar ( $=5 \cdot 10^{-4}$  Pa). Die Sputtergas-Zusammensetzung war auf die in Druckflaschen erhältlichen Gasmische beschränkt. Die Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung erforderte das Wechseln der Flaschen. Ein Nadelventil diente zur Steuerung des Gasflusses.

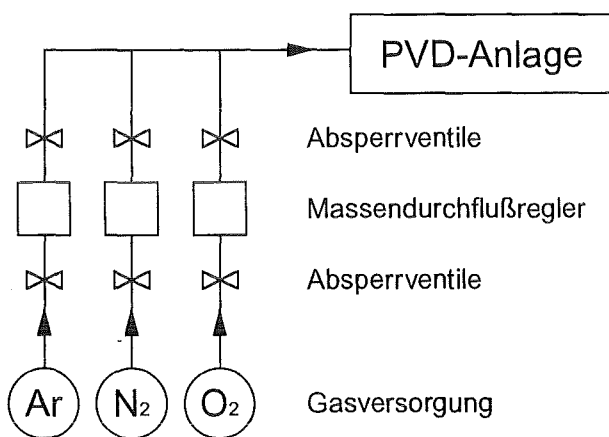
### 3.2.2 Änderungen an der Anlage

Für die Durchführung der Experimente zur vorliegenden Arbeit wurde die Anlage in drei Hauptpunkten geändert bzw. ergänzt.

#### Änderung der Gaszuführung

Die durch das Wechseln der Druckflaschen möglichen drei verschiedenen Sputtergas-Zusammensetzungen waren beschränkt auf reines Argon (100 Vol.-% Ar), ein Sauerstoff-Argon-Gemisch (20 Vol.-% O<sub>2</sub>, 80 Vol.-% Ar) und ein Stickstoff-Argon-Gemisch (15 Vol.-% N<sub>2</sub>, 85 Vol.-% Ar). Andere chemische Zusammensetzungen hätten jeweils eine weitere Druckflasche erfordert, die dann wiederum auf die enthaltene Mischung fixiert gewesen wäre.

Um auch andere Gasgemische schnell zur Verfügung zu stellen, wurde eine Gasmischeinrichtung aufgebaut (Abb. 3.1). Separate Massendurchflußregler für die Gasarten Argon, Sauerstoff und Stickstoff ermöglichen eine beliebige Variation der Mischungszusammensetzung. Die Absperrventile vor und hinter den für ihren Ein- und Ausbau verschiebbar montierten Massendurchflußreglern verhindern, daß bei deren Wechsel das ganze Leitungssystem mit der Umgebungsatmosphäre in Verbindung gerät.

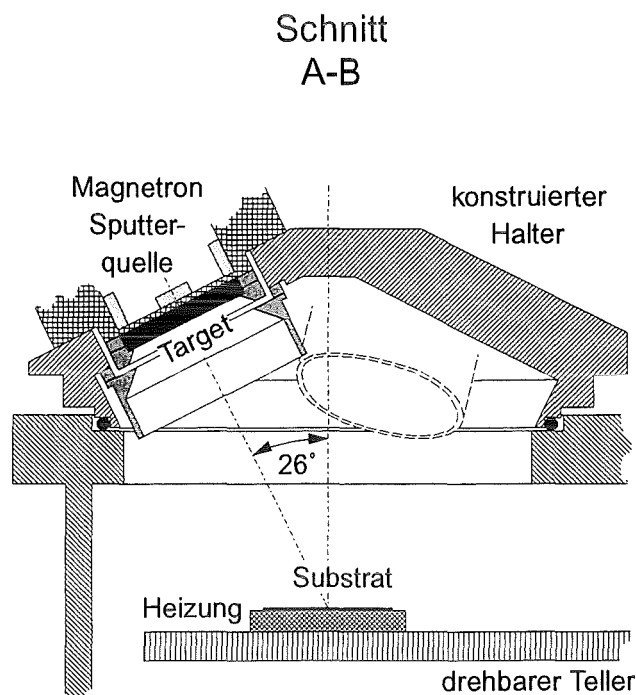


**Abb. 3.1:**  
Prinzipskizze der neu aufgebauten Gasmischeinrichtung unter Verwendung von Massendurchflußreglern für jede der drei Gasarten.

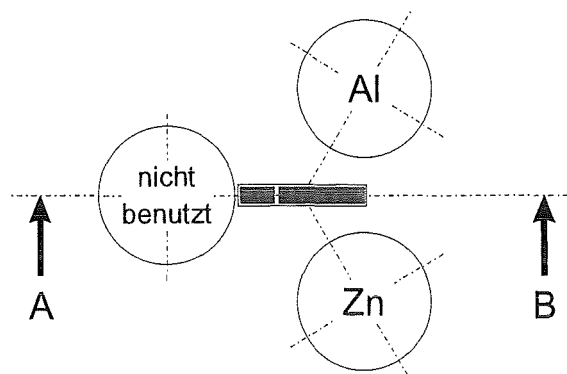
### Konstruktion eines Halters für drei Sputterquellen

Das Verändern der chemischen Zusammensetzung von Schichten aus dem quaternären System kann durch das Auswechseln entsprechender Targets oder durch das gleichzeitige Sputtern von mehreren Targets erfolgen. Der letztere Fall bietet größere Freiheiten und Möglichkeiten hinsichtlich der herzustellenden Schichten, aber eventuell auch größere experimentelle Schwierigkeiten durch die Erhöhung der Anzahl der Abscheideparameter.

Kommerziell erhältliche Halter für drei Sputterquellen weisen oft möglichst kleine Winkel zwischen den Targetachsen und der Normalen der Substratoberfläche auf. Für Targets mit einem Durchmesser von 2" (=50,8 mm) ergibt dies einen relativ großen Abstand von 150 bis 200 mm zwischen den Targetoberflächen und dem Schnittpunkt der Targetachsen auf der Substratoberfläche. Da die vorhandene PVD-Anlage diese Bauhöhe nicht aufweist, hätte sich die Lage der Substrate relativ zu den Targets in den sehr inhomogenen Schichten widerspiegelt.

**Abb. 3.2:**

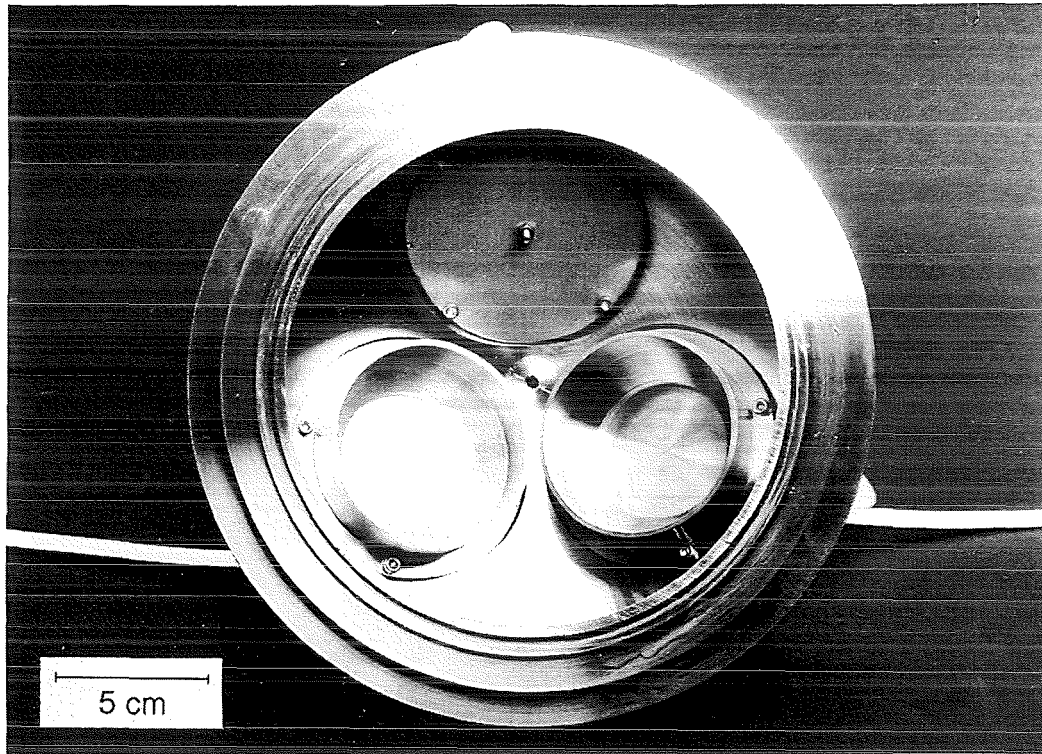
*Schnitt durch den Rezipienten der PVD-Anlage bei Verwendung der Substratheizung und des neu konstruierten Halters für drei Sputterquellen.*



Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Neukonstruktion (Abb. 3.2) eines einteiligen Halters lag in der Reduzierung der durch die Haltergeometrie bedingten Schichtinhomogenitäten. Seine Geometrie ergibt sich aus dem Durchmesser (157 mm) der Öffnungen im Rezipientendeckel und aus dem geringen Abstand zwischen ihm und dem drehbaren Teller mit der Substratheizung. Röhrenförmige Abschirmungen dienen zur Verminderung der gegenseitigen Targetverschmutzung (Abb. 3.3). Die Achsen der drei unter einem Winkel von  $26^\circ$  gegen die Vertikale gekippten Magnetronsputterquellen schneiden sich auf der Oberfläche eines 1 mm dicken Substrats. Diese Anordnung führt zu einem Abstand von 120 mm zwischen der Oberfläche eines

6 mm dicken Targets und dem Achsenschnittpunkt auf der Substratoberfläche. Der Durchmesser der drei Targets ist auf 2" beschränkt.

**Abb. 3.3:** Ansicht des fertig montierten Halters mit je einem Aluminium- (links) und Zinktarget (rechts). Die dritte Position ist durch eine Abdeckscheibe geschützt.

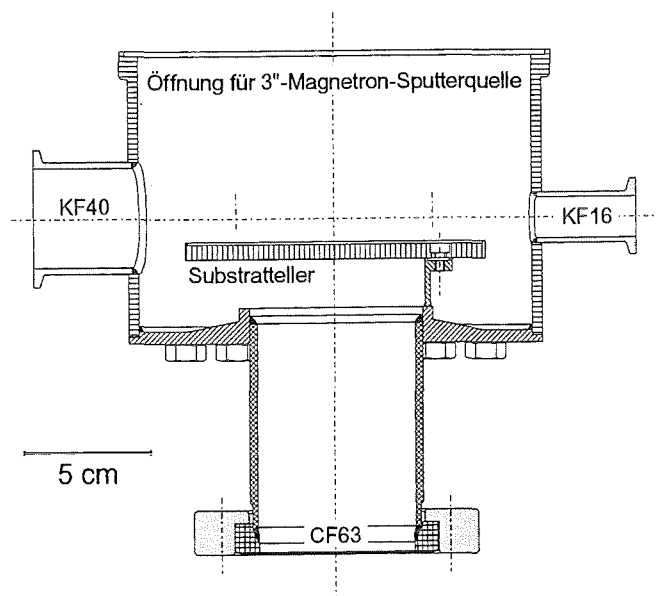


### Konstruktion einer kleinen Vakuumkammer

Das Aufbringen der elektrischen Deckelektrode sollte zunächst in einem zweiten Schritt ohne Unterbrechung des Vakuums erfolgen. Der Konflikt zwischen der begrenzten Heizungsfläche und dem Platzbedarf der dafür notwendigen Masken führte schließlich zur Trennung dieser beiden Herstellungsschritte. Die vorhandene PVD-Anlage diente zur Abscheidung der binären und quaternären Schichten. Um die bei ihrem Umrüsten unvermeidlichen Eigenschaftsverschlechterungen oder Zeitverluste zu umgehen, wurde eine zusätzliche, kleine Beschichtungsanlage zum Aufbringen der elektrisch leitenden Deckelektroden aufgebaut (Abb. 3.4). Diese besteht überwiegend aus bereits vorhandenen Teilen.

Der Durchmesser ihrer im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Vakuumkammer wurde an den Außendurchmesser der vorhandenen Standard-Magnetronsputter-

quellen für Targets mit einem Durchmesser von 3" angepaßt. Diese bilden den kompletten, abnehmbaren Deckel der kleinen Vakuumkammer. Mehrere am Umfang horizontal angeordnete Kleinflansche (KF16 und KF40) ermöglichen das Anbringen von Vakuumpumpen, Meßgeräten, Sputtergaszuführungen und Beobachtungsfenstern. Unterhalb des Tellers zum Auflegen der Substrate befindet sich ein größerer Flansch (CF63) für eventuelle, zukünftige Erweiterungen.



**Abb. 3.4:**  
Schnitt durch die konstruierte Vakuumkammer für die neu aufgebaute, kleine Beschichtungsanlage.

### 3.2.3 Substrate und Probenaufbau

Vorangestellt sind einige Eigenschaften der verwendeten Substratmaterialien Silizium und Molybdän sowie des Elektrodenmaterials Gold (Tab. 3.1). Die Berechnung der effektiven Elastizitätsmoduln  $E_{\text{eff}}$  (Gl. 3.10 - 3.11) aus den Steifigkeiten  $s_{ij}$  gilt für kubische Kristalle unter den in Kap. 3.3.4 genannten Annahmen [73Bra].

$$(Gl. 3.10) \quad E_{\{100\},\text{eff}} = \left( \frac{E}{1-\nu} \right)_{\{100\}} = \frac{1}{s_{11} + s_{12}}$$

$$(Gl. 3.11) \quad E_{\{111\},\text{eff}} = \left( \frac{E}{1-\nu} \right)_{\{111\}} = \frac{6}{4s_{11} + 8s_{12} + s_{44}}$$



Tab. 3.1: Materialkonstanten für Gold, Molybdän und Silizium

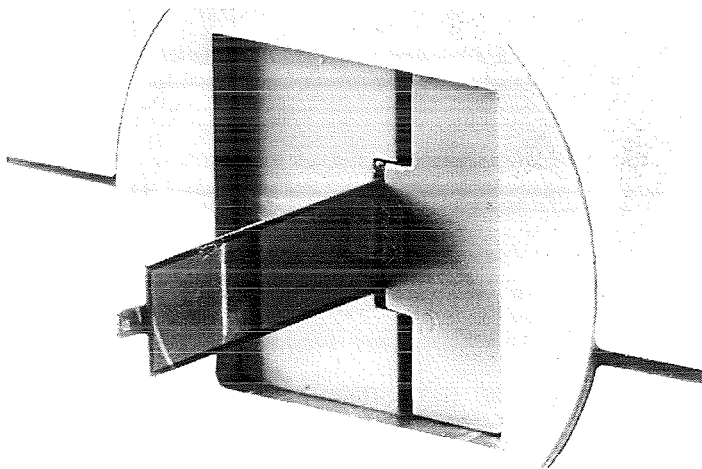
Zeichen	Einheit	Au	Mo	Si
$E_{\{100\},\text{eff}}$	GPa	79,4 [92LB]	513 [92LB]	181 [91Heu]
$E_{\{111\},\text{eff}}$		194 [92LB]	420 [92LB]	229 [91Heu]
$\alpha$	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$	14,3 [87Dub]	5,3 [87Dub]	2,56 [82LB1]
$\nu_{12}$	1	0,46 [92LB]	0,26 [92LB]	0,28 [91Büt]
$\rho$	$\text{g cm}^{-3}$	19,32 [87Dub]	10,2 [87Dub]	2,33 [82LB1]

Die Substrate unterscheiden sich je nach beabsichtigter Funktion in drei verschiedene Gruppen:

- Die Bestimmung der Schichtkristallinität (Struktur und Orientierung) durch Röntgenstrahl-Beugungsverfahren erfordert für die untersuchten Schichtsysteme polierte Substrate, die mit den Beugungsbildern denkbarer Schichtstrukturen möglichst wenig übereinstimmen. Röntgenamorphe Gläser erfüllen diese Voraussetzung und können mit einseitig polierter Oberfläche bezogen werden. Nach anfänglichen Versuchen mit Quarzglas kam schließlich ebenso geeignetes, aber kostengünstigeres Borsilikatglas (Tempax) mit den Abmessungen 15\*7\*1 (mm) zum Einsatz.
- Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EMPA) und Augerelektronen-Spektroskopie (AES) benötigt elektrisch leitende Substrate, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Bereits niedrig dotiertes Silizium erfüllt diese Anforderung. Bei einer Dicke der Siliziumwafer von 0,3 oder 0,5 mm entsprechen die Kantenlängen denen der Tempaxsubstrate.
- Die Bestimmung des elektrischen Widerstands, der piezoelektrischen Ladungskonstante und der Härte erfolgte an den selben Proben, um die Eigenschaften zueinander in Bezug setzen zu können. Als Substratmaterial für die dafür verwendeten Biegebalken kamen neben [111]-orientierten, p-dotierten Siliziumwafern mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von  $5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{m}$  auch Metalle in Betracht, um durch ähnliche thermische Längenausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats die beim Abkühlen der Proben entstehenden, thermisch bedingten Spannungen zu vermindern. Die aufwendige Präparation von gewalzten Molybdänblechen

führte zu dünneren Biegebalkensubstraten als bei der Verwendung von Silizium, brachte für die quantitative Schichtcharakterisierung jedoch keine Vorteile. Durch Sputtern auf Masken hergestellte Molybdän-Substrate erwiesen sich als zu spröde.

Die Herstellung der für die eingehendere Charakterisierung verwendeten Biegebalkenaktoren (Abb. 3.5) erfolgte in mehreren Schritten. Sie bestanden aus einer piezoelektrischen Funktionsschicht auf einem polierten Substrat. 1  $\mu\text{m}$  hohe Goldelektroden bedeckten die Ober- und Unterseite.



**Abb. 3.5:**  
*Eingebauter Biegebalken-  
aktor mit einem zur  
Reflexion des Laserstrahls  
angeklebten, polierten Sili-  
ziumstück. Weitere Maße  
finden sich in Abb. 3.7  
(Kap. 3.3.4).*

Mit Bearbeitungslasern wurden 34 mm lange und 7,5 mm breite Stücke aus den 0,3 mm dicken, einseitig polierten Siliziumwafern oder 0,1 mm dicken Molybdänblechen geschnitten. Die Siliziumsubstrate erforderten keine weitere Bearbeitung. Das vorsichtige Schneiden mit Messern oder Scheren führte zu geknickten oder verbogenen und damit unbrauchbaren Molybdänstücken. Zur Beseitigung der durch das Walzen entstandenen Oberflächenrauheiten wurden die geschnittenen Molybdänstücke mit Wachs auf Halter geklebt und wegen ihrer geringen Dicke von Hand zunächst mit Schleifpapier (Körnung 400, 800, 1200, 2400, 4000) geschliffen und anschließend mit Diamantpaste (Körnung 3, 1, 1/4  $\mu\text{m}$ ) poliert. Isopropanol löste anschließend das Wachs von den fertigen, ca. 80  $\mu\text{m}$  dicken Molybdänsubstraten.

Unmittelbar vor dem Einbringen in den Rezipienten der PVD-Anlage wurden die Substrate in Isopropanol durch Ultraschall 5 min (Molybdän) bzw. nur 1 min (Silizium) gereinigt, da die letzteren bei längerer Ultraschallbehandlung bisweilen zerbrachen. Je nach Geometrie der verwendeten Proben bedeckten kleine Dummies die freibleibenden Flächen auf der 55 mm langen und 8 mm breiten Heizung.

Nach Unterschreiten eines maximalen Restgasdrucks von  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa begann das Aufheizen der Substrate mit einer Rate von 1 K/s bis zum Erreichen der vorgegebenen Heizungstemperatur, die ein Regler während des Beschichtungsprozesses konstant hielt. Die Reinigungs- bzw. Einsputterzeit der Targets betrug 10 min für binäre und 30 min für quaternäre Schichten. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Teller um 180° gedreht, so daß die Heizung mit den Substraten unter der arbeitenden Sputterquelle zum Stehen kam. Der Gesamtdruck während des Beschichtens lag bei 0,4 Pa. Nach einer weiteren Tellerdrehung um 180° kühlten die fertig beschichteten Substrate mit einer geregelten Rate von 0,5 K/s ab.

Zum Abscheiden der Deckelektroden wurden je drei beschichtete Substrate in eine Maske eingebaut und in der kleinen Beschichtungsanlage auf beiden Seiten mit Gold besputtert. Bei einem Argondruck von 0,7 Pa unterschieden sich die Beschichtungsvorgänge in der Targetleistung, um die Funktionsschicht möglichst wenig zu stören ( $P=150$  W,  $t=5$  min) bzw. um eine ausreichende Haftung der Goldschicht auf der Substratunterseite zu erzielen ( $P=250$  W,  $t=3$  min).

### 3.3 Schichtcharakterisierung

#### 3.3.1 Stöchiometrie

##### Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EMPA) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Der Beschuß mit energiereichen Elektronen versetzt Atome der Probe in angeregte Zustände. Gehen deren Elektronen dann vom höheren Energieniveau auf ein niedrigeres über, so emittieren sie eine für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung.

Bei einer Informationstiefe von ungefähr 1  $\mu\text{m}$  besitzt das mit der Mikrosonde (EMPA) erfaßte Probenvolumen einen Durchmesser von ungefähr 2  $\mu\text{m}$ . Durch Beugung an einem bekannten Spektrometerkristall wird die Zusammensetzung der Strahlung bestimmt. Die Häufigkeit der einzelnen Elemente ergibt sich aus einem Vergleich der gemessenen Intensitäten mit denen polierter Standards. Wegen dieses Vergleichs hängt die Genauigkeit der Methode von der aktuellen Güte der verwendeten Standards ab. Bei den EMPA-Messungen handelte es sich um Aluminiumnitrid AlN (für Aluminium und Stickstoff), metallisches Zink (für Zink)

und Yttriumaluminiumgranat  $Y_3Al_5O_{12}$  (für Sauerstoff). Die Streuung der Meßwerte lag unterhalb von 1 At.-%.

Die EDX-Messungen ohne Standards dienten zur Phasenidentifikation bei TEM-Proben und zur Homogenitätsbeurteilung unpräparierter Schichten im REM.

### **Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)**

Elektronen mit kinetischen Energien kleiner als 1 keV werden inelastisch an der Probenoberfläche gestreut. Vor allem leichte Elemente lassen sich anhand der dabei auftretenden diskreten, charakteristischen Energieverluste identifizieren. Bei mit EDX untersuchten TEM-Proben diente das Verfahren zur Trennung von Stickstoff und Sauerstoff.

### **Augerelektronen-Spektroskopie (AES)**

Geht nach der Anregung eines Atoms ein Elektron von einem höheren auf ein niedrigeres Energieniveau über, so kann statt der charakteristischen Röntgenstrahlung ein Augerelektron emittiert werden. Die für die Elemente charakteristische Elektronenaustrittsarbeit läßt sich aus der gemessenen kinetischen Energie dieser Elektronen berechnen. Wegen ihrer sehr kleinen Austrittstiefe von ungefähr 1 nm eignet sich dieses Verfahren zur Analyse oberflächennaher Bereiche. Der geringe Durchmesser des anregenden Elektronenstrahls von 0,2  $\mu\text{m}$  ermöglicht die Untersuchung der Oberflächen einzelner kleiner Partikel, um ihre chemische Zusammensetzung mit der der umgebenden Schichtoberfläche zu vergleichen.

## **3.3.2 Schichtstruktur**

### **Röntgenstrahlbeugung (XRD)**

Das Gerät (Seiffert PAD II) arbeitet nach dem Reflexionsverfahren im  $\theta$ - $2\theta$ -Modus. Der Detektor verfährt doppelt so schnell wie die zu untersuchende Probe. Liegen in dieser ausreichend große Kristallite mit Gitterorientierungen parallel zu ihrer Oberfläche vor, die die Braggsche Bedingung (Gl. 3.12) für die verwendete Wellenlänge  $\lambda$ , den Abstand  $d$  der entsprechenden Gitterorientierungen und den Einfallswinkel  $\theta$  erfüllen, so registriert der Detektor die an den entsprechenden

Atomen der Probe gestreuten, interferierenden Röntgenstrahlen und liefert dadurch ein Signal für das Auftreten dieser Gitterorientierung.

$$(Gl. 3.12) \quad \frac{\lambda}{2d} = \sin \theta$$

Die Kristallitgröße läßt sich nach Scherrers Überlegungen abschätzen [78Lan]. Die Definition der Reflexverbreiterung  $\Delta\theta$  als Differenz zwischen der gemessenen Breite des Reflexes in Grad auf halber Höhe seines Maximums und der gerätebedingten Reflexverbreiterung (abgeschätzt zu  $0,15^\circ$  anhand der Silizium-Substratreflexe) sowie die Berücksichtigung der Korrekturfaktoren führen bei einer Wellenlänge der Cu  $K\alpha$ -Röntgenstrahlung von 0,154 nm zu der angegebenen Formel (Gl. 3.13) für den Kristallitdurchmesser  $2r$  [87Lee, 91Aeu, 94Men2].

$$(Gl. 3.13) \quad 2r \approx \frac{8\text{nm}}{\Delta\theta \cos \theta}$$

### Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Der Einfluß verschiedener Abscheideparameter spiegelt sich auch in der Oberflächenstruktur der Schichten und der Bildung mikroskopischer Partikel wider [94Kot]. Daher wurden einige Oberflächen dünn mit Gold bedampft und mit einem Gerät des Typs JSM 840 (Fa. Jeol, Japan) exemplarisch untersucht, um die Aussagen zum Schichtaufbau zu ergänzen.

### Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht neben einer höheren Vergrößerung vor allem eine Abbildung von Kristalliten mit einer bestimmten Vorzugsorientierung. Die erfaßbare Kristallitgröße liegt unter der der Röntgen-diffraktometrie. Für die Untersuchungen standen ein Transmissionselektronenmikroskop des Typs 2000 FX (Fa. Jeol, Japan) und ein hochauflösendes Gerät des Typs CM 30 (Fa. Philips, Niederlande) mit EDX und EELS zur Verfügung. Die Präparation einer TEM-Probe orientierte sich an der von Strecker u.a. [93Str] angegebenen Methode.

Ein Epoxidharzkleber (M-Bond AE 15) diente zum Einbetten der 2 mm breiten beschichteten Siliziumsubstrate in den 0,3 mm breiten Schlitzen der Aluminiumoxid-Einsätze und den -Röhrchen (Außendurchmesser 3 mm). Nach

der einstündigen Aushärtung bei 100 °C wurden die Röhren mit Pattex Stabilit auf den Halter für die Diamanttrennsäge aufgeklebt und vollständig in den überschüssigen Kleber eingebettet. Der umhüllende Klebermantel schützt die relativ spröden Keramikröhren während des Sägens und löst sich danach in Aceton ab. Die darauf folgenden, konventionellen Arbeitsschritte umfaßten das Herunterschleifen der 200 bis 150 µm dicken Scheibchen auf eine Restdicke von 75 µm und das beidseitige Dimpeln bis zu einer verbleibenden Probendicke von 20 µm zwischen den beiden Kugelkalotten. Die Ionenstrahldünnung erfolgte nacheinander von jeder Seite unter einem Winkel von 4° bei einer Beschleunigungsspannung von 4 kV und einem elektrischen Strom von 10 mA. Der dabei benutzte Single-Beam-Modus des Geräts (GATAN Ionen-Polier-System Modell 691) ergab eine Ionenstrahlrichtung von der Substrat- zur Kleberseite. Diese begünstigt einen flachen, durchstrahlbaren Probenkeil und vermeidet eine zu schnelle Abtragung des Klebers.

### 3.3.3 Elektrischer Widerstand

Der elektrische Widerstand wurde statisch an den in Kap. 3.2.3 beschriebenen Biegebalkenaktoren senkrecht zum Substrat gemessen. Bereits bei Schichten mit mittlerem elektrischen Widerstand ist der Einfluß der elektrischen Leitungen, Kontakte, Goldelektroden und des 0,3 mm dicken Siliziumsubstrats zu vernachlässigen. Die anliegende Spannung  $U$  und der fließende Strom  $I_{el}$  ergeben den ohmschen elektrischen Widerstand  $R_p$  und zusammen mit der effektiven Deckelektrodenfläche  $A_{Au}$  und der Schichtdicke  $h_p$  den spezifischen elektrischen Widerstand der Schicht  $R_{p,spez}$  (Gl. 3.14).

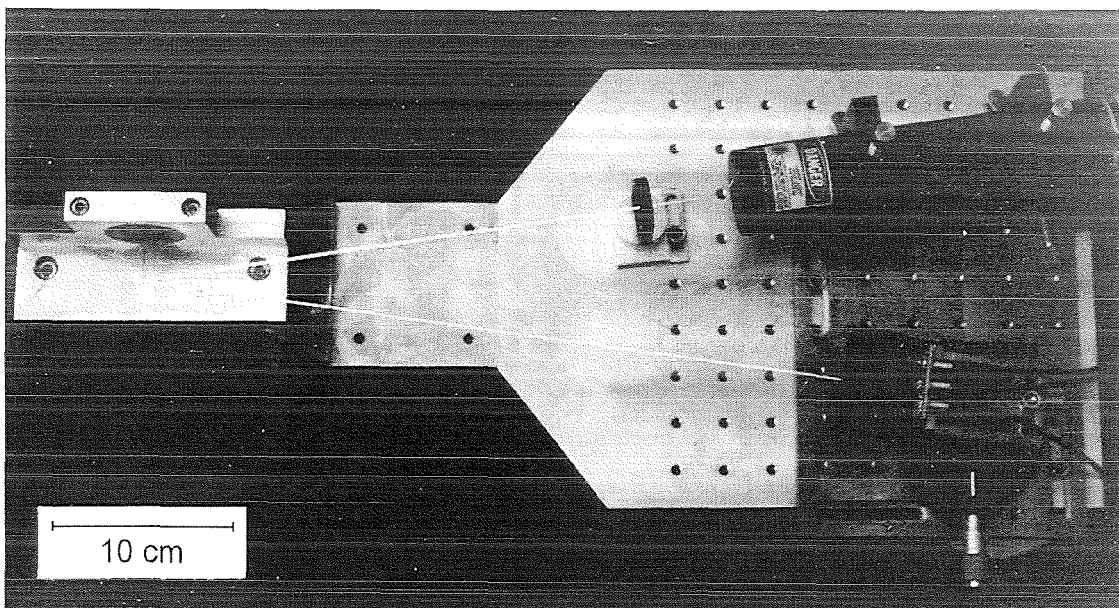
$$(Gl. 3.14) \quad R_{p,spez} = \frac{A_{Au}}{h_p} R_p = \frac{A_{Au}}{h_p} \frac{U}{I_{el}}$$

### 3.3.4 Piezoelektrische Ladungskonstante

Die Bestimmung der piezoelektrischen Ladungskonstante  $d_{31}$  erfolgte über das Messen der Winkeländerung an der Spitze des Biegebalkens beim Ändern eines elektrischen Felds  $U/h_p$  (Abb. 3.6). Der dabei je nach Größe des ohmschen Widerstands auftretende elektrische Strom erwärmt die Funktionsschicht durch Joulesche Wärme und führt zu einer thermisch bedingten Biegebalkenauslenkung wie bei einem Bimetallaktor. Beim Wechseln des Vorzeichens der anliegenden

Spannung  $U$  bleibt der Strom konstant, die Deformation der piezoelektrischen Funktionsschicht ändert sich jedoch entsprechend dem doppelten Spannungsbetrag. Durch die Ausdehnung bzw. Kontraktion der piezoelektrischen Schicht parallel zum Substrat verformt sich der Biegebalken zu einer konvexen bzw. konkaven Fläche. Der an seiner Spitze reflektierte Laserstrahl ändert seine Richtung um das Doppelte der Winkeländerung  $w'(x=l)$  des Biegebalkenendes. Seine Position auf einem Detektor ändert sich entsprechend und beeinflusst das von diesem gelieferte Spannungssignal  $U_{\text{PSD}}$ .

**Abb. 3.6:** Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der piezoelektrischen Ladungskonstante  $d_{31}$ .



Die analytische Berechnung der Verformung des Biegebalkens gilt unter den folgenden Annahmen:

- Kleine Verformungen.
- Linearer, rein elastischer Spannungszustand.
- Ebenbleiben der Querschnitte (= Vernachlässigung der Schubspannungen).
- Symmetrie des piezoelektrischen Effekts zur c-Achse der Wurtzitkristalle bzw. zur z-Achse des Biegebalkens:  $\sigma_x = \sigma_y$ .
- Ebener Spannungszustand, weil die Höhe ( $h$ ) des Biegebalkens deutlich kleiner ist als seine Länge ( $l$ ) und seine Breite ( $b$ ):  $\sigma_z = 0$ .

Der Quotient (Gl. 3.15) für die (100)- und (111)-Ebenen kubischer Kristalle sowie die (001)-Ebene hexagonaler Kristalle ist unabhängig von der Orientierung in diesen [73Bra]. Damit ergibt sich die Dehnungsverteilung  $u$  des Biegebalkens (Gl. 3.16), wobei der zweite Summand der piezoelektrisch bedingten Dehnung  $u_p$  entspricht und nur für die Funktionsschicht einen Wert ungleich Null annimmt.

$$(Gl. 3.15) \quad E_{\text{eff}} = \frac{E}{1-\nu} = \text{konstant}$$

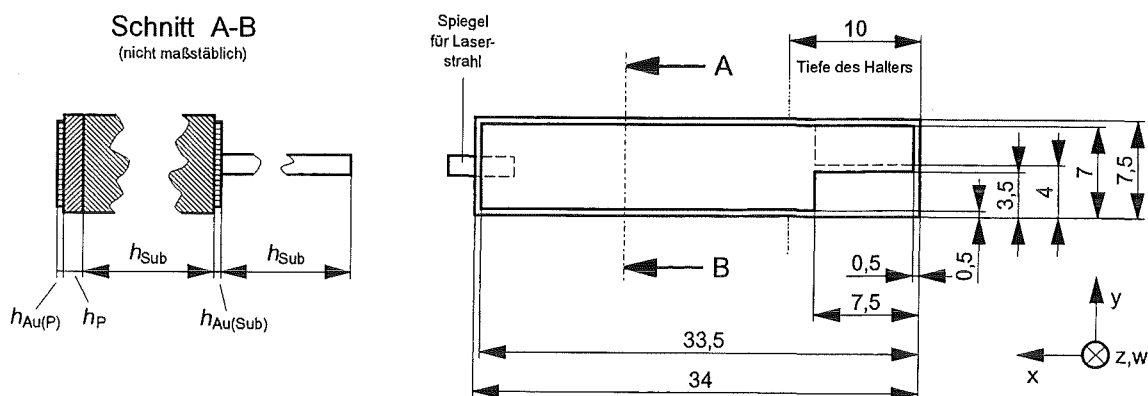
$$(Gl. 3.16) \quad u_x = u_y = u = \frac{\sigma_x}{E_{\text{eff}}} + d_{31} \frac{U}{h_p}$$

Für kleine Durchbiegungen  $w''(x)$  beschreibt die linearisierte Differentialgleichung der technischen Balkenbiegungslehre (Gl. 3.17) das Momentengleichgewicht um die  $y$ -Achse [87Dub, C19].

$$(Gl. 3.17) \quad w''(x) = -\frac{M_y(x)}{EI_y(x)}$$

Für die Schichthöhen  $h_{\text{Au(P)}}, h_{\text{Au(Sub)}}, h_p \ll h_{\text{Sub}}$  (Abb. 3.7) ergeben sich die linearisierten Gleichungen für das Biegemoment  $M_y$  durch die piezoelektrisch bedingte Dehnung  $u_p$  der Funktionsschicht (Gl. 3.18) und für die Biegesteifigkeit  $EI_y$  des Schichtverbundes (Gl. 3.19).

**Abb. 3.7:** Geometrie der untersuchten Biegebalken.



$$(Gl. 3.18) \quad M_y = \frac{h_{\text{Sub}} + h_p}{2} h_p b_{\text{Au}} E_{\text{eff,P}} u_p$$



$$(Gl. 3.19) \quad EI_y = E_{\text{eff,Sub}} \frac{b_{\text{Sub}} h_{\text{Sub}}^3}{12} + E_{\text{eff,P}} \frac{b_{\text{Sub}} h_{\text{P}} h_{\text{Sub}}^2}{4} + E_{\text{eff,Au}} \frac{b_{\text{Au}} (h_{\text{Au(P)}} + h_{\text{Au(Sub)}}) h_{\text{Sub}}^2}{4}$$

Die Material- und Geometrieinflüsse der piezoelektrischen Funktionsschicht und der Deckelektroden lassen sich in einer dimensionslosen Einflußzahl  $Z$  (Gl. 3.20) zusammenfassen.

$$(Gl. 3.20) \quad Z = \frac{1 + 3 \frac{h_{\text{P}}}{h_{\text{Sub}}} \frac{E_{\text{eff,P}}}{E_{\text{eff,Sub}}} + 3 \frac{h_{\text{Au(P)}} + h_{\text{Au(Sub)}}}{h_{\text{Sub}}} \frac{b_{\text{Au}} E_{\text{eff,Au}}}{b_{\text{Sub}} E_{\text{eff,Sub}}}}{1 + \frac{h_{\text{P}}}{h_{\text{Sub}}}}$$

Ausgehend von der aus (Gl. 3.17 - 3.20) erhaltenen Durchbiegung  $w''(x)$  (Gl. 3.21) liefert die Integration unter Beachtung der Randbedingungen die Winkeländerung  $w'(x)$  (Gl. 3.22) und die Auslenkung  $w(x)$  (Gl. 3.23) des Biegebalkens.

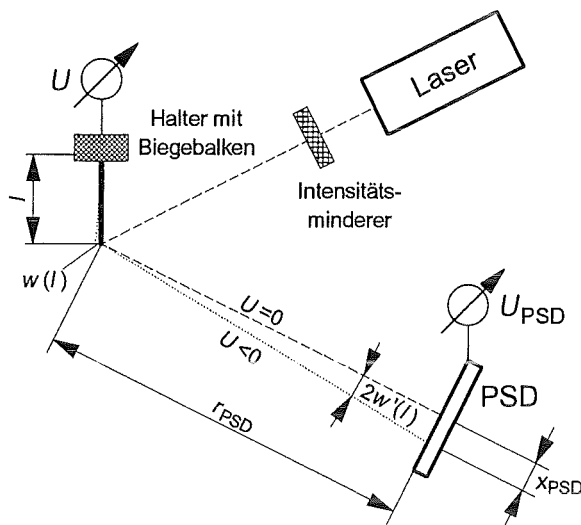
$$(Gl. 3.21) \quad w''(x) = - \frac{6u_{\text{P}}}{h_{\text{Sub}}} \frac{h_{\text{P}} b_{\text{Au}} E_{\text{eff,P}}}{h_{\text{Sub}} b_{\text{Sub}} E_{\text{eff,Sub}}} \frac{1}{Z}$$

$$(Gl. 3.22) \quad w'(x) = - \frac{6u_{\text{P}} x}{h_{\text{Sub}}} \frac{h_{\text{P}} b_{\text{Au}} E_{\text{eff,P}}}{h_{\text{Sub}} b_{\text{Sub}} E_{\text{eff,Sub}}} \frac{1}{Z}$$

$$(Gl. 3.23) \quad w(x) = - \frac{3u_{\text{P}} x^2}{h_{\text{Sub}}} \frac{h_{\text{P}} b_{\text{Au}} E_{\text{eff,P}}}{h_{\text{Sub}} b_{\text{Sub}} E_{\text{eff,Sub}}} \frac{1}{Z}$$

Die Winkeländerung  $w'(x=l)$  des freien Biegebalkenendes ( $l=26$  mm) berechnet sich aus dem Quotienten (Gl. 3.24) der Positionsänderung  $x_{\text{PSD}}$  des Laserstrahls auf dem Detektor und des Abstands  $r_{\text{PSD}}$  zwischen dem Detektor und dem Biegebalken (Abb. 3.8).

$$(Gl. 3.24) \quad w'(x=l) = \frac{1}{2} \frac{x_{\text{PSD}}}{r_{\text{PSD}}}$$



**Abb. 3.8:**  
Ablenkung des Laserstrahls beim Anlegen eines elektrischen Felds an die piezoelektrische Schicht (vgl. Abb. 3.6).

Aus (Gl. 3.22) und (Gl. 3.24) ergibt sich die piezoelektrisch bedingte Dehnung  $u_p$  (Gl. 3.25) der Funktionsschicht als Funktion der gemessenen Winkeländerung  $w'(x=l)$ . Ein letzter Rechenschritt liefert die piezoelektrische Ladungskonstante  $d_{31}$  (Gl. 3.26).

$$(Gl. 3.25) \quad u_p = -\frac{h_{\text{Sub}} w'(l)}{6l} \frac{h_{\text{Sub}} b_{\text{Sub}} E_{\text{eff,Sub}}}{h_p b_{\text{Au}} E_{\text{eff,P}}} Z$$

$$(Gl. 3.26) \quad d_{31} = u_p \frac{h_p}{U}$$

Eine Abschätzung der in Gleichung 3.26 eingehenden, möglichen Ungenauigkeiten führt zu einem maximalen Faktor von 1,5 bei der Bestimmung der piezoelektrischen Ladungskonstante  $d_{31}$ . Die für ihre Berechnung verwendeten effektiven Elastizitätsmoduln  $E_{\text{eff}}$  (Gl. 3.15) der verschiedenen Materialien bilden den Abschluß dieses Kapitels (Tab. 3.2). Der Quotient  $E/(1-\nu)$  tritt sowohl in der Ebene der piezoelektrischen Schicht des Biegebalkens mit  $E = E_x = E_y$  und  $\nu = \nu_{xy}$  als auch in der (001)-Ebene eines Wurtzitkristalls mit  $E = E_{[100]}$  und  $\nu = \nu_{12}$  auf. Er ist konstant für alle Richtungen in diesen Ebenen und läßt sich auch aus den Steifigkeiten  $c_{ij}$  berechnen (Gl. 3.27) [93Men1].

$$(Gl. 3.27) \quad E_{(001),\text{eff}} = c_{11} + c_{12} - c_{13}^2 / c_{33}$$

Der (001)-Mittelwert für Aluminiumnitrid [89Shi, 93McN] stimmt gut mit den Messungen an heißgepreßtem Kompaktmaterial [92Zim] überein. Die nicht vollständige [111]-Textur der abgeschiedenen Goldelektroden wurde durch einen gegenüber dem Idealkristall [92LB] verkleinerten Elastizitätsmodul wiedergegeben. Das gleiche gilt für die [100]-Walztextur der Molybdänbleche [92LB]. Für die [111]-orientierten Siliziumwafer wurde der Literaturwert übernommen [91Heu], ebenso für ausschließlich oder überwiegend aus Zinkoxid bestehende, [001]-texturierte Schichten [89Shi, 92LB].

**Tab. 3.2:** Für die Berechnungen verwendete, effektive Elastizitätsmoduln.

Material	AlN	Au	Mo	Si	ZnO
$E_{\text{eff}}$ in GPa	450	180	500	229	227

Als Maß für die elektromechanische Wechselfestigkeit der piezoelektrischen Schicht diente die Größe der piezoelektrischen Ladungskonstante  $d_{31}$  nach einer Anzahl von Lastspielen. Die Wechselbelastung wurde für deren Messung kurz unterbrochen. Die Anregung erfolgte durch eine sinusförmige Wechselspannung mit einer Frequenz von 300 Hz und einer Amplitude von 1 V.

### 3.3.5 Härte und Elastizitätsmodul

#### Härte

Die Härte stellt den Widerstand eines Materials gegen das Eindringen eines Prüfkörpers dar. Bei der Mikrohärtemessung nach Vickers wird eine Diamantpyramide mit einem Spitzenwinkel von  $136^\circ$  verwendet. Die Härte berechnet sich aus der Prüfkraft  $F$  (in N) und der Oberfläche  $A$  (in  $\text{mm}^2$ ) des nach dem Entlasten verbleibenden, plastischen Pyramideneindrucks (Gl. 3.28).

$$\text{(Gl. 3.28)} \quad HV = 0,102 F/A$$

Die wegen der geringen Schichtdicken gewählte Prüfkraft von 0,049 N wirkte 10 s auf die Proben ein. Die Eindringtiefe betrug dennoch mehr als 10 % der Schichtdicke. Die Rasterung des zum Auswerten verwendeten Digitalisiertableaus und die Oberflächenrauheit der Schichten führte zu einer weiteren Streuung der gemessenen Härtewerte, so daß diese nur eine qualitative Tendenz angeben können.

## Elastizitätsmodul

Das Nanoindenter-Verfahren basiert auf der Auswertung des Kraft-Weg-Zusammenhangs für das Eindringen eines bekannten Prüfkörpers in die Probe unter vorgegebener Belastung. Auch bei kleinen Probenabmessungen ermöglicht die Eindringtiefe die Bestimmung der Härte und der Entlastungsvorgang die des Elastizitätsmoduls. Neben Ungenauigkeiten des Prüfkörpers (z. B. Spitzenradius) können die Oberflächenrauheit oder die Inhomogenität der Probe sowie der Einfluß des Substrats das Ergebnis verfälschen. Eine dreiseitige Berkovich-Pyramide diente als Prüfkörper für die vorliegenden Schichten. Die Gesamteindringtiefe betrug ungefähr 0,6  $\mu\text{m}$  bei Kräften von 35 bzw. 50 mN.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Thermodynamische Modellierung der Stoffsysteme

Der in dieser Arbeit ermittelte konsistente Parametersatz (Kap. A.1) gibt für Temperaturen über 298,15 K die wesentlichen Charakteristika der drei quaternären Systeme Aluminium-Kohlenstoff-Stickstoff-Silizium (Al-C-N-Si), Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff-Zink (Al-N-O-Zn) und Kohlenstoff-Sauerstoff-Silizium-Zink (C-O-Si-Zn) wieder. Er basiert auf den von der SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) für die reinen Elemente empfohlenen Daten [91Din]. Die Beschreibung der Gasphase stammt aus der SGTE substance database [85Sun]. Die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie ihrer Moleküle folgt dem idealen Gasgesetz. Die Modellierung vernachlässigt sie für alle kondensierten Phasen. Soweit nicht anders angegeben, liegen den ermittelten Funktionen für die freien Enthalpien stöchiometrischer Verbindungen die Tabellenwerte von Barin zugrunde [88Bar, 89Bar]. Zur amorphen Phase lagen keine Daten vor.

Der Parametersatz enthält aus der Literatur übernommene Modellierungen für fünf binäre und ein ternäres System: Al-N [92Hil5], Al-O [92Tay], Al-Zn [93Che], N-Si [92Hil2, 92Hil3], O-Si [92Hal] und Al-N-O [92Hil4]. Keine dieser Modellierungen berücksichtigt die amorphe Phase. Deren Parameter wurden für alle Stoffsysteme im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand von Abschätzungen bestimmt. Wegen der erforderlichen Konsistenz mußten in dieser Arbeit, zum Teil erstmals, neue Parametersätze für die Systeme Al-C, Al-Si, C-Si, N-Zn, O-Zn, Al-O-Zn, C-O-Zn, O-Si-Zn, Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn ermittelt werden. In den nicht genannten binären und ternären Subsystemen ergaben die den verwendeten Modellen eigenen Extrapolationen keine Widersprüche zu den vorliegenden Informationen, so daß auf die Bestimmung weiterer Parameter verzichtet werden konnte.

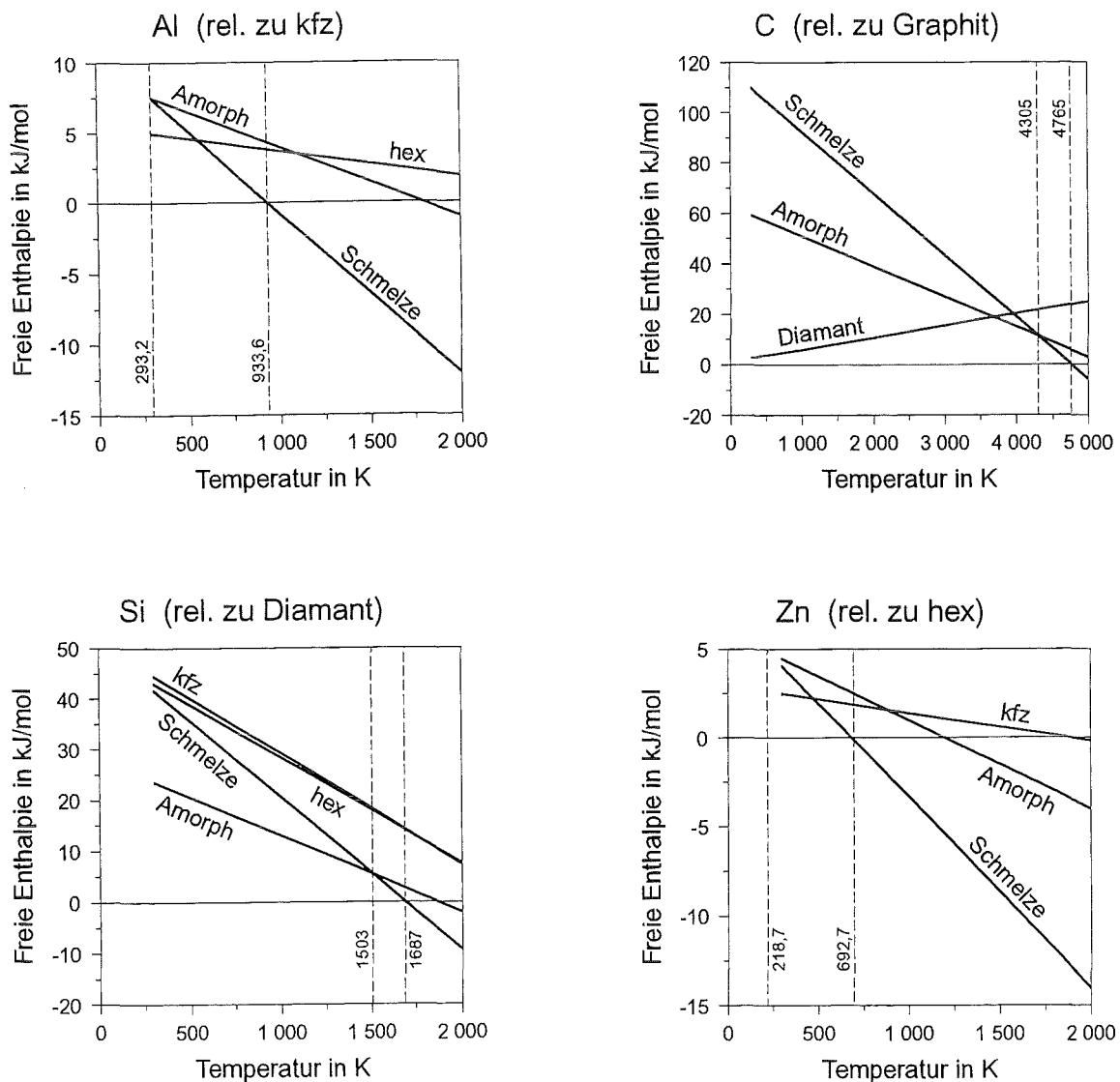
Alle Diagramme zeigen die nach der Modellierung berechneten Zusammenhänge. Darüber hinausgehende Ergänzungen sind als solche gekennzeichnet. Angaben in Äquivalent-% ergeben sich als Produkt des Gehalts der Elemente in Atom-% und des Betrags der Wertigkeit der entsprechenden Ionen. So gilt für das quaternäre System Al-C-N-Si:

$$C \text{ in } \ddot{\text{A}}\text{q.}\% = 4 \cdot C \text{ in At.}\% / (3 \cdot N \text{ in At.}\% + 4 \cdot C \text{ in At.}\%)$$

$$Si \text{ in } \ddot{\text{A}}\text{q.}\% = 4 \cdot Si \text{ in At.}\% / (3 \cdot Al \text{ in At.}\% + 4 \cdot Si \text{ in At.}\%)$$

Die unären Stoffsysteme der reinen Elemente (Abb. 4.1) sowie die drei binären mit den Materialien Aluminiumnitrid, Siliziumkarbid und Zinkoxid (Kap. 4.1.1) bilden die Basis der höheren Stoffsysteme, die für das jeweilige Mischen von zwei der drei binären Materialien benötigt werden (Kap. 4.1.2 - 4.1.4). Die Anordnung der Stoffsysteme in diesen drei Kapiteln entspricht dem Vorgehen bei der Modellierung (binär → ternär → quaternär), bei der die Ergebnisse niedriger Stoffsysteme als Grundlage für die höheren dienen.

**Abb. 4.1:** Berechnete freie Enthalpien verschiedener Phasen relativ zur kristallinen, stabilen Phase sowie Umwandlungstemperaturen kristallin-flüssig und amorph-flüssig (z. T. extrapoliert) für unäre Systeme mit kondensierten Phasen bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.



Die Modellierung der Phase in Wurtzitstruktur (bezeichnet mit: Wurtzit) und die der flüssigen und amorphen Phasen gelten für alle Systeme und sind daher vorangestellt.

### Wurtzit

Drei verschiedene Modellierungen der Phase wurden untersucht. Anschaulich unterscheiden sie sich hinsichtlich der durch sie erlaubten chemischen Zusammensetzungen und des für sie benötigten Rechenaufwands. Wegen der beschriebenen Auswirkungen enthält die Datenbank das Modell 3.

Modell 1:  $(\text{Al}, \text{Si}, \text{Zn})_1 (\text{C}, \text{N}, \text{O})_1$

Zwei Gitter stellen die beiden gegeneinander verschobenen, hexagonalen Atomgitter dar. Im ersten mischen sich Metall- und Halbmetallatome, im zweiten die Nichtmetallatome. Da keine weiteren Einschränkungen vorliegen, ergeben sich neun binäre Grenzzusammensetzungen. Jede kann existieren und jeder muß eine freie Enthalpie zugeordnet werden, obwohl nur drei Verbindungen (AlN, SiC, ZnO) tatsächlich auftreten. Die großen gegenseitigen Mischbarkeiten und die stark variable Löslichkeit für Nichtmetallatome ähnelt dem Verhalten metallischer Materialien.

Modell 2:  $(\text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Zn}^{2+})_1 (\text{C}^{4-}, \text{N}^{3-}, \text{O}^{2-})_1$

Ersetzt man die Atome durch Ionen, so muß für die jetzt ionische Phase zusätzlich die Bedingung der Ladungsneutralität erfüllt sein. Alle möglichen Zusammensetzungen im quaternären System Al-C-N-Si liegen somit im Schnitt AlN-SiC. Die hypothetischen, elektrisch geladenen Verbindungen  $\text{Al}^{3+}_1\text{C}^{4-}_1$  und  $\text{Si}^{4+}_1\text{N}^{3-}_1$  treten immer nur gemeinsam im Verhältnis 1:1 auf. Deshalb kann für das quaternäre System eine ihrer beiden freien Enthalpien beliebig festgesetzt werden. Die übrigen drei sind anhand der thermodynamischen Daten zu ermitteln.

Betrachtet man die drei quaternären Systeme zusammen, so fallen zwei Punkte auf:

- Die Verbindungen  $\text{Al}^{3+}_1\text{C}^{4-}_1$  und  $\text{Al}^{3+}_1\text{O}^{2-}_1$  ergeben die elektrisch neutrale Verbindung  $\text{Al}_2\text{CO}$  im ternären System Al-C-O [66Jef, 89Kuo]. Da dieses System nicht modelliert wurde, hat die mathematisch zustande gekommene freie Enthalpie von  $\text{Al}_2\text{CO}$  keine praktische Bedeutung.

Entsprechende Überlegungen gelten für eine denkbare Verbindung  $\text{SiZnN}_2$ .

- Obwohl die freie Enthalpie für  $\text{Al}^{3+}_1\text{O}^{2-}_1$  einem hypothetischen Aluminiumoxid in Wurtzitstruktur zugeordnet werden könnte, kann das Modell die geringe Löslichkeit von Sauerstoff in Aluminiumnitrid nicht beschreiben.  $\text{Al}^{3+}_1\text{O}^{2-}_1$  tritt wegen der elektrischen Neutralität nur in Verbindung mit  $\text{Al}^{3+}_1\text{C}^{4-}_1$  oder  $\text{Zn}^{2+}_1\text{N}^{3-}_1$  auf, aber nicht mit  $\text{Al}^{3+}_1\text{N}^{3-}_1$ . Wird als sauerstofflösender Mechanismus zugrunde gelegt, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und eine Leerstelle (Va) zusammen 3 AlN substituieren [94Ste1], so müßte das Modell für die Wurtzitstruktur erweitert werden auf  $(\text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Va})_1 (\text{C}^{4-}, \text{N}^{3-}, \text{O}^{2-})_1$ . Die durch die elektrisch neutrale Leerstelle bewirkte deutliche Zunahme der möglichen ungeladenen Zusammensetzungen soll an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

Modell 3:  $(\text{AlN}, \text{SiC}, \text{ZnO})_1$

Die Moleküle geben eine kovalente Phase wieder. Für quaternäre Systeme sind die möglichen Zusammensetzungen ebenso beschränkt wie bei Modell 2. Lassen sich die thermodynamischen Zusammenhänge mit den freien Enthalpien der drei Komponenten allein nicht beschreiben, so müssen Wechselwirkungsparameter  ${}^kL$  verwendet werden, da keine weiteren hypothetischen chemischen Zusammensetzungen zur Verfügung stehen.

Die freie Enthalpie des Wurtzits setzt sich aus der freien Bildungsenthalpie ( ${}^0\Delta G$ ), der freien Enthalpie aufgrund der idealen Löslichkeit ( ${}^L\Delta G$ ) und der freien Exzeßenthalpie ( ${}^E\Delta G$ ) zusammen. Neben den zu bestimmenden Parameter  ${}^0G$  und  ${}^0L$  enthalten die Formeln die relative Belegung  $y_i$  eines Untergitters mit einer Komponente, die universelle Gaskonstante  $R$  und die Temperatur  $T$ . Die Anzahl der Parameter für die beiden ersten Anteile (Gl. 4.1 und 4.2) sind mit der Wahl des Modells 3 vorgegeben. Für den Exzeßanteil (Gl. 4.3) wurde wegen der spärlichen Informationen für jedes quaternäre System nur ein temperaturunabhängiger Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$  verwendet. Die Angaben gelten für zwei Atome bzw. ein Mol der Verbindung.

$$\text{(Gl. 4.1)} \quad {}^0\Delta G = y_{\text{AlN}} {}^0G_{\text{AlN}} + y_{\text{SiC}} {}^0G_{\text{SiC}} + y_{\text{ZnO}} {}^0G_{\text{ZnO}}$$

$$\text{(Gl. 4.2)} \quad {}^L\Delta G = RT \{ y_{\text{AlN}} \ln y_{\text{AlN}} + y_{\text{SiC}} \ln y_{\text{SiC}} + y_{\text{ZnO}} \ln y_{\text{ZnO}} \}$$

$$\text{(Gl. 4.3)} \quad {}^E\Delta G = y_{\text{AlN}}y_{\text{SiC}} {}^0L_{\text{AlN,SiC}} + y_{\text{AlN}}y_{\text{ZnO}} {}^0L_{\text{AlN,ZnO}} + y_{\text{SiC}}y_{\text{ZnO}} {}^0L_{\text{SiC,ZnO}}$$



## Schmelze

In der modellierten, partiell ionischen Schmelze "Ionic\_liq" befinden sich alle Kationen im ersten Gitter und alle Anionen sowie neutralen Teilchen im zweiten:  $(Al^{3+}, Si^{4+}, Zn^{2+})_p (N^{3-}, O^{2-}, C, SiN_{4/3}, SiO_2, Va)_q$ . In Systemen, die weder Stickstoff noch Sauerstoff enthalten, lassen sich mit diesem Modell aus mathematischen Gründen keine Berechnungen durchführen. Für solche Systeme liefert die metallische Schmelze "Lmet" (Al, C, Si, Zn) die gleichen Werte der freien Enthalpie. Die Parameter dieser beiden Modelle lassen sich eindeutig ineinander umrechnen [91Sun]. Die in den Gleichungen 4.4 bis 4.6 angegebenen Parameter für die drei Anteile  ${}^0\Delta G$ ,  ${}^L\Delta G$  und  ${}^E\Delta G$  der freien Enthalpie wurden für die Modellierung der Schmelze und der amorphen Phase verwendet. Sie gelten jeweils für insgesamt  $p+q(1-y_{Va})$  Atome.

$$(Gl. 4.4) \quad {}^0\Delta G = y_{Al^{3+}}y_{N^{3-}} {}^0G_{3AlN} + y_{Si^{4+}}y_{N^{3-}} {}^0G_{Si_3N_4} + y_{Zn^{2+}}y_{N^{3-}} {}^0G_{Zn_3N_2} \\ + y_{Al^{3+}}y_{O^{2-}} {}^0G_{Al_2O_3} + y_{Si^{4+}}y_{O^{2-}} {}^0G_{2SiO_2} + y_{Zn^{2+}}y_{O^{2-}} {}^0G_{2ZnO} \\ + q \{ y_{Al^{3+}}y_{Va} {}^0G_{Al} + y_{Si^{4+}}y_{Va} {}^0G_{Si} + y_{Zn^{2+}}y_{Va} {}^0G_{Zn} \} \\ + q \{ y_C {}^0G_C + y_{SiN_{4/3}} {}^0G_{SiN_{4/3}} + y_{SiO_2} {}^0G_{SiO_2} \}$$

$$(Gl. 4.5) \quad {}^L\Delta G = pRT \{ y_{Al^{3+}} \ln y_{Al^{3+}} + y_{Si^{4+}} \ln y_{Si^{4+}} + y_{Zn^{2+}} \ln y_{Zn^{2+}} \} \\ + qRT \{ y_{N^{3-}} \ln y_{N^{3-}} + y_{O^{2-}} \ln y_{O^{2-}} + y_{Va} \ln y_{Va} \} \\ + qRT \{ y_C \ln y_C + y_{SiN_{4/3}} \ln y_{SiN_{4/3}} + y_{SiO_2} \ln y_{SiO_2} \}$$

$$(Gl. 4.6) \quad {}^E\Delta G = y_{Va} \{ y_{Al^{3+}}y_{N^{3-}} {}^0L_{Al^{3+}:N^{3-}:Va} + y_{Zn^{2+}}y_{N^{3-}} {}^0L_{Zn^{2+}:N^{3-}:Va} \} \\ + y_{Va} \{ y_{Al^{3+}}y_{O^{2-}} {}^0L_{Al^{3+}:O^{2-}:Va} + y_{Zn^{2+}}y_{O^{2-}} {}^0L_{Zn^{2+}:O^{2-}:Va} \} \\ + qy_{Va}^2 y_{Al^{3+}}y_{Si^{4+}} \{ {}^0L_{Al^{3+},Si^{4+}:Va} + y_{Va}(y_{Al^{3+}}-y_{Si^{4+}}) {}^1L_{Al^{3+},Si^{4+}:Va} \\ + y_{Va}^2(y_{Al^{3+}}-y_{Si^{4+}})^2 {}^2L_{Al^{3+},Si^{4+}:Va} \} \\ + qy_{Va}^2 y_{Al^{3+}}y_{Zn^{2+}} \{ {}^0L_{Al^{3+},Zn^{2+}:Va} + y_{Va}(y_{Al^{3+}}-y_{Zn^{2+}}) {}^1L_{Al^{3+},Zn^{2+}:Va} \} \\ + qy_{Va}^2 y_{Si^{4+}}y_{Zn^{2+}} \{ {}^0L_{Si^{4+},Zn^{2+}:Va} + y_{Va}(y_{Si^{4+}}-y_{Zn^{2+}}) {}^1L_{Si^{4+},Zn^{2+}:Va} \} \\ + qy_{Va} \{ y_{Al^{3+}}y_C {}^0L_{Al^{3+}:Va,C} + y_{Si^{4+}}y_C {}^0L_{Si^{4+}:Va,C} \} \\ + qy_{Va} \{ y_{Si^{4+}}y_{SiO_2} {}^0L_{Si^{4+}:Va,SiO_2} + y_{Si^{4+}}y_{SiN_{4/3}} {}^0L_{Si^{4+}:Va,SiN_{4/3}} \} \\ + y_{Al^{3+}}y_{Zn^{2+}}y_{O^{2-}} {}^0L_{Al^{3+},Zn^{2+}:O^{2-}} \\ + y_{Zn^{2+}}y_{O^{2-}}y_{SiO_2} \{ {}^0L_{Zn^{2+}:O^{2-},SiO_2} + (y_{O^{2-}}-y_{SiO_2}) {}^1L_{Zn^{2+}:O^{2-},SiO_2} \} \\ + y_{Va}y_{Zn^{2+}}y_{SiO_2} {}^0L_{Zn^{2+}:Va,SiO_2}$$

## Die amorphe Phase

Im amorphen Zustand liegen bei fehlender Fernordnung wie in der Schmelze naheordnete Bereiche vor. Die so definierte Struktur dieser festen Phase läßt beliebig viele, unterschiedliche Atomanordnungen zu. Wegen der damit verbundenen Unsicherheit wurde für die amorphe Phase zur Einschränkung der Fehlermöglichkeiten eine möglichst einfache Modellierung in Anlehnung an die Schmelze gewählt. Die Modelle für die amorphe Phase "Amorph" bzw. das amorphe Metall "Amet" stimmen mit denen der entsprechenden Schmelze "Ionic\_Liq" bzw. metallischen Schmelze "Lmet" überein. Da keine ausreichenden Informationen zu den Enthalpien bei der Umwandlung kristallin-amorph ( $k_a$ ) vorlagen, orientierten sich deren Werte an der Zustandsänderung kristallin-flüssig ( $k_f$ ). Für stöchiometrische Zusammensetzungen wurden die Beträge der Schmelzentropien ( ${}^0\Delta S^{k_f}$ ) in erster Näherung halbiert (Gl. 4.7 - 4.8).

$$(Gl. 4.7) \quad {}^0\Delta G^{Amorph} = {}^0\Delta G^{kristallin, stabil} + {}^0\Delta H^{k_a} + T {}^0\Delta S^{k_a}$$

$$(Gl. 4.8) \quad {}^0\Delta S^{k_a} \approx 1/2 {}^0\Delta S^{k_f}$$

Die unter Berücksichtigung der Gitterstrukturen und Bindungszustände bestimmten Umwandlungsenthalpien kristallin-amorph ( ${}^0\Delta H^{k_a}$ ) ergaben Verhältnisse der Glas- zur Schmelztemperatur von ungefähr 30 % für die reinen Metalle und von ungefähr 75 % für Verbindungen. Die zur Vermeidung übergroßer Unsicherheiten temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter der amorphen Phase weisen die gleichen Werte auf wie die der Schmelze (Gl. 4.9). Für den Existenzbereich letzterer gemittelte Konstanten ersetzen bisweilen vorhandene temperaturabhängige Terme.

$$(Gl. 4.9) \quad k_L^{Amorph} = k_L^{Ionic\_Liq} (T \approx T_{k_f})$$

### 4.1.1 Binäre Systeme mit AlN, SiC und ZnO

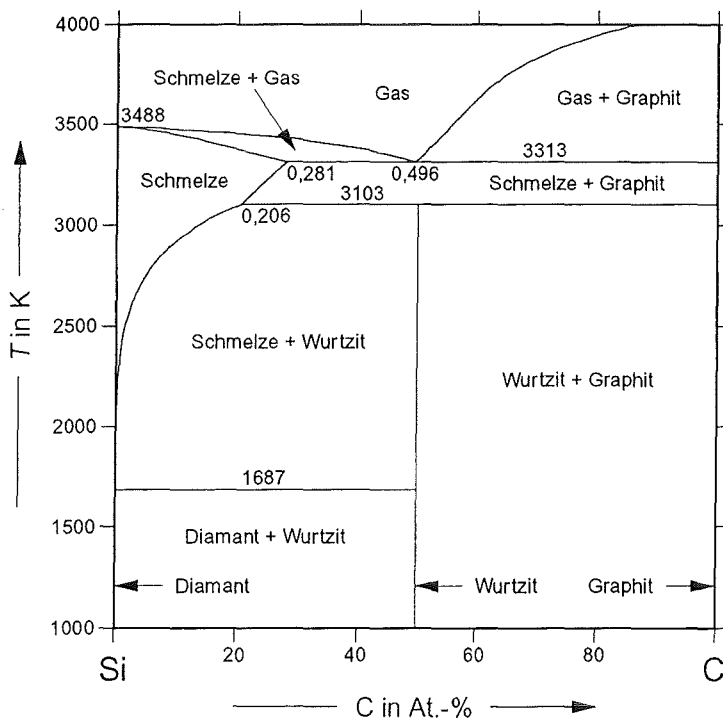
#### Aluminium-Stickstoff (Al-N)

Die verwendete Modellierung des Systems [92Hil5] ergibt das berechnete Phasendiagramm (Abb. 2.3), beinhaltet aber keine amorphe Phase. Die für sie abgeschätzten freien Enthalpien wurden dem Parametersatz hinzugefügt.

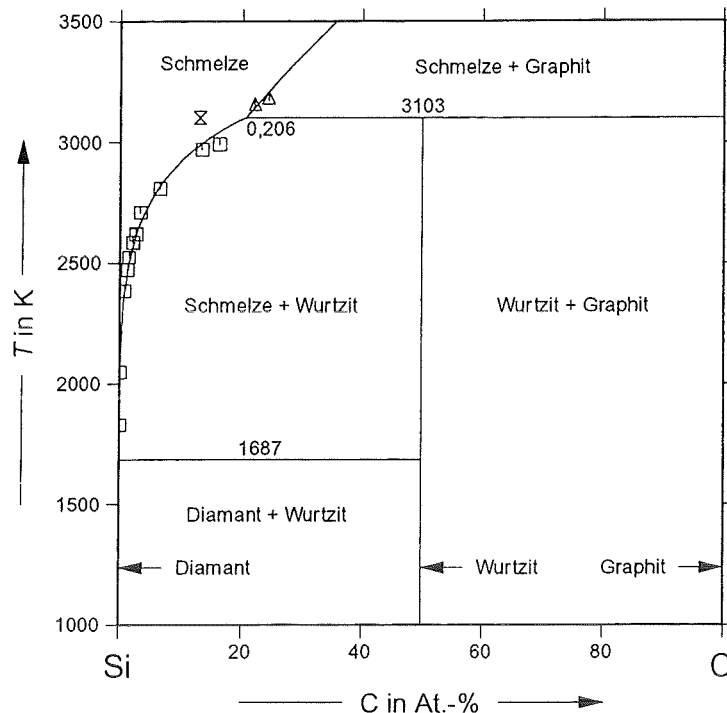
**Kohlenstoff-Silizium (C-Si)**

Das Phasendiagramm ist hinreichend gut bekannt [87Yok, 90Luk, 94Rot]. Jedoch geben nur Yokokawa u. a. [87Yok] die von ihnen für die Berechnung des Systems verwendeten Parameter an. Ihre Modellierung ist mit der vorliegenden nicht konsistent und vernachlässigt die gemessenen Unterschiede der spezifischen Wärme zwischen SiC und den Elementen Si und C.

Silizium kristallisiert in Diamantstruktur. Durch Substitution löst es bei einer Temperatur von 1600 K ungefähr  $10^{-3}$  At.-% Kohlenstoff [84Ole, 93Kle]. Ein temperaturunabhängiger Wechselwirkungsparameter  ${}^{\circ}L$  beschreibt diese geringe Löslichkeit. Siliziumkarbid tritt in vielen Modifikationen auf, die sich thermodynamisch kaum unterscheiden [90Bir, 93Pir, 94Par, 94Rui]. Sie alle wurden bei der Modellierung zur Wurtzitphase zusammengefaßt. Kohlenstoff liegt im thermodynamischen Gleichgewicht als Graphit mit vernachlässigbar kleiner Löslichkeit für Silizium vor, die Diamantmodifikation ist metastabil (Abb. 4.2). Die experimentellen Ergebnisse zur Liquiduslinie von Scace und Slack [59Sca] dienten zur Bestimmung des temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameters  ${}^{\circ}L$  (Abb. 4.3). Die peritektische Zersetzung des Siliziumkarbids in eine siliziumreiche Schmelze und Graphit erfolgt bei  $3103 \pm 40$  K [59Sca, 93Kle].



**Abb. 4.2:**  
Berechnetes Phasendiagramm C-Si bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.



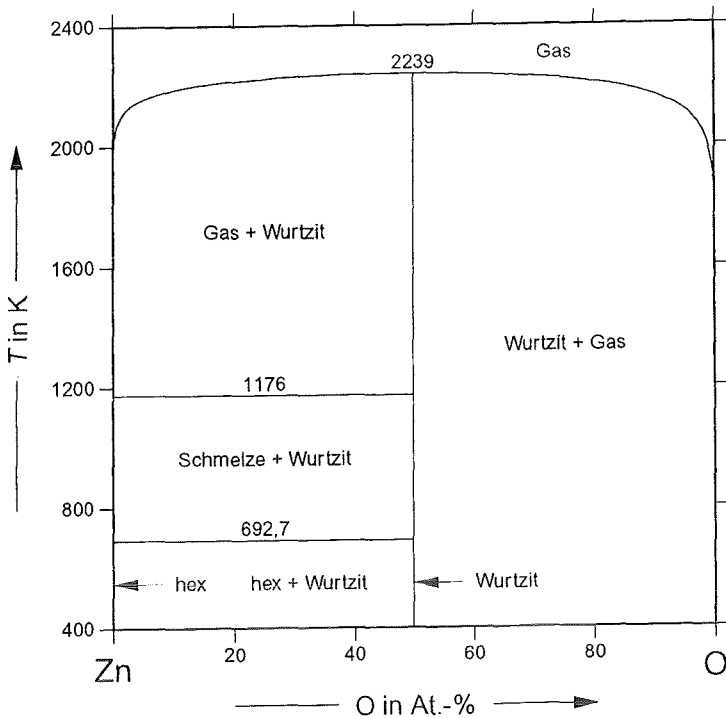
**Abb. 4.3:**  
Berechnetes Phasendiagramm C-Si ohne Berücksichtigung der Gasphase.

□△ [59Sca]

⊗ [93Kle]

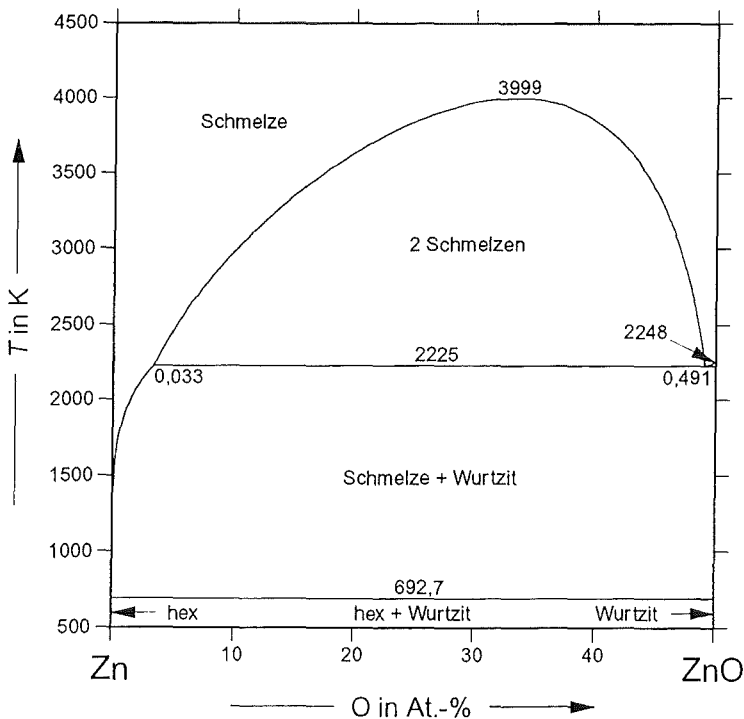
### Sauerstoff-Zink (O-Zn)

Die Kenntnis des Phasendiagramms beschränkt sich fast ausschließlich auf die kondensierten Phasen Zink und Zinkmonoxid [87Wri]. Weitere Angaben sind mit großen Unsicherheiten behaftet. Zink kristallisiert in hexagonaler dichtgepackter Struktur mit sehr geringer Löslichkeit für Sauerstoff in seinen Tetraederlücken [87Wri]. Die sehr kleine Phasenbreite des Zinkoxids bei hohen Temperaturen [75Hag, 76Cho, 84Tes] wurde vernachlässigt, um die Wurtzitstruktur in allen Systemen gleich beschreiben zu können. Sauerstoffreichere Zinkoxide wurden als nicht stabil betrachtet (Abb. 4.4). Die Sauerstofflöslichkeit in der zinkreichen Schmelze ist nur unzureichend bekannt. Durch Vergleich mit anderen, bekannten Systemen gewonnene Abschätzungen weisen für das System Magnesium-Sauerstoff erhebliche Unterschiede auf [93Hal]. Deshalb dienen die Angaben von Otsuka und Kozuka [81Ots] nur als Richtwerte, um ihre Größenordnung von  $10^{-5}$  At.-% Sauerstoff bei einer Temperatur von 1000 K durch einen temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter  ${}^{\circ}L$  wiederzugeben. Die von Bunting [30Bun] ermittelte Schmelztemperatur des Zinkoxids beträgt  $2248 \pm 25$  K.



**Abb. 4.4:**  
Berechnetes Phasendiagramm O-Zn bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

Das mit den ermittelten Daten berechnete Phasendiagramm zeigt für das kondensierte System (Abb. 4.5) eine Schmelze mit Mischungslücke. Unter Normalbedingungen (Abb. 4.4) sublimiert Zinkoxid bei 2239 K. Dieser Wert liegt knapp unterhalb seines Schmelzpunkts von 2248 K und kann die von Bunting beobachteten Sublimationsvorgänge erklären.



**Abb. 4.5:**  
Berechnetes Phasendiagramm O-Zn ohne Berücksichtigung der Gasphase.

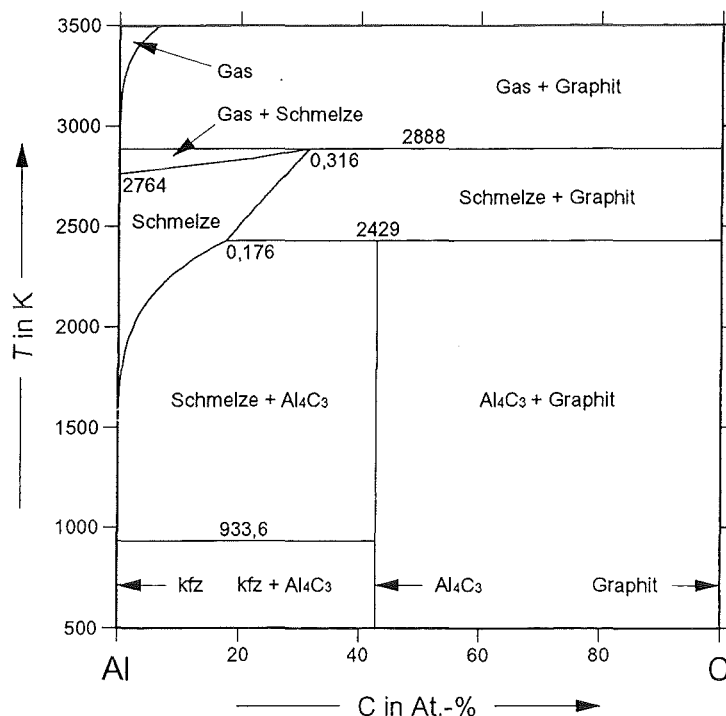
### 4.1.2 Systeme für den Schnitt AlN-SiC

Aluminiumnitrid und Siliziumkarbid liegen bei Raumtemperatur miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht vor, weisen aber nur geringe gegenseitige Löslichkeiten auf [78Sch]. Ihre vollständige Mischbarkeit bei sehr hohen Temperaturen [88Zan] und deren metastabile Konservierung bei tieferen spiegelt sich im Einfluß des (AlN/SiC)-Verhältnisses auf die zugehörigen Gitterparameter [82Ruh, 91Lan], den thermischen Ausdehnungskoeffizienten [81Raf, 91Lan], die thermische Leitfähigkeit [81Raf], die Mikrohärtigkeit [83Raf, 91Lan] und die Bruchfestigkeit [91Lan] wider.

Das System Kohlenstoff-Stickstoff erforderte keine zusätzlichen Terme zur Beschreibung.

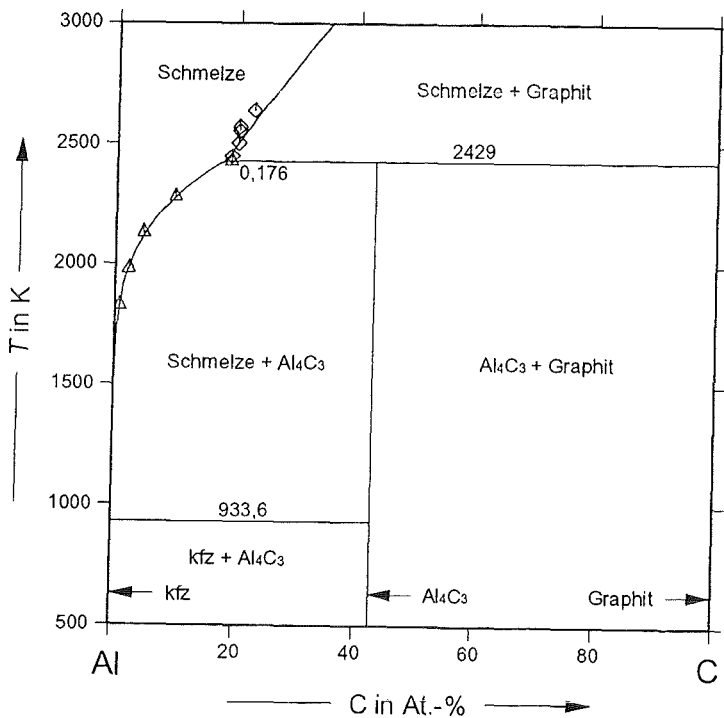
#### Aluminium-Kohlenstoff (Al-C)

Das Phasendiagramm ist hinreichend gut bekannt [87Yok, 90Luk, 92Oka1]. Für den von Yokokawa u. a. [87Yok] angegebenen Parametersatz gelten die gleichen Einschränkungen wie im System C-Si. Aluminium und Kohlenstoff lösen nur vernachlässigbar kleine Mengen des jeweils anderen Elements (Abb. 4.6). Aluminiumkarbid  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ist die einzige stabile, binäre Verbindung [87Ode1, 91Har].



**Abb. 4.6:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-C bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

Die experimentellen Werte von Motzfeld und Sandberg [79Mot] sowie Oden und McCune [87Ode1] für die Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Aluminium dienten zur Bestimmung eines temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameters  ${}^0L$  für die Schmelze (Abb. 4.7). Die Zersetzungstemperatur des Aluminiumkarbids liegt bei 2429 K [87Ode1] bis 2446 K [91Har].



**Abb. 4.7:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-C ohne Berücksichtigung der Gasphase.

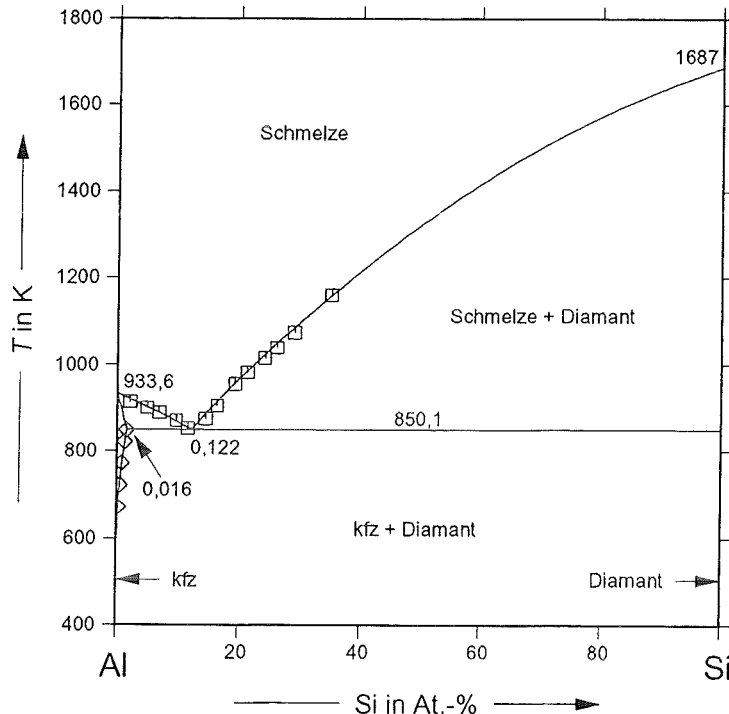
- ◇ [79Mot]
- △ [87Ode1]

### Aluminium-Silizium (Al-Si)

In der Literatur finden sich mehrere Modellierungen dieses Systems, in dem keine binären Verbindungen auftreten [84Mur, 93Hay]. Mey und Hack [86Mey2] verwendeten insgesamt zwölf Parameter für sechs temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter: acht für die Schmelze sowie je zwei für die aluminium- und die siliziumreichen Phasen. Ihre Modellierung ist mit der dieser Arbeit nicht konsistent. Chakraborti und Lukas [92Cha] verwendeten die unären Parameter von Dinsdale [91Din] und vernachlässigten die geringe Löslichkeit von Aluminium in Silizium. Drei temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter für die Schmelze und einer für die aluminiumreiche Phase ergaben acht Parameter.

Das Ziel, das System mit weniger Parametern zu beschreiben, führte im Hinblick auf die Parameter der amorphen Phase zu drei temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$ ,  ${}^1L$  und  ${}^2L$  für die Schmelze und einem temperaturabhängigen  ${}^0L$  für die aluminiumreiche, kubischflächenzentrierte Phase bei Vernachlässigung der sehr geringen Löslichkeit von Aluminium in Silizium

[84Mur]. In das damit berechnete Phasendiagramm (Abb. 4.8) sind die Meßwerte von Berthon u.a. [69Ber] für die Liquiduslinie und die von Durer [40Dur] für die Solvuslinie eingetragen.



**Abb. 4.8:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-Si bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

- ◇ [40Dur]
- [69Ber]

### Stickstoff-Silizium (N-Si)

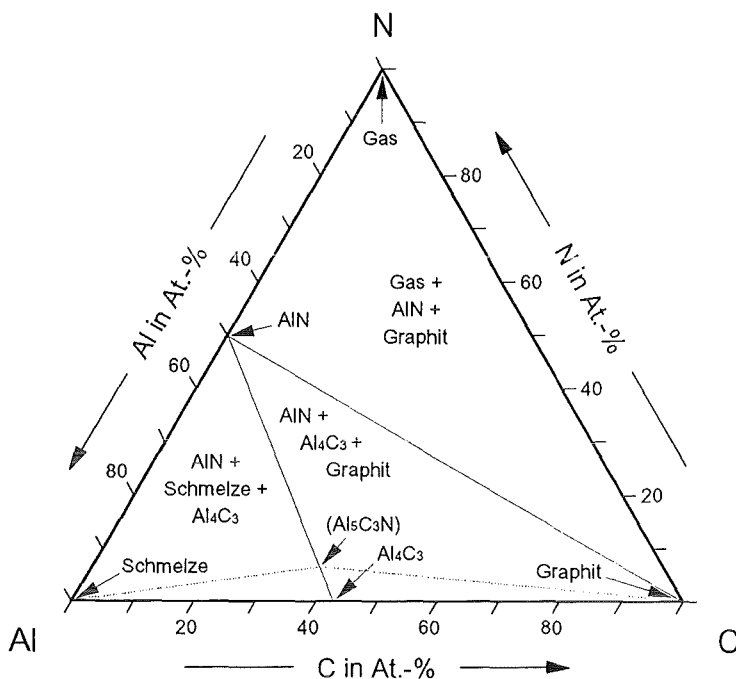
Die Modellierung des Systems (Abb. 2.6) von Hillert und Jonsson [92Hil2, 92Hil3] wurde um die abgeschätzten Parameter der amorphen Phase ergänzt.

### Aluminium-Kohlenstoff-Stickstoff (Al-C-N)

Der prinzipielle Konodenverlauf im ternären System ist bekannt [90Jeh]. Mehrere ternäre Verbindungen existieren im Schnitt  $\text{AlN}-\text{Al}_4\text{C}_3$ . Sie lassen sich als Stapelfolgen von  $\text{Al}_2\text{C}$ -,  $\text{Al}_2\text{C}_2$ - und  $\text{AlN}$ -Schichten beschreiben [36Sta1, 36Sta2, 63Jef, 66Jef, 89Osc]. Die Aussagen zu ihrer Stabilität sind widersprüchlich [69Hen, 78Sch, 90Ode, 91Ode, 91Osc]. Lediglich  $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$  wird übereinstimmend als stabil angesehen. Das Einstellen der sie einschließenden thermodynamischen Gleichgewichte erfordert ausreichend hohe Temperaturen [94Rot]. Da zu diesen ternären Verbindungen keine experimentellen thermodynamischen Daten vorlagen und sie die Konode zwischen Aluminiumnitrid und Siliziumkarbid nicht stören [78Sch], wurden sie nicht modelliert. Ihre Lage und die von ihnen ausgehenden Konoden sind im berechneten Phasendiagramm durch punktierte



Linien angedeutet (Abb. 4.9). Die Modellierung erforderte keine ternären Parameter.

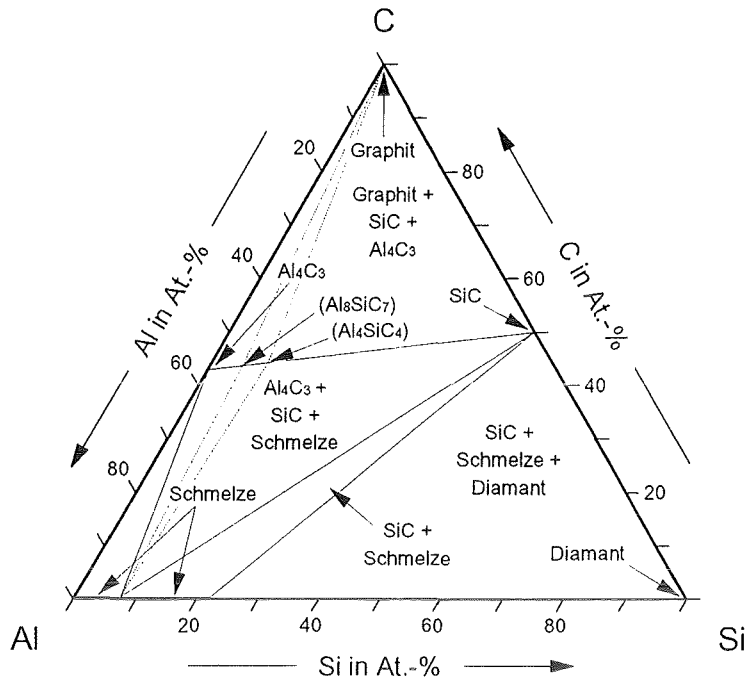


**Abb. 4.9:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-C-N.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

### Aluminium-Kohlenstoff-Silizium (Al-C-Si)

Zum Phasendiagramm dieses Systems liegen mehrere Berechnungen vor [87Yok, 90Luk, 94Rot]. Jedoch geben nur Yokokawa u. a. [87Yok] den von ihnen verwendeten Parametersatz an. Dieser ist mit dem der vorliegenden Arbeit nicht konsistent. Auch in diesem System existieren mehrere ternäre Verbindungen [87Ode1, 88Lee, 90Luk, 90Ode], die als stabile [61Bar, 80Ino2, 84Kid] oder metastabile [80Ino1, 80Ino2, 87Yok] Stapelfolgen der beiden binären Karbide entstehen. Behrens und Rinehart [84Beh] sowie Beyer und Johnson [84Bey] bestimmten thermodynamische Daten für  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ , Oden und Beyer [87Ode2] solche für  $\text{Al}_8\text{SiC}_7$ . Die Werte weisen aufgrund der Meßmethode jedoch erhebliche relative Unsicherheiten auf. Aus den gleichen Gründen wie beim vorherigen System gibt die ermittelte Datenbank die Löslichkeit von SiC in  $\text{Al}_4\text{C}_3$  [87Ode1] nicht wieder und enthält keine der genannten ternären Verbindungen. Ihre Lage und die von ihnen ausgehenden Konoden sind wiederum punktiert dargestellt, um ihren prinzipiellen Einfluß auf die Form des Phasendiagramms anzugeben (Abb. 4.10). Es ergibt sich ohne zusätzliche ternäre Parameter durch die Extrapolation der binären Randsysteme.

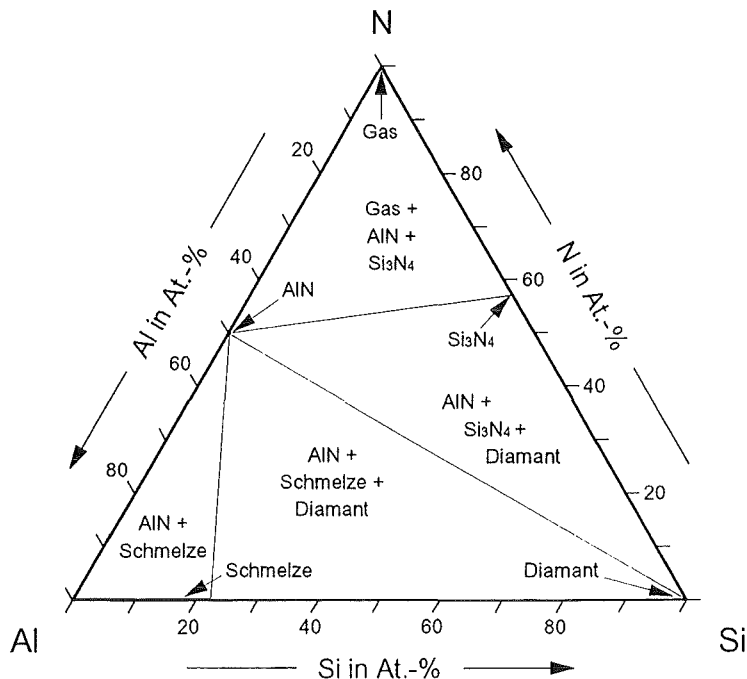


**Abb. 4.10:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-C-Si.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

### Aluminium-Stickstoff-Silizium (Al-N-Si)

Das System enthält keine stabilen, ternären Verbindungen [78Sch, 90Wei, 92Hil2, 93Luk, 94Rot]. Dem berechneten Phasendiagramm (Abb. 4.11) liegen keine ternären Parameter zugrunde.

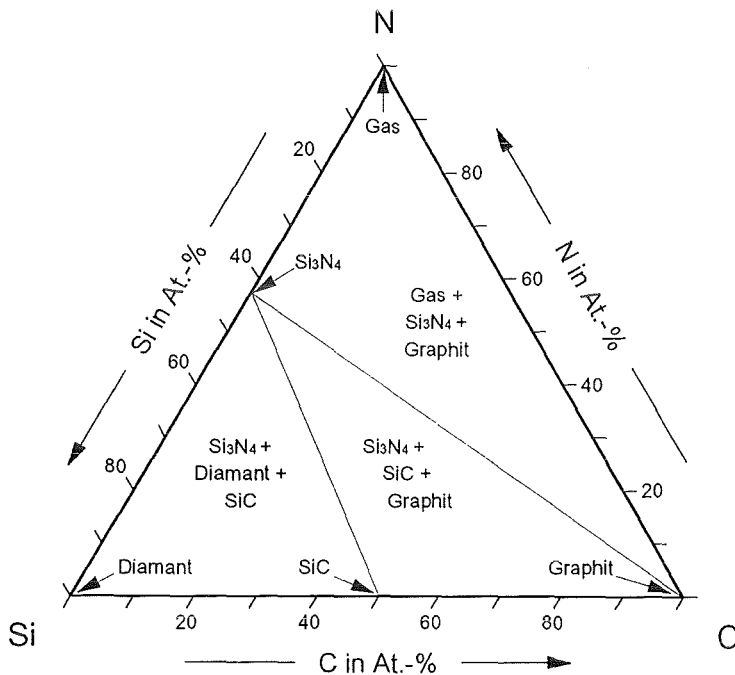


**Abb. 4.11:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-N-Si.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

### Kohlenstoff-Stickstoff-Silizium (C-N-Si)

Es treten keine stabilen, ternären Phasen auf [66Ras, 88Wad, 92Hil3, 93Jha]. Die Berechnungen mit dem Parametersatz dieser Arbeit ergeben, daß bei Temperaturen über 1743 K die Konode zwischen Siliziumkarbid und gasförmigem Stickstoff thermodynamisch stabiler ist als die zwischen Siliziumnitrid und Kohlenstoff in Graphitstruktur (Abb. 4.12).



**Abb. 4.12:**  
Berechnetes Phasendiagramm C-N-Si.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

### Aluminium-Kohlenstoff-Stickstoff-Silizium (Al-C-N-Si)

Die Konode zwischen Aluminiumnitrid und Siliziumkarbid ist stabil für alle Temperaturbereiche [78Sch, 82Tsu, 86Dob, 88Zan]. Die beiden Verbindungen stehen im thermodynamischen Gleichgewicht mit Siliziumnitrid bzw. ternären und quaternären, aluminium- und kohlenstoffreichen Phasen (Abb. 4.13 und 4.14). Letztere wurden wegen des Mangels an thermodynamischen Daten nicht modelliert. Die Reaktionsträgheit des Systems bereitet erhebliche Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Grenzen der thermodynamisch stabilen Mischungslücke des Wurtzits [92Che]. Daher beschränkt sich die vorgenommene Modellierung auf die Wiedergabe ihrer kritischen Temperatur von ungefähr 2250 K durch einen temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter  ${}^{\circ}L$ , ohne die für den Schnitt Aluminiumnitrid-Siliziumkarbid von Zangvil und Ruh [88Zan] vorgeschlagenen verschiedenen Stapelfolgen zu unterscheiden.

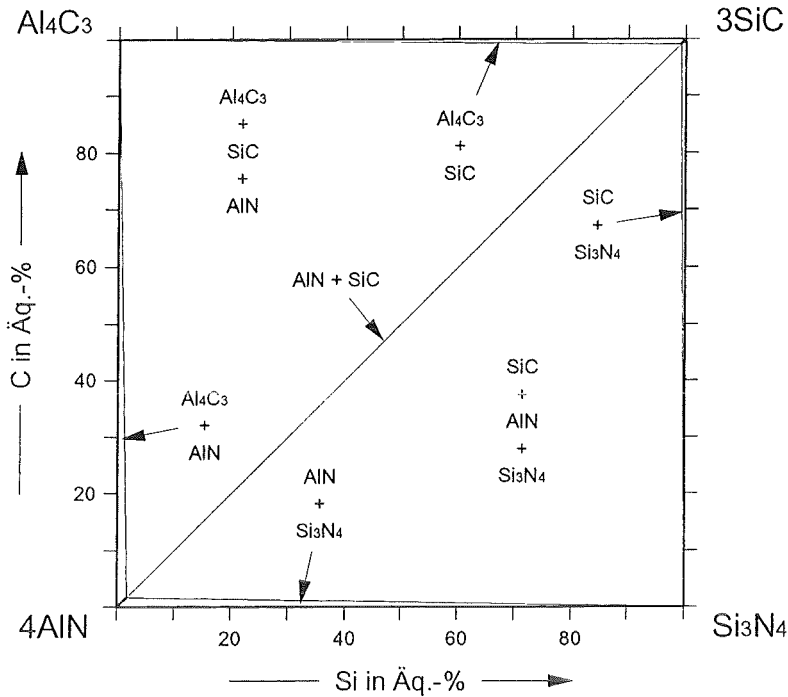


Abb. 4.13:

Berechneter Schnitt im quaternären System Al-C-N-Si.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

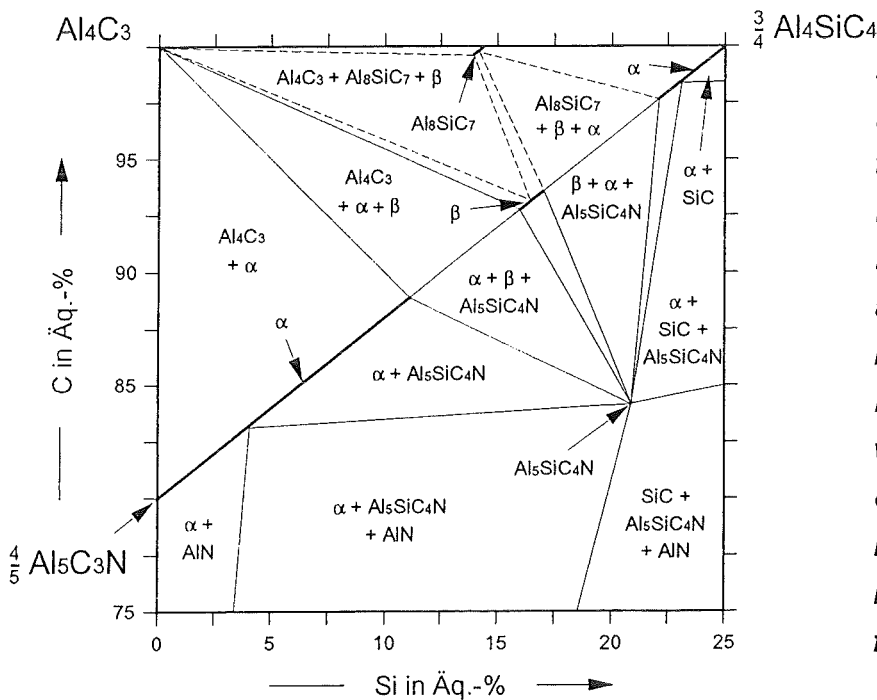


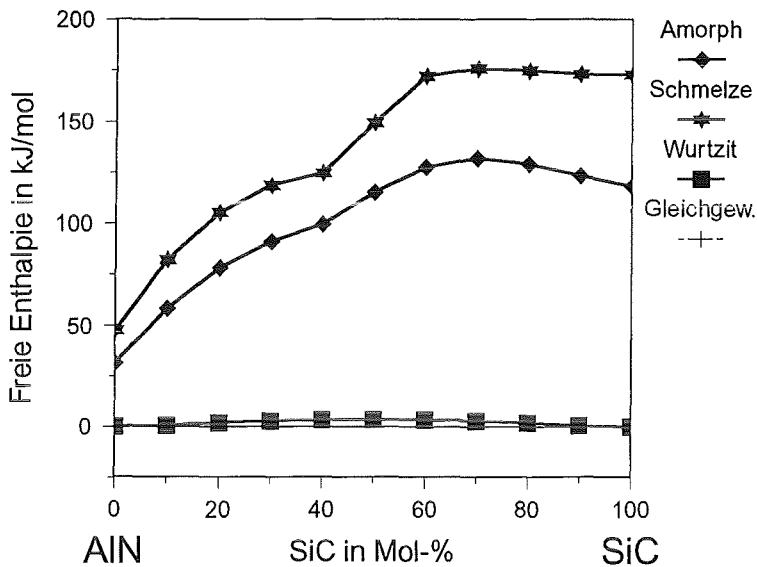
Abb. 4.14:

Experimentell ermitteltes, in dieser Arbeit nicht berechnetes Phasendiagramm für aluminium- und kohlenstoffreiche Zusammensetzungen (überwiegend nach [78Sch, 87Ode1]). Die unterbrochenen Linien geben unsichere Phasenfelder wieder.

$T=2133\text{ K}$

Die mit dem so ermittelten Datensatz berechneten freien Enthalpien der Wurtzit-Phase liegen über den gesamten Zusammensetzungsbereich unter denen der amorphen Phase (Abb. 4.15). Die problemlose, metastabile Existenz der quaternären Wurtzit-Mischkristalle und die Reaktionsträgheit des Systems

bestätigen den geringen Unterschied zwischen den freien Enthalpien der Wurtzitstruktur und der des Gleichgewichtszustands.



**Abb. 4.15:** Berechnete freie Enthalpien im Schnitt AlN-SiC relativ zu thermodynamisch stabilem AlN und SiC. Die Nulllinie verdeckt die freie Enthalpie des stabilen Zustands.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

### 4.1.3 Systeme für den Schnitt AlN-ZnO

Die Literatur lieferte keine Informationen zum quaternären System. Zur Klärung der Lage der Phasengrenzen wurden Aluminiumnitrid und Zinkoxid im Molverhältnis 2:1 bzw. 1:2 gemischt und bei verschiedenen Temperaturen in Graphitmatrizen 15 min lang bei einem Druck von 30 MPa heißgepreßt. Bei Temperaturen über 1300 K reduziert Kohlenstoff das Zinkoxid. Das gasförmige Zink entwich als weißer Rauch aus der Graphitmatrize und schlug sich oxidiert als weißer Flaum (Zinkoxid mit wenig Zink) auf ihr nieder. Nach dem Zerkleinern und dem Feinmahlen der Proben diente Siliziumpulver als interner Standard zur röntgenographischen Phasenbestimmung nach dem Guinierverfahren. Neben den beiden eingewogenen Verbindungen enthielten die Proben Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumoxinitrid ( $\text{Al}_3\text{NO}_3$ ), Zinkaluminat ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) und Zink in verschiedenen Mengenverhältnissen, jedoch kein Zinknitrid ( $\text{Zn}_3\text{N}_2$ ) (Tab. 4.1). Die Untersuchungen zeigen, daß Aluminiumnitrid und Zinkoxid im thermodynamischen Gleichgewicht keine signifikanten gegenseitigen Löslichkeiten aufweisen und zwischen ihnen kein stabiles Zweiphasengebiet existiert.

**Tab. 4.1:** Festgestellte Phasen in heißgepreßten AlN-ZnO-Mischungen. Eingeklammerte Phasen bilden nur einen kleinen Mengenanteil.

Einwaage in Mol	AlN : ZnO = 2:1		AlN : ZnO = 1:2	
	$T_{\max}$ in K	1200 K	2150 K	1200 K
festgestellte Phasen	AlN	AlN (Al <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	AlN	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Zn (ZnO)
	ZnO		ZnO	

Das System Stickstoff-Sauerstoff erforderte keine weitere Modellierung.

#### Aluminium-Sauerstoff (Al-O)

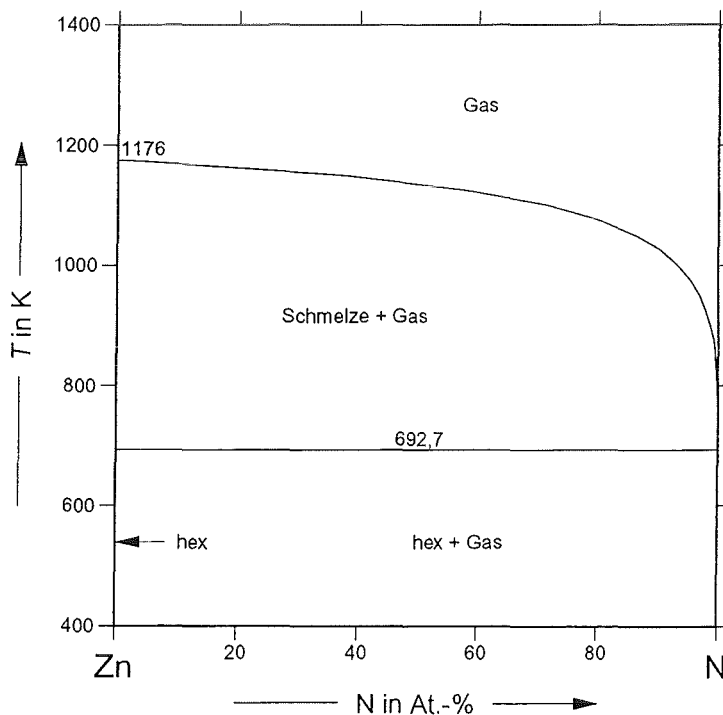
Für Aluminiumoxid enthält die Modellierung von Taylor u. a. [92Tay] lediglich die thermodynamisch stabile Korundmodifikation (Abb. 2.4). Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Parametersatz um die Werte für die amorphe Phase ergänzt.

#### Aluminium-Zink (Al-Zn)

Mey und Effenberg [86Mey1], Chen und Chang [93Che] sowie Mey [93Mey] modellierten das System ohne Berücksichtigung der amorphen Phase mit jeweils elf Parametern für jedoch verschiedene Wechselwirkungsparameter. Die Beschreibung der kubischflächenzentrierten Phase bereitete jeweils die größten Probleme. Die modellierten kritischen Temperaturen der Mischungslücke liegen bei kleineren Zinkgehalten als im Experiment gemessen. Diese Abweichung ließ sich bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Modellierungen des Systems ebenfalls nicht vermeiden. Die Parametersätze in [93Che] und [93Mey] liefern sehr ähnliche Ergebnisse. Sie enthalten jeweils drei temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$ ,  ${}^1L$  und  ${}^2L$  für die kubischflächenzentrierte Phase, unterscheiden sich jedoch bei der flüssigen und der hexagonalen Phase. Für letztere werden ein temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$  und ein temperaturunabhängiger  ${}^3L$  [93Mey] bzw. ein temperaturunabhängiger  ${}^0L$  [93Che] verwendet. Die der beschränkten Löslichkeit von Aluminium in Zink angemessenere, einfachere Modellierung führte zur Übernahme der letzteren Version in die Datenbank (Abb. 2.5).

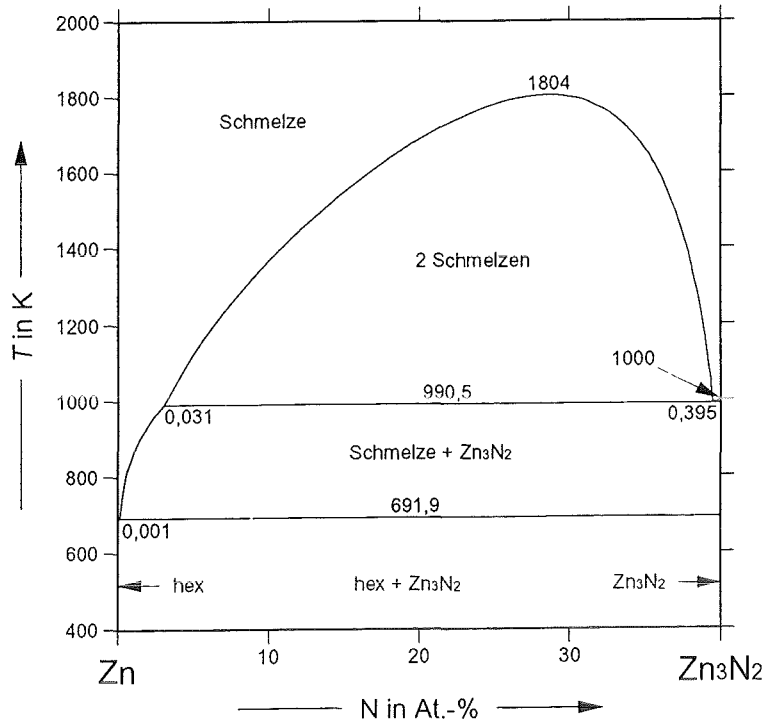
## Stickstoff-Zink (N-Zn)

Das Phasendiagramm dieses binären Systems ist unbekannt [88Wri]. Die vorhandenen Informationen weisen relativ große Ungenauigkeiten auf und beschränken sich auf kondensierte Phasen. Das Zinknitrid  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  ist thermodynamisch nicht stabil [38Juz], ebenso höhere Zinknitride [69Yog, 75Win]. Letztere wurden in der vorliegenden Modellierung nicht berücksichtigt. Kristallines Zink löst nur vernachlässigbar wenig Stickstoff [79Bor]. Zur Stickstofflöslichkeit in der zinkreichen Schmelze liegen widersprüchliche Angaben vor [88Wri]. Im Gleichgewicht mit gasförmigem Stickstoff beträgt sie bei einer Temperatur von 1000 K maximal  $10^{-6}$  At.-% Stickstoff. Diese Größenordnung wurde durch einen temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter  ${}^{\circ}L$  wiedergegeben (Abb. 4.16).



**Abb. 4.16:**  
Berechnetes Phasendiagramm N-Zn bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

Die Schmelztemperatur des Zinknitrids ist unbekannt. Barin [89Bar] nennt für die Schmelzentropie des in gleicher Gitterstruktur kristallisierenden Scandiumoxids  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  einen Wert von  $47,4 \text{ J}/(\text{mol K})$ . Darauf aufbauend wurde für Zinknitrid eine Schmelzentropie von  $50 \text{ J}/(\text{mol K})$  gewählt und für die Schmelztemperatur eine Obergrenze von 1000 K abgeschätzt. Im berechneten Phasendiagramm für kondensierte Phasen (Abb. 4.17) ergeben sich für die zinkreiche Schmelze im Gleichgewicht mit Zinknitrid größere Stickstofflöslichkeiten als im thermodynamisch stabilen Gleichgewicht mit gasförmigem Stickstoff.

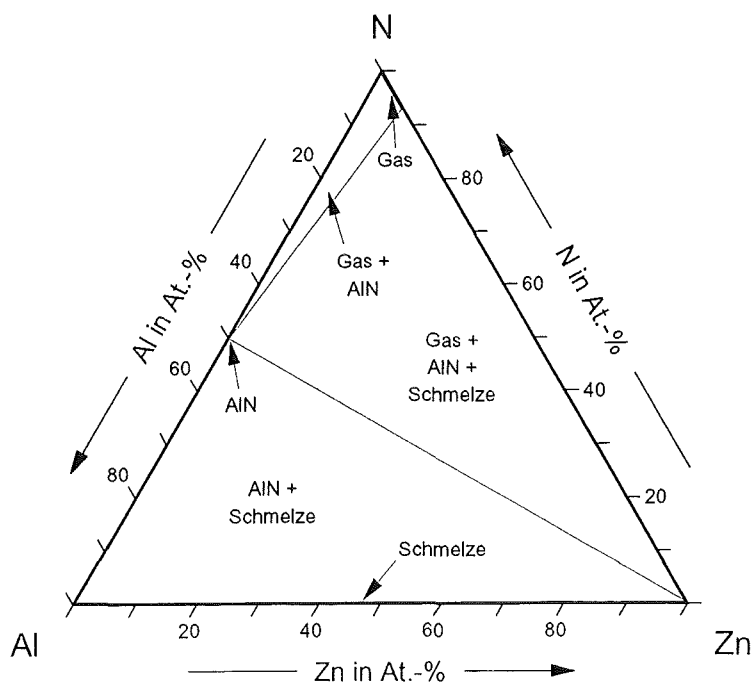


**Abb. 4.17:**  
Berechnetes Phasendiagramm N-Zn ohne Berücksichtigung der Gasphase.

### Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff (Al-N-O)

Da Hillert und Jonsson [92Hil4] keine ternären Parameter für die freie Enthalpie der Schmelze benötigten (Abb. 2.8 und 2.9), konnte die Modellierung der amorphen Phase auf die binären Randsysteme beschränkt bleiben. Ternäre Zusammensetzungen ergeben sich durch reine Extrapolation.

### Aluminium-Stickstoff-Zink (Al-N-Zn)



**Abb. 4.18:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-N-Zn.

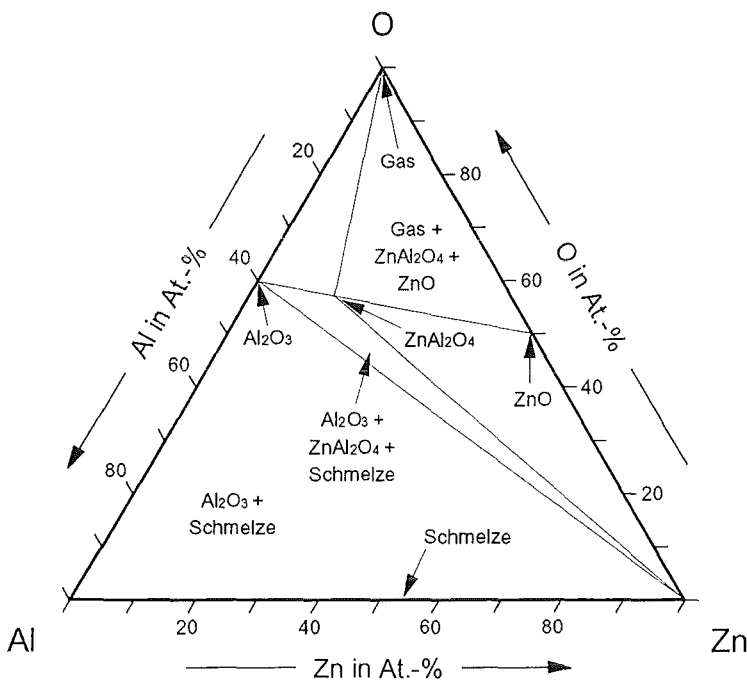
$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$



Ein Phasendiagramm für dieses Stoffsystem lag nicht vor. Ternäre Phasen sind nicht bekannt. Aluminiumnitrid steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit Zink [79Bor]. Das berechnete Phasendiagramm (Abb. 4.18) gibt diese Konode wieder. Die vorliegende Modellierung benötigt keine ternären Parameter und beschränkt sich daher auf die binären Randsysteme.

**Aluminium-Sauerstoff-Zink (Al-O-Zn)**

Es liegen nur wenige Informationen zum Phasendiagramm oder zur Thermodynamik vor. Das in normaler Spinellstruktur kristallisierende Zinkaluminat  $ZnAl_2O_4$  ist die einzige, stabile ternäre Phase [93Nak] (Abb. 4.19). Seine Bildungsenthalpie beträgt ungefähr 45 kJ/mol relativ zu einer entsprechenden Mischung aus  $Al_2O_3$  und  $ZnO$ , die Bildungsentropie ist nur unzureichend bekannt [68Nav, 76Jac]. Da gegenseitige Löslichkeiten dieser drei Oxide nicht bekannt sind, gibt sie die Modellierung als Strichphasen wieder.

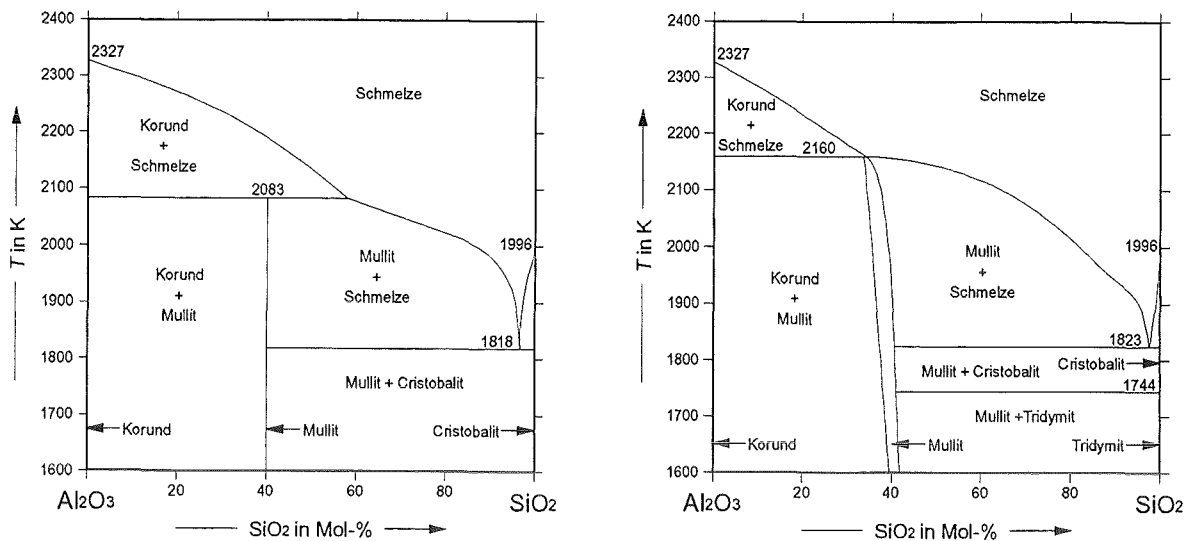


**Abb. 4.19:**  
Berechnetes Phasendiagramm Al-O-Zn.

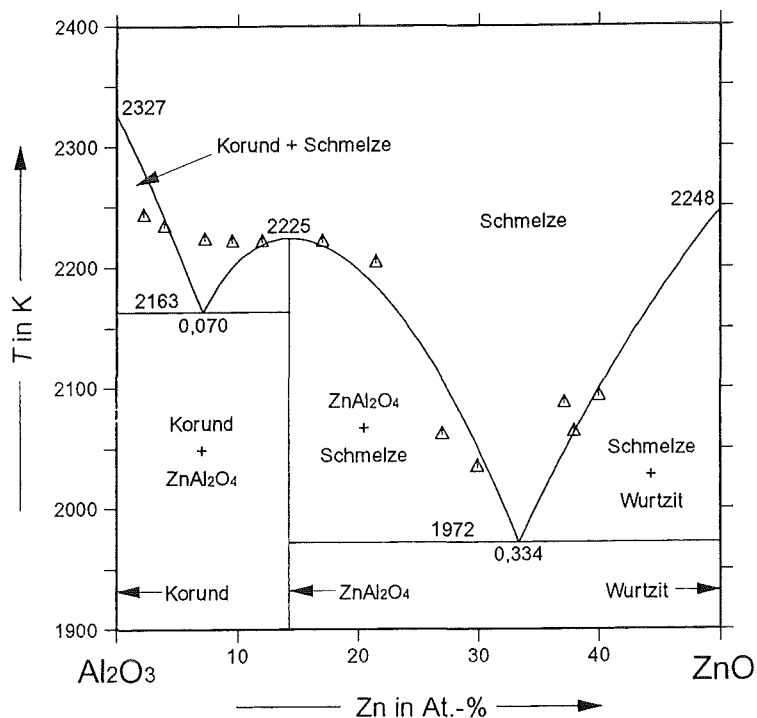
$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

Nach einem Vergleich des von Bunting [32Bun] seinerzeit verwendeten Phasendiagramms für den Schnitt Aluminiumoxid-Siliziumoxid [24Bow] mit heute bekannten [92Hil1] (Abb. 4.20), dienten die von ihm bestimmten Werte zur Liquiduslinie des Schnitts Aluminiumoxid-Zinkoxid dazu, einen temperatur-unabhängigen Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$  zu bestimmen (Abb. 4.21).

**Abb. 4.20:** Schnitt  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  ohne Berücksichtigung der Gasphase nach [24Bow] (links) und [92Hil1] (rechts).



Vor allem die mehrere Interpretationen ermöglichenden Meßpunkte der aluminiumoxidreichen Seite (Abb. 4.21) ließen sich auch bei einer größeren Parameteranzahl nicht wesentlich besser in der von Bunting vorgeschlagenen Form wiedergeben. Die Datenbank enthält daher die einfachste Form der Modellierung.

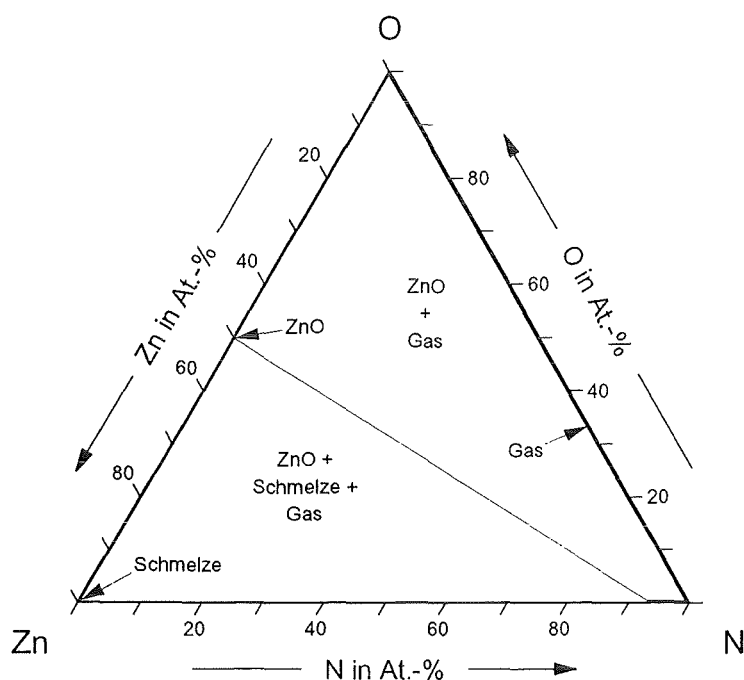


**Abb. 4.21:** Berechneter Schnitt  $Al_2O_3$ - $ZnO$  ohne Berücksichtigung der Gasphase.

△ [32Bun]

### Stickstoff-Sauerstoff-Zink (N-O-Zn)

Im System sind keine ternären Verbindungen bekannt [83Par]. Zu einer eventuellen Löslichkeit von Stickstoff in Zinkoxid liegen keine Informationen vor. Daher erscheint das modellierte Zinkoxid im berechneten Phasendiagramm (Abb. 4.22) als binäre Phase. Die Gasphase ist bei Temperaturen von 1000 K praktisch auf binäre Zusammensetzungen aus Stickstoff mit Sauerstoff oder Zink beschränkt. Ein gasförmiges Gemisch aus Stickstoff, Sauerstoff und Zink tritt erst bei deutlich höheren Temperaturen auf.

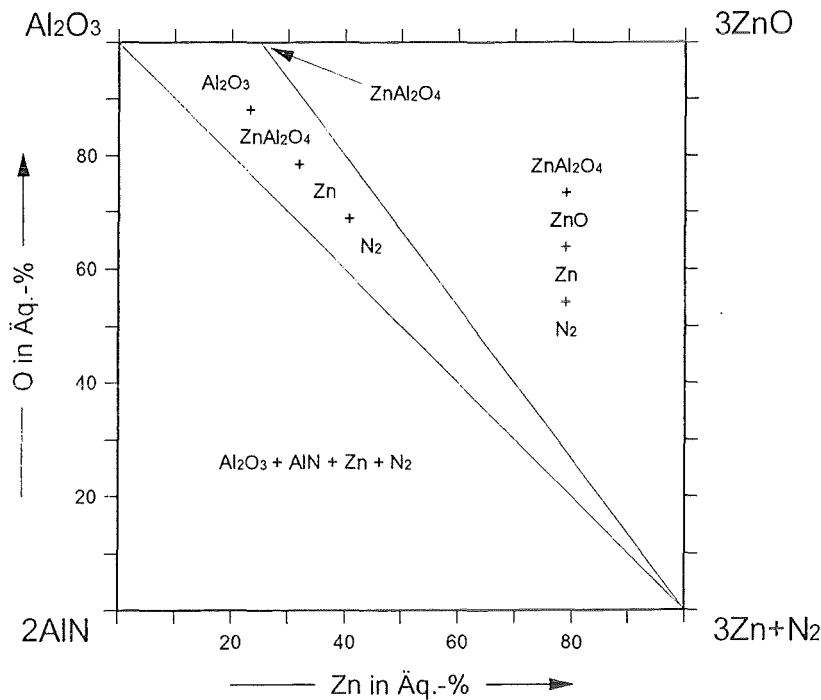


**Abb. 4.22:**  
Berechnetes Phasendiagramm N-O-Zn.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

### Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff-Zink (Al-N-O-Zn)

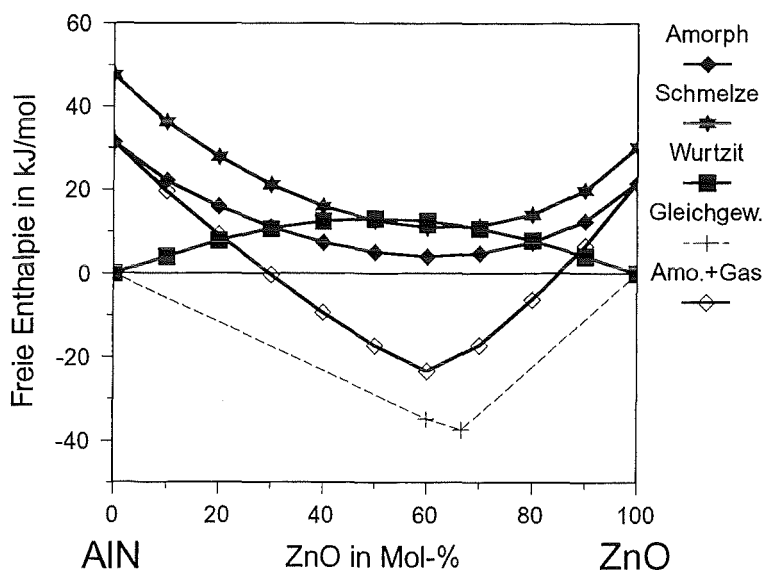
Die experimentellen Ergebnisse (Tab. 4.1) und der Vergleich mit dem Schnitt Aluminiumnitrid-Siliziumkarbid (Kap. 4.1.2) führten für den Schnitt Aluminiumnitrid-Zinkoxid ebenfalls zur Modellierung einer Mischungslücke zwischen den beiden binären Verbindungen. Nach Vergleich der beteiligten Elemente wurde der temperaturunabhängige Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$  der Wurtzitphase für dieses System doppelt so groß gewählt wie für das vorangegangene.



**Abb. 4.23:**  
Berechneter Schnitt im  
quaternären System  
Al-N-O-Zn.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

Obwohl keine stabile Zink-Stickstoff-Verbindung existiert, bilden sich thermodynamische Gleichgewichte aus flüssigem Zink, gasförmigem Stickstoff, Aluminiumoxid und Zinkaluminat (Abb. 4.23). Die Affinität von Aluminium zu Sauerstoff dominiert dieses Phasendiagramm, in dem Aluminiumnitrid und Zinkoxid nur vernachlässigbar kleine gegenseitige Löslichkeiten aufweisen. Deren Berechnung für den einphasigen, metastabilen Zustand ergibt mögliche Mischkristalle in der Wurtzitstruktur für 0 bis ungefähr 30 und für ungefähr 80 bis 100 Mol-% Zinkoxid (Abb. 4.24).



**Abb. 4.24:**  
Berechnete freie  
Enthalpien im Schnitt  
AlN-ZnO relativ zu  
thermodynamisch sta-  
bilem AlN und ZnO.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

Auch bei metastabilen amorphen Zuständen schlägt sich die Tendenz zur Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen nieder. Die berechneten freien Enthalpien für "Amorph" und "Amo.+Gas" gelten für ein ein- bzw. ein zweiphasiges, thermodynamisch metastabiles Phasengleichgewicht (Abb. 4.24). In "Amorph" liegt nur die für den gesamten Nitrid-Oxid-Schnitt (Abb. 4.23) modellierte Phase Amorph vor. Ihre chemische Zusammensetzung entspricht genau der Verbindungslinie Aluminiumnitrid-Zinkoxid. In "Amo.+Gas" liegen zwei Phasen (Amorph und Gas) miteinander im berechneten Gleichgewicht vor. Das Gas besteht aus 40 At.-% Stickstoff und 60 At.-% Zink für alle globalen Zusammensetzungen des Schnitts Aluminiumnitrid-Zinkoxid. Verändert sich diese, so ändert sich nicht die des Gases sondern die der Phase Amorph entsprechend. Letztere liegt in den ternären Schnitten Aluminiumnitrid-Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid-Zinkoxid, aber nicht im quaternären Bereich.

#### 4.1.4 Systeme für den Schnitt SiC-ZnO

Zu diesem quaternären System lagen ebenfalls keine Literaturangaben vor. Die Lage der Phasengrenzen wurden wie im vorangehenden Stoffsystem untersucht. Auch hier existiert keine Konode zwischen den beiden binären Wurtzitkristallen. Stattdessen konnten neben den binären Ausgangsverbindungen Zinkorthosilikat ( $Zn_2SiO_4$ ) und Zink, aber weder Zink-Kohlenstoff-Verbindungen oder Zinkmeta-silikat ( $ZnSiO_3$ ) noch Siliziumdioxid- oder Kohlenstoff-Modifikationen festgestellt werden (Tab. 4.2). Letztere neigen zu amorphen Zuständen und sind dann durch das Guinierverfahren nicht nachweisbar. Siliziumkarbid und Zinkoxid zeigen keine signifikanten gegenseitigen Löslichkeiten. Zwischen ihnen existiert auch kein thermodynamisch stabiles Zweiphasenfeld.

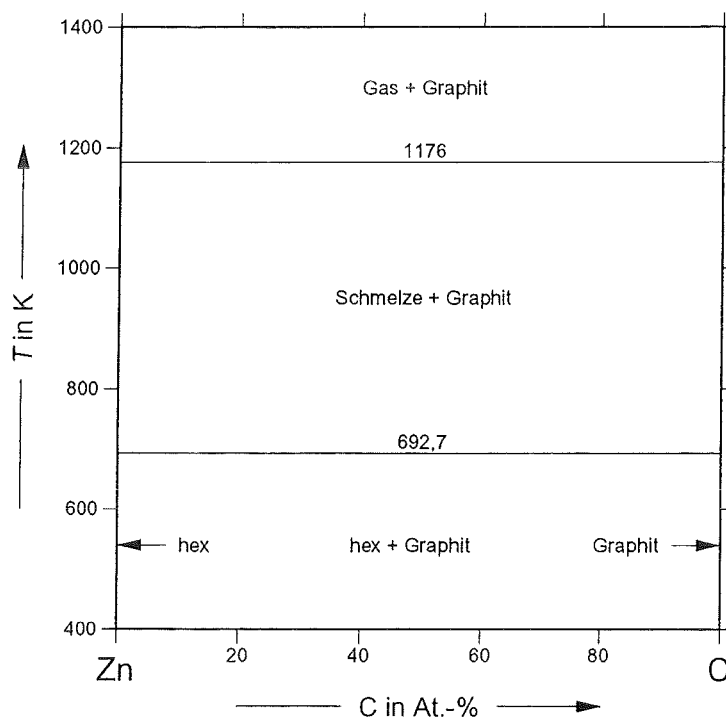
**Tab. 4.2:** Festgestellte Phasen in heißgepreßten SiC-ZnO-Mischungen. Einge-kammerte bilden nur einen kleinen Mengenanteil.

Einwaage in Mol	SiC : ZnO = 2:1		SiC : ZnO = 1:2	
	1200 K	1500 K	1200 K	1400 K
$T_{max}$ in K				
festgestellte Phasen	SiC $Zn_2SiO_4$ (Zn) ZnO	SiC $Zn_2SiO_4$ Zn	(SiC) $Zn_2SiO_4$ ZnO	(SiC) $Zn_2SiO_4$ Zn (ZnO)

Das System Kohlenstoff-Sauerstoff erforderte keine weitere Modellierung.

### Kohlenstoff-Zink (C-Zn)

Für das System lag kein Phasendiagramm vor. Binäre Verbindungen sind nicht bekannt [93Hil]. Zink löst nur vernachlässigbar kleine Mengen von Kohlenstoff [19Ruf]. Die berechnete Löslichkeit von Kohlenstoff in flüssigem Zink ist ebenfalls sehr gering (Abb. 4.25). Die modellierten freien Enthalpien der Schmelze und der amorphen Phase berechnen sich aus denen der beiden Elemente und dem Term für die ideale Löslichkeit.



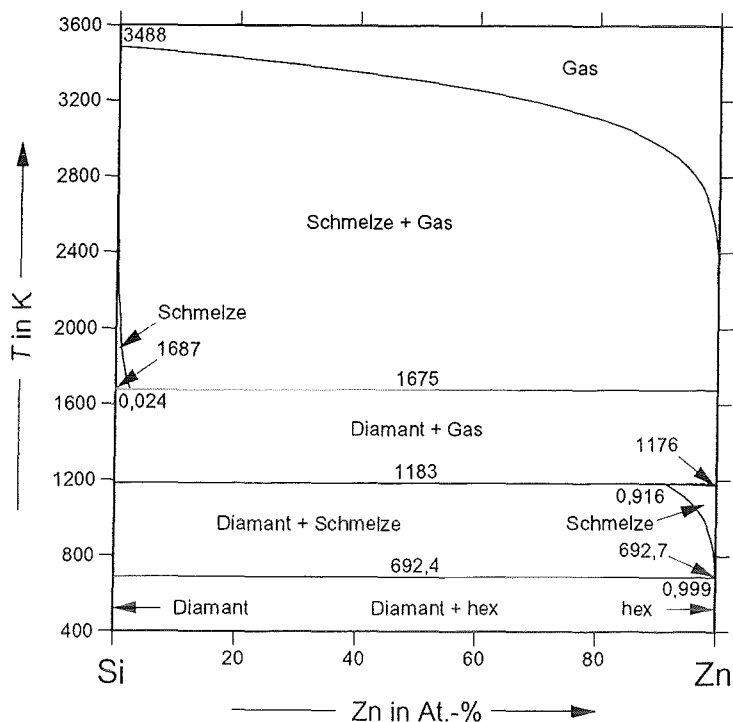
**Abb. 4.25:**  
Berechnetes Phasendiagramm C-Zn bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

### Sauerstoff-Silizium (O-Si)

In seiner Modellierung des Systems (Abb. 2.7) berücksichtigte Hallstedt [92Hal] Quarz, Tridymit und Cristobalit als thermodynamisch stabile Modifikationen des kristallinen Siliziumoxids  $\text{SiO}_2$ . Ihre freien Enthalpien unterscheiden sich nur geringfügig und sind kleiner als die der in dieser Arbeit modellierten amorphen Phase gleicher Zusammensetzung.

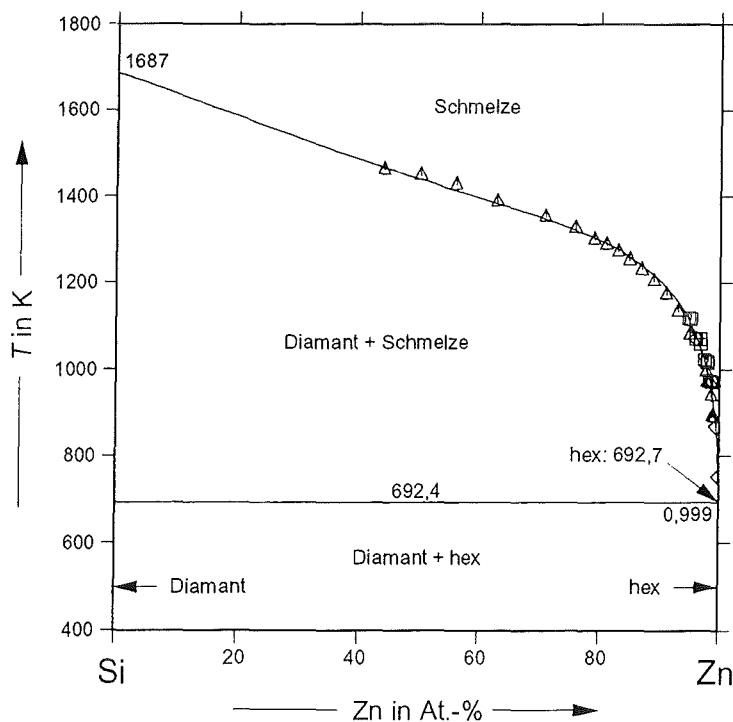
### Silizium-Zink (Si-Zn)

Silizium und Zink bilden bei vernachlässigbar kleinen gegenseitigen Löslichkeiten im festen Zustand keine binären Verbindungen [85Ole] (Abb. 4.26).



**Abb. 4.26:**  
Berechnetes Phasendiagramm Si-Zn bei einem Gesamtdruck von 0,1 MPa.

Mey und Hack [86Mey2] modellierten das System mit zwei temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$  und  ${}^1L$  für die Schmelze und reinen, kristallinen Phasen. Ihre Beschreibung vernachlässigt die freie Enthalpie des Siliziums in der hexagonal dichtgepackten Kristallstruktur [91Din] und ist daher mit dem Parametersatz dieser Arbeit nicht konsistent.



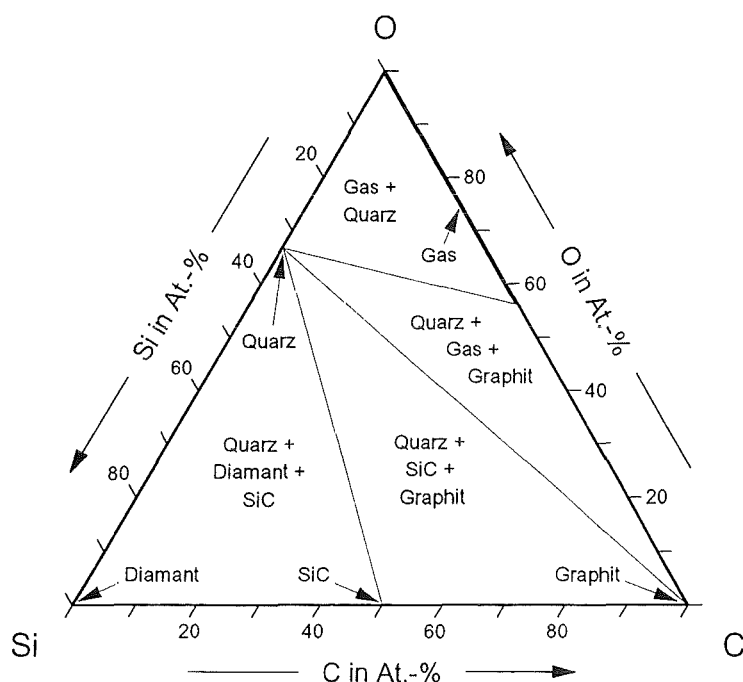
**Abb. 4.27:**  
Berechnetes Phasendiagramm Si-Zn ohne Berücksichtigung der Gasphase.

- [60Thu]
- △ [72Sch]
- ◇ [77Gir]

Die auf den SGTE-Daten für die reinen Elemente [91Din] basierende, vorliegende Modellierung (Abb. 4.27) benötigt einen temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$  für die hexagonale Phase, um die sehr kleine Löslichkeit von Silizium in Zink zu beschreiben. Die Anzahl der Parameter für die Schmelze wurde anhand der Liquiduslinie [60Thu, 72Sch, 77Gir] auf zwei temperaturunabhängige Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$  und  ${}^1L$  halbiert.

### Kohlenstoff-Sauerstoff-Silizium (C-O-Si)

Das ternäre Phasendiagramm ist hinreichend gut bekannt [94Rot]. Es zeigt vernachlässigbar kleine gegenseitige Löslichkeiten von SiC und SiO<sub>2</sub> [92Hil3]. Metastabile, ternäre Verbindungen treten bei der Oxidation von Siliziumkarbid als Zwischenprodukte auf, sind jedoch thermodynamisch nicht stabil [80Pam, 83Smi, 88Wad, 93Jha, 94Hal]. Das berechnete Phasendiagramm (Abb. 4.28) ergibt sich ohne zusätzliche ternäre Parameter durch die Extrapolation der Modellierungen der binären Systeme.



**Abb. 4.28:**  
Berechnetes Phasendiagramm C-O-Si.

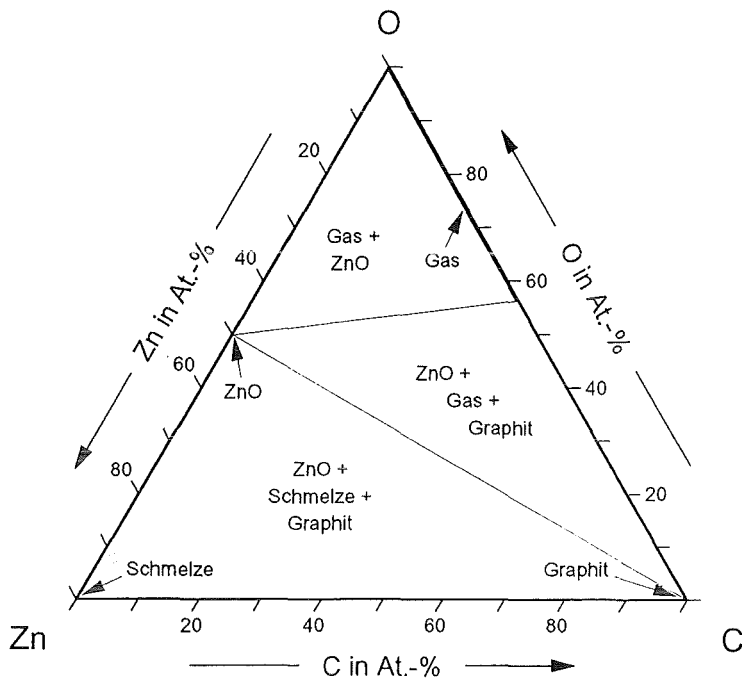
$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

### Kohlenstoff-Sauerstoff-Zink (C-O-Zn)

Für dieses Systems lag kein Phasendiagramm vor. Die tabellierten thermodynamischen Daten für ternäre Zusammensetzungen beschränken sich auf Zinkcarbonat ZnCO<sub>3</sub> [89Bar]. Darüber hinaus existieren keine ternären Verbindungen [93Hil]. Das unter Normalbedingungen stabile Zinkcarbonat zersetzt sich bei Temperaturen über 394 K in Zinkoxid und gasförmiges



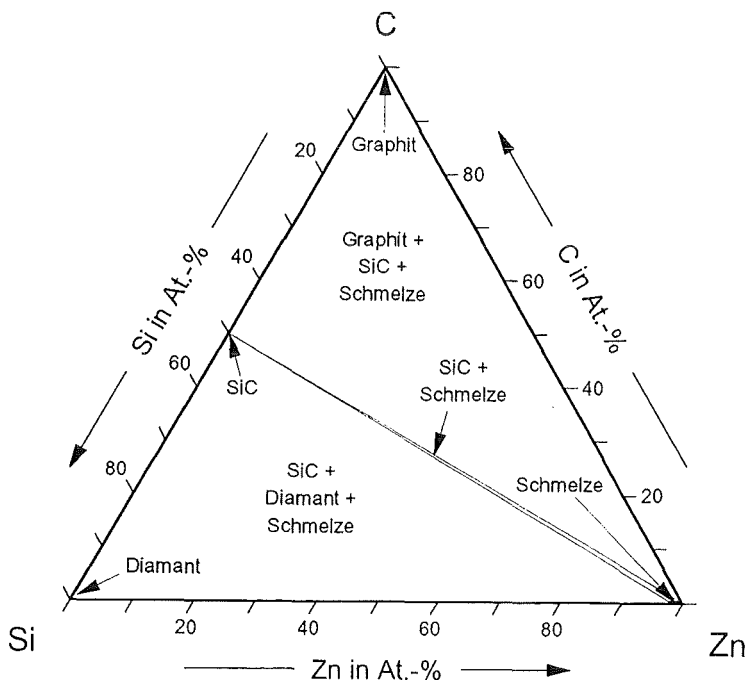
Kohlendioxid. Beim Druck und der Temperatur des berechneten Phasendiagramms (Abb. 4.29) ist es thermodynamisch nicht stabil.



**Abb. 4.29:**  
Berechnetes Phasendiagramm C-O-Zn.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

**Kohlenstoff-Silizium-Zink (C-Si-Zn)**



**Abb. 4.30:**  
Berechnetes Phasendiagramm C-Si-Zn.

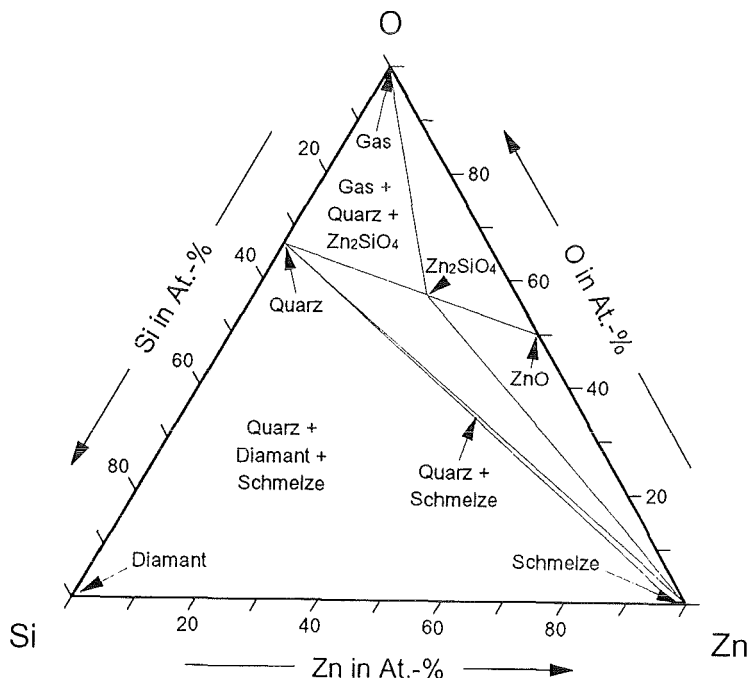
$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

Das Phasendiagramm ist unbekannt. Untersuchungen zur Reaktion zwischen eutektischen Al-Zn Legierungen und SiC-Al Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen lieferten keinen Hinweis auf neue ternäre Verbindungen [87Mos]. Die

Extrapolation der binären Modellierungen ohne zusätzliche ternäre Parameter ergab das berechnete Phasendiagramm (Abb. 4.30).

### Sauerstoff-Silizium-Zink (O-Si-Zn)

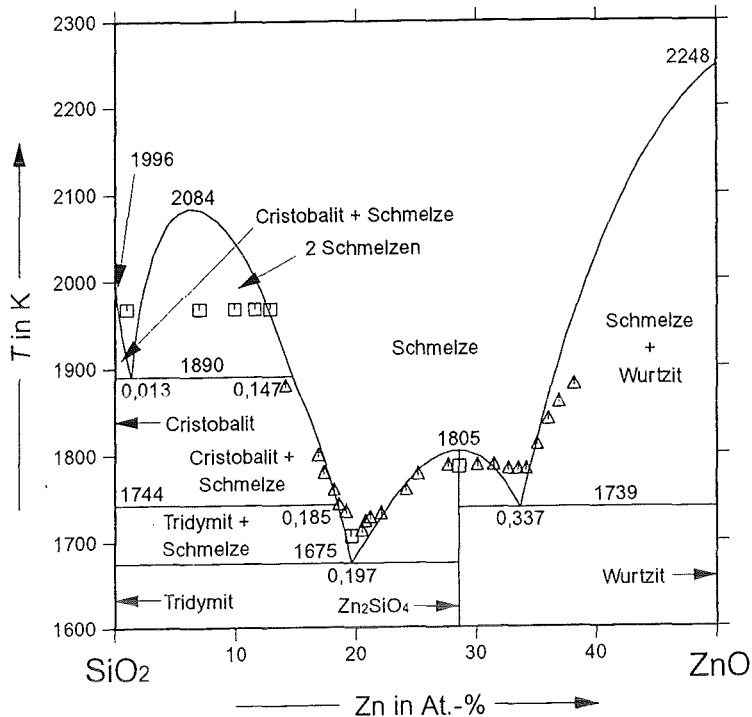
Wegen der Bedeutung für die Mineralogie und die Glasherstellung konzentrierten sich die Untersuchungen im ternären System auf den Schnitt  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ . In Abhängigkeit des Drucks treten Zinkortho- und -metasilikat ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{ZnSiO}_3$ ) in verschiedenen Kristallstrukturen auf [71Syo, 90Aka]. Unter Normalbedingungen ist jedoch nur die inverse Spinellstruktur des Minerals Willemit thermodynamisch stabil (Abb. 4.31).



**Abb. 4.31:**  
Berechnetes Phasendiagramm O-Si-Zn.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

Buntings [30Bun] experimentelle Werte zur Liquiduslinie des Schnitts Siliziumdioxid-Zinkoxid dienen zur Bestimmung von zwei temperaturabhängigen Wechselwirkungsparametern  ${}^0L$  und  ${}^1L$  für die Schmelze (Abb. 4.32). Wie beim Schnitt Aluminiumoxid-Zinkoxid (Kap. 4.1.3) wurde wiederum die einfachste Modellierung gewählt, da aufwendigere Versionen mit einer größeren Parameteranzahl den Schnitt auch nicht vollständig befriedigend wiedergaben. Die mit den binären Parametern sowie diesen ternären für Willemit, Schmelze und die amorphe Phase berechneten Phasengleichgewichte im System O-Si-Zn ergaben eine zu große Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in der zinkreichen Schmelze. Um sie auf die Größenordnung der Sauerstofflöslichkeit zu reduzieren, wurde ein temperaturunabhängiger Wechselwirkungsparameter  ${}^0L$  für Zn und  $\text{SiO}_2$  in der Schmelze und der amorphen Phase hinzugefügt (Abb. 4.31)



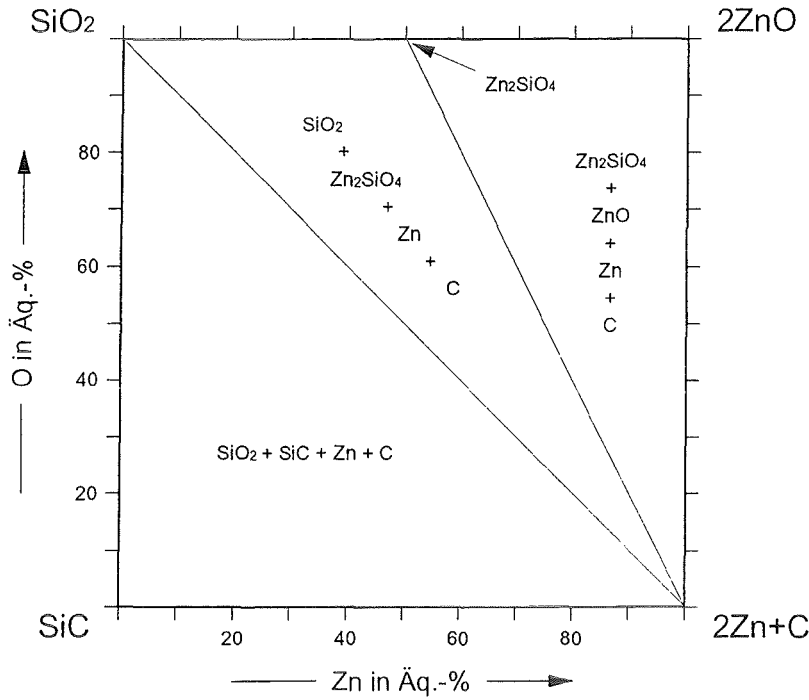
**Abb. 4.32:**  
 Berechneter Schnitt  
 SiO<sub>2</sub>-ZnO ohne  
 Berücksichtigung der  
 Gasphase.

□ Δ [30Bun]

### Kohlenstoff-Sauerstoff-Silizium-Zink (C-O-Si-Zn)

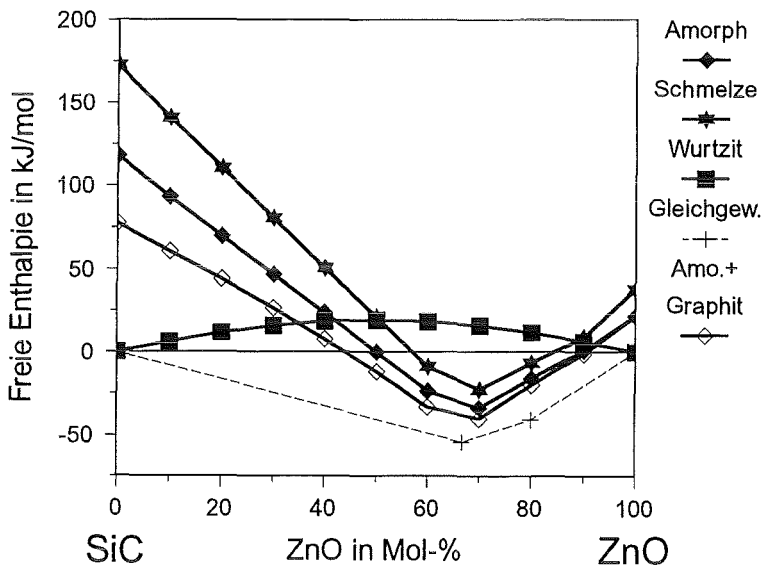
Auch in diesem System ergibt die Modellierung eine Mischungslücke im Wurtzit. Wegen der Unterschiede der beteiligten Elemente wurde der temperatur-unabhängige Wechselwirkungsparameter  ${}^{\circ}L$  für Siliziumkarbid und Zinkoxid gegenüber den anderen beiden Systemen nochmals vergrößert. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegen Siliziumkarbid und Zinkoxid fast stöchiometrisch vor (Abb. 4.33). Zwischen ihnen existiert keine Konode. Stabilere Mehrphasengleichgewichte umfassen Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub> in Quarz-Modifikation), Zinkorthosilikat (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), Schmelze (Zn) und Graphit (C).

Die freien Enthalpien beschränken mögliche, metastabile Wurtzitstruktur-Mischkristalle auf Zusammensetzungen zwischen 0 und ungefähr 40 sowie zwischen ungefähr 90 und 100 Mol-% Zinkoxid (Abb. 4.34). Die einphasige, amorphe (Si<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)(C<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>)-Phase weist eine größere freie Enthalpie auf als zweiphasige Mischungen aus Amorph und Graphit, da C-Zn Bindungen keine Erniedrigung der freien Enthalpie bewirken. Für Amorph+Graphit liegt die chemische Zusammensetzung der amorphen Phase nahe dem ternären Schnitt Silizium-Zinkoxid mit maximalen Kohlenstoffgehalten von 1 At.-%.



**Abb. 4.33:**  
Berechneter Schnitt im  
quaternären System  
C-O-Si-Zn.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$



**Abb. 4.34:**  
Berechnete freie  
Enthalpien im Schnitt  
SiC-ZnO relativ zu  
thermodynamisch sta-  
bilem SiC und ZnO.

$T=1000\text{ K}$   
 $p=0,1\text{ MPa}$

#### 4.1.5 Folgerungen für die Schichtherstellung

Die Berechnungen anhand der thermodynamischen Modellierung ergeben zwei prinzipiell unterschiedliche Ergebnisse für die drei behandelten quaternären Stoffsysteme.

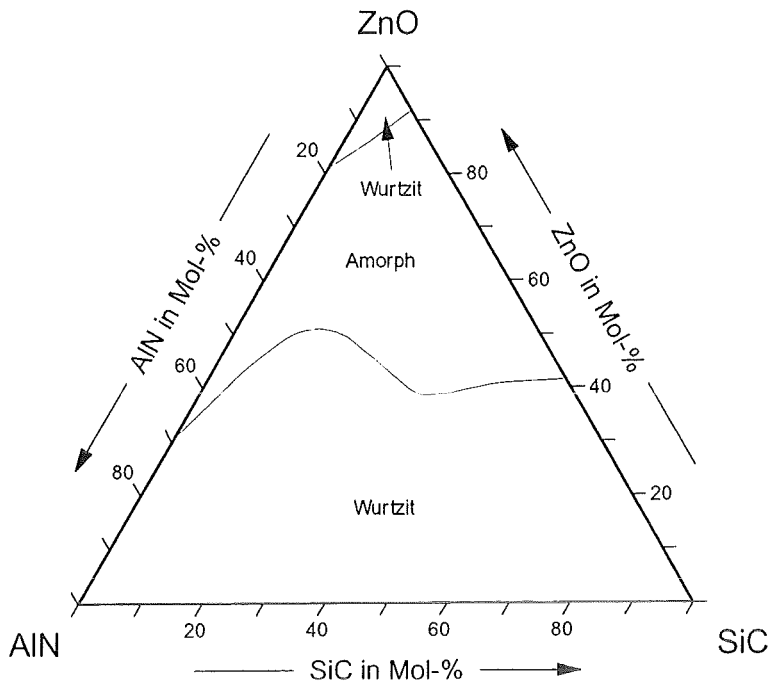
Aluminiumnitrid und Siliziumkarbid liegen miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Metastabile, einphasige  $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)(\text{N}_{1-x}\text{C}_x)$ -Mischkristalle in Wurtzitstruktur sind für alle  $0 < x < 1$  möglich, da sie nur geringfügig größere freie Enthalpien aufweisen als der Gleichgewichtszustand, die amorphe Phase dagegen deutlich größere.

Aluminiumnitrid und Zinkoxid liegen nicht miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Die mit einer großen Erniedrigung der freien Enthalpie verbundene Bildung von Al-O Bindungen und das Gegenteil für N-Zn Bindungen bewirken eine thermodynamische Triebkraft für die Entmischung der Elemente und behindern dadurch die Mischkristallbildung bei einer PVD-Beschichtung:

- Die Entmischung wegen der energetisch günstigen Al-O Bindungen führt zu aluminium- und sauerstoffreichen Schichten mit Stickstoff oder Zink als drittem Element.
- Einphasige Schichten der Zusammensetzung  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  ermöglichen metastabile, aluminiumnitrid- ( $x < 0,3$ ) oder zinkoxidreiche ( $0,8 < x$ ) Wurtzitstruktur-Mischkristalle. Für  $0,3 < x < 0,8$  bildet sich eine amorphe Phase.

Siliziumkarbid und Zinkoxid liegen ebenfalls nicht miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht vor. O-Si und C-Zn Bindungen verhalten sich analog zum vorangehenden System. In den beiden letztgenannten Stoffsystemen sind die thermodynamischen Triebkräfte für eine Abweichung der chemischen Zusammensetzung quaternärer Schichten aus den Schnitten Aluminiumnitrid-Zinkoxid bzw. Siliziumkarbid-Zinkoxid zusammen mit den Verhältnissen für einphasige Zustände zu berücksichtigen, da beide die Mischkristallbildung beeinflussen.

Für einphasige Zustände liefert die Extrapolation der Daten für Wurtzit und Amorph in das Sechsstoffsystem eine darüber hinausgehende Abschätzung der beim Mischen der drei binären Verbindungen zu erwartenden Gitterstrukturen (Abb. 4.35). Die unter der Bedingung der gleichen freien Enthalpie und der gleichen chemischen Zusammensetzung der Phasen berechneten Kurvenverläufe können jedoch nur die ungefähre Größenordnung der Löslichkeit angeben. Danach löst Zinkoxid in einer metastabilen Wurtzitstruktur bis zu ungefähr 20 Mol-% Aluminiumnitrid oder 10 Mol-% Siliziumkarbid. Die metastabile, vollständige Mischbarkeit von Aluminiumnitrid und Siliziumkarbid erstreckt sich bis zu ungefähr 40 Mol-% Zinkoxid.



**Abb. 4.35:**

Durch Extrapolation berechnete Zusammensetzungen, für die eine metastabile Wurtzitstruktur möglich (Wurtzit) bzw. nicht möglich (Amorph) ist.

Zinkoxid und Aluminiumnitrid lassen sich je nach Konfiguration der PVD-Anlage bei Substrattemperaturen zwischen 300 und 800 K in texturierter Wurtzitstruktur abscheiden. Siliziumkarbid ist gegen Veränderungen der Abscheidebedingungen sehr empfindlich. Es erfordert Substrattemperaturen um 1100 K und kristallisiert dann texturiert in der kubischen Sphaleritstruktur (Kap. 2.2.3). Für die beiden erstgenannten binären Verbindungen sollten sich daher eher gleiche Substrattemperaturen und Gesamtdrucke finden lassen als für eine Kombination einer dieser Verbindungen mit Siliziumkarbid. Im Falle gleicher Parameter für die binären Verbindungen können diese auch für die quaternären Zusammensetzungen übernommen werden. Als quaternäre Aktor- oder Sensormaterialien lassen zinkoxidreiche Zusammensetzungen einen größeren piezoelektrischen Effekt erwarten als aluminiumnitrid- oder siliziumkarbidreiche, weil dieser von Zinkoxid über Aluminiumnitrid zu Siliziumkarbid immer weiter abnimmt (Kap. 2.2.1).

Für die experimentellen Untersuchungen wurde daher der Schnitt AlN-ZnO des quaternären Systems Al-N-O-Zn ausgewählt. Nach der Abscheidung der beiden binären Randverbindungen als c-Achsen-texturierte, piezoelektrische Funktionsschichten für Biegebalkenaktoren sollte von Zinkoxid ausgehend immer mehr Aluminiumnitrid hinzugefügt werden, bis sich die Schichtstruktur von Wurtzit zu Amorph geändert hat. Dabei war zu klären, wie stark die Sauerstoffaffinität des Aluminiums die Stöchiometrie der Schichten und die Bildung der Phasen beeinflusst.

## 4.2 PVD-Beschichtungen

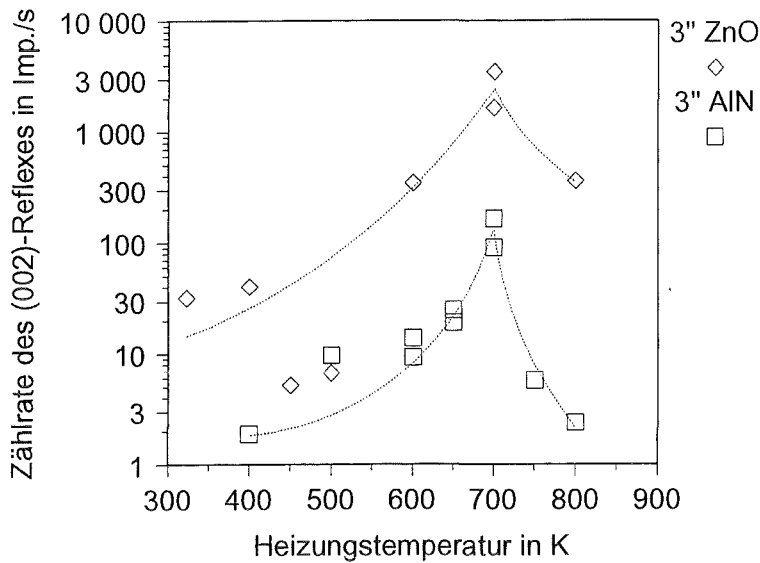
Zunächst wird die Optimierung der Abscheideparameter Heizungstemperatur, Targetleistung und Sputtergaszusammensetzung für die binären Randverbindungen Aluminiumnitrid und Zinkoxid behandelt. Parametersätze für deren Abscheidung als c-Achsen-texturierte, dünne Schichten bei verschiedenen Targets und PVD-Anlagengeometrien bilden den Anknüpfungspunkt für die Ergebnisse der dünnen quaternären Schichten des Systems Aluminium-Stickstoff-Sauerstoff-Zink.

### 4.2.1 Abscheideparameter

Die Reinheit der Verbindungstargets (Aluminiumnitrid und Zinkoxid) betrug 99,9 %, die der Metalltargets (Aluminium und Zink) 99,99 %. Der Gesamtgasdruck lag bei 0,4 Pa. Die Angabe der Sputtergaszusammensetzung erfolgt in Volumenprozent. Substrate aus Molybdän führten gegenüber solchen aus Silizium nicht zu meßbar besseren Schichten, waren jedoch mit einem deutlich größeren Präparationsaufwand verbunden. Alle in diesem Kapitel erwähnten Aktoren wurden daher mit Siliziumsubstraten hergestellt.

#### Heizungstemperatur

Die Änderung der Röntgendiffraktogramme als Maß für die Schichtkristallinität diente bei fester Targetleistung und Sputtergaszusammensetzung zur Bestimmung der geeigneten Heizungstemperatur (Abb. 4.36). Im Gegensatz zu Schichten aus Aluminiumnitrid bilden sich in solchen aus Zinkoxid bereits bei 322 K kleine, durch Röntgendiffraktometrie deutlich nachweisbare, c-Achsen-orientierte Zinkoxidkristallite. Temperaturen um 500 K führen zu schlechteren Ergebnissen. Erst bei einer weiteren Erhöhung auf Werte um 700 K ergeben sich für beide Materialien klar texturierte Schichten. Die Intensitäten des (002)-Reflexes der Zinkoxidschichten übertreffen die der Aluminiumnitridschichten um den Faktor 10. Eine weitere Erhöhung der Heizungstemperatur führt zu einer Abnahme der gemessenen Intensitäten.

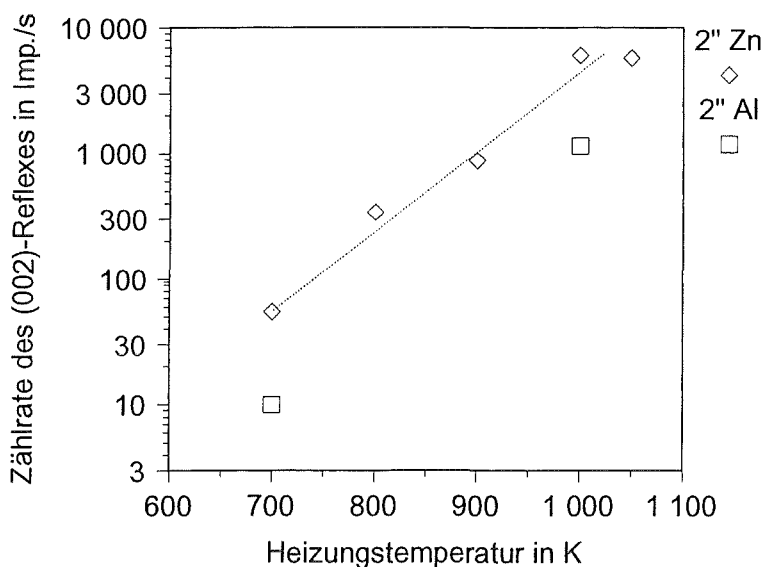
**Abb. 4.36:**

Zählrate des (002)-Reflexes in Abhängigkeit der Heizungstemperatur.

3" ZnO: 75 W, 20% O

3" AlN: 400 W, 15% N

Gegenüber den 3"-Targets erfordern die mit dem Dreifachhalter für 2"-Sputterquellen hergestellten, texturierten Schichten höhere Heizungstemperaturen. Ihre Variation zeigt, daß Werte von 1000 K sowohl für Zinkoxid als auch für Aluminiumnitrid zu deutlich kristallineren, texturierteren Schichten führen als solche von 700 K (Abb. 4.37). Die Erhöhung der Heizungstemperatur um 300 K bewirkt für beide Materialien eine Steigerung der Intensitäten des (002)-Reflexes um den Faktor 100. Die Werte des Zinkoxids übertreffen die des Aluminiumnitrids dabei jeweils um den Faktor 5.

**Abb. 4.37:**

Zählrate des (002)-Reflexes in Abhängigkeit der Heizungstemperatur.

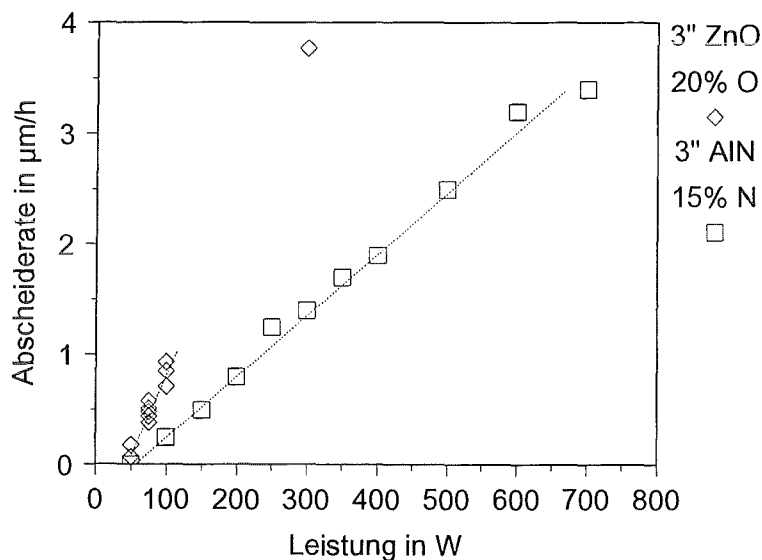
2" Zn: 100 W, 80% O

2" Al: 500 W, 60% N



## Targetleistung

Für feste Substrattemperatur und Sputtergaszusammensetzungen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Targetleistung und der Abscheiderate (Abb. 4.38). Die Abscheiderate des Zinkoxids übertrifft die des Aluminiumnitrids ungefähr um den Faktor 3.

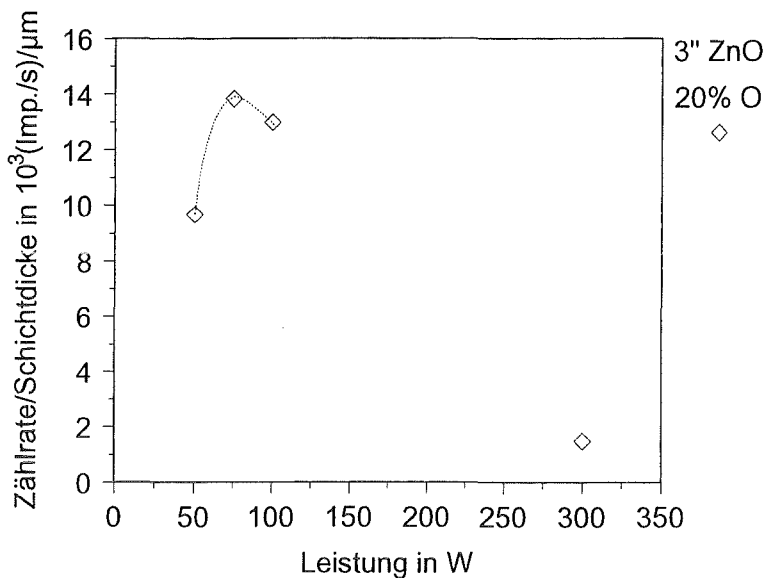


**Abb. 4.38:**  
Abscheiderate in Abhängigkeit der Targetleistung.

Da in einer dickeren Schicht mehr Atomebenen zur Reflexion beitragen, dient der Quotient aus der Zählrate des (002)-Reflexes und der Schichtdicke zur Abschätzung des Einflusses der Targetleistung auf die Schichttextur. Werte um 75 W für Zinkoxid und um 300 W für Aluminiumnitrid ergeben die höchsten spezifischen Zählraten (Abb. 4.39 und 4.40). Diese für konstante Schichtdicken ermittelten Werte decken sich mit denen für gleiche Beschichtungszeiten (vgl. 3" AlN in Abb. 4.41).

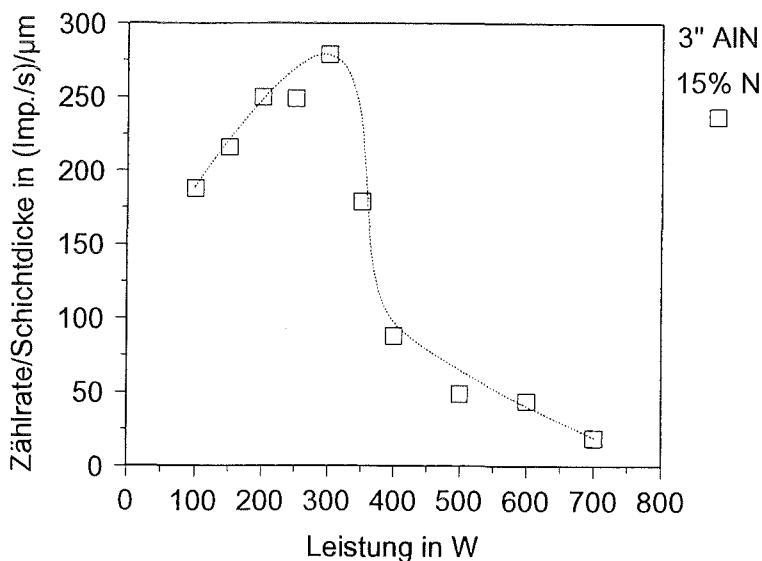
Für eine konstante Reaktivgaszusammensetzung und Heizungstemperatur erfolgte die Optimierung der Schichttextur und -stöchiometrie über die Wahl des Gesamtdrucks und der Targetleistung. Bei einer Erhöhung des Drucks ist die Leistung zu vermindern und umgekehrt, um das Metall/Reaktivgas-Verhältnis und die kinetische Energie der Teilchen anzupassen. Bei den Versuchen zur Vergrößerung der Textur der Aluminiumnitridschichten zeigte sich, daß sich der Einfluß des Gesamtdrucks auf die durch die Röntgendiffraktogramme wiedergegebene Schichtstruktur durch eine Optimierung der Targetleistung

kompensieren läßt. Der Gesamtdruck wurde daher auf 0,4 Pa festgesetzt und erscheint im weiteren nicht als explizit untersuchte Einflußgröße.



**Abb. 4.39:**

Auf die Schichtdicke bezogene Zählrate des (002)-Reflexes in Abhängigkeit der Targetleistung.

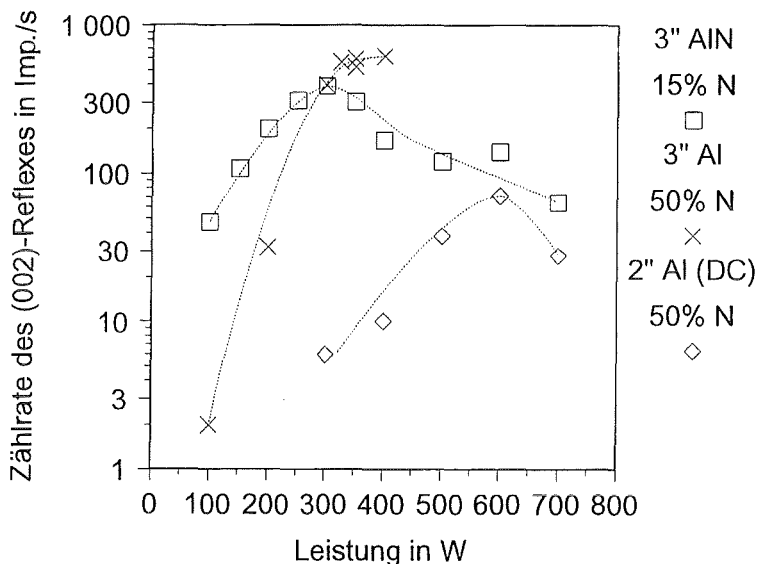


**Abb. 4.40:**

Auf die Schichtdicke bezogene Zählrate des (002)-Reflexes in Abhängigkeit der Targetleistung.

Am Beispiel der Targetleistung für Aluminiumnitridschichten lassen sich die nichtlinearen gegenseitigen Abhängigkeiten innerhalb des beim PVD-Verfahren auftretenden Plasmaprozesses verdeutlichen. Bei einer Heizungstemperatur von 700 K hängen z. B. die Targetleistung und die Sputtergaszusammensetzung vom verwendeten Target und der Geometrie des Plasmariums ab (Abb. 4.41). Beim Wechsel von einem 3"-Verbindungs- zu einem 3"-Metalltarget muß der im Target

fehlende Stickstoff über das Sputtergas zur Verfügung gestellt werden. Bei gleicher Geometrie liegt das Maximum der Zählraten nach einem einstündigen Beschichtungsprozeß bei leicht erhöhten Verhältnissen von Targetleistung zu Targetfläche (6,6 bzw. 7,7 W/cm<sup>2</sup>). Es erhöht sich jedoch ungefähr um den Faktor vier beim Wechsel von 3"-Targets mit Wechsellspannungsversorgung zu einem 2"-Metalltarget im Dreifachhalter mit Gleichspannungsversorgung (29,6 W/cm<sup>2</sup>).



**Abb. 4.41:**

Zählrate des (002)-Reflexes in Abhängigkeit der Targetleistung.  
Heizungstemp. = 700 K  
Beschichtungszeit = 1 h

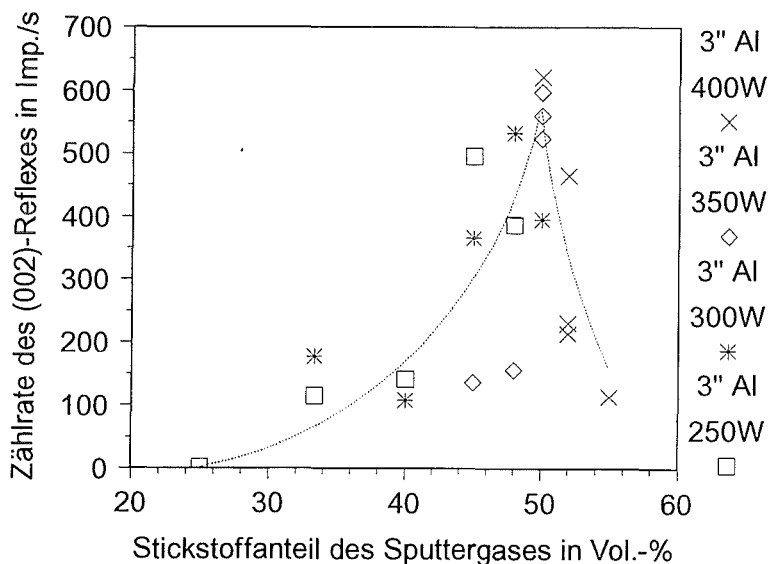
Alle 3"-Targets wurden ausschließlich mit einer Wechsellspannungsversorgung betrieben. Für 2"-Targets kamen sowohl Wechsel- als auch Gleichspannungsversorgungen zum Einsatz. Mit beiden ließen sich geeignete Aluminiumnitridschichten herstellen (2" Al-Target + Stickstoff/Argon). Für Zinkoxidschichten (2" Zn-Target + Sauerstoff/Argon) ergab sich jedoch bei der Verwendung einer Gleichspannungsversorgung trotz einzelner guter Ergebnisse kein stabiler Arbeitspunkt, so daß schließlich auf eine Wechsellspannungsversorgung zurückgegriffen wurde.

Bei der Abscheidung der quaternären Schichten durch den gleichzeitigen Betrieb eines Aluminium- und eines Zinktargets mit Gleich- bzw. Wechsellspannungsversorgung in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gasgemisch bildete sich kein stationäres Plasma aus. Die schlagartige Ausweitung des von ihm ausgefüllten Raums bzw. dessen langsames Schrumpfen ging einher mit einer entsprechenden Änderungen der Spannung und des Stroms am Aluminiumtarget. Eine mögliche Erklärung stellen die Bildung und das Durchbrechen eines elektrisch isolierenden Aluminiumoxidfilms an dessen Oberfläche dar. Diese

Erscheinungen traten bei der Verwendung von Wechselspannungsversorgungen für beide Metalltargets und eines Sauerstoff/Stickstoff-Gasgemischs nicht auf.

### Sputtergaszusammensetzung

Das nichtreaktive Magnetronsputtern von 3"-Verbindungstargets in reinem Argon führte zu stark unterstöchiometrischen Schichten. Die Röntgendiffraktogramme enthielten neben Zählraten für schlecht texturiertes Zinkoxid bzw. Aluminiumnitrid auch solche für metallisches Zink bzw. Aluminium. Da der in den Verbindungstargets enthaltene Sauerstoff bzw. Stickstoff nur zum Teil in die Schichten eingebaut wird, muß der Gehalt der beiden Elemente in den Schichten durch ihre Zumischung in das Sputtergas erhöht werden. Die Verwendung von 3"-Verbindungstargets mit festen Sauerstoff/Argon bzw. Stickstoff/Argon-Gemischen ermöglicht gut kristalline, binäre Schichten durch die Optimierung der Targetleistung. Metalltargets erfordern demgegenüber höhere Reaktivgasgehalte. Erneut beeinflussen sich Targetleistung und Sputtergaszusammensetzung. Vergleicht man die Röntgendiffraktogramme von Aluminiumnitridschichten, die mit dem 3" Aluminium-Target und einem variablen Stickstoff/Argon-Gemisch hergestellt wurden, so ergeben sich die besten Schichten für Targetleistungen von 350 bis 400 W und Stickstoffgehalte von 50 bis 52 Vol.-% (Abb. 4.42).



**Abb. 4.42:**  
Zählrate des (002)-  
Reflexes in Abhängig-  
keit des Stickstoff-  
gehalts des Sputter-  
gases.  
Heizungstemp. = 700 K  
Beschichtungszeit = 1 h

Geeignete Parameter für 2"-Targets liegen bei höheren Wechselspannungsleistungen pro Targetfläche und höheren Reaktivgasgehalten:

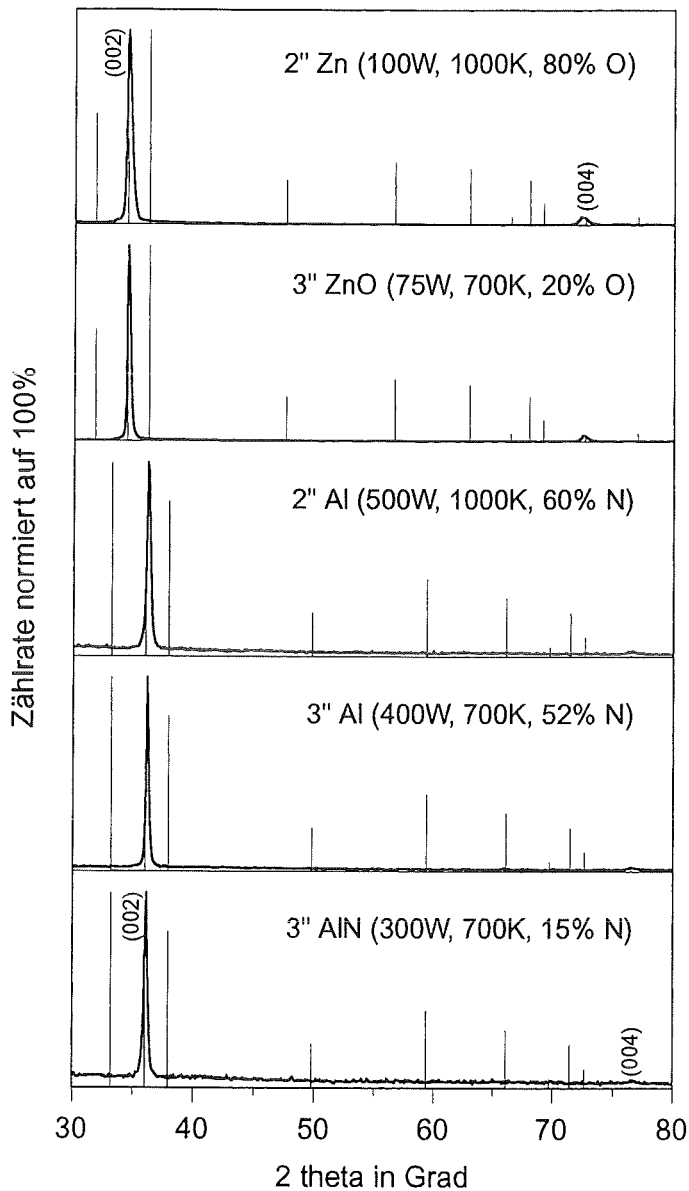
2" Aluminium:	500 W	60-65 Vol.-% Stickstoff
2" Zink:	150 W	60-85 Vol.-% Sauerstoff

Die Wechselspannungsleistung von 500 W für das 2" Aluminiumtarget stellt die zulässige Maximalleistung der Sputterquelle dar.

Einen in der Literatur nicht beschriebenen Abscheideparameter stellt das Betriebsalter des Targets und damit dessen aktueller Zustand dar. Vor allem Zinktargets zeigten sich relativ kurzlebig. Bei 6 mm Targetdicke erreichte der Erosionsgraben bereits nach ungefähr 13 kWh eine Tiefe von 5 mm. Diese geänderte Geometrie führt zu einer größeren Targetoberfläche im Bereich stärkerer Magnetfelder. Gleichzeitig erhöht sich der Sauerstoffbedarf von ca. 60 Vol.-% für ein neues auf ca. 85 Vol.-% für ein fast verbrauchtes Target.

#### **Geeignete Abscheideparameter für die binären Randverbindungen**

Die Zählraten der (002)- und (004)-Reflexe für Zinkoxid übertreffen die für Aluminiumnitrid deutlich (Abb. 4.43). Die geringfügig zu größeren Beugungswinkeln verschobenen (002)-Reflexe deuten auf kleinere Gitterkonstanten  $c$  als bei den Kompaktmaterialien hin (vgl. Kap. 4.2.3). Die aus der Halbwertsbreite der (002)-Reflexe berechneten Kristallitgrößen liegen um 50 nm für 3"- und um 30 nm für 2"-Targets. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt die chemische Analyse der Schichten für Zinkoxid stöchiometrische oder leicht sauerstoffreiche Zusammensetzungen. In den in der gleichen Beschichtungsanlage hergestellten Aluminiumnitridschichten findet sich jedoch immer ein nicht zu vernachlässigender Sauerstoffanteil (Tab. 4.3).

**Abb. 4.43:**

Röntgendiffraktogramme für dünne Schichten der binären Randverbindungen. (002)- und (004)-Reflexe kennzeichnen ihre c-Achsen-Textur. Die den JCPDS-Karten 36-1451 (ZnO) bzw. 25-1134 (AlN) entnommenen relativen Intensitäten anderer Gitterebenen sind zum Vergleich als senkrechte Striche eingetragen (vgl. Tab. 4.3).

**Tab. 4.3:** Chemische Analysen (EMPA, in At.-%) zu Schichten der binären Randverbindungen (vgl. Abb. 4.43).

	2'' Zn	3'' ZnO	2'' Al	3'' Al	3'' AlN
Aluminium	/	/	47,4	46,0	47,5
Stickstoff	/	/	45,7	50,2	46,3
Sauerstoff	50,2	51,1	6,9	3,8	6,2
Zink	49,8	48,9	0,0	/	/

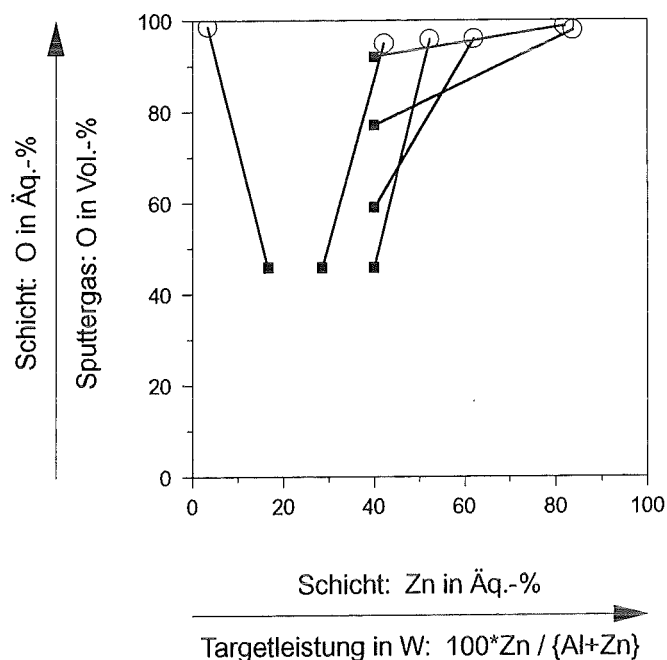
Die laut Literatur [93Zhe] durch den Sauerstoff bedingte geringere Kristallinität deckt sich mit den geringeren Zählraten der Aluminiumnitridschichten. Die Zuordnung der gemessenen Stickstoff- und Sauerstoffgehalte zu Aluminiumnitrid bzw. -oxid ergibt überstöchiometrische Zusammensetzungen. Die Schichten enthalten also durchgehend zu wenig Aluminium. Eine Reduzierung des Stickstoffgehalts im Sputtergas führte jedoch zu einer Abnahme der Zählraten des für die c-Achsen-Textur maßgebenden (002)-Reflexes des Aluminiumnitrids und zum Auftreten anderer Gitterorientierungen, vor allem (100), (101) und (103). Letztere kennzeichnen die Unterstöchiometrie [94Lee] und traten bei stickstoffarmen Aluminiumnitrid- und sauerstoffarmen Zinkoxidschichten auf.

#### 4.2.2 Stöchiometrie

Die bei einer Heizungstemperatur von 1000 K abgeschiedenen quaternären Schichten stellen keine  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ -Schichten dar. Die gemessenen Zusammensetzungen liegen nahe dem ternären System Aluminium-Sauerstoff-Zink (Tab. 4.4). Stickstoff tritt nur in kleinen Mengen wie eine Verunreinigung auf. Sein Gehalt ist im Rahmen der Meßgenauigkeit fast unabhängig von der Zusammensetzung des Sputtergases. Wird der Stickstoffanteil darin erhöht, so nimmt stattdessen der Zinkgehalt in der Schicht ab (Abb. 4.44). Die quaternären Schichten enthalten mehr Stickstoff und Sauerstoff als Aluminium und Zink stöchiometrisch binden können.

**Tab. 4.4:** Abscheideparameter und chemische Analysen (EMPA, in At.-%) zu quaternären Schichten (vgl. Abb. 4.45).

	a	b	c	d	e	f
Targetleistung in W: Al	500	500	300	300	300	300
Zn	100	200	200	200	200	200
Sputtergas in Vol.-%: O	46	46	46	59	77	92
Aluminium	28,8	18,6	14,4	12,3	4,9	5,6
Stickstoff	0,7	2,1	1,8	1,6	0,9	0,5
Sauerstoff	69,0	58,9	60,1	56,0	56,4	55,9
Zink	1,5	20,4	23,7	30,1	37,8	38,0

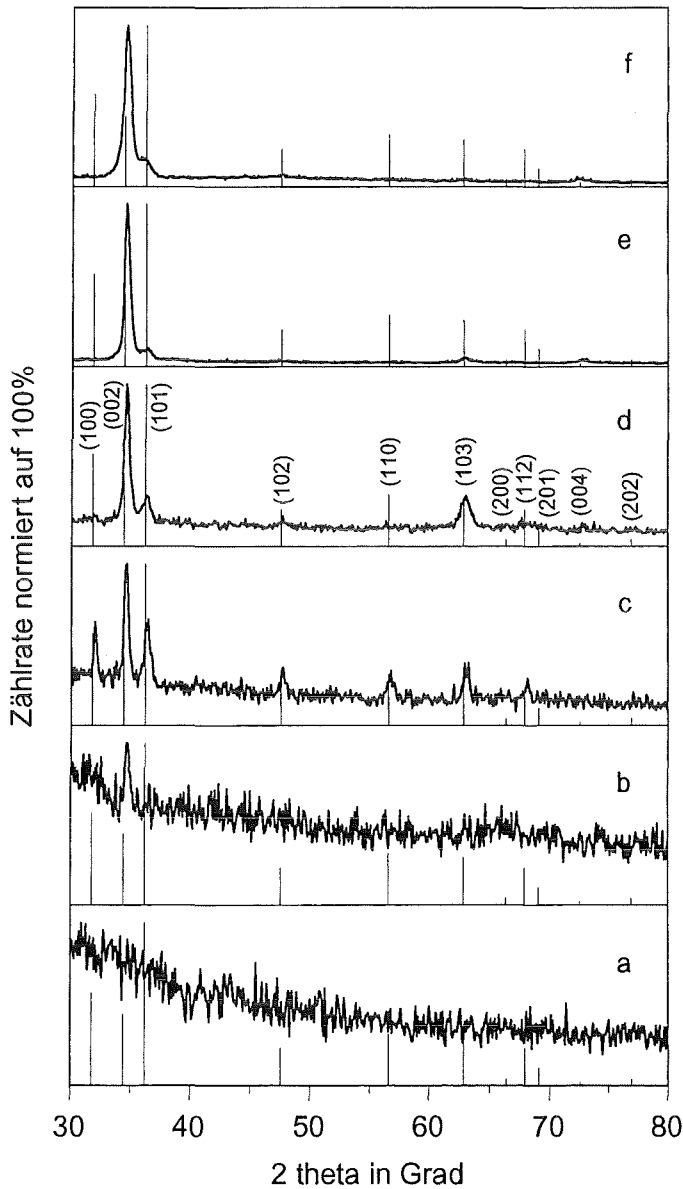


**Abb. 4.44:** Chemische Zusammensetzung (leere Kreise) der quaternären Schichten in Abhängigkeit der Abscheidparameter (ausgefüllte Quadrate). Letztere sind relativ zueinander aufgetragen ohne Bezug auf die Zusammensetzung der Schichten (vgl. Tab. 4.4).

### 4.2.3 Schichtstruktur

Die Röntgendiffraktogramme liefern eine integrale Aussage über die Schichtstruktur. Alle in ihnen auftretenden Reflexe können der Wurtzitstruktur des Zinkoxids zugeordnet werden (Abb. 4.45). Die aus der Halbwertsbreite des für die c-Achsen-Textur charakteristischen (002)-Reflexes berechnete Kristallitgröße liegt bei 20 nm. Seine Intensität nimmt mit dem Aluminiumanteil in der Schicht ab. Dieser reduziert zum einen den Zink- bzw. Zinkoxidanteil in der Schicht und behindert zum anderen die Ausbildung der Textur. Letzteres zeigt sich im Auftreten der Reflexe anders orientierter Gitterebenen der Wurtzitkristalle (Abb. 4.45, Schicht c und d). Die bei allen Proben zu beobachtende, geringfügige Verschiebung des Winkels  $2\theta$  zu größeren Werten als in der JCPDS-Karte 36-1451 deutet auf eine Verkleinerung der Gitterebenenabstände senkrecht zum Substrat hin. Aluminiumoxid ließ sich durch diese Analysemethode in den Schichten nicht nachweisen, da sich auch in den röntgenamorphen, aluminium- und sauerstoffreichen Schichten keine Reflexe zeigten.

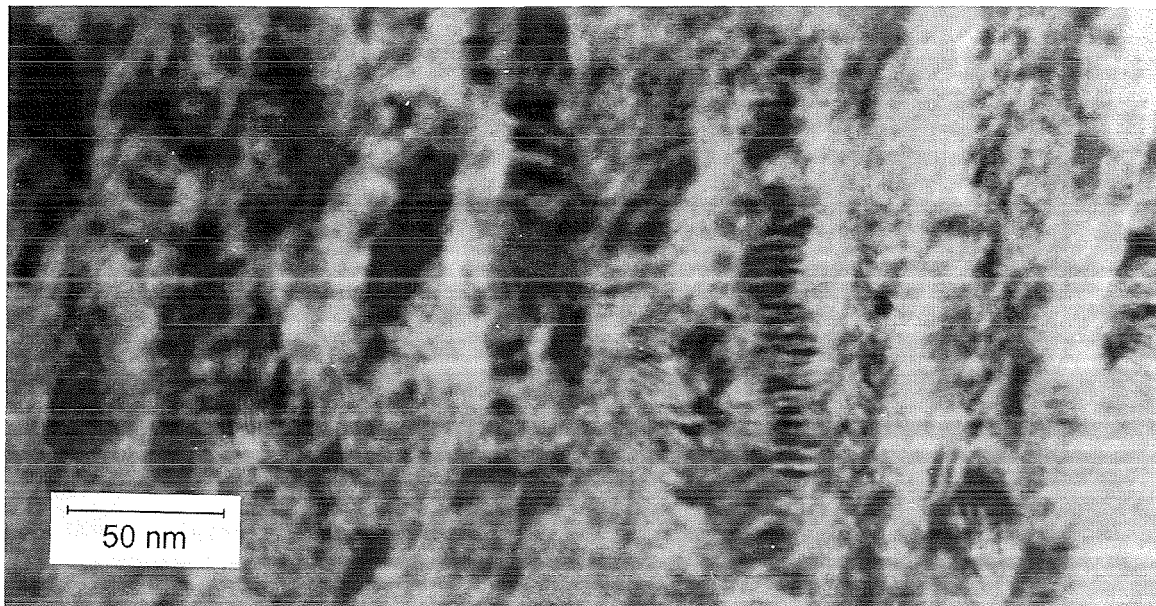


**Abb. 4.45:**

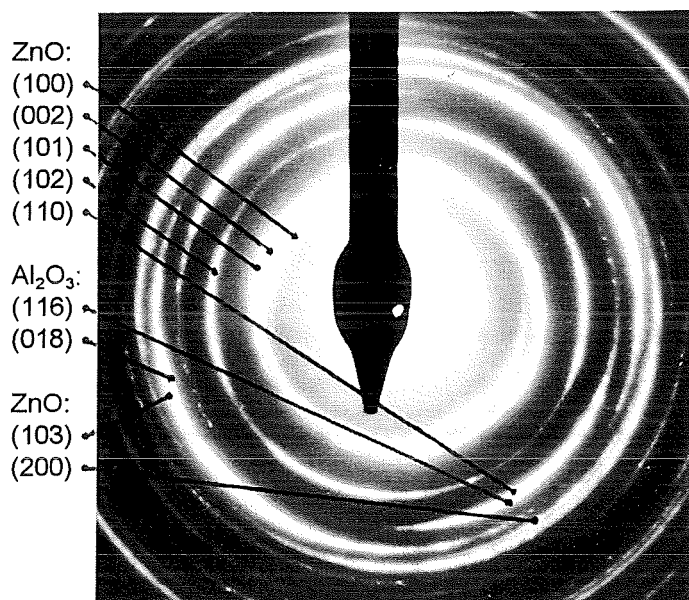
Röntgendiffraktogramme quaternärer Schichten für verschiedene Sputtergaszusammensetzungen und Targetleistungen. Die Schichten e und f zeigen piezoelektrische Eigenschaften. Die der JCPDS-Karte 36-1451 (ZnO) entnommenen relativen Intensitäten anderer Gitterebenen sind zum Vergleich als senkrechte Striche eingetragen.

Die Untersuchung von Schichtquerschnitten mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigt, daß es sich um polykristalline, mehrphasige Schichten handelt. Der Durchmesser der im Hellfeldbild sichtbaren kurzen Stengelkristallite schwankt zwischen 10 und 20 nm, ihre Länge beträgt bis zu 100 nm (Abb. 4.46). In keiner der so untersuchten Schichten zeigten sich Kristallite, deren Abmessungen die Größenordnung der Schichtdicke erreicht hätten.

**Abb. 4.46:** Hellfeldbild der quaternären Schicht e. Der Durchmesser der dunklen Kristallite liegt bei 10 bis 20 nm.



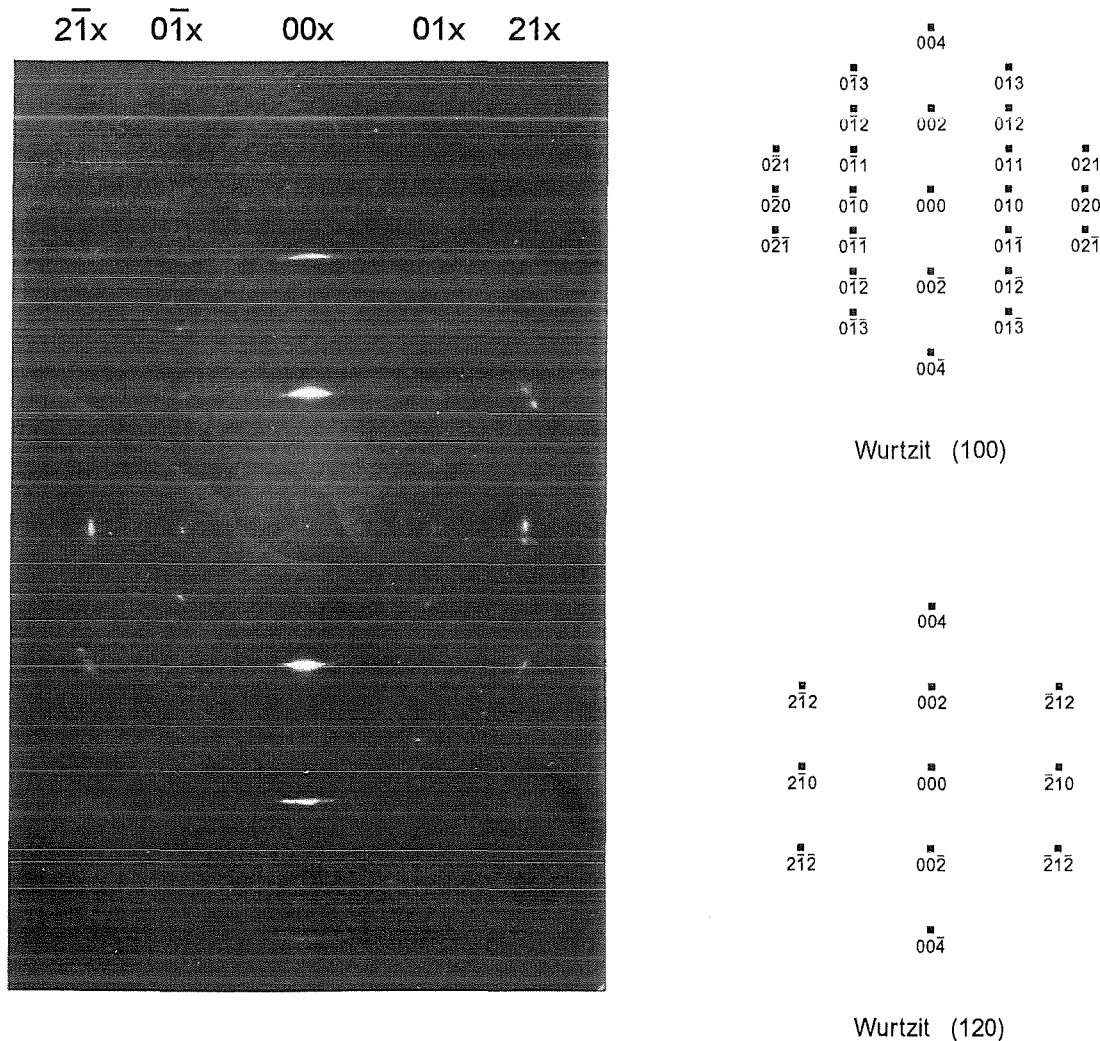
Bei der Betrachtung größerer Querschnittsbereiche der Schichten e und f zeigen sich im Elektronenbeugungsbild vor allem die Reflexe des texturierten Zinkoxids in Wurtzitstruktur (Abb. 4.47 und 4.48). Reflexe des Aluminiumoxids in Korundstruktur treten nur vereinzelt auf (Abb. 4.47).



**Abb. 4.47:**

TEM-Beugungsbild der quaternären Schicht e. Die Zinkoxidtextur spiegelt sich in den Kreisliniensegmenten wider. Es treten nur wenige Aluminiumoxidreflexe auf.

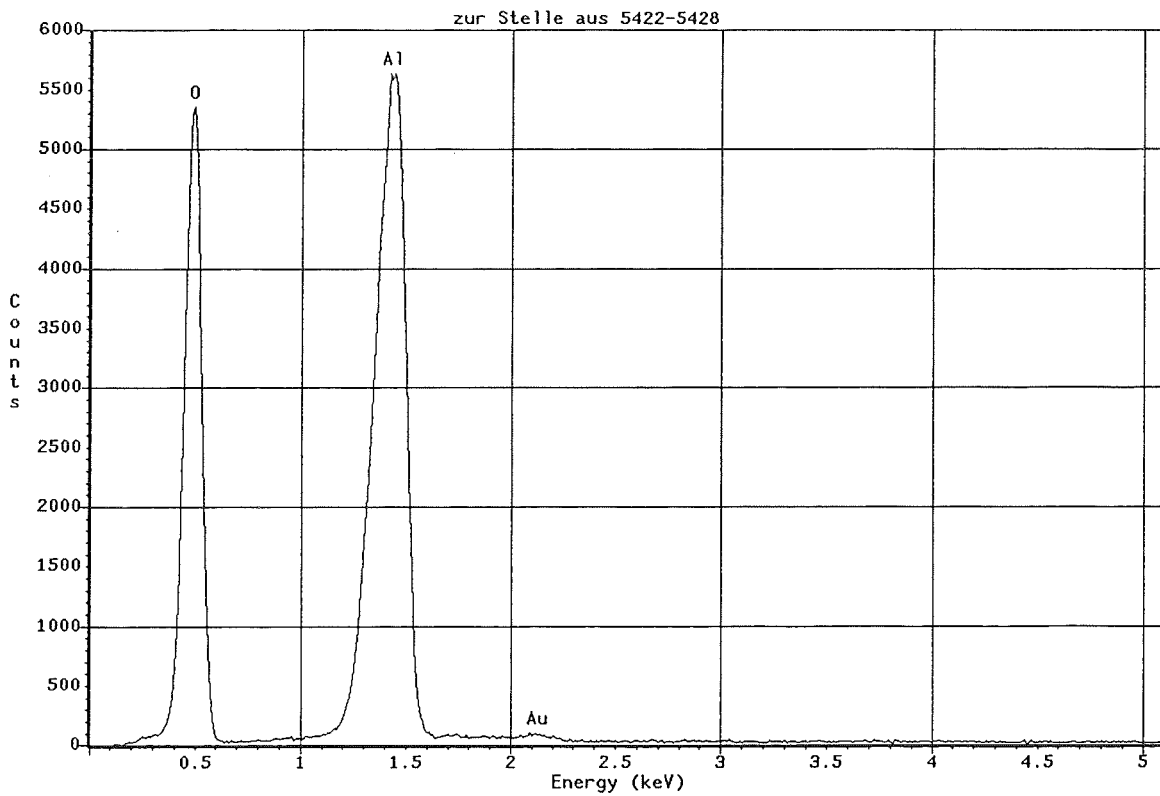
**Abb. 4.48:** Beugungsbild texturierter Zinkoxidkristalle (Schicht e). Die leicht kreisförmig verzerrten Reflexe ihrer (100)- und (120)-Ebenen resultieren aus der nicht perfekten Ausrichtung der c-Achsen der Kristalle. Die beiden Ebenen an sich sind relativ zueinander um ihre parallelen c-Achsen um 30° gedreht.



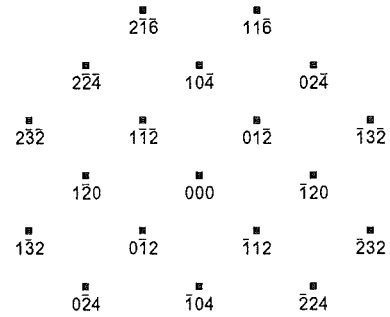
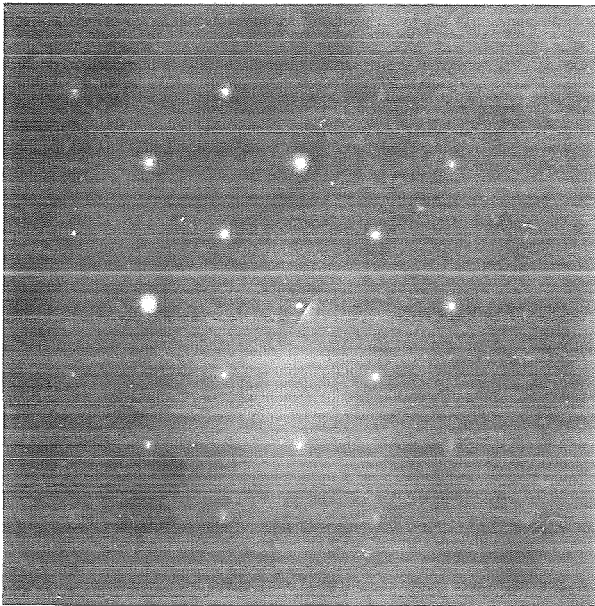
Der Übergang zur Transmissionselektronenmikroskopie an Schichtquerschnitten reduziert das untersuchte Probenvolumen und bietet die Möglichkeit, die Orientierung der Probe zur Untersuchungseinrichtung und dadurch die Intensität der verschiedenen Beugungsreflexe zu beeinflussen. Erst bei sehr kleinen durchstrahlten Probenvolumina ließen sich einzelne Korundkristallite des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 4.50) in Verbindung mit EDX (Abb. 4.49) und EELS (Abb. 4.51) nachweisen. Die daraus zu folgernden sehr kleinen Abmessungen dieser dispers verteilten Nanokristallite bilden einen fließenden Übergang zur aluminium- und sauerstoffreichen amorphen Phase. Das Ausbleiben jeglicher Elektronenbeugungsreflexe

für verschiedene räumliche Orientierungen der TEM-Proben erlaubt den Schluß, daß keine ausreichende Anzahl interferenzfähiger Gitterebenen vorliegt und es sich daher um einen amorphen Bereich handelt. Die TEM-Untersuchungen ermöglichen jedoch keine Aussage über die Volumenanteile dieser drei Phasen, da das jeweils untersuchte Probenvolumen klein ist. Für ZnO in Wurtzitstruktur und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Korundstruktur ließen sich keine Stöchiometrieabweichungen nachweisen. Der Sauerstoffüberschuß in den Schichten muß daher überwiegend auf ihre amorphen Bereiche beschränkt sein.

**Abb. 4.49:** EDX-Spektrum zur Stelle aus Abb. 4.50. Der untersuchte Kristall besteht aus Aluminium und Sauerstoff. Zink tritt nicht auf. Da die EDX-Energien von Stickstoff und Sauerstoff dicht beieinander liegen, erfolgte ihre Trennung durch EELS (Abb. 4.51).

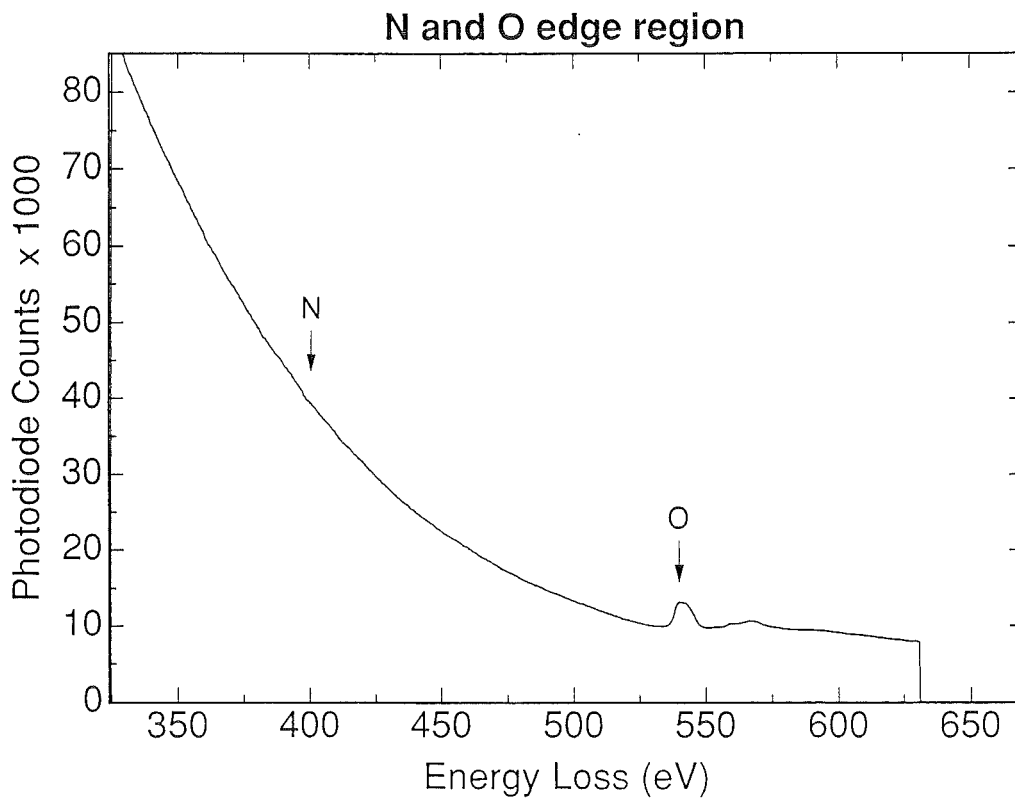


**Abb. 4.50:** Beugungsbild der (421)-Ebene eines Aluminiumoxidkristallits in Korundstruktur (Schicht f).

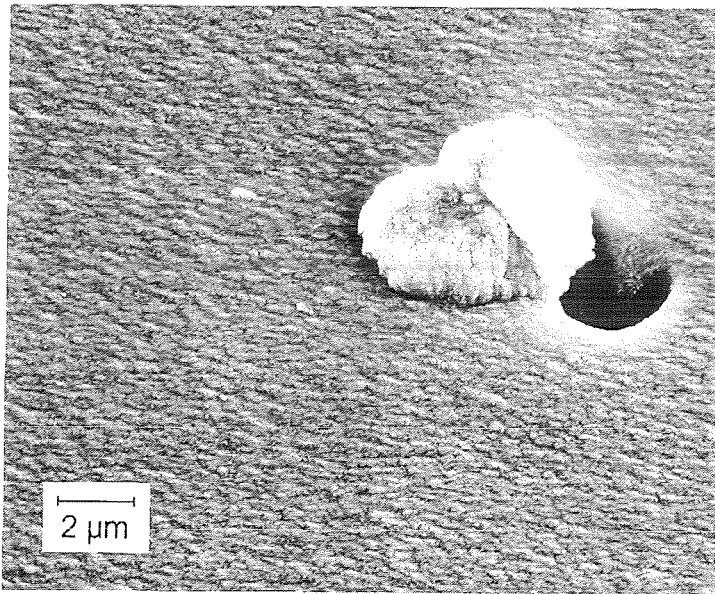


Korund (421)

**Abb. 4.51:** EELS-Spektrum zur Stelle aus Abb. 4.50. Sie enthält Sauerstoff, aber keinen Stickstoff.



In der relativ ebenen Oberfläche zink- und sauerstoffreicher, quaternärer, piezoelektrischer Schichten befinden sich stellenweise Vertiefungen oder hervorstehende Partikel (Abb. 4.52). Letztere zeigen die gleichen AES-Spektren wie die Schicht (Abb. 4.53 und 4.54). Die konkrete Entstehungsgeschichte dieser Defekte ist unbekannt. Die Partikel bestehen aus stengelförmigen Strukturen mit Durchmessern von 200 bis 300 nm. Diese Werte liegen deutlich über den Kristallitabmessungen von 10 bis 20 nm, die anhand der TEM-Untersuchungen an Querschnitten und anhand der Röntgenbeugungsdiagramme ermittelt wurden.



**Abb. 4.52:**

*Oberfläche der zink- und sauerstoffreichen, quaternären Schicht e. Der Winkel zwischen der Blickrichtung und der Substratnormalen beträgt 35°.*

**Abb. 4.53:** AES-Spektrum zur Schichtoberfläche aus Abb. 4.52.

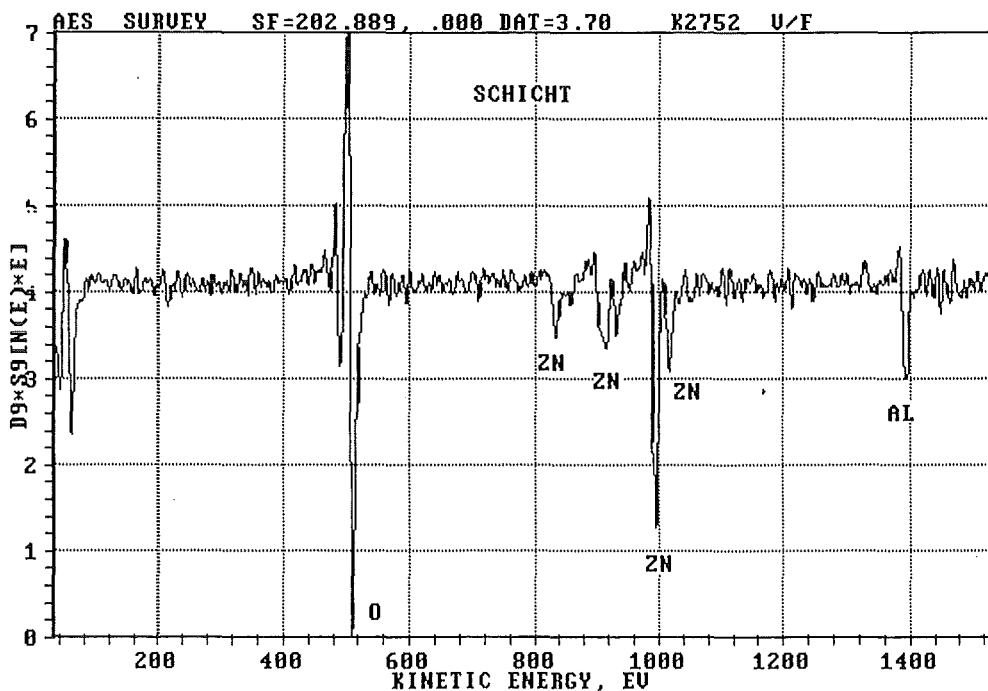
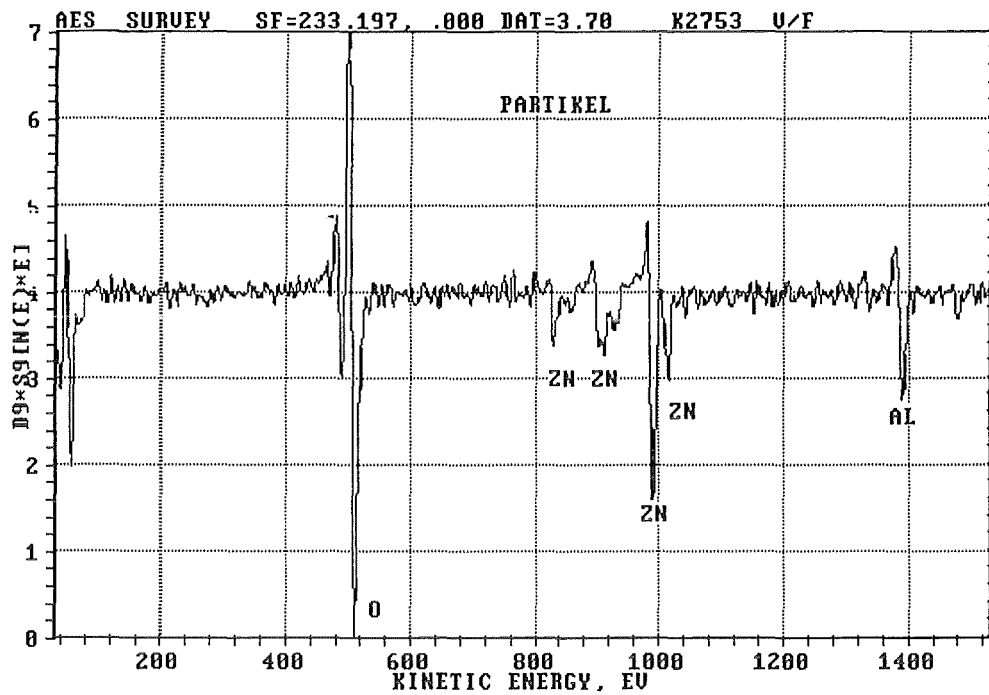


Abb. 4.54: AES-Spektrum zum Partikel aus Abb. 4.52.



Aluminium- und sauerstoffreiche, nicht c-Achsen-texturierte Schichten zeigen eine deutlich rauhere Oberfläche (Abb. 4.55).

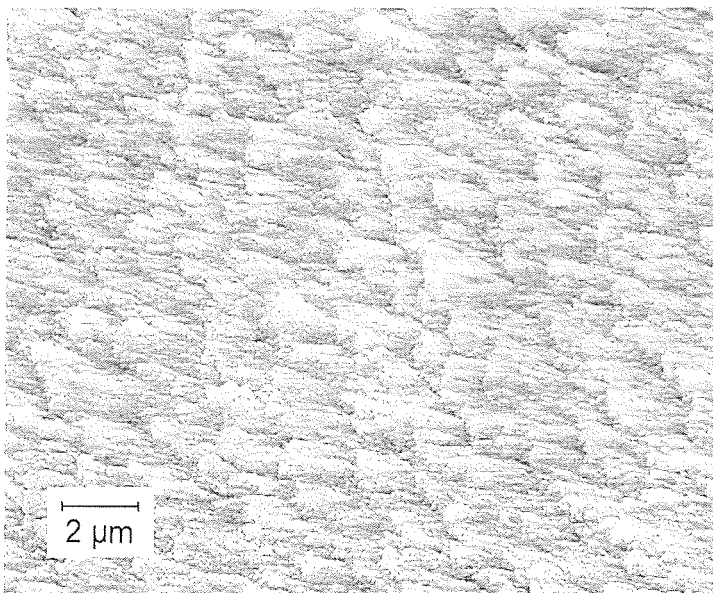
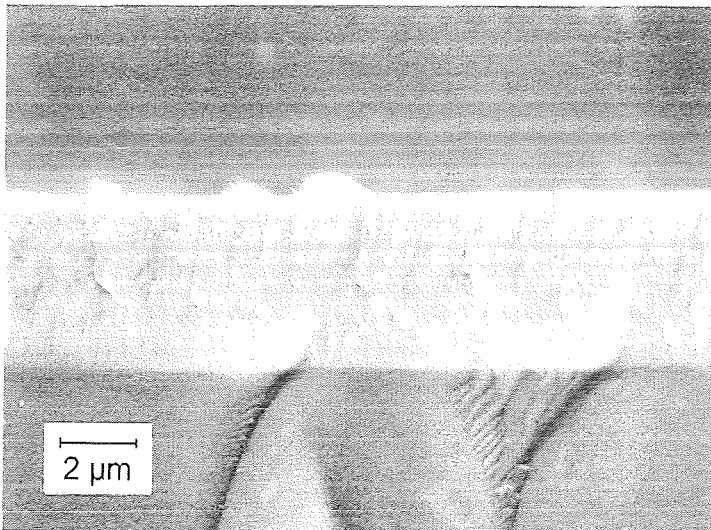


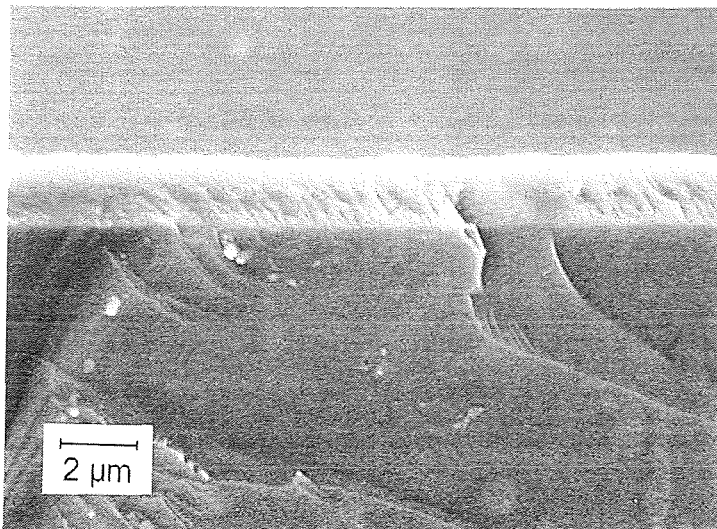
Abb. 4.55:

Oberfläche der aluminium- und sauerstoffreichen, quaternären Schicht c. Der Winkel zwischen der Blickrichtung und der Substratnormalen beträgt  $35^\circ$ .

Die Bruchflächen der beiden obigen Schichten liefern demgegenüber kaum Aussagen zum Schichtaufbau (Abb. 4.56 und 4.57). Die in den feinen Bruchflächen der Siliziumwafer auftretenden Bruchkanten setzen sich in den rauhen Bruchflächen der polykristallinen Schichten fort. Die gegenseitige Beeinflussung von Substrat und Schicht zeigt sich auch daran, daß die Rauheit der Schichtbruchfläche mit der Entfernung vom polierten Substrat zunimmt. Die Bruchflächen ermöglichen keine Unterscheidung zwischen inter- und intrakristallinen Brüchen.



**Abb. 4.56:**  
*Bruchfläche der zink- und sauerstoffreichen, quaternären Schicht e.*



**Abb. 4.57:**  
*Bruchfläche der aluminium- und sauerstoffreichen, quaternären Schicht c.*



#### 4.2.4 Elektrischer Widerstand

Die Bestimmung der piezoelektrischen Ladungskonstante erfordert spezifische elektrische Widerstände größer als 1 k $\Omega$ m. Bei Werten ab 100 k $\Omega$ m sinkt der Stromfluß und die dadurch bedingte thermische Auslenkung der Biegebalken unter die Empfindlichkeitsschwelle der Meßgeräte. Schichten aus Aluminiumnitrid erreichen größere spezifische elektrische Widerstände als solche aus Zinkoxid. Die piezoelektrischen quaternären Schichten weisen Werte im angegebenen Bereich auf (Tab. 4.5).

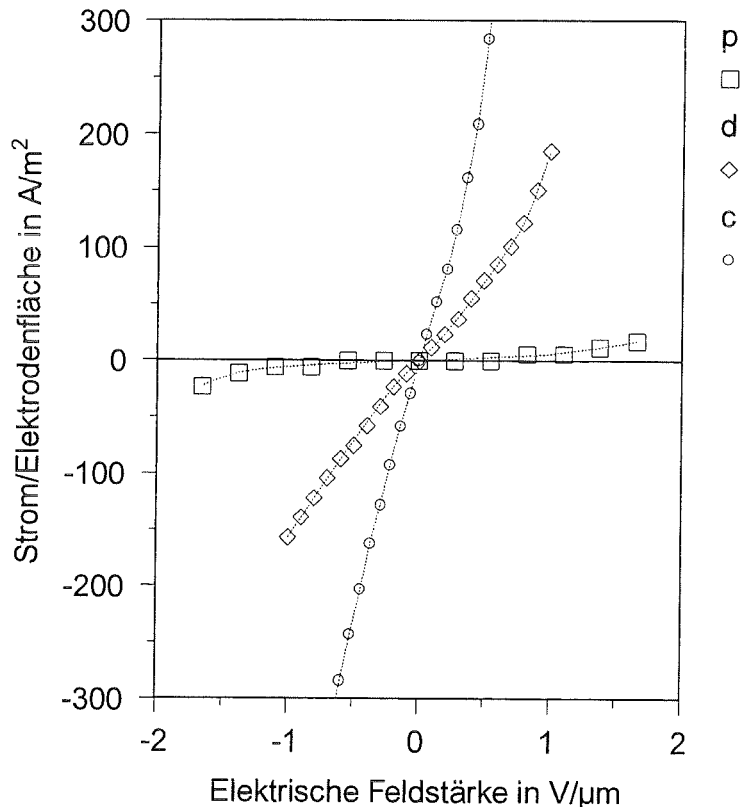
**Tab. 4.5:** Spezifischer elektrischer Widerstand piezoelektrischer Schichten senkrecht zum Substrat bei einer elektrischen Feldstärke von 0,5 V/ $\mu$ m.

Schicht	AlN (+O)	AlZnO (+N)	ZnO
$R_{P, \text{spez}}$ in $\Omega$ m	$3,1 \cdot 10^4$	$8,6 \cdot 10^4$ .. $2,2 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^3$

Das Verhältnis der dünnen Schichten der beiden binären Randverbindungen deckt sich mit den Messungen an den beiden Kompaktmaterialien. Auch für sie übertreffen die spezifischen elektrischen Widerstände des Aluminiumnitrids die des Zinkoxids. Zu quaternären Schichten liegen keine Literaturangaben vor. Große spezifische elektrische Widerstände treten nur bei sehr stark texturierten Schichten auf. Alle schlecht oder nicht texturierten sowie amorphen Schichten erreichen nur deutlich kleinere spezifische elektrische Widerstände als die in Tabelle 4.5 angegeben. Innerhalb dieser Gruppe von Schichten liegt aber kein eindeutiger Zusammenhang zwischen spezifischem elektrischem Widerstand, Textur und kristallinen Phasen vor. Eine Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von der Schichtdicke als Hinweis auf volumenabhängige Grenzflächeneffekte ließ sich nicht nachweisen.

Große spezifische elektrische Widerstände senken die elektrische Verlustleistung. Sie erhöhen dadurch den Wirkungsgrad und vermindern die thermisch bedingte Auslenkung der Biegebalkenaktoren. Ausschließlich letztere zeigt sich bei den quaternären Schichten c und d (vgl. Tab. 4.4), für die kein piezoelektrischer Effekt nachgewiesen werden konnte (Abb. 4.58). Da der Strom der piezoelektrischen quaternären Schichten e und f bei den angelegten Spannungen die Empfindlichkeitsschwelle des Meßgeräts (1 mA) nicht überschritt, dient eine andere mit den Abscheidparametern von Schicht e hergestellte Schicht p als Beispiel für sehr kleine elektrische Ströme (Abb. 4.58) und zu vernachlässigende

thermische Aktorauslenkungen. Die Gültigkeit der gemessenen ohmschen Widerstände ist auf elektrische Feldstärken bis ungefähr  $0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  beschränkt. Bei Werten um  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$  beginnt der elektrische Strom bei allen Schichten überproportional anzusteigen. Eine weitere Erhöhung der elektrischen Spannung über diesen kritischen Bereich hinaus führt zu einer irreversiblen Schädigung der Schicht bis hin zu elektrischen Durchschlägen.

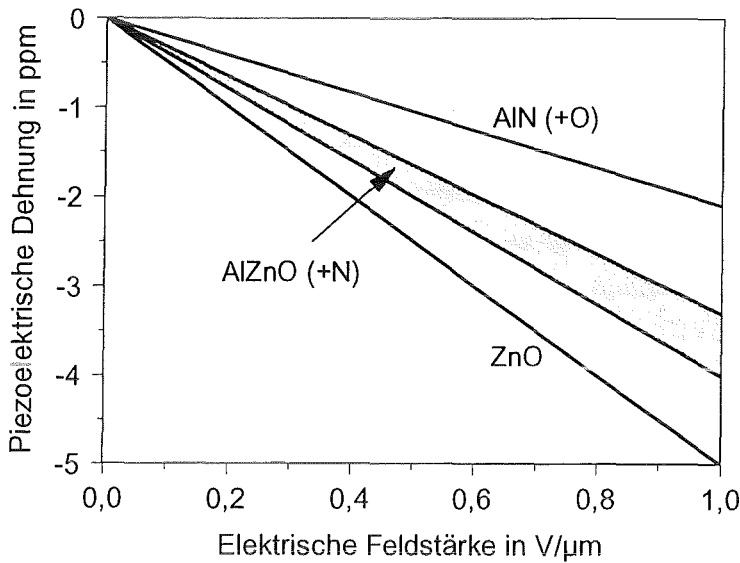


**Abb. 4.58:**

Strom pro Elektrodenfläche in Abhängigkeit der anliegenden elektrischen Feldstärke für quaternäre Schichten. Die Abscheidungsparameter der piezoelektrischen Schicht p stimmen mit denen der Schicht e überein. Für diese sowie Schicht c und d vgl. Tab. 4.4.

#### 4.2.5 Piezoelektrische Ladungskonstante

Bei den vorliegenden Dickenverhältnissen nimmt die gemessene Aktorauslenkung mit der Dicke der piezoelektrischen Schicht linear zu, die daraus berechnete piezoelektrische Ladungskonstante ist jedoch schichtdickenunabhängig. Die für die Schichtcharakterisierung verwendeten Biegebalkenaktoren nutzen den Quermodus des inversen piezoelektrischen Effekts. Er ist bei einer elektrischen Feldstärke von  $0,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  mit lateralen Dehnungen der hergestellten Aluminiumnitrid- und Zinkoxidschichten von ungefähr 1,0 bzw. 2,5 ppm verbunden (Abb. 4.59). Die piezoelektrisch bedingten Dehnungen der quaternären Schichten hängen von ihrem Aufbau ab und betragen zwischen 1,7 und 2,0 ppm.



**Abb. 4.59:**  
 Durch den Quermodus des inversen piezoelektrischen Effekts bewirkte laterale Dehnungen  $u_p$  der Funktionsschichten in Abhängigkeit der anliegenden elektrischen Feldstärke.

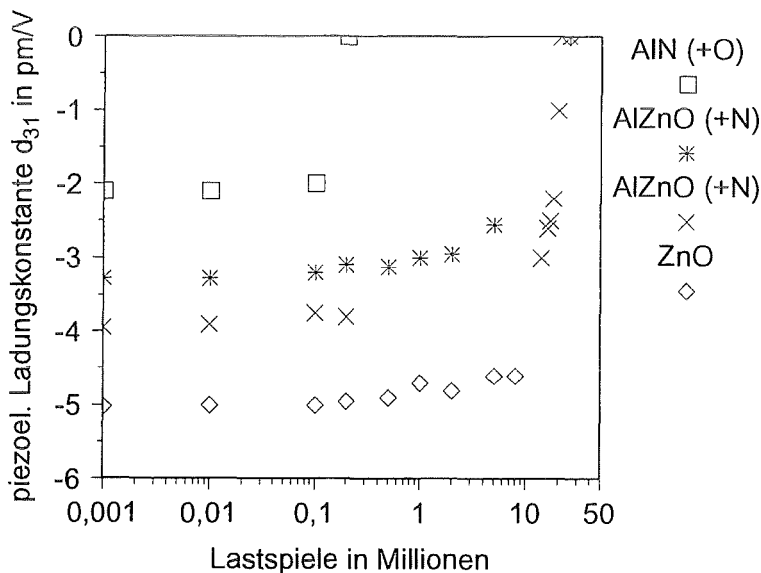
Bei einer Erhöhung der elektrischen Feldstärken auf Werte im Bereich von  $1 \text{ V}/\mu\text{m}$  lassen sich die Dehnungen ebenfalls messen, der Zusammenhang zwischen beiden Größen bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit linear. Versuche mit elektrischen Feldstärken über  $1,5 \text{ V}/\mu\text{m}$  werden von den Biegebalkenaktoren nur kurzzeitig ertragen und führen bei ihrer Wiederholung zu elektrischen Durchschlägen und einem damit verbundenen vollständigen Funktionsverlust.

Die piezoelektrischen Ladungskonstanten  $d_{31}$  für abgeschiedene Schichten der binären Randverbindungen erreichen die Werte der binären Kompaktmaterialien (Tab. 4.6, vgl. Tab. 2.2). Zu Aluminiumnitridschichten mit ähnlich großen Sauerstoffgehalten lagen keine Informationen vor. In den piezoelektrischen quaternären Schichten führt die Erhöhung des Aluminiumgehalts zu einer Reduktion des c-Achsen-texturierten Zinkoxidgehalts. Die ermittelten Werte liegen zwischen denen der Schichten f (-3,3) und e (-4,0). Mit der Abnahme des piezoelektrisch aktiven Schichtvolumens sinkt auch die dem gesamten Schichtvolumen zugeordnete piezoelektrische Ladungskonstante  $d_{31}$ .

**Tab. 4.6:** Piezoelektrische Ladungskonstanten der Schichten.

Schicht	AlN (+O)	AlZnO (+N)	ZnO
$d_{31}$ in pm/V	-2,1	-3,3 .. -4,0	-5,0

Das Anlegen eines wechselnden elektrischen Felds an die piezoelektrischen Biegebalkenaktoren (Abb. 3.5 und 3.7) und die damit verbundene elektromechanische Wechselbeanspruchung der Schichten führen zu einer Erhöhung ihrer Leitfähigkeiten und damit zu einem Verlust ihrer Aktoreigenschaften (Abb. 4.60). Diese Veränderungen treten bei quaternären und Zinkoxid-Schichten ab 10 Millionen Lastspielen deutlich auf. Je nach Schicht lässt sich bei ihnen ab 19 bis 25 Millionen Lastspielen kein piezoelektrischer Effekt mehr nachweisen, da der spezifische elektrische Widerstand dann um den Faktor 1000 abgenommen hat. Aluminiumnitridschichten verhalten sich in Bezug auf die elektromechanische Wechselbeanspruchung gleich, erreichen aber nur ungefähr 1 % der Lastspielzahlen.



**Abb. 4.60:** Piezoelektrische Ladungskonstante  $d_{31}$  in Abhängigkeit der Lastspielzahl. Quaternäre und Zinkoxid-Schichten erreichen eine ungefähr gleich große Anzahl von Lastspielen.

#### 4.2.6 Härte und Elastizitätsmodul

Die an den Schichten der beiden Randverbindungen Aluminiumnitrid und Zinkoxid gemessenen Härten übertreffen die der AlN- und ZnO-Kompaktmaterialien um ungefähr 25 % (Tab. 4.7). Die deutlich größere Härte zink- und sauerstoffreicher, quaternärer Schichten hängt nicht allein von der Aluminiumzugabe ab. Innerhalb dieser Gruppe unterscheiden sich die Härten bei ähnlicher chemischer Zusammensetzung sowie ähnlichen Röntgendiffraktogrammen und Schichtdicken bis um den Faktor zwei. Die zur Charakterisierung des Schichtaufbaus verwendeten Untersuchungsmethoden liefern wegen ihrer zu geringen Empfindlichkeit einerseits oder des zu geringen, untersuchten Probenvolumens andererseits nur unzureichende Aussagen über den amorphen Volumenanteil der

Schicht und den der Aluminiumoxidkristallite mit ihrer nominellen Härte von 2100 HV [87Hol]. Bei der Mikrohärtmessung nach Vickers erreichte die Eindringtiefe der Pyramidenspitze Werte um 1  $\mu\text{m}$  und betrug damit auch bei der kleinen verwendeten Last mehr als 10 % der Schichtdicke (Tab. 4.7). Die gemessene Mikrohärt der Siliziumsubstrate beträgt  $1300 \pm 200$  HV 0,005/10.

**Tab. 4.7:** Mikrohärt, Elastizitätsmodul und Dicke  $\{h_p\}$  piezoelektrischer Schichten auf Siliziumsubstraten. Zu Schicht "e" und "f" vgl. Tab. 4.4.

Schicht	AlN (+O)	AlZnO (+N)	ZnO
<b>Mikrohärtmessung</b>			
HV 0,005/10 $\{h_p \text{ in } \mu\text{m}\}$	$1500 \pm 200 \{1,5\}$	$2600 \pm 400 \{3,0\}$ $2300 \pm 300 \{4,0\}$ f $1000 \pm 100 \{4,0\}$ e	$500 \pm 40 \{6,0\}$
<b>Nanoindenter-Verfahren</b>			
HV $\{h_p \text{ in } \mu\text{m}\}$	/	$1015 \pm 100 \{4,0\}$	$463 \pm 100 \{6,0\}$
$E/(1-\nu^2)$ in GPa	/	$148 \pm 6$	$143 \pm 18$

Die quaternäre Schicht e und die Zinkoxidschicht wurden sowohl mit dem Mikrohärtmessgerät als auch mit dem Nanoindenter-Verfahren untersucht. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Härte und dem Elastizitätsmodul ist nicht nachweisbar. Der Einfluß der beiden verschiedenen Meßverfahren auf die bestimmten Härtewerte ist im Rahmen der Meßgenauigkeiten zu vernachlässigen (Tab. 4.7). Die um den Faktor zwei größere Härte der quaternären Schicht gegenüber der binären aus Zinkoxid schlägt sich nicht im Elastizitätsmodul der beiden Schichten nieder. Die ermittelten Werte für den angegebenen Quotienten liegen um ungefähr 10 % unter dem Wert für kompaktes Zinkoxid ( $E_{[100]}/(1-\nu_{12}^2) = 159$  GPa [92LB]).



## 5 Diskussion und Ausblick

Die chemische Zusammensetzung der in dieser Arbeit durch reaktives Magnetronspütern hergestellten, polykristallinen, piezoelektrischen Schichten aus dem System Al-N-O-Zn läßt sich nicht durch die für Wurtzitstruktur-Mischkristalle charakteristische Formel  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  beschreiben. Davon ausgenommen sind nur die Schichten der binären Randverbindungen AlN und ZnO mit  $x \approx 0$  bzw.  $x \approx 1$ . In quaternären Schichten führt die große thermodynamische Stabilität von Al-O Bindungen zur Bildung von Aluminiumoxiden und damit zur Abweichung aus dem Schnitt AlN-ZnO. Die hergestellten quaternären Schichten enthalten kaum Stickstoff und lassen sich fast im ternären System Al-O-Zn beschreiben. In Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung bestehen sie aus verschiedenen Volumenanteilen des ZnO in Wurtzitstruktur, der amorphen Phase und des  $Al_2O_3$  in Korundstruktur.

### Schichtwachstum

Beim Vergleich des gerade skizzierten Aufbaus der quaternären Schichten mit den Abscheideparametern für das Magnetronspütern (Tab. 4.4) fällt auf, daß der Stickstoffgehalt des Reaktivgases das Aluminium/Zink-Verhältnis der Schicht beeinflusst, aber nicht deren Stickstoffgehalt. Wie läßt sich die chemische Zusammensetzung der Schichten erklären ?

Die Abscheideparameter beeinflussen die chemische Zusammensetzung des Plasmas. Aus diesem Teilchenangebot heraus werden bevorzugt Ionen in Richtung auf die aktuelle Oberfläche beschleunigt und dort zunächst adsorbiert. Zugleich bilden sich Verbindungen durch chemische Reaktionen. Die Details sind noch unbekannt (Kap. 2.1.1). Das tatsächliche Schichtwachstum ergibt sich aus der Differenz zwischen Ad- und Desorption. Die Bildung von Oxiden oder Nitriden beeinflusst letztere stark, da sie den Partialdruck der Metalle drastisch senkt und dadurch die Desorption der an der Reaktion beteiligten Elemente verringert.

Die zu erwartende Desorption der beiden reinen, ungebundenen Metalle läßt sich anhand ihres thermodynamischen Gleichgewichtszustands vergleichen. Bei einer Temperatur von 1000 K und einem Druck von 0,1 MPa sind beide Metalle flüssig. Bei einer Reduktion des Drucks auf 0,4 Pa besteht die zuvor homogene Schmelze fast nur noch aus Aluminium, das Zink ist überwiegend gasförmig. Die hohe Heizungstemperatur von 1000 K mußte wegen der Forderung nach texturierten Wurtzitkristallen gewählt werden (Kap. 4.2.1).

Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist thermodynamisch sehr stabil, Zinknitrid  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  jedoch nicht.  $\text{AlN}$  und  $\text{ZnO}$  liegen dazwischen. Zuerst reagieren Aluminium und Sauerstoff miteinander zu Aluminiumoxid. Dieser Schritt läßt sich durch eine Veränderung der Abscheideparameter nur unwesentlich beeinflussen. Überschüssiger Sauerstoff verbindet sich mit Zink zu Zinkoxid und bestimmt so den Zinkgehalt in der Schicht. Ist bereits aller Sauerstoff durch das Aluminium gebunden, so kann noch ungebundenes Aluminium Stickstoff als Aluminiumnitrid in die Schicht einbringen. Stickstoff-Zink Verbindungen bilden sich nicht. Die thermodynamische Modellierung des Systems  $\text{Al-N-O-Zn}$  beschreibt dies allgemeiner dadurch, daß  $\text{Al-O}$  Bindungen die freie Enthalpie amorpher oder kristalliner Phasen viel stärker verringern als solche zwischen Zink und Stickstoff.

Diese Situation begünstigt den Einbau von Aluminium in zweierlei Hinsicht. Zum einen verweilt es vor seiner möglichen Desorption wegen seines kleineren Dampfdrucks statistisch länger auf der wachsenden Oberfläche als Zink und zum anderen bildet es das stabilere Nitrid bzw. Oxid. Die Partialdrücke des Aluminiums und des Sauerstoffs nehmen also immer zuerst ab. Entsprechend verringert sich die Desorption dieser beiden Elemente und erhöht sich ihr Anteil in der gerade wachsenden Schicht. Bei der hohen Temperatur auf der Substratoberseite und den sehr kleinen Drücken wird neben dem Stickstoff vor allem ungebundenes Zink nach der Adsorption sofort wieder desorbiert. Die Bildung stabiler Verbindungen wird dadurch begünstigt, daß die wegen ihres nicht gesenkten Partialdrucks bevorzugt desorbierten Elemente ungünstiger Kombinationen wie  $\text{N-Zn}$  kontinuierlich über das Vakuumsystem entfernt werden. Letztere verhalten sich in der Bruttobilanz fast wie neutrale Sputtergase, die praktisch nicht in die wachsende Schicht eingebaut werden.

Der sehr kleine Stickstoffgehalt der durch das reaktive Magnetronputtern von zwei Metalltargets hergestellten quaternären Schichten ist damit ausreichend erklärt, ebenso die Beeinflussung des Aluminium/Zink-Verhältnisses der Schicht durch das Stickstoff/Sauerstoff-Verhältnis des Sputtergases. Warum bilden sich in den so zusammengesetzten Schichten drei Phasen, von denen die beiden kristallinen in Wurtzit- bzw. Korundstruktur keine signifikanten Stöchiometrieabweichungen aufweisen ?

Diese Frage läßt sich unter Berücksichtigung der Kinetik des Abscheidevorgangs anhand der modellierten freien Enthalpien des Schritts  $\text{AlN-ZnO}$  (Abb. 4.24) beantworten. Die Abscheidung der binären Randverbindungen  $\text{AlN}$  und  $\text{ZnO}$  bestätigte den Einfluß der Reaktivgaszusammensetzung und Heizungstemperatur



auf die Schichtkristallinität und -textur. Auf die notwendige simultane Optimierung der beiden sei hier nicht weiter eingegangen (vgl. Kap. 4.2.1). Die für die binären Schichten ermittelte Heizungstemperatur von 1000 K wurde auch für die quaternären beibehalten. Sie kann falsche Stöchiometrien nicht kompensieren, vermittelt aber die zur Bildung des Gefüges notwendige Atombeweglichkeit. Erst wegen letzterer bilden sich bei den stöchiometrisch zusammengesetzten binären Schichten unmittelbar nach der Adsorption die stark texturierten Wurtzitkristalle auf der wachsenden Oberfläche. Hat sich diese in Schichtvolumen verwandelt, so ist der Ordnungsprozeß überwiegend vollzogen, da die Volumendiffusion um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Oberflächendiffusion.

Als theoretischer Grenzzustand der gerade adsorbierten Atome ergibt sich die amorphe Phase. Das Brechen der Al-O Bindungen erfordert eine größere Aktivierungsenergie als das der O-Zn Bindungen. Die Umwandlung in die Wurtzitstruktur des ZnO ist pro Atom mit einer größeren Reduktion der freien Enthalpie verbunden als bei der Korundstruktur des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 4.24 und Kap. A.1). Beide Prozeßschritte begünstigen die Bildung der Zinkoxid-Wurtzitkristalle. Gegenseitige Löslichkeiten erfordern den Einbau von Fremdatomen in die ideale Struktur. Im vorliegenden System führt dies zu einer Erhöhung der freien Enthalpie gegenüber dem stöchiometrischen binären Zustand und tritt deshalb nicht auf. Der Zinkoxidanteil der wachsenden Schicht kristallisiert daher leichter in Wurtzitstruktur als der des Aluminiumoxids in Korundstruktur. Die Vorzugsorientierung der Wurtzitkristalle mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche ergibt sich daraus, daß die hexagonal dichtgepackte (001)-Ebene eine geringere Keimbildungsenergie als die anderen Ebenen aufweist und sich daher am schnellsten ausbreitet. Sind weitere Phasen vorhanden, so behindern sie das Wachstum dieser Ebene und damit die Texturausbildung. Die (101)-Reflexe des Zinkoxids bestätigen dies für die quaternären Schichten.

Damit sei der Aufbau der quaternären Schichten anhand der Prozesse während des Schichtwachstums erklärt.

### Schichteigenschaften

Das Hauptinteresse bezüglich der Schichteigenschaften galt der Größe des piezoelektrischen Effekts. Da die piezoelektrischen Ladungskonstanten  $d_{31}$  der hergestellten dünnen Schichten auf stöchiometrisches Aluminiumnitrid oder Zinkoxid zurückzuführen sind, ergibt sich anhand der Ergebnisse kein Hinweis auf

die piezoelektrischen Eigenschaften denkbarer  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ -Mischkristalle und auf ihr Potential im Vergleich zu Ferroelektrika in Perowskitstruktur. Für die Nutzung des piezoelektrischen Effekts müssen die Schichten einen ausreichend großen spezifischen elektrischen Widerstand senkrecht zur Schicht aufweisen, um die elektrischen Ladungen der beiden Elektroden zu trennen. Der Elastizitätsmodul der dünnen Schichten geht in die Formel zur Berechnung der piezoelektrischen Ladungskonstante ein und wurde daher überprüft.

Von den nachgewiesenen Phasen zeigen nur AlN und ZnO in Wurtzitstruktur den piezoelektrischen Effekt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und die amorphe Phase wirken diesbezüglich als inaktives Schichtvolumen. Dadurch verringert sich die auf das gesamte Volumen bezogene Ladungskonstante  $d_{31}$  der sauerstoff- und zinkreichen quaternären Schichten im Vergleich zu binären Zinkoxidschichten. Letztere weisen ebenso große piezoelektrische Ladungskonstanten  $d_{31}$  auf wie ZnO-Kompaktmaterial. Dies läßt darauf schließen, daß der gestörte, nicht piezoelektrische Volumenanteil dieser Schichten vernachlässigbar klein ist. Die für die quaternären Schichten gemessene Abnahme der piezoelektrischen Ladungskonstante  $d_{31}$  steht im Einklang mit der Abnahme des texturierten Zinkoxidanteils und ist durch den Schichtaufbau hinreichend erklärt. Steht die piezoelektrisch bedingte Dehnung solcher Funktionsschichten im Mittelpunkt der Anforderungsprofile, so sind der Verwendung dieser quaternären Schichten enge Grenzen gesetzt. Der Aluminiumanteil wäre dann auf sehr kleine Werte zu begrenzen, um die Vorteile eines bereits mehrphasigen Gefüges mit zahlreichen Phasen- bzw. Korngrenzen hinsichtlich einer Vergrößerung von elektrischem Widerstand, Bruchzähigkeit oder Härte noch nutzen zu können ohne die piezoelektrischen Eigenschaften signifikant zu verschlechtern. Die für die binären Aluminiumnitridschichten gemessenen piezoelektrischen Ladungskonstanten  $d_{31}$  erreichen die Werte von AlN-Kompaktmaterial. Unterhalb eines Schwellwerts beeinträchtigt der nicht zu vernachlässigende Sauerstoffgehalt der Aluminiumnitridschichten die Ladungskonstante der Schichten für den untersuchten Modus des piezoelektrischen Effekts nicht merklich. Er scheint an den Korngrenzen oder durch Substitution eingebaut zu werden und tritt somit nicht als piezoelektrisch inaktives Volumen auf.

Die in dieser Arbeit hergestellten Zinkoxidschichten erreichen spezifische elektrische Widerstände von bis zu  $3 \text{ k}\Omega\text{m}$  senkrecht zur Schicht. In Abhängigkeit der Abscheidparameter erzeugt das Ionenbombardement beim Magnetronsputtern in den wachsenden Schichten Gitterbaufehler, die die Röntgenbeugung kaum, die elektrischen Eigenschaften jedoch stark beeinflussen. Die hinsichtlich

letzterer auftretenden Unterschiede zwischen strukturell und chemisch sehr ähnlichen binären Schichten sind daher auf die unterschiedlichen Abscheidebedingungen zurückzuführen, lassen sich aber nicht im Detail mit dem dadurch beeinflussten, unbekanntem atomaren Aufbau der Schichten begründen. Für den Ladungstransport senkrecht zur Schicht stehen sowohl die Grenzen als auch das Volumen der c-Achsen-texturierten Wurtzitkristalle zur Verfügung [91Blo]. Letzteres weist wegen der Neigung zu leicht unterstöchiometrischen Zusammensetzungen im allgemeinen deutlich niedrigere spezifische elektrische Widerstände auf als die gestörten Korngrenzen. Die Auflösung hinsichtlich des Orts und der chemischen Zusammensetzung reicht bei den verwendeten Analysemethoden nicht aus, um diese beiden Bereiche dahingehend zu unterscheiden.

Die Kombination großer spezifischer elektrischer Widerstände mit großen piezoelektrischen Ladungskonstanten läßt sich über eine Erhöhung der Korngrenzenanzahl senkrecht zur Schicht nur bedingt verwirklichen, da sie im Extremfall das piezoelektrisch aktive Volumen vermindern. Dies zeigt sich an den hergestellten piezoelektrischen quaternären Schichten. Deren spezifische elektrische Widerstände senkrecht zur Schicht erreichen Werte im Bereich von 100 bis 200 k $\Omega$ m. Diese dürften überwiegend auf die Zunahme des Volumenanteils der Korngrenzen und der amorphen Phase zurückzuführen sein. Die Angaben zur chemischen Zusammensetzung der niedrigohmigen, transparenten, ternären ZnO:Al-Schichten für Solarzellen beschränken sich meistens auf das Aluminium/Zink-Verhältnis und die Sollwerte. Genaue Angaben zu den Istwerten und zum Sauerstoffgehalt liegen nicht vor [91Che, 91Iga1, 92Min1, 94Mar, 94Sat2]. Somit lassen sie sich nicht mit den in dieser Arbeit hergestellten quaternären Schichten vergleichen. Aufbauend auf den Ergebnissen für quaternäre Schichten können die piezoelektrischen Ladungskonstanten des Zinkoxids mit großen spezifischen elektrischen Widerständen durch Optimierung des Aluminiumanteils in den dünnen Schichten kombiniert werden. Eine Beschränkung auf das ternäre System Al-O-Zn reduziert die Anzahl der Abscheideparameter und erleichtert dadurch die Prozeßführung. Der Aluminium- und Sauerstoffanteil in den ternären Schichten darf die Ausbildung der piezoelektrischen ZnO-Wurtzitkristalle nicht merklich behindern, soll aber den spezifischen elektrischen Widerstand deutlich vergrößern. Dies erscheint realisierbar, da der spezifische elektrische Widerstand auf kleine Veränderungen der chemischen Zusammensetzung viel empfindlicher reagiert als der von der Gitterstruktur abhängige piezoelektrische Effekt.

Die hergestellten Aluminiumnitridschichten erreichen um den Faktor 10 größere spezifische elektrische Widerstände als die Zinkoxidschichten. Dies deckt sich mit den Messungen an Kompaktmaterialien, bei denen AlN-Proben sehr große spezifische elektrische Widerstände erreichen, ZnO-Proben jedoch nicht. Für Aluminiumnitrid ist keine Tendenz zur Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung und einer damit einhergehenden Abnahme des elektrischen Widerstands bekannt. Dies erleichtert die Abscheidung hochohmiger Schichten.

Der Elastizitätsmodul der sauerstoff- und zinkreichen, quaternären Schichten unterscheidet sich kaum von dem der binären Zinkoxidschichten. Beide stimmen im Rahmen der durch das Nanoindenter-Verfahren gegebenen Meßgenauigkeit mit dem Elastizitätsmodul des kompakten Zinkoxids in Wurtzitstruktur überein. Diese Übereinstimmung rechtfertigt die Verwendung des ZnO-Elastizitätsmoduls bei der Berechnung der piezoelektrischen Ladungskonstante der quaternären Schichten (Tab. 3.2). Da Zinkoxid auch in den entsprechend untersuchten quaternären Zusammensetzungen zu einem überwiegenden Anteil auftritt, scheint es als mechanisch schwächste der drei Phasen den Elastizitätsmodul der quaternären Schichten zu bestimmen. Dieser Zusammenhang bietet für piezoelektrische quaternäre PVD-Schichten mit ungefähr konstantem Elastizitätsmodul die Möglichkeit, andere Materialeigenschaften und die Mikrostruktur nach vorgegebenen Anforderungsprofilen durch Variation der Abscheideparameter zu verändern.

Die Härtemessung ermöglichte es, die Ergebnisse der Mikrohärtmessung nach Vickers mit denen des Nanoindenter-Verfahrens zu vergleichen und dadurch die bei letzterem verwendete Modellierung des Materialverhaltens zu überprüfen. Die an den Schichten der binären Randverbindungen Aluminiumnitrid und Zinkoxid gemessenen Härten übertreffen die der AlN- bzw. ZnO-Kompaktmaterialien um ungefähr 25 %. Die Härtesteigerung läßt sich durch die mechanische Verspannung der Schichten erklären. Sie entsteht zum einen durch die Gitterbaufehler während des Schichtaufwachsens und zum anderen beim Abkühlen von der Beschichtungs- auf die Raumtemperatur nach dem Beschichten durch die Unterschiede des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht- und Substratmaterial (Tab. 2.6 und 3.1). Letzteres führt zu einer Gitterdehnung parallel zum Substrat und einer Gitterkontraktion senkrecht dazu. Sie erscheint in den gemessenen Röntgendiffraktogrammen als eine kleine Verschiebung der Reflexe zu größeren Winkeln von  $2\theta$  (Abb. 4.43 und 4.45). Die Härtewerte sauerstoff- und zinkreicher, quaternärer Schichten übertreffen die der binären Zinkoxidschichten, zeigen aber starke Unterschiede auch zwischen

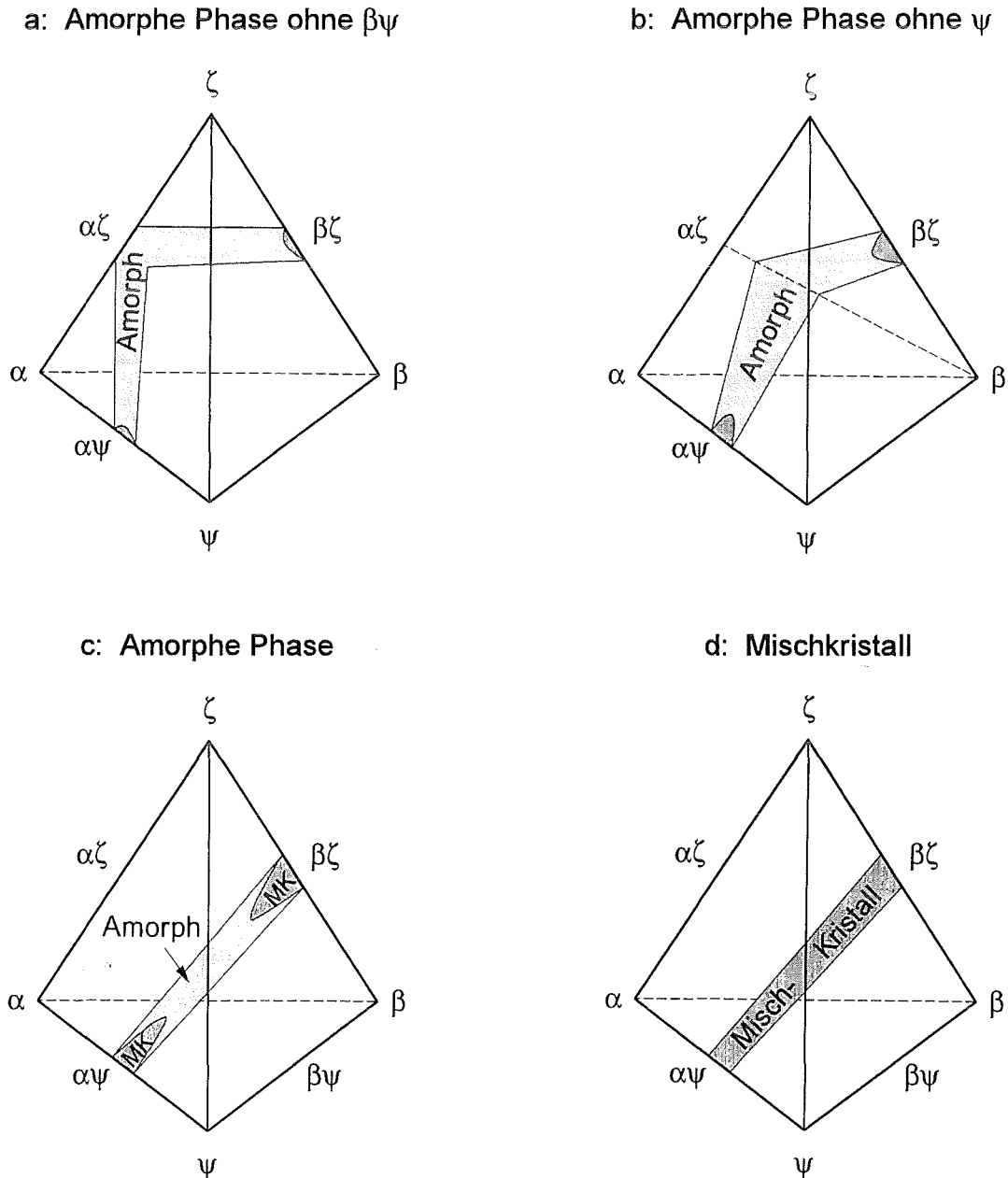
chemisch sehr ähnlich zusammengesetzten Schichten (Tab. 4.4 und 4.7). Die unterschiedlichen Abscheideparameter können zwar zu global ähnlichen quaternären Schichten führen, sie beeinflussen jedoch die chemischen Bindungen, den Volumenanteil, die Verteilung und das Gefüge der aus drei verschiedenen Phasen aufgebauten Schichten. Die mit diesen Änderungen verbundenen Härtesteigerungen um den Faktor 2 lassen sich vor allem durch die Verzerrungs- und Spannungsfelder erklären, die die dispersoid verteilten Aluminiumoxidkristallite umgeben.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompaktmaterial und die harten quaternären Schichten unterscheiden sich bezüglich ihrer Härte ungefähr so wie die in dieser Arbeit hergestellten, binären piezoelektrischen Schichten und die entsprechenden Kompaktmaterialien.

### PVD-Schichten aus den Systemen Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn

Kap. 4.1.5 enthält die aus den Ergebnissen der thermodynamischen Modellierung gezogenen Folgerungen für die Herstellung quaternärer Schichten durch PVD-Verfahren. Sie beruhen vor allem auf den freien Enthalpien (Abb. 4.15, 4.24 und 4.34) und seien hier unter Berücksichtigung der eigenen Ergebnisse im System Al-N-O-Zn verallgemeinert. Die für die Textur notwendige, experimentell ermittelte hohe Abscheidetemperatur sei keine feste Randbedingung mehr, da sie sich durch die Plasmabedingungen beeinflussen läßt.

Das System Al-N-O-Zn wurde in dieser Arbeit theoretisch und experimentell behandelt. Unter den gegebenen Rahmenbedingungen lassen sich die festgestellten bzw. möglichen chemischen Zusammensetzungen und Phasen der quaternären Schichten in einem vereinfachten Phasendiagramm darstellen (Abb. 5.1a). Das Problem bei der Abscheidung eines metastabilen  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ -Mischkristalls in Wurtzitstruktur liegt zunächst in der Nichtexistenz eines thermodynamisch stabilen Zinknitrids  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  ( $\beta\psi$  in Abb. 5.1) und der daraus resultierenden, nicht kompensierten Flüchtigkeit von Stickstoff ( $\psi$ ) und Zink ( $\beta$ ). Eine Reduktion der Abscheidetemperatur löst das Problem für das metallische Zink, nicht aber den Stickstoff (Abb. 5.1b). Dieser findet sich erst dann durchgängig in den Schichten wieder, wenn tatsächlich alle vier Elemente in eine amorphe Phase eingebaut werden (Abb. 5.1c). Dies ist wegen der Nichtexistenz einer Verbindung  $\beta\psi$  jedoch schwer zu verwirklichen. Ein  $(\alpha_{1-x}\beta_x)(\psi_{1-x}\zeta_x)$ -Kristall mit lückenloser Mischbarkeit von  $\alpha\psi$  und  $\beta\zeta$  ist in Systemen wie Al-N-O-Zn thermodynamisch nicht möglich (Abb. 4.24).

**Abb. 5.1:** Mögliche Zusammensetzungen in Äq.-% einer amorphen Phase und eines  $(\alpha_{1-x}\beta_x)(\psi_{1-x}\zeta_x)$ -Mischkristalls im allgemeinen System  $\alpha$ - $\beta$ - $\psi$ - $\zeta$ . Die durch den Herstellungsprozeß möglichen Abweichungen von den stöchiometrischen Zusammensetzungen (50 Äq.-%) sind zur Verdeutlichung der sich bildenden Phasen eingezeichnet.



Entsprechende Überlegungen zum System C-O-Si-Zn führen zu ähnlichen Ergebnissen. Sauerstoff-Silizium Verbindungen und Kohlenstoff werden sich wegen ihrer kleinen Partialdrücke immer in den Schichten befinden. Da sich Zink mit dem Kohlenstoff nicht verbindet, übertrifft seine Desorption seine Adsorption bei hohen Abscheidetemperaturen (Abb. 5.1b). In Analogie zum vorangehenden

Stoffsystem läßt sich bei niedrigeren Temperaturen eine amorphe Phase aus allen vier Elementen abscheiden (Abb. 5.1c), eine durchgehende Mischbarkeit durch Substitution von je zwei Elementen aber nicht erreichen (Abb. 4.34).

Im System Al-C-N-Si ergeben die freien Enthalpien eine gänzlich andere Situation. Da alle vier binären Verbindungen  $Al_4C_3$ , AlN, SiC und  $Si_3N_4$  thermodynamisch stabil sind und eine hohe Schmelz- bzw. Sublimations-temperatur aufweisen, wird sich durch Wahl geeigneter Abscheideparameter eine Schichtzusammensetzung im Schnitt AlN-SiC bzw.  $\alpha\psi$ - $\beta\zeta$  einstellen lassen (Abb. 5.1c). Die Differenz der freien Enthalpien treibt die Umwandlung der amorphen Phase in eine kristalline voran. Das Problem liegt dann im geringen Unterschied zwischen der freien Enthalpie des einphasigen  $(Al_{1-x}Si_x)(N_{1-x}C_x)$ - bzw.  $(\alpha_{1-x}\beta_x)(\psi_{1-x}\zeta_x)$ -Mischkristalls und der des zweiphasigen Gleichgewichtszustand AlN+SiC (Abb. 4.15) bzw.  $\alpha\psi$ + $\beta\zeta$ . Die Abscheideparameter müssen gerade so gewählt werden, daß die Atombeweglichkeit eine kristalline Struktur ermöglicht, eine Entmischung in zwei Phasen aber verhindert (Abb. 5.1d). Bezogen auf die Abscheidetemperatur bedeutet dies, daß sie über die Diffusionskoeffizienten die sich bildenden Kristallstrukturen bzw. Phasen bestimmt und nicht mehr die chemische Zusammensetzung der Schicht über die Desorption der Elemente. Die letztgenannte Schwierigkeit tritt nicht auf, falls der  $(\alpha_{1-x}\beta_x)(\psi_{1-x}\zeta_x)$ -Mischkristall für alle x thermodynamisch stabil ist (Abb. 5.1d).

Kern u. a. [93Ker] stellten dünne Schichten aus  $(Al_{1-x}Si_x)(N_{1-x}C_x)$ -Mischkristallen durch plasma-assisted, gas-source molecular beam epitaxy bei Abscheidetemperaturen von 1323 K her. Entsprechende, durch PVD-Verfahren hergestellte Schichten sind nicht bekannt. Mit der Zunahme des kovalenten Bindungsanteils scheinen die Gitterbaufehler, die durch das mit diesen Verfahren verbundene Ionenbombardement erzeugt werden, immer schlechter während des Schichtwachstums beseitigt zu werden. Die Wahl der Abscheideparameter für das überwiegend kovalent gebundene SiC wird dadurch erschwert und ist stark eingeschränkt [93Wah]. Die Eigenschaften der  $(Al_{1-x}Si_x)(N_{1-x}C_x)$ -Mischkristalle liegen zwischen denen des AlN und des SiC. Besondere piezoelektrische Eigenschaften waren daher nicht zu erwarten. Für einen denkbaren  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ -Mischkristall bleiben sie auch nach dieser Arbeit offen.

## Ausblick

Auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit aufbauend bieten sich für weitergehende Untersuchungen mehrere Möglichkeiten an:

- Die thermodynamische Modellierung weiterer Stoffsysteme unterstützt die Herstellung entsprechender dünner Schichten. Auch wenn als Basis dafür nur wenige thermodynamische Informationen vorliegen, vermitteln die Ergebnisse ein Kenntnis der grundlegenden Rahmenbedingungen und erleichtern dadurch die Auswahl geeigneter Schichtmaterialien und ihre Herstellung.
- Binäre PVD-Schichten aus Aluminium oder Zink mit einem Überschuß an Sauerstoff können als möglichst einfache Stoffsysteme dienen, um für ein- oder mehrphasige, überstöchiometrische Schichten den strukturellen und chemischen Aufbau sowie dessen Einfluß auf die Eigenschaften zu untersuchen.
- Die Substitution entweder des Zinks oder des Sauerstoffs durch ein geeignetes drittes Element kann den elektrischen Widerstand von Zinkoxidschichten erhöhen. Dessen Mengenanteil soll so gering sein, daß er die Wurtzitstruktur und damit die piezoelektrischen Eigenschaften noch nicht beeinträchtigt.
- Die Substitution von Zink und Sauerstoff durch die Bildung eines metastabilen Mischkristalls in Wurtzitstruktur mit einer zweiten Verbindung kann die Anwendungsmöglichkeiten der dünnen Schichten prinzipiell über den piezoelektrischen Effekt hinaus erweitern. Am Beispiel des Aluminiumnitrids könnte eine weitere Schichtoptimierung durch die Verwendung eines Aluminium und Zink enthaltenden 3"-Legierungstargets erfolgen. Die gegenüber dem Halter für drei 2"-Sputterquellen geänderte Anlagengeometrie beeinflußt die Plasmazustände und ermöglicht dadurch für binäre Stoffsysteme eine Reduktion der Heizungstemperatur auf 700 K. Die dann kleineren Diffusionskoeffizienten könnten die Entmischung und die Bildung mehrerer Phasen bei der Abscheidung vermeiden und so zu quaternären  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ -Mischkristalle in Wurtzitstruktur führen.



## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit unterteilt sich in die thermodynamische Modellierung der drei Systeme Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn sowie, darauf aufbauend, die Herstellung piezoelektrischer Schichten aus dem System Al-N-O-Zn durch reaktives Magnetronspütern. Den Verknüpfungspunkt bildet die Gegenüberstellung des modellierten und des experimentell ermittelten Schichtaufbaus.

Die thermodynamische Modellierung durch computergestützte Rechenprogramme ermöglichte eine in sich konsistente Beschreibung der Stoffsysteme und eine Inter- oder Extrapolation auf experimentell nicht untersuchte Zusammensetzungen. Die dadurch beschriebenen thermodynamischen Rahmenbedingungen für den Abscheidvorgang erleichterten die Auswahl geeigneter chemischer Zusammensetzungen und Herstellungsverfahren. Der in dieser Arbeit ermittelte Parametersatz gibt die wesentlichen Charakteristika der drei quaternären Systeme Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn wieder. Er basiert überwiegend auf Literaturangaben zu den Phasengleichgewichten und den thermodynamischen Daten der auftretenden Phasen. Unzureichende Angaben lagen vor allem zu binären oder höheren Systemen mit Zink und Kohlen-, Stick- oder Sauerstoff vor. Abschätzungen anhand ähnlicher Stoffsysteme ergänzten diese und ermöglichten dadurch die Bestimmung der Modellparameter. Darauf aufbauend konnten die in den Schnitten AlN-SiC, AlN-ZnO und SiC-ZnO möglichen Phasen verglichen werden.

Im quaternären System Al-C-N-Si liegen AlN und SiC zusammen im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Ihre vollständige gegenseitige Mischbarkeit weist eine Mischungslücke mit einer kritischen Temperatur von ungefähr 2250 K auf. Der Energieunterschied zwischen dem ein- und dem zweiphasigen Zustand als Triebkraft zur Entmischung in eine aluminiumnitrid- und eine siliziumkarbidreiche Wurtzitstruktur ist jedoch gering. Metastabile  $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)(\text{N}_{1-x}\text{C}_x)$ -Mischkristalle mit  $0 < x < 1$  existieren daher auch unter Normalbedingungen. Amorphe Phasen weisen für alle  $x$  größere freie Enthalpien auf. Für PVD-Verfahren bedeutet dies, daß eine Tendenz zur Abweichung aus dem Schnitt nicht existiert. Die Abscheidung eines metastabilen  $(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)(\text{N}_{1-x}\text{C}_x)$ -Mischkristalls hängt somit nur vom Herstellungsverfahren und von der Prozeßführung ab.

Für die quaternären Systeme Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn ergaben sich zueinander ähnliche, vom vorangehenden System abweichende Zusammenhänge. Die beiden binären Verbindungen AlN und ZnO bzw. SiC und ZnO weisen im

thermodynamischen Gleichgewicht nur vernachlässigbar kleine gegenseitige Löslichkeiten auf. Zwischen ihnen existieren keine Konoden. Mehrphasige Mischungen aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bzw. Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) mit Zink und gasförmigem Stickstoff bzw. Kohlenstoff in Graphitmodifikation weisen niedrigere freie Enthalpien auf. Zink bildet mit Stick- bzw. Kohlenstoff keine binären Verbindungen, da Bindungen zwischen diesen Elementen keine Verringerung der freien Enthalpien bewirken. Dies gilt auch für entsprechende amorphe Phasen und die modellierten  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ - bzw.  $(\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{C}_{1-x}\text{O}_x)$ -Mischkristalle in Wurtzitstruktur. Die freie Enthalpie begünstigt aluminiumoxid- bzw. siliziumoxidreiche Zusammensetzungen und stellt damit eine Triebkraft für die Abweichung der Schichtstöchiometrie aus den Schnitten AlN-ZnO bzw. SiC-ZnO dar. Ein einphasiger Zustand ist dann möglich, wenn die Entmischung der Elemente bei der Herstellung vermieden werden kann. In diesem Fall bestimmt die Atombeweglichkeit zusammen mit den freien Enthalpien, ob sich in der  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ - bzw.  $(\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{C}_{1-x}\text{O}_x)$ -Schicht eine metastabile Wurtzitstruktur oder eine metastabile amorphe Phase bildet. Letztere weist für  $0,3 < x < 0,8$  (AlN-ZnO) bzw.  $0,4 < x < 0,9$  (SiC-ZnO) eine geringere freie Enthalpie auf. Daher kann sich für diese Zusammensetzungen kein  $(\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ - bzw.  $(\text{Si}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{C}_{1-x}\text{O}_x)$ -Mischkristall in Wurtzitstruktur bilden. Er ist nur für aluminiumnitrid-, siliziumkarbid- oder zinkoxidreiche Zusammensetzungen möglich.

Wegen diesen Ergebnissen der thermodynamischen Modellierung und unter Berücksichtigung der ausgewerteten Literatur, die für Aluminiumnitrid und Zinkoxid größere piezoelektrische Ladungskonstanten sowie ähnliche Abscheideparameter erwarten ließ, wurde das quaternäre System Al-N-O-Zn für die experimentellen Untersuchungen ausgewählt. Der in dieser Arbeit neu konstruierten Halter für drei Sputterquellen wurde an die Anlagenmaße so angepaßt, daß sich die drei Targetachsen auf der Substratoberfläche schneiden. Dadurch ließen sich laterale Stöchiometrieabweichungen in den quaternären Schichten der 34mm \* 7,5mm großen Biegebalkenaktoren vermeiden. Die Charakterisierung der hergestellten Schichten wurde durch den Aufbau der konstruierten Beschichtungskammer beschleunigt.

Stöchiometrische Schichten ließen sich nur durch reaktives Magnetronspütern abscheiden, nicht aber durch eine nichtreaktive Prozeßführung. Die Optimierung der Abscheidparameter für 3"-Targets aus Aluminium, Aluminiumnitrid und Zinkoxid führte zu Heizungstemperaturen von 700 K und stark c-Achsen-texturierten, polykristallinen, piezoelektrischen Aluminiumnitrid- bzw. Zinkoxid-

schichten. Darauf aufbauend erfolgte die Optimierung der Abscheideparameter für binäre Schichten unter Verwendung des Halters für drei 2"-Magnetronsputterquellen. Die durch die unterschiedliche Geometrie geänderten Plasmaeigenschaften schlugen sich vor allem in einer Erhöhung der Heizungstemperatur auf 1000 K nieder. Die bei dieser Temperatur von zwei 2"-Metalltargets in einem Sauerstoff/Stickstoff-Gasgemisch abgeschiedenen quaternären Schichten enthalten kaum Stickstoff, jedoch mehr Sauerstoff als von Aluminium und Zink stöchiometrisch gebunden werden kann. Der Stickstoffanteil im Sputtergas beeinflusst das Aluminium/Zink-Verhältnis in den Schichten, nicht aber ihren Stickstoffgehalt. Die Triebkräfte für die Abweichung der Schichtzusammensetzung vom Schnitt AlN-ZnO führen dazu, daß die nach der thermodynamischen Modellierung ebenfalls möglichen metastabilen, aluminiumnitrid- oder zinkoxidreichen  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ -Mischkristalle in Wurtzitstruktur in den PVD-Schichten nicht auftreten. Die zur Bildung ihres texturierten Gefüges notwendige Atombeweglichkeit erfordert die hohe Heizungstemperatur. Sie ermöglicht die Trennung der Elemente und führt zu einem mehrphasigen Schichtaufbau.

Die mehrphasigen, polykristallinen, quaternären Schichten bestehen aus ZnO in Wurtzitstruktur,  $Al_2O_3$  in Korundmodifikation und der amorphen Phase. Die Kristallite der beiden erstgenannten Phasen spiegeln sich in den TEM-Beugungsbildern wider und sind dadurch relativ leicht nachweisbar. Das Ausbleiben von Intensitätsmaxima für alle Orientierungen relativ zum einfallenden Röntgenstrahl erlaubt den Schluß, daß keine ausreichende Anzahl reflexionsfähiger Gitterebenen vorliegt und es sich daher um einen amorphen Bereich handelt. Für Zinkoxid und Aluminiumoxid ergaben die Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen keine signifikanten Änderungen der Gitterkonstanten. Wegen ihrer daraus zu folgernden stöchiometrischen Zusammensetzung muß der Sauerstoffüberschuß überwiegend auf die amorphen Bereiche beschränkt sein.

Die Aluminiumnitrid- und Zinkoxidschichten weisen mit -2,1 bzw. -5,0 pm/V ebenso große piezoelektrische Ladungskonstanten  $d_{31}$  auf wie die AlN- und ZnO-Kompaktmaterialien. Dies läßt darauf schließen, daß der nicht piezoelektrische Anteil der Schichtenvolumina klein ist. Ein solches bildet sich jedoch in den quaternären Schichten in Form der amorphen Phase und der Aluminiumoxidkristallite. Dadurch verringert sich die auf das gesamte Schichtvolumen bezogene Ladungskonstante  $d_{31}$  entsprechender, sauerstoff- und zinkreicher Schichten auf Werte von -3,3 bis -4,0 pm/V.

Die abgeschiedenen binären Randverbindungen Aluminiumnitrid und Zinkoxid erreichen spezifische elektrische Widerstände senkrecht zur Schicht von 31 bzw. 3 k $\Omega$ m. Die spezifischen elektrischen Widerstände der piezoelektrischen quaternären Schichten übertreffen die der beiden binären um den Faktor 5 bzw. 50. Diese Steigerung reduziert den elektrischen Stromfluß senkrecht zur piezoelektrischen Schicht. Sie vermindert dadurch die Verlustleistung und die thermisch bedingte Auslenkung der Biegebalkenaktoren.

Die Härtewerte der quaternären Schichten von 1000 bis 2600 HV 0,005/10 zeigen starke Unterschiede auch zwischen chemisch sehr ähnlich zusammengesetzten Schichten. Die verschiedenen Abscheidetemperaturen können zwar zu global ähnlichen Schichten führen, sie beeinflussen jedoch die sich ausbildenden chemischen Bindungen und damit das Gefüge und die Verteilung der harten Aluminiumoxidkristallite. Die Aluminiumnitrid- und Zinkoxidschichten weisen Härten von 1500 bzw. 500 HV 0,005/10 auf. Damit übertreffen sie die Härten der AlN- bzw. ZnO-Kompaktmaterialien um ungefähr 25%. Die Elastizitätsmoduln der zinkoxidreichen quaternären Schichten und der Zinkoxidschichten unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von dem des kompakten Zinkoxids.

Der Aufbau der hergestellten quaternären, piezoelektrischen Schichten zeigt, daß eine weitere Verbesserung der Schichten das Stickstoffdefizit vermeiden muß. In Verbindung mit der thermodynamischen Modellierung ergibt sich, daß eine niedrigere Abscheidetemperatur eine Grundvoraussetzung darstellt. Sie und die geänderten Plasmaeigenschaften bei der Verwendung von 3"-Verbindungstargets ermöglichen eine weitere Optimierung des PVD-Prozesses mit dem Ziel, einphasige piezoelektrische Schichten aus sauerstoff- und zinkreichen  $(Al_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ -Wurtzitkristallen herzustellen.

## A Anhang

### A.1 Datensatz der thermodynamischen Modellierung

Die ermittelte Datenbank für die drei quaternären Stoffsysteme Al-C-N-Si, Al-N-O-Zn und C-O-Si-Zn ist in der für Thermo-Calc benötigten Syntax wiedergegeben. Kommentare folgen in dieser nach \$-Zeichen sowie in diesem Anhang als aus Klein- und Großbuchstaben bestehende, über- und unterstrichene Zeilen. "LOG(T)" bezeichnet den natürlichen Logarithmus der Temperatur in Kelvin.

Die freien Enthalpien gelten relativ zu  $H(T=298\text{K})$  und  $p=101325\text{ Pa}$ . Die Bezugszustände sowie die Gitterstabilitäten der Elemente basieren auf den Angaben von Dinsdale [91Din]. Die SGTE substance database [85Sun] enthält die verwendete Gasphase. Aus der Literatur übernommene Parameter für binäre und ternäre Stoffsysteme sind durch die Angabe der Quelle am Ende der jeweiligen Zeile gekennzeichnet. Alle Parameter zur Beschreibung der amorphen Phase (Amet, Amorph) wurden im Rahmen dieser Arbeit ermittelt.

---

**Elemente**


---

Element	Bezugszustand	Atomgewicht	$H_{298}-H_0$	$S_{298}$
ELEMENT /-	ELECTRON_GAS	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT VA	VACUUM	0.0000	0.0000	0.0000 !
ELEMENT AL	FCC_A1	26.982	4577.3	28.321 !
ELEMENT C	GRAPHITE_A9	12.011	1054.0	5.7400 !
ELEMENT N	1/2_MOLE_N2(G)	14.007	4335.0	95.751 !
ELEMENT O	1/2_MOLE_O2(G)	15.999	4341.0	102.52 !
ELEMENT SI	DIAMOND_A4	28.086	3217.5	18.820 !
ELEMENT ZN	HCP_A3	65.390	5656.8	41.631 !

---

**Komponenten**


---



---

**Komponenten im Gas**


---

SPECIES AL1	AL1!
SPECIES AL1N1	AL1N1!
SPECIES AL1O1	AL1O1!
SPECIES AL1O2	AL1O2!
SPECIES AL2O1	AL2O1!
SPECIES AL2O2	AL2O2!
SPECIES C1	C1!
SPECIES C1N1	C1N1!
SPECIES C1N1O1	C1N1O1!
SPECIES C1N2	C1N2!
SPECIES C1O1	C1O1!
SPECIES C1O2	C1O2!
SPECIES C1SI1	C1SI1!
SPECIES C1SI2	C1SI2!
SPECIES C2	C2!
SPECIES C2N1	C2N1!
SPECIES C2N2	C2N2!
SPECIES C2O1	C2O1!
SPECIES C2SI1	C2SI1!
SPECIES C3	C3!
SPECIES C3O2	C3O2!
SPECIES C4	C4!

---

SPECIES C4N2	C4N2!
SPECIES C5	C5!
SPECIES N1	N1!
SPECIES N1O1	N1O1!
SPECIES N1O2	N1O2!
SPECIES N1O3	N1O3!
SPECIES N1SI1	N1SI1!
SPECIES N1SI2	N1SI2!
SPECIES N2	N2!
SPECIES N2O1	N2O1!
SPECIES N2O3	N2O3!
SPECIES N2O4	N2O4!
SPECIES N3	N3!
SPECIES O1	O1!
SPECIES O1SI1	O1SI1!
SPECIES O2	O2!
SPECIES O2SI1	O2SI1!
SPECIES O3	O3!
SPECIES SI1	SI1!
SPECIES SI2	SI2!
SPECIES SI3	SI3!
SPECIES ZN1	ZN1!

---

Komponenten in anderen Phasen

---

SPECIES AL+3	AL1/+3 !
SPECIES AN	AL1N1 !
SPECIES N-3	N1/-3 !
SPECIES O-2	O1/-2 !
SPECIES SC	C1SI1 !
SPECIES SI+4	SI1/+4 !
SPECIES SN	N1.333333SI1 !
SPECIES SO	O2SI1 !
SPECIES ZN+2	ZN1/+2 !
SPECIES ZO	O1ZN1 !

---

**Alle Phasen**


---



---

Phase mit Anzahl der Untergitter und der jeweiligen Gitterplätze  
Belegung der Untergitter

---

PHASE	AL4C3	% 2 4.0 3.0 !
CONST	AL4C3	: AL : C : !
PHASE	AMET	% 1 1.0 !
CONST	AMET	: AL,C,SI,ZN : !
PHASE	AMORPH:Y	% 2 1.0 1.0 !
CONST	AMORPH:Y	: AL+3,SI+4,ZN+2 : N-3,O-2,C,SN,SO,VA : !
PHASE	CORUNDUM	% 3 2.0 1.0 3.0 !
CONST	CORUNDUM	: AL+3 : VA : O-2 : !
PHASE	CRISTOBALITE	% 1 1.0 !
CONST	CRISTOBALITE	: SO : !
PHASE	DIAMOND	% 1 1.0 !
CONST	DIAMOND	: C,O,SI : !
PHASE	FCC_A1	% 2 1.0 1.0 !
CONST	FCC_A1	: AL,SI,ZN : VA : !
PHASE	GAS:G	G 1 1.0 !
CONST	GAS:G	: AL1,AL1N1,AL1O1,AL1O2,AL2O1,AL2O2 : !
ADD_CONST	GAS:G	: C1,C1N1,C1N1O1,C1N2,C1O1,C1O2 : !
ADD_CONST	GAS:G	: C1SI1,C1SI2,C2,C2N1,C2N2,C2O1,C2SI1 : !
ADD_CONST	GAS:G	: C3,C3O2,C4,C4N2,C5,N1,N1O1,N1O2,N1O3 : !
ADD_CONST	GAS:G	: N1SI1,N1SI2,N2,N2O1,N2O3,N2O4,N3 : !
ADD_CONST	GAS:G	: O1,O1SI1,O2,O2SI1,O3,SI1,SI2,SI3,ZN1 : !
PHASE	GRAPHITE	% 1 1.0 !
CONST	GRAPHITE	: C : !
PHASE	HCP_A3	% 2 1.0 0.5 !
CONST	HCP_A3	: AL,SI,ZN : VA : !



PHASE	IONIC_LIQ:Y	% 2 1.0 1.0 !
CONST	IONIC_LIQ:Y	: AL+3,SI+4,ZN+2 : N-3,O-2,C,SN,SO,VA : !
PHASE	LMET	% 1 1.0 !
CONST	LMET	: AL,C,SI,ZN : !
PHASE	P27R	% 3 9.0 7.0 3.0 !
CONST	P27R	: AL+3 : N-3 : O-2 : !
PHASE	QUARTZ	% 1 1.0 !
CONST	QUARTZ	: SO : !
PHASE	SI3N4	% 2 3.0 4.0 !
CONST	SI3N4	: SI+4 : N-3 : !
PHASE	SPINEL	% 3 1.0 2.0 4.0 !
CONST	SPINEL	: AL+3 : AL+3,VA : N-3,O-2 : !
PHASE	TRIDYMITE	% 1 1.0 !
CONST	TRIDYMITE	: SO : !
PHASE	WILLEMITE	% 3 2.0 1.0 4.0 !
CONST	WILLEMITE	: ZN+2 : SI+4 : O-2 : !
PHASE	WURTZITE	% 1 1.0 !
CONST	WURTZITE	: AN,SC,ZO : !
PHASE	ZN3N2	% 2 3.0 2.0 !
CONST	ZN3N2	: ZN : N : !
PHASE	ZNAL2O4	% 3 1.0 2.0 4.0 !
CONST	ZNAL2O4	: ZN+2 : AL+3 : O-2 : !
PHASE	ZNCO3	% 3 1.0 1.0 3.0 !
CONST	ZNCO3	: ZN : C : O : !

---

**Einige nützliche Befehle**


---

```
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT /- VA !
```

```
TYPE_DEFINITION % SEQ * !
TYPE_DEFINITION G SEQ TCPATH:DATA\GAS.TDB !
```

---

**Parameter für den Bezugszustand [91Din]**


---



---

```
Standard Element Reference: G(T) - H(T=298K)
```

---

```
FUNCTION GHSERAL 298.15
-7976.15+137.071542*T-24.3671976*T*LOG(T)
-.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 700 Y
-11276.24+223.02695*T-38.5844296*T*LOG(T)
+.018531982*T**2-5.764227E-06*T**3+74092*T**(-1); 933.6 Y
-11277.683+188.661987*T-31.748192*T*LOG(T)
-1.234264E+28*T**(-9); 2900 N !
```

```
FUNCTION GHSERCC 298.15
-17369+170.73*T-24.3*T*LOG(T)-4.723E-04*T**2
+2562600*T**(-1)-2.643E+08*T**(-2)+1.2E+10*T**(-3); 6000 N !
```

```
FUNCTION GHSERNN 298.15
-3750.675-9.45425*T-12.7819*T*LOG(T)
-.00176686*T**2+2.681E-09*T**3-32374*T**(-1); 950 Y
-7358.85+17.2003*T-16.3699*T*LOG(T)
-6.5107E-04*T**2+3.0097E-08*T**3+563070*T**(-1); 3350 Y
-16392.8+50.26*T-20.4695*T*LOG(T)
+2.39754E-04*T**2-8.333E-09*T**3+4596375*T**(-1); 6000 N !
```

```
FUNCTION GHSEROO 298.15
-3480.87-25.503038*T-11.136*T*LOG(T)
-.005098888*T**2+6.61846E-07*T**3-38365*T**(-1); 1000 Y
-6568.763+12.65988*T-16.8138*T*LOG(T)
-5.95798E-04*T**2+6.781E-09*T**3+262905*T**(-1); 3300 Y
-13986.728+31.259625*T-18.9536*T*LOG(T)
-4.25243E-04*T**2+1.0721E-08*T**3+4383200*T**(-1); 6000 N !
```

## FUNCTION GHSERSI 298.15

-8162.609+137.227259\*T-22.8317533\*T\*LOG(T)  
 -.001912904\*T\*\*2-3.552E-09\*T\*\*3+176667\*T\*\*(-1); 1687 Y  
 -9457.642+167.271767\*T-27.196\*T\*LOG(T)  
 -4.20369E+30\*T\*\*(-9); 3600 N !

## FUNCTION GHSERZN 298.15

-7285.787+118.469269\*T-23.701314\*T\*LOG(T)  
 -.001712034\*T\*\*2-1.264963E-06\*T\*\*3; 692.73 Y  
 -11070.597+172.344911\*T-31.38\*T\*LOG(T)  
 +4.70657E+26\*T\*\*(-9); 3000 N !

---

 Gitterstabilitäten für Elemente    \$\* = [91Din]
 

---



---

 Al (Aluminium)
 

---

PAR G(AMET,AL;0)	298.15	+9000-5*T	+GHSERAL;,,N !	
PAR G(AMORPH,AL+3:VA;0)	298.15	+9000-5*T	+GHSERAL;,,N !	
PAR G(FCC_A1,AL:VA;0)	298.15		+GHSERAL;,,N !	\$*
PAR G(HCP_A3,AL:VA;0)	298.15	+5481-1.799*T	+GHSERAL;,,N !	\$*
PAR G(IONIC_LIQ,AL+3:VA;0)	298.15			
		+11005.553-11.840873*T+7.9401E-20*T**7+GHSERAL;	933.6 Y	
		+10481.974-11.252014*T+1.234264E+28*T**(-9)+GHSERAL;	2900 N !	\$*
PAR G(LMET,AL;0)	298.15			
		+11005.553-11.840873*T+7.9401E-20*T**7+GHSERAL;	933.6 Y	
		+10481.974-11.252014*T+1.234264E+28*T**(-9)+GHSERAL;	2900 N !	\$*

---

 C (Kohlenstoff)
 

---

PAR G(AMET,C;0)	298.15	+63000-12*T	+GHSERCC;,,N !	
PAR G(AMORPH,C;0)	298.15	+63000-12*T	+GHSERCC;,,N !	
PAR G(DIAMOND,C;0)	298.15			
		-16359.441+175.61*T-24.31*T*LOG(T)-4.723E-04*T**2		
		+2698000*T**(-1)-2.61E+08*T**(-2)+1.11E+10*T**(-3);	6000 N !	\$*
PAR G(GRAPHITE,C;0)	298.15		+GHSERCC;,,N !	\$*
PAR G(IONIC_LIQ,C;0)	298.15	+117369-24.63*T	+GHSERCC;,,N !	\$*
PAR G(LMET,C;0)	298.15	+117369-24.63*T	+GHSERCC;,,N !	\$*

---

 N (Stickstoff)
 

---



---

 O (Sauerstoff)
 

---

PAR G(DIAMOND,O;0) 298.15 +30000 +GHSEROO;,,N ! \$[92Hal]

---

 Si (Silizium)
 

---

PAR G(AMET,SI;0) 298.15 +28000-15.0\*T +GHSERSI;,,N !  
 PAR G(AMORPH,SI+4:VA;0) 298.15 +28000-15.0\*T +GHSERSI;,,N !  
 PAR G(DIAMOND,SI;0) 298.15 +GHSERSI;,,N ! \$\*  
 PAR G(FCC\_A1,SI:VA;0) 298.15 +51000-21.8\*T +GHSERSI;,,N ! \$\*  
 PAR G(HCP\_A3,SI:VA;0) 298.15 +49200-20.8\*T +GHSERSI;,,N ! \$\*  
 PAR G(IONIC\_LIQ,SI+4:VA;0) 298.15  
 +50696.36-30.099439\*T+2.09307E-21\*T\*\*7+GHSERSI; 1687 Y  
 +49828.165-29.559069\*T+4.20369E+30\*T\*\*(-9)+GHSERSI; 3600 N ! \$\*  
 PAR G(LMET,SI;0) 298.15  
 +50696.36-30.099439\*T+2.09307E-21\*T\*\*7+GHSERSI; 1687 Y  
 +49828.165-29.559069\*T+4.20369E+30\*T\*\*(-9)+GHSERSI; 3600 N ! \$\*

---

 Zn (Zink)
 

---

PAR G(AMET,ZN;0) 298.15 +6000-5\*T +GHSERZN;,,N !  
 PAR G(AMORPH,ZN+2:VA;0) 298.15 +6000-5\*T +GHSERZN;,,N !  
 PAR G(FCC\_A1,ZN:VA;0) 298.15 +2969.82-1.5699\*T +GHSERZN;,,N ! \$\*  
 PAR G(HCP\_A3,ZN:VA;0) 298.15 +GHSERZN;,,N ! \$\*  
 PAR G(IONIC\_LIQ,ZN+2:VA;0) 298.15  
 +7157.27-10.292343\*T-3.58652E-19\*T\*\*7+GHSERZN; 692.73 Y  
 +7450.123-10.736234\*T-4.70657E+26\*T\*\*(-9)+GHSERZN; 3000 N ! \$\*  
 PAR G(LMET,ZN;0) 298.15  
 +7157.27-10.292343\*T-3.58652E-19\*T\*\*7+GHSERZN; 692.73 Y  
 +7450.123-10.736234\*T-4.70657E+26\*T\*\*(-9)+GHSERZN; 3000 N ! \$\*

---

**Parameter für binäre Stoffsysteme**


---



---

**Al-C (Aluminium - Kohlenstoff)**


---

FUNCTION GAL4C3S 298.15

$$-270405+982.361*T-154.754*T*LOG(T)-0.01423*T**2+2360000*T**(-1);,,N!$$

PAR G(AMET,AL,C;0) 298.15 -30000;,,N! \$ T=2218K

PAR G(AMORPH,AL+3:VA,C;0) 298.15 -30000;,,N!

PAR G(AL4C3,AL:C;0) 298.15 +GAL4C3S;,,N!

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3:VA,C;0) 298.15 +1600-14.25\*T;,,N!

PAR G(LMET,AL,C;0) 298.15 +1600-14.25\*T;,,N!

---

**Al-N (Aluminium - Stickstoff) \$\* = [92Hil5]**


---

FUNCTION GALNS 298.15

$$-345837+359.862*T-54.309*T*LOG(T)$$

$$+8.555E-4*T**2+2.326E+6*T**(-1)-1.26E+8*T**(-2); 4000 N! \quad \$*$$

PAR G(AMORPH,AL+3:N-3;0) 298.15 +129000-35\*T+3\*GALNS;,,N!

PAR G(AMORPH,AL+3:N-3,VA;0) 298.15 +500000;,,N! \$ T=2293K

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3:N-3;0) 298.15 +211623-69\*T+3\*GALNS;,,N! \$\*

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3:N-3,VA;0) 298.15 +847751-151.631\*T;,,N! \$\*

PAR G(WURTZITE,AN;0) 298.15 +GALNS;,,N! \$\*

---

**Al-O (Aluminium - Sauerstoff) \$\* = [92Tay]**


---

FUNCTION GCORUND 298.15

$$-1707351.3+448.021092*T-67.4804*T*LOG(T)$$

$$-0.06747*T**2+1.4205433E-05*T**3+938780*T**(-1); 600 Y$$

$$-1724886.06+754.856573*T-116.258*T*LOG(T)$$

$$-0.0072257*T**2+2.78532E-07*T**3+2120700*T**(-1); 1500 Y$$

$$-1772163.19+1053.4548*T-156.058*T*LOG(T)$$

$$+0.00709105*T**2-6.29402E-07*T**3+12366650*T**(-1); 3000 N! \quad \$*$$

## FUNCTION GAL2O3L 298.15

-1607850.8+405.559491\*T-67.4804\*T\*LOG(T)  
 -.06747\*T\*\*2+1.4205433E-05\*T\*\*3+938780\*T\*\*(-1); 600 Y  
 -1625385.57+712.394972\*T-116.258\*T\*LOG(T)  
 -.0072257\*T\*\*2+2.78532E-07\*T\*\*3+2120700\*T\*\*(-1); 1500 Y  
 -1672662.69+1010.9932\*T-156.058\*T\*LOG(T)  
 +.00709105\*T\*\*2-6.29402E-07\*T\*\*3+12366650\*T\*\*(-1); 1912 Y  
 +29178041.6-168360.926\*T+21987.1791\*T\*LOG(T)  
 -6.99552951\*T\*\*2+4.10226192E-04\*T\*\*3-7.98843618E+09\*T\*\*(-1); 2327 Y  
 -1757702.05+1344.84833\*T-192.464\*T\*LOG(T); 4000 N ! \$\*

PAR G(AMORPH,AL+3:O-2;0) 298.15 +67000-24\*T+GCRUND;,,N !

PAR G(AMORPH,AL+3:O-2,VA;0) 298.15 +400000;,,N ! \$ T=2160K

PAR G(CORUNDUM,AL+3:VA:O-2;0) 298.15 +GCRUND;,,N ! \$\*

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3:O-2;0) 298.15 +GAL2O3L;,,N ! \$\*

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3:O-2,VA;0) 298.15 +171042+106\*T;,,N ! \$\*

---

 Al-Si (Aluminium - Silizium)
 

---

PAR G(AMET,AL,SI;0) 298.15 -13350;,,N !

PAR G(AMET,AL,SI;1) 298.15 -230;,,N !

PAR G(AMET,AL,SI;2) 298.15 +1000;,,N !

PAR G(AMORPH,AL+3,SI+4:VA;0) 298.15 -13350;,,N !

PAR G(AMORPH,AL+3,SI+4:VA;1) 298.15 -230;,,N !

PAR G(AMORPH,AL+3,SI+4:VA;2) 298.15 +1000;,,N !

PAR G(FCC\_A1,AL,SI:VA;0) 298.15 -790-2.8\*T;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3,SI+4:VA;0) 298.15 -13350;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3,SI+4:VA;1) 298.15 -230;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3,SI+4:VA;2) 298.15 +1000;,,N !

PAR G(LMET,AL,SI;0) 298.15 -13350;,,N !

PAR G(LMET,AL,SI;1) 298.15 -230;,,N !

PAR G(LMET,AL,SI;2) 298.15 +1000;,,N !

## Al-Zn (Aluminium - Zink) \$\* = [93Che]

PAR G(AMET,AL,ZN;0)	298.15	+8000;,,N !	\$ T=754K
PAR G(AMET,AL,ZN;1)	298.15	-500;,,N !	\$ T=658K
PAR G(AMORPH,AL+3,ZN+2:VA;0)	298.15	+8000;,,N !	
PAR G(AMORPH,AL+3,ZN+2:VA;1)	298.15	-500;,,N !	
PAR G(FCC_A1,AL,ZN:VA;0)	298.15	+6656+1.615*T;,,N !	\$*
PAR G(FCC_A1,AL,ZN:VA;1)	298.15	+6793-4.982*T;,,N !	\$*
PAR G(FCC_A1,AL,ZN:VA;2)	298.15	-5352+7.261*T;,,N !	\$*
PAR G(HCP_A3,AL,ZN:VA;0)	298.15	+14620;,,N !	\$*
PAR G(IONIC_LIQ,AL+3,ZN+2:VA;0)	298.15	+10288-3.035*T;,,N !	\$*
PAR G(IONIC_LIQ,AL+3,ZN+2:VA;1)	298.15	-810+0.471*T;,,N !	\$*
PAR G(LMET,AL,ZN;0)	298.15	+10288-3.035*T;,,N !	\$*
PAR G(LMET,AL,ZN;1)	298.15	-810+0.471*T;,,N !	\$*

## C-Si (Kohlenstoff-Silizium)

FUNCTION GSICS 298.15

-102059+349.772\*T-51.7522\*T\*LOG(T)

-7.7685E-4\*T\*\*2+3.08964E+6\*T\*\*(-1)-2.0733E+8\*T\*\*(-2);,,N !

PAR G(AMET,C,SI;0)	298.15	+2000;,,N !	\$ T=2738K
PAR G(AMORPH,SI+4:VA,C;0)	298.15	+2000;,,N !	\$ T=2738K
PAR G(DIAMOND,C,SI;0)	298.15	+84500;,,N !	
PAR G(IONIC_LIQ,SI+4:VA,C;0)	298.15	+19000-6.21*T;,,N !	
PAR G(LMET,C,SI;0)	298.15	+19000-6.21*T;,,N !	
PAR G(WURTZITE,SC;0)	298.15	+GSICS;,,N !	

---

N-Si (Stickstoff-Silizium) \$\* = [92Hil2, 92Hil3]

---

FUNCTION GSI3N4S 298.15

-936806+1066.04\*T-158.4527\*T\*LOG(T)

-0.008226\*T\*\*2+1.0886E+7\*T\*\*(-1)-7.73E+8\*T\*\*(-2);,,N !

\$\*

PAR G(AMORPH,SI+4:N-3;0) 298.15 +726000-40\*T+GSI3N4S;,,N !

PAR G(AMORPH,SN;0) 298.15

+42000-13.333333\*T+.333333\*GSI3N4S;,,N !

PAR G(AMORPH,SI+4:VA,SN;0) 298.15 +500000;,,N ! \$ T=2293K

PAR G(IONIC\_LIQ,SI+4:N-3;0) 298.15 +809300-80.5\*T+GSI3N4S;,,N ! \$\*

PAR G(IONIC\_LIQ,SN;0) 298.15

+69766.667-26.8333\*T+.333333\*GSI3N4S;,,N !

\$\*

PAR G(IONIC\_LIQ,SI+4:VA,SN;0) 298.15 +847751-151.631\*T;,,N !

\$\*

PAR G(SI3N4,SI+4:N-3;0) 298.15 +GSI3N4S;,,N !

\$\*

---

N-Zn (Stickstoff-Zink)

---

FUNCTION GZN3N2S 298.15

-51335.0+475.735\*T-83.4000\*T\*LOG(T) -0.0435\*T\*\*2; 700 N !

PAR G(AMORPH,ZN+2:N-3;0) 298.15 +30000-25\*T+GZN3N2S;,,N !

PAR G(AMORPH,ZN+2:N-3,VA;0) 298.15 +60000;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,ZN+2:N-3;0) 298.15 +50000-50\*T+GZN3N2S;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,ZN+2:N-3,VA;0) 298.15 +60000;,,N !

PAR G(ZN3N2,ZN:N;0) 298.15 +GZN3N2S;,,N !

---

O-Si (Sauerstoff-Silizium) \$\* = [92Hal]

---

FUNCTION GSIO2L 298.15

-923689.98+316.24766\*T-52.17\*T\*LOG(T)

-.012002\*T\*\*2+6.78E-07\*T\*\*3+665550\*T\*\*(-1); 2980 Y

-957614.21+580.01419\*T-87.428\*T\*LOG(T); 4000 N !

\$\*



## FUNCTION GSIO2S 298.15

-900936.64-360.892175\*T+61.1323\*T\*LOG(T)  
 -.189293605\*T\*\*2+4.9609742E-05\*T\*\*3-854401\*T\*\*(-1); 540 Y  
 -1091466.54+2882.67275\*T-452.1367\*T\*LOG(T)  
 +.428883845\*T\*\*2-9.0917706E-05\*T\*\*3+12476689\*T\*\*(-1); 770 Y  
 -1563481.44+9178.58655\*T-1404.5352\*T\*LOG(T)  
 +1.28404426\*T\*\*2-2.35047657E-04\*T\*\*3+56402304\*T\*\*(-1); 848 Y  
 -928732.923+356.218325\*T-58.4292\*T\*LOG(T)  
 -.00515995\*T\*\*2-2.47E-10\*T\*\*3-95113\*T\*\*(-1); 1800 Y  
 -924076.574+281.229013\*T-47.451\*T\*LOG(T)  
 -.01200315\*T\*\*2+6.78127E-07\*T\*\*3+665385\*T\*\*(-1); 2960 Y  
 -957997.4+544.992084\*T-82.709\*T\*LOG(T); 4000 N !

\$\*

## PAR G(CRISTOBALITE,SO;0) 298.15

-601467.73-8140.2255\*T+1399.8908\*T\*LOG(T)  
 -2.8579085\*T\*\*2+.0010408145\*T\*\*3-13144016\*T\*\*(-1); 373 Y  
 -1498711.3+13075.913\*T-2178.3561\*T\*LOG(T)  
 +3.493609\*T\*\*2-.0010762132\*T\*\*3+29100273\*T\*\*(-1); 453 Y  
 -3224538.7+47854.938\*T-7860.2125\*T\*LOG(T)  
 +11.817149\*T\*\*2-.0033651832\*T\*\*3+1.2750272E+08\*T\*\*(-1); 543 Y  
 -943127.51+493.26056\*T-77.5875\*T\*LOG(T)  
 +.003040245\*T\*\*2-4.63118E-07\*T\*\*3+2227125\*T\*\*(-1); 3300 Y  
 -973891.99+587.05606\*T-87.373\*T\*LOG(T); 4000 N !

\$\*

PAR G(AMORPH,SI+4:O-2;0)	298.15	+2000000+2*GSIO2L;,,N !	
PAR G(AMORPH,SO;0)	298.15	+5000-2*T+GSIO2S;,,N !	
PAR G(AMORPH,SI+4:VA,SO;0)	298.15	+150000;,,N ! \$ T=2083K	
PAR G(DIAMOND,O,SI;0)	298.15	-340000+85.3*T;,,N !	\$*
PAR G(IONIC_LIQ,SI+4:O-2;0)	298.15	+2*GSIO2L+2000000;,,N !	\$*
PAR G(IONIC_LIQ,SO;0)	298.15	+GSIO2L;,,N !	\$*
PAR G(IONIC_LIQ,SI+4:VA,SO;0)	298.15	+120000+14.4*T;,,N !	\$*
PAR G(QUARTZ,SO;0)	298.15	+GSIO2S;,,N !	\$*

PAR G(TRIDYMITE,SO;0) 298.15

-918008.73+140.55925\*T-25.1574\*T\*LOG(T)

-.0148714\*T\*\*2-2.2791833E-05\*T\*\*3+66331\*T\*\*(-1); 388 Y

-921013.31+224.53808\*T-37.8701\*T\*LOG(T)

-.02368535\*T\*\*2-1.6835E-07\*T\*\*3; 433 Y

-919633.42+210.51651\*T-35.605\*T\*LOG(T)

-.03049985\*T\*\*2+4.6255E-06\*T\*\*3-162026\*T\*\*(-1); 900 Y

-979377.7+848.3098\*T-128.434\*T\*LOG(T)

+.03387055\*T\*\*2-3.786883E-06\*T\*\*3+7070800\*T\*\*(-1); 1668 Y

-943685.26+493.58035\*T-77.5875\*T\*LOG(T)

+.003040245\*T\*\*2-4.63118E-07\*T\*\*3+2227125\*T\*\*(-1); 3300 Y

-974449.74+587.37585\*T-87.373\*T\*LOG(T); 4000 N !

\$\*

---

O-Zn (Sauerstoff-Zink)

---

FUNCTION GZNOS 298.15

-366222+265.487\*T-45.3498\*T\*LOG(T)-0.00364\*T\*\*2+286400\*T\*\*(-1);,,N !

PAR G(AMORPH,ZN+2:O-2;0) 298.15 +68000-25\*T+2\*GZNOS;,,N !

PAR G(AMORPH,ZN+2:O-2,VA;0) 298.15 +133000;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,ZN+2:O-2;0) 298.15 +108800-48.4\*T+2\*GZNOS;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,ZN+2:O-2,VA;0) 298.15 +133000;,,N !

PAR G(WURTZITE,ZO;0) 298.15 +GZNOS;,,N !

---

Si-Zn (Silizium-Zink)

---

PAR G(AMET,SI,ZN;0) 298.15 +8100;,,N !

PAR G(AMET,SI,ZN;1) 298.15 -4400;,,N !

PAR G(AMORPH,SI+4,ZN+2:VA;0) 298.15 +8100;,,N !

PAR G(AMORPH,SI+4,ZN+2:VA;1) 298.15 -4400;,,N !

PAR G(HCP,SI,ZN:VA;0) 298.15 +50000;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,SI+4,ZN+2:VA;0) 298.15 +8100;,,N !

PAR G(IONIC\_LIQ,SI+4,ZN+2:VA;1) 298.15 -4400;,,N !

PAR G(LMET,SI,ZN;0) 298.15 +8100;,,N !

PAR G(LMET,SI,ZN;1) 298.15 -4400;,,N !

---

**Parameter für ternäre Stoffsysteme**


---



---

**Al-N-O (Aluminium - Stickstoff - Sauerstoff)    \$\* = [92Hil4]**


---

FUNCTION GGAMMA 298.15

-1689977.34+469.458181\*T-70.5452\*T\*LOG(T)

-0.070794\*T\*\*2+1.491345E-05\*T\*\*3+981165\*T\*\*(-1); 600 Y

-1708389.72+791.591946\*T-121.754\*T\*LOG(T)

-0.0075467\*T\*\*2+2.89573E-07\*T\*\*3+2222750\*T\*\*(-1); 1500 Y

-1758861.75+1110.41976\*T-164.253\*T\*LOG(T)

+.00775305\*T\*\*2-6.8247E-07\*T\*\*3+13162750\*T\*\*(-1); 3000 N !                    \$\*

PAR G(SPINEL,AL+3:AL+3:N-3;0) 298.15

+4\*GALNS+4\*GCORUND+368430-129.167\*T;;;N !                    \$\*

PAR G(SPINEL,AL+3:VA:N-3;0) 298.15

+4\*GALNS+12\*GCORUND-7632-41.801\*T;;;N !                    \$\*

PAR G(SPINEL,AL+3:AL+3:O-2;0) 298.15 0;;;N !                    \$\*

PAR G(SPINEL,AL+3:VA:O-2;0) 298.15 +8\*GGAMMA+44.954\*T;;;N !                    \$\*

PAR G(P27R,AL+3:N-3:O-2;0) 298.15

+7\*GALNS+GCORUND+382948-187.033\*T;;;N !                    \$\*

---

**Al-O-Zn (Aluminium - Sauerstoff - Zink)**


---

PAR G(AMORPH,AL+3,ZN+2:O-2;0) 298.15 -29000;;;N !

PAR G(IONIC\_LIQ,AL+3,ZN+2:O-2;0) 298.15 -29000;;;N !

PAR G(ZNAL2O4,ZN+2:AL+3:O-2;0) 298.15

-45000+2.4\*T+GZNOS+GCORUND;;;N !

---

**C-O-Zn (Kohlenstoff - Sauerstoff - Zink)**


---

FUNCTION GZNCO3S 298.15

-840000+527.2\*T-91\*T\*LOG(T); 500 N !

PAR G(ZNCO3,ZN:C:O;0) 298.15 +GZNCO3S;;;N !

---

**O-Si-Zn (Sauerstoff - Silizium - Zink)**


---

PAR G(AMORPH,ZN+2:O-2,SO;0)	298.15	-50000;,,N !	\$ T=1855K
PAR G(AMORPH,ZN+2:O-2,SO;1)	298.15	-100000;,,N !	\$ T=1896K
PAR G(AMORPH,ZN+2:VA,SO;0)	298.15	+50000;,,N !	
PAR G(IONIC_LIQ,ZN+2:O-2,SO;0)	298.15	-75600+13.8*T;,,N !	
PAR G(IONIC_LIQ,ZN+2:O-2,SO;1)	298.15	-245400+76.7*T;,,N !	
PAR G(IONIC_LIQ,ZN+2:VA,SO;0)	298.15	+50000;,,N !	
PAR G(WILLEMITE,ZN+2:SI+4:O-2;0)	298.15	-1699420+867.000*T-144.873*T*LOG(T)-0.0185*T**2+1515000*T**(-1);,,N !	

---

**Parameter für quaternäre Stoffsysteme**


---



---

**Al-C-N-Si (Aluminium - Kohlenstoff - Stickstoff - Silizium)**


---

PAR G(WURTZITE,AN,SC;0)	298.15	+37500;,,N !	
-------------------------	--------	--------------	--

---

**Al-N-O-Zn (Aluminium - Stickstoff - Sauerstoff - Zink)**


---

PAR G(WURTZITE,AN,ZO;0)	298.15	+75000;,,N !	
-------------------------	--------	--------------	--

---

**C-O-Si-Zn (Kohlenstoff - Sauerstoff - Silizium - Zink)**


---

PAR G(WURTZITE,SC,ZO;0)	298.15	+100000;,,N !	
-------------------------	--------	---------------	--

## A.2 Verzeichnisse

### A.2.1 Literatur

- [1873Gib1] Gibbs, J.W.: Graphical methods in the thermodynamics of fluids. *Trans. Conn. Acad.* II (1873) 309-342
- [1873Gib2] Gibbs, J.W.: A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. *Trans. Conn. Acad.* II (1873) 382-404
- [1876Gib] Gibbs, J.W.: On the equilibrium of heterogeneous substances. *Trans. Conn. Acad.* III (1876) 108-248
- [1878Gib] Gibbs, J.W.: On the equilibrium of heterogeneous substances. *Trans. Conn. Acad.* III (1878) 343-524
- [19Ruf] Ruff, O.; Bergdahl, B.: Die Messung von Dampfspannungen bei sehr hohen Temperaturen. *Z. anorg. allg. Chem.* 106 (1919) 91-92
- [24Bow] Bowen, N.L.; Greig, G.W.: The system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 7 (1924) 239-254
- [30Bun] Bunting, E.N.: Phase equilibria in the system  $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ . *Bur. Standards J. Res.* 4 (1930) 131-136 (Research Report No. 136)
- [32Bun] Bunting, E.N.: Phase equilibria in the system  $\text{SiO}_2\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ . *Bur. Standards J. Res.* 8 (1932) 279-286 (Research Report No. 413)
- [36Sta1] Stackelberg, M.v.; Schnorrenberg, E.; Paulus, R.; Spiess, K.F.: Untersuchungen am Aluminiumcarbid  $\text{Al}_4\text{C}_3$  und Aluminiumcarbo-nitrid  $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ . *Z. phys. Chem.* 175A (1936) 127-139
- [36Sta2] Stackelberg, M.v.; Spiess, K.F.: Die Struktur des Aluminiumcarbo-nitrids  $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$ . *Z. phys. Chem.* 175A (1936) 140-153
- [38Juz] Juza, R.; Neuber, A.; Hahn, H.: Zur Kenntnis des Zinknitrides. *Z. anorg. allg. Chem.* 239 (1938) 273-281
- [40Dur] Durer, A.: Die Bestimmung von Löslichkeitslinien durch thermo-elektrische Messungen. *Z. Metallkde.* 32 (1940) 280-281
- [59Sca] Scace, R.I.; Slack, G.A.: Solubility of carbon in silicon and germanium. *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1551-1555
- [60Thu] Thurmond, C.D.; Kowalchik, M.: Germanium and silicon liquidus curves. *Bell Sys. Tech. J.* 39 (1960) 169-204

- [61Bar] Barczak, V.J.: Optical and X-ray powder diffraction data for  $Al_4SiC_4$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 299
- [62Bat] Bates, C.H.; White, W.B.; Roy, R.: New high-pressure polymorph of zinc oxide. *Science*. 137 (1962) 993
- [63Jef] Jeffrey, G.A.; Wu, V.Y.: The structures of the aluminum carbonitrides. *Acta Cryst.* 16 (1963) 559-566
- [66Cla] Class, W.; Iannucci, A.; Nesor, H.: Some innovations and observations on high pressure diffractometry. *Norelco reporter*. 13 (1966) 87-94
- [66Jef] Jeffrey, G.A.; Wu, V.Y.: The structures of the aluminum carbonitrides: II. *Acta Cryst.* 20 (1966) 538-547
- [66Ras] Rassaerts, H.; Schmidt, A.: Thermodynamische Berechnungen im System Silizium-Kohlenstoff-Stickstoff. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*. 14 (1966) 110-114
- [68Nav] Navrotsky, A.; Kleppa, O.J.: Thermodynamics of formation of simple spinels. *J. inorg. nucl. Chem.* 30 (1968) 479-498
- [69Ber] Berthon, O.; Petot-Ervas, G.; Petot, C.; Desre, P.: Thermodynamique des alliages aluminium-silicium contenant de 2 a 35 at.% de silicium. *C. R. Acad. Sc. Paris*. 268C (1969) 1939-1942
- [69Hen] Henry, J.L.; Russell, J.H.; Kelly, H.J.: *The system  $Al_4C_3$ -AlN- $Al_2O_3$* . Washington, DC (USA): U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1969 (Publication No. 7320)
- [69Rad] Radczewski, O.E.; Schicht, R.F.: Bestimmung der Gitterkonstante von kubischem Zinkmonoxyd. *Naturwissenschaften*. 56 (1969) 514
- [69Vec] Vechten, J.A. van: Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. II. Ionization potentials and interband transition energies. *Phys. Rev.* 187 (1969) 1007-1020
- [69Yog] Yoganarasimhan, S.R.; Jain, R.C.: Preparation, characterization and thermal decomposition of zinc azide. *Indian J. of Chemistry*. 7 (1969) 808-809
- [70Hil] Hillert, M.; Staffansson, L.-I.: The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chemica Scan.* 24 (1970) 3618-3626
- [70Kau] Kaufman, L.; Beinstein, H.: *Computer calculation of phase diagrams*. New York (USA): Academic Press, 1970

- [71Syo] Syono, Y.; Akimoto, S.; Matsui, Y.: High pressure transformations in zinc silicates *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 369-380
- [72Sch] Schneider, M.; Krumnacker, M.: Study of the zinc-silicon phase diagram. *Neue Hütte.* 17 (1972) 519-521 (zitiert nach [85Ole])
- [73Bra] Brantley, W.A.: Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices. *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 534-535
- [73Phi] Phillips, J.C.: *Bonds and bands in semiconductors.* New York (USA): Academic Press, 1973
- [74Hei] Heiland, G.: Surface structure of zinc oxide. *Electrophotography, 2nd Int. Conf.* (1974) 117-123
- [74Kub] Kubaschewski, O.; Evans, E.L.; Alcock, C.B.: *Metallurgical thermochemistry.* Oxford (UK): Pergamon Press, 1974
- [74Shi] Shiosaki, T.; Kawabata, A.: Low-frequency piezoelectric-transducer applications of ZnO film. *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 10-11
- [75Hag] Hagemark, K.I.; Toren, P.E.: Determination of excess Zn in ZnO. *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 992-994
- [75Win] Winkler, H.; Kirschner, H.: Preparation & X-ray data of  $\alpha$ -zinc azide [ $\alpha$ -Zn(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. *Indian J. of Chemistry.* 13 (1975) 611
- [76Can] Cantor, B.; Cahn, R.W.: Metastable alloy phases by co-sputtering. *Acta Metall.* 24 (1976) 845-852
- [76Cho] Choi, J.S.; Yo, C.H.: Study of the nonstoichiometric composition of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids.* 37 (1976) 1149-1151
- [76Jac] Jacob, K.T.: Gibbs free energies of formation of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Thermochim. Acta.* 15 (1976) 79-87
- [77Gir] Girault, B.: Courbes liquidus de divers systemes silicium-metal. In. *C. R. Acad. Sc. Paris.* 284B (1977) 1-4
- [77Sch] Schulz, H.; Thiemann, K.H.: Crystal structure refinement of AlN and GaN. *Solid State Com.* 23 (1977) 815-819
- [78Kau] Kaufman, L.; Nesor, H.: Calculation of quasibinary and quasiternary oxynitride systems - I. *Calphad.* 2 (1978) 35-53
- [78Lan] Langford, J.I.; Wilson, A.J.C.: Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Phys.* 11 (1978) 102-113

- [78Sch] Schneider, G.: *Gleichgewichtsuntersuchungen im System Si,Al,Be/C,N*. Stuttgart: Universität, Dissertation, 1978
- [79Bor] Borbe, P.C.; Erdmann-Jesnitzer, F.; Jun, E.J.: Strukturuntersuchungen an Zink-Aluminium-Stickstoff-Legierungen. *Metall.* 33 (1979) 1054-1060
- [79Kau1] Kaufman, L.: Calculation of quasibinary and quasiternary oxynitride systems - II. *Calphad.* 3 (1979) 27-44
- [79Kau2] Kaufman, L.: Calculation of quasibinary and quasiternary oxynitride systems - III. *Calphad.* 3 (1979) 275-291
- [79McC] McCauley, J.W.; Corbin, N.D.: Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (AlON). *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 476-479
- [79Mot] Motzfeld, K.; Sandberg, B.: Chemical investigations concerning carbothermic reduction of alumina. In: Peterson (ed.): *Light Metals 1979*. Warrendale, PA (USA): TMS-AIME, 1979, pp. 411-428
- [80Hil] Hillert, M.: Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *Calphad.* 4 (1980) 1-12
- [80Ino1] Inoue, Z.; Inomata, Y.; Tanaka, H.; Kawabata, H.: A new phase of aluminum silicon carbide,  $Al_4Si_2C_5$ . *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1980) 255-256
- [80Ino2] Inoue, Z.; Inomata, Y.; Tanaka, H.; Kawabata, H.: X-ray crystallographic data on aluminum silicon carbide,  $\alpha$ - $Al_4SiC_4$  and  $Al_4Si_2C_5$ . *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 575-580
- [80Pam] Pampuch, R.; Ptak, W.; Jonas, S.; Stoch, J.: Formation of ternary Si-O-C phase(s) during oxidation of SiC. In: Vincenzini, P. (ed.): *Energy and ceramics.* 6 (1980), pp. 435-448
- [80Pet] Peterson, M.B.; Winer, W.O. (eds.): *Wear control handbook*. New York (USA): ASME, 1980, p. 1317
- [80Shi] Shiosaki, T.; Yamamoto, T.; Oda, T.; Kawabata, A.: Low-temperature growth of piezoelectric AlN film by reactive planar magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 36 (1980) 643-645
- [80Wei] Weiss, J.; Petzow, G.: *Optimierung von Mischkeramiken auf der Basis von Siliziumnitrid: Abschlußbericht*. Stuttgart: MPI f. Metallforschung, Inst. f. Werkstoffwissenschaften, 1980



- [81Fos] Foster, N.F.: Piezoelectricity in thin film materials. *J. Acoust. Soc. Am.* 70 (1981) 1609-1614
- [81Kau] Kaufman, L.; Hayes, F.; Birnie, D.: Calculation of quasibinary and quasiternary oxynitride systems - IV. *Calphad.* 5 (1979) 163-184
- [81Ots] Otsuka, S.; Kozuka, Z.: Thermodynamic study of oxygen in liquid elements of group Ib to VIb. *Trans. Jpn. Inst. Met.* 22 (1981) 558-566
- [81Raf] Rafaniello, W.; Cho, K.; Virkar, A.V.: Fabrication and characterization of SiC-AlN alloys. *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 3479-3488
- [81Sun] Sundman, B.; Agren, J.: A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications. *J. Phys. Chem. Solids.* 42 (1981) 297-301
- [82And] Anderson, A.C.; Oates, D.E.: RF magnetron sputtering of ZnO for SAW. Effects of magnetical field strength and configuration. In: McAvoy, B.R. (ed.): *1982 Ultrasonics symposium: proc. vol. 1.* New York (USA): Sonics and Ultrasonics Group, 1982, pp. 329-333
- [82LB1] Madelung, O.; Schulz, M.; Weiss, H. (Hrsg.): *Physik der Elemente der IV. Gruppe und der III-V Verbindungen.* Berlin: Springer, 1982 (Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 17 Halbleiter, Teilbd. a)
- [82LB2] Madelung, O.; Schulz, M.; Weiss, H. (Hrsg.): *Physik der II-VI und I-VII Verbindungen, semimagnetische Halbleiter.* Berlin: Springer, 1982 (Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 17 Halbleiter, Teilbd. b)
- [82Mor] Morita, M.; Tsubouchi, K.; Mikoshiba, N.: Electronic conduction in epitaxial aluminum nitride films on silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 [5] (1982) 728-730
- [82Ruh] Ruh, R.; Zangvil, A.: Composition and properties of hot-pressed SiC-AlN solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 260-265
- [82Tsu] Tsukuma, K.; Shimada, M.; Koizumi, M.: A new compound  $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{N}_4\text{C}_3$  with the wurzite structure in the system  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_4\text{C}_3$ . *J. Mater. Sci. Lett.* 1 (1982) 9
- [83McC] McCauley, J.W.; Corbin, N.D.: High temperature reactions and microstructures in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  system. In: Riley, F.L. (ed.): *Progress in nitrogen ceramics.* Boston, MA (USA): Nijhoff, 1983, pp. 111-118

- [83Mur] Murray, J.L.: The Al-Zn (aluminum-zinc) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 4 (1983) 55-73
- [83Par] Parchomenko, W.D.; Suchoj, M.P.; Mysow, O.P.; Kosyrew, V.A.: Thermodynamische Analyse der Systeme Zn-O-N und Zn-O-N-H. *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.* 72 (1983) 97-99 (in Russisch)
- [83Raf] Rafaniello, W.; Plichta, M.R.; Virkar, A.V.: Investigation of phase stability in the system SiC-AlN. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 272-276
- [83Smi] Smith, P.L.; White, J.: Stability relationships of silicon carbide and silicon nitrides and their bearing of performance in blast furnace environments. *Br. Ceram. Trans. J.* 82 (1983) 23-30
- [83Sun] Sundman, B.; Agren, J.: The sublattice model. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 19 (1983) 115-127
- [84Beh] Behrens, R.G.; Rinehart, G.H.: Vaporization thermodynamics and enthalpy of formation of aluminum silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 575-578
- [84Bey] Beyer, R.P.; Johnson, E.A.: Heat capacity of aluminum silicon carbide ( $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ ) from 5.26 to 1047 K. *J. Chem. Thermodynamics.* 16 (1984) 1025-1029
- [84Kaw] Kawabata, A.: Fabrication techniques and properties of piezoelectric thin films of ZnO and AlN. *Jap. J. Appl. Phys.* 23 (1984), Suppl. 23-1 17-22
- [84Kid] Kidwell, B.L.; Oden, L.L.; McCune, R.A.:  $2\text{Al}_4\text{C}_3\cdot\text{SiC}$ : A new intermediate phase in the Al-Si-C system. *J. Appl. Cryst.* 17 (1984) 481-482
- [84Mur] Murray, J.L.; McAlister, A.J.: The Al-Si (aluminum-silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 5 (1984) 74-84
- [84Ole] Olesinski, R.W.; Abbaschian, G.J.: The C-Si (carbon-silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 5 (1984) 486-489
- [84Tes] Teske, K.; Oppermann, H.; Stöver, G.: Zur Bestimmung der Phasenbreite von Zinkoxid. *Z. anorg. allg. Chem.* 511 (1984) 72-76
- [85Hil] Hillert, M.; Jansson, B.; Sundman, B.; Agren, J.: A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization. *Metall. Trans.* 16A (1985) 261-266

- [85Ole] Olesinski, R.W.; Abbaschian, G.J.: The Si-Zn (silicon-zinc) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 6 (1985) 545-548
- [85Sau] Saunders, N.; Miodownik, A.P.: The use of free energy vs composition curves in the prediction of phase formation in codeposited alloy thin films. *Calphad.* 9 (1985) 283-290
- [85Sun] Sundman, B.; Jansson, B.; Andersson, J.-O.: The thermo-calc databank system. *Calphad.* 9 (1985) 153-190
- [85Wri] Wriedt, H.A.: The Al-O (aluminum-oxygen) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 6 (1985) 548-553
- [86And] Andersson, J.-O.; Fernandez Guillermet, A.; Hillert, M.; Jansson, B.; Sundman, B.: A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers. *Acta metall.* 34 (1986) 437-445
- [86Dob] Dobson, M.M.: *Silicon carbide alloys*. Carnford (England): Parthenon Press, 1986 (Research reports in material science: Series one)
- [86Mey1] Mey, S. an; Effenberg, G.: A thermodynamic evaluation of the aluminum-zinc system. *Z. Metallkd.* 77 (1986) 449-453
- [86Mey2] Mey, S. an; Hack, K.: A thermodynamic evaluation of the Si-Zn, Al-Si and Al-Si-Zn systems. *Z. Metallkd.* 77 (1986) 454-459
- [86Sau] Saunders, N.; Miodownik, A.P.: Thermodynamic aspects of amorphous phase formation. *J. Mater. Res.* 1 (1986) 38-46
- [86Wri] Wriedt, H.A.: The Al-N (aluminum-nitrogen) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 7 (1986) 329-333
- [87Dub] Beitz, W.; Küttner, K.H. (Hrsg.): *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*. Berlin: Springer, 1987 (16. Auflage)
- [87Hol] Holleck, H.: Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißmindernde Hartstoffschichten. In: Fischmeister, H.; Jehn, H. (Hrsg.): *Hartstoffschichten zur Verschleißminderung*. Oberursel: DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1987, S. 25-44
- [87Lee] Lee, C.T.; Su Y.K.; Wang, H.M.: Effect of r.f. sputtering parameters on ZnO films deposited onto GaAs substrates. *Thin Solid Films.* 150 (1987) 283-289
- [87Mos] Moshier, W.C.; Ahearn, J.S.; Cooke, D.C.: Interaction of Al-Si, Al-Ge, and Zn-Al eutectic alloys with SiC/Al discontinuously reinforced metal matrix composites. *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 115-122

- [87Ode1] Oden, L.L.; McCune, R.A.: Phase equilibria in the Al-Si-C system. *Metall. Trans.* 18A (1987) 2005-2014
- [87Ode2] Oden, L.L.; Beyer, R.P.: Heat capacity of  $2\text{Al}_4\text{C}_3\cdot\text{SiC}$  from 447 to 1447 K and enthalpy of peritectic composition of  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $2\text{Al}_4\text{C}_3\cdot\text{SiC}$  and  $\text{Al}_4\text{C}_3\cdot\text{SiC}$ . *Thermochim. Acta.* 115 (1987) 11-19
- [87Wri] Wriedt, H.A.: The O-Zn (oxygen-zinc) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 8 (1987) 166-176
- [87Yok] Yokokawa, H.; Fujishige, M.; Ujiie, S.; Dokiya, M.: Phase relations associated with the aluminum blast furnace: aluminum oxycarbide melts and Al-C-X (X=Fe, Si) liquid alloys. *Metall. Trans.* 18B (1987) 433-444
- [88Bar] Barin, I.: *Thermochemical data of pure substances: part I.* Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988
- [88Bor] Bormann, R.; Gärtner, F.; Zöltzer, K.: Application of the calphad method for the prediction of amorphous phase formation. *J. Less-Common Met.* 145 (1988) 19-29
- [88Hil] Hillert, M.; Jansson, B.; Sundman, B.: Application of the compound-energy model to oxide systems. *Z. Metallkde.* 79 (1988) 81-87
- [88Hol] Holleck, H.: Metastable coatings - prediction of composition and structure. *Surf. Coat. Technol.* 36 (1988) 151-159
- [88Lee] Lee, D.J.; Vaudin, M.D.; Handwerker, C.A.; Kärner, U.R.: Phase stability and interface reactions in the Al-SiC system. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 120 (1988) 357-365
- [88Rob] Robbins, W.P.; Bischoff, B.; Ramalingen, S.: Inert-mounted thin film sensors for real-time monitoring of tool conditions. *Thin Solid Films.* 166 (1988) 387-396
- [88Ros] Rosnagel, S.M.; Cuomo, J.J.: Ion beam bombardment effects during film deposition. *Vacuum.* 38 [2] (1988) 73-81
- [88Wad] Wada, H.; Wang, M.J.; Tien, T.Y.: Stability of phases in the Si-C-N-O system. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 837-840
- [88Wri] Wriedt, H.A.: The N-Zn (nitrogen-zinc) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 9 (1988) 247-251
- [88Zan] Zangvil, A.; Ruh, R.: Phase relationships in the silicon carbide-aluminum nitride system. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 884-890

- [89Bar] Barin, I.: *Thermochemical data of pure substances: part II*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1989
- [89Kar] Karmann, S.; Helbig, R.; Stein, R.A.: Piezoelectric properties and elastic constants of 4H and 6H SiC at temperatures 4-320 K. *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 3922-3924
- [89Kuo] Kuo, S.Y.; Virkar, A.V.: Phase equilibria and phase transformation in the aluminum nitride-aluminum oxycarbide pseudobinary system. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 540-550
- [89Lop] Lopatin, V.V.; Kabyshev, A.V.: On the connection between the building of aluminium nitride ceramics and its dielectric properties. *Phys. Stat. Sol.* 116A (1989) 221-230
- [89Osc] Oscroft, R.J.; Korgul, P.; Thompson, D.P.: Crystal structure and microstructure of some new silicon aluminum carbonitrides. *Complex microstructures.* 42 (1989) 33-47
- [89Shi] Shiosaki, T.: Recent developments in piezoelectric materials. *Ferroelectrics.* 91 (1989) 39-51
- [89Suz] Suzuki, Y.; Yotsuya, T.; Yoshitake, M.; Takiguchi, K.; Ogawa, S.: Modification of ZnO crystal orientation in dual ion beam sputtering deposition. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 39B [1-4] (1989) 732-735
- [90Aka] Akaogi, M.; Yusa, H.; Ito, E.; Yagi, T.; Suito, K.; Iiyama, J.T.: The ZnSiO<sub>3</sub> clinopyroxene-ilmenite transition: Heat capacity, enthalpy of transition and phase equilibria. *Phys. Chem. Minerals.* 17 (1990) 17-23
- [90Ani] Anisimkin, V.I.; Kotelyanskii, I.M.: Piezoelectric films for acoustoelectronic devices: fabrication, properties and applications. *Sov. Phys. - Tech. Phys.* 35 (1990) 703-706
- [90Bir] Birnie, D.P.; Kingery, W.D.: The limit of non-stoichiometry in silicon carbide. *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 2827-2834
- [90Bra] Brand, S.; Laux, T.: *Einsatzmöglichkeiten und -bereiche von piezokeramischen Aktoren*. Berlin: VDI/VDE-Technologiezentrum Informationstechnik GmbH, 1990
- [90Car] Carlson, O.N.: The N-Si (nitrogen-silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 11 (1990) 569-573

- [90Fra] Francombe, M.H.; Krishnaswamy, S.V.: Ferroelectric films-growth, properties and applications. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 200 (1990) 179-191
- [90Jeh] Jehn, H.A.: Aluminum-carbon-nitrogen. In: Petzow, G.; Effenberg, G. (eds.): *Al-Ar-O .. Al-Ca-Zn*. Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft, 1990, p. 514 (Ternary alloys, vol. 3)
- [90LB] Mitsui, T.; Nakamura, E. (Hrsg.): *Oxide*. Berlin: Springer, 1992 (Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 28 Ferroelektrika und verwandte Substanzen, Teilbd. a)
- [90Luk] Lukas, H.L.: Aluminum-carbon-silicon. In: Petzow, G.; Effenberg, G. (eds.): *Al-Ar-O .. Al-Ca-Zn*. Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft, 1990, pp. 540-548 (Ternary alloys, vol. 3)
- [90Man1] Manabe, Y.; Mitsuyu, T.: Zinc oxide thin films prepared by the electron-cyclotron-resonance plasma sputtering method. *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 [2] (1990) 334-339
- [90Man2] Mansingh, A.: Fabrication and application of piezo- and ferroelectric films. *Ferroelectrics*. 102 (1990) 69-84
- [90Min] Minami, T.; Oohashi, K.; Takata, S.: Preparations of ZnO:Al transparent conducting films by D.C. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 193/194 (1990) 721-729
- [90Ode] Oden, L.L.; McCune, R.A.: Contribution to the phase diagram  $Al_4C_3$ -AlN-SiC. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1529-1533
- [90Spe] Spencer, P.J.; Holleck, H.: Application of a thermochemical data bank system to the calculation of metastable phase formation during PVD of carbide, nitride, and boride coatings. *High. Temp. Sci.* 27 (1990) 295-309
- [90Tsu] Tsuji, N.; Komiyama, H.; Tanaka, K.: Growth mechanism of ZnO film by reactive sputtering method: significance of thermodynamics in a plasma system. *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 [5] (1990) 835-841
- [90Wei] Weitzer, F.; Remschnig, K.; Schuster, J.C.; Rogl, P.: Phase equilibria and structural chemistry in the ternary systems M-Si-N and M-B-N (M=Al,Cu,Zn,Ag,Cd,In,Sn,Sb,Au,Tl,Pb,Bi). *J. Mater. Sci.* 5 (1990) 2152-2159
- [90Wri] Wriedt, H.A.: The O-Si (oxygen-silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 11 (1990) 43-61

- [91Aeu] Aeugle, T.; Bialas, H.; Heneka, K.; Pleyer, W.: Large area piezoelectric ZnO film transducers produced by r.f. diode sputtering. *Thin Solid Films*. 201 (1991) 293-304
- [91Akt] Aktaruzzaman, A.F.; Sharma, G.L.; Malhotra, L.K.: Electrical, optical and annealing characteristics of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid films*. 198 (1991) 67-74
- [91Blo] Blom, F.R.; Van de Pol, F.C.M.; Bauhuis, G.; Popma, T.J.A.: R.F. planar magnetron sputtered ZnO films: II. Electrical properties. *Thin Solid Films*. 204 (1991) 365-376
- [91Büt] Büttgenbach, S.: *Mikromechanik: Einführung in Technologie und Anwendungen*. Stuttgart: Teubner, 1991
- [91Che] Chen, Y.-I.; Duh, J.-G.: Conductive and transparent Al-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Mater. Chem. Phys.* 27 (1991) 427-439
- [91Din] Dinsdale, A.T.: SGTE data for pure elements. *Calphad*. 15 (1991) 317-425
- [91Har] Hari Kumar, K.C.; Raghawan, V.: A thermodynamic analysis of the Al-C-Fe system. *J. Phase Equi.* 12 (1991) 275-286
- [91Heu] Heuberger, A. (Hrsg.): *Mikromechanik: Mikrofertigung mit Methoden der Halbleitertechnologie*. Berlin: Springer, 1991
- [91Iga1] Igasaki, Y.; Saito, H.: The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by R.F. reactive sputtering. *Thin Solid Films*. 199 (1991) 223-230
- [91Iga2] Igasaki, Y.; Saito, H.: The effect of deposition rate on the structural and electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire. *Jpn. J. Appl. Phys.* 69 [4] (1991) 2190-2195
- [91Isa] Isa, S.A.; Ghosh, P.K.: Stress relief in ion-beam deposited ZnO thin films due to post-deposition thermal treatment. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.* 61B (1991) 580-584
- [91Jan] Janczak-Bienk, E.; Jensen, H.; Soerensen, G.: The influence of the reactive gas flow on the properties of AlN sputter-deposited films. *Mater. Sci. Eng.* 140A (1991) 696-701
- [91Lan] Landon, M.; Thevenot, F.: The AlN-SiC system: influence of elaboration routes on the solid solution formation and its mechanical properties. *Ceram. Int.* 17 (1991) 97-110

- [91Möl] Möller, W.: Computer modelling of the ion bombardement of surfaces and ion-assisted deposition. Vortrag: *ISPC Summer School*. München, 1991, pp. 1-35
- [91Ode] Oden, L.L.: Reply to "Comment on 'Contribution to the phase diagram  $\text{Al}_4\text{C}_3\text{-AlN-SiC}$ ' ". *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2329
- [91Osc] Oscroft, R.J.; Thompson, D.P.: Comment on "Contribution to the phase diagram  $\text{Al}_4\text{C}_3\text{-AlN-SiC}$ ". *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2327-2328
- [91Pol] Pol, F.C.M. van de; Bolm, F.R.; Popma, Th.J.A.: R.F. planar magnetron sputtered ZnO films: I. Structural properties. *Thin Solid Films*. 204 (1991) 349-364
- [91Shi] Shiosaki, T.: Properties and applications of ferroelectric and piezoelectric thin films. In: *Int. Conf. on Thin Film Phys. and Applications*. (1991) 694-703 (SPIE Proc. Ser., vol. 1519)
- [91Sun] Sundman, B.: Modification of the two-sublattice model for liquids. *Calphad*. 15 (1991) 109-119
- [91Vil] Villars, P.; Calvert, L.D.: *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Materials Park, OH (USA): ASM, 1991 (vol. 1-3)
- [92Ara] Araki, H.; Minamino, Y.; Yamane, T.; Azuma, K.; Kang, Y.S.; Miyamoto, Y.: Partial phase diagrams of the aluminium-rich region of the Al-Zn system at 0.1 MPa and 2.1 GPa. *J. Mater. Sci. Lett.* 11 (1992) 181-183
- [92Bar] Barry, T.J.; Dinsdale, A.T.; Gisby, J.A.; Hallstedt, B.; Hillert, M.; Jansson, B.; Jonsson, S.; Sundman, B.; Taylor, J.R.: The compound energy model for ionic solutions with applications to solid oxides. *J. Phase Equi.* 13 (1992) 459-475
- [92Che] Chen, J.; Tian, Q.; Virkar, A.V.: Phase separation in the SiC-AlN pseudobinary system: the role of coherency strain energy. *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 809-821
- [92Cha] Chakraborti, N.; Lukas, H.L.: Thermodynamic optimization of the Mg-Al-Si phase diagram. *Calphad*. 16 (1992) 79-86
- [92Des] Deschanvres, J.L.; Rey, P.; Delabouglise, G.; Labeau, M.; Joubert, J.C.; Peuzin, J.C.: Characterization of piezoelectric properties of zinc oxide thin films deposited on silicon for sensor applications. *Sens. Actuators*. 33A (1992) 43-45



- [92Goy] Goyal, D.; Solanki, P.; Marathe, B.; Takwale, M.; Bhide, V.: Deposition of aluminum-doped zinc oxide thin films by spray pyrolysis. *Jpn. J. Appl Phys.* 31 [2A] (1992) 361-364
- [92Hal] Hallstedt, B.: *Thermodynamic assessment of the silicon-oxygen system.* *Calphad.* 16 (1992) 53-61
- [92Hil1] Hillert, M.; Jonsson, S.: Prediction of the Al-Si-O system. *Calphad.* 16 (1992) 193-198
- [92Hil2] Hillert, M.; Jonsson, S.: Prediction of the Al-Si-N system. *Calphad.* 16 (1992) 199-205
- [92Hil3] Hillert, M.; Jonsson, S.; Sundman, B.: Thermodynamic calculation of the Si-N-O system. *Z. Metallkd.* 83 (1992) 648-654
- [92Hil4] Hillert, M.; Jonsson, S.: Thermodynamic calculation of the Al-N-O system. *Z. Metallkd.* 83 (1992) 714-719
- [92Hil5] Hillert, M.; Jonsson, S.: An assessment of the Al-Fe-N system. *Metall. Trans.* 23A (1992) 3141-3149
- [92Jan] Jang, S.A.; Choi, G.M.: Effects of dopants on the complex impedance and dielectric properties of aluminum nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 3145-3148
- [92Jou] Jou, J.-H.; Han, M.-Y.; Cheng, D.-J.: Substrate dependent internal stress in sputtered zinc oxide thin films. *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 4333-4336
- [92Kad] Kadota, M.; Kasanami, T.; Minakata, M.: Piezoelectric characteristics of ZnO films deposited using an electron cyclotron resonance sputtering system. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 [9B] (1992) 3013-3016
- [92Lab] Labeau, M.; Rey, P.; Deschanvres, J.L.; Joubert, J.C.; Delabouglise, G.: Thin films of high-resistivity zinc oxide produced by a modified CVD method. *Thin Solid Films.* 213 (1992) 94-98
- [92LB] Nelson, D.F. (Hrsg.): *Elastische Konstanten zweiter und höherer Ordnung.* Berlin: Springer, 1992 (Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 29 Niederfrequenzeigenschaften von dielektrischen Kristallen, Teilbd. a)
- [92Min1] Minami, T.; Sato, H.; Ohashi, K.; Tomofuji, T.; Takata, S.: Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *J. Cryst. Growth.* 117 (1992) 370-374

- [92Min2] Minami, T.; Sato, H.; Imamoto, H.; Takata, S.: Substrate temperature dependence of transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 [3A] (1992) L257-L260
- [92Oga] Ogasawara, M.; Shimizu, M.; Shiosaki, T.: Preparation of oxide thin films by laser ablation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 [9B] (1992) 2971-2974
- [92Oka1] Okamoto, H.: Al-C (aluminum-carbon). *J. Phase Equi.* 13 (1992) 97-98
- [92Oka2] Okano, H.; Tanaka, T.; Shibata, K.; Nakano, S.: Orientation control of AlN film by electron cyclotron resonance ion beam sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 [9B] (1992) 3017-3020
- [92Pet] Petrov, I.; Mojab, E.; Powell, R.C.; Greene, J.E.; Hultman, L.; Sundgren, J.E.: Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid state reaction. *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2491-2493
- [92Tay] Taylor, J.R.; Dinsdale, A.T.; Hillert, M.; Selleby, M.: A critical assessment of thermodynamic and phase diagram data for the Al-O system. *Calphad.* 16 (1992) 173-179
- [92Tom1] Tominaga, K.; Sueyoshi, Y.; Shirai, M.; Imai, H.: Damage in ZnO film preparation by planar magnetron sputtering system with obliquely facing targets of Zn. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 [6A] (1992) 1868-1869
- [92Tom2] Tominaga, K.; Sueyoshi, Y.; Imai, H.; Shirai, M.: Influence of energetic particles on ZnO films in the preparation by planar magnetron sputtering with obliquely facing targets. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 [9B] (1992) 3009-3012
- [92Uen] Ueno, M.; Onodera, A.; Shimomura, O.; Takemura, K.: X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure. *Phys. Rev.* 45B (1992) 10123-10126
- [92Vin] Vinogradov, V.L.; Kostanovskii, A.V.; Kirillin, A.V.: Determination of the fusion parameters of aluminum nitride. *High Temp.* 30 (1992) 599-604
- [92Zim] Zimmermann, H.: *Elastische Eigenschaften verschiedener keramischer Materialien*. Forschungszentrum Karlsruhe, IMF, 1992 (Bericht 5092)
- [93Ald] Aldinger, F.; Seifert, H.J.: Konstitution als Schlüssel zur Werkstoffentwicklung. *Z. Metallkd.* 84 (1993) 2-10

- [93Bah] Bahavar, B.; Chaudhry, M.I.; McCluskey, R.J.: Effects of propane and methane on carbonization and surface morphology in heteroepitaxial growth of  $\beta$ -SiC films on (100) Si via chemical vapour deposition. *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 914-916
- [93Bin] Binks, D.J.; Grimes, R.W.: Incorporation of monovalent ions in ZnO and their influence on varistor degradation. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2370-2372
- [93Cas] Castro, M.S.; Aldao, C.M.: Prebreakdown conduction in zinc oxide varistors: thermionic or tunnel currents and one-step or two-step conduction processes. *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 1077-1079
- [93Cer] Cerven, I.; Lacko, T.; Novotny, I.; Tvarozek, V.; Harvanka, M.: Texture of obliquely sputtered ZnO thin films. *J. Cryst. Growth.* 131 (1993) 546-550
- [93Che] Chen, S.L.; Chang, Y.A.: A thermodynamic analysis of the Al-Zn system and phase diagram calculation. *Calphad.* 17 (1993) 113-124
- [93Ebe] Eberl, U.: Siliziumkarbid und Diamant-Elektronik bei 600 Grad Celsius. *Phys. Bl.* 49 (1993) 868
- [93Gro] Groen, W.A.; van Lierop, J.G.; Roosen, A.: Electrical and thermal conductivity of AlN ceramics doped with beryllium and oxygen. *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 1224-1226
- [93Hal] Hallstedt, B.: The magnesium-oxygen system. *Calphad.* 17 (1993) 281-286
- [93Hay] Hayes, F.H.; Longbottom, R.D.; Ahmad, E.; Chen, G.: On the Al-Si, Al-Ge, and Al-Ge-Si systems and their application to brazing in high power semiconductor devices. *J. Phase Equi.* 14 (1993) 425-431
- [93Hil] Hillert, M.: Gibbs' phase rule applied to phase diagrams and transformations. *J. Phase Equi.* 14 (1993) 418-424
- [93Jan] Jang, S.A.; Choi, G.M.: Electrical conduction in aluminum nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 957-960
- [93Jha] Jha, A.: Phase equilibria in the Si-C-N-O system and the kinetic analysis of silicon carbide whisker growth. *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 3069-3079
- [93Ker] Kern, R.S.; Rowland, L.B.; Tanaka, S.; Davis, R.F.: Solid solutions of AlN and SiC grown by plasma-assisted, gas-source molecular beam epitaxy. *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1477-1480

- [93Kle] Kleykamp, H.; Schumacher, G.: The constitution of the silicon-carbon system. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 97 (1993) 799-805
- [93Kun] Kunisch, C.; Holleck, H.: Modellierung metastabiler (AlN-SiC-ZnO)-Schichtmaterialien. Vortrag: *Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde*. Friedrichshafen, 01.-04.06.1993 (Kurzfassungen, S. 104)
- [93LB] Nelson, D.F. (Hrsg.): *Piezoelectric, pyroelectric and related constants*. Berlin: Springer, 1993 (Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe III, Bd. 29 Niederfrequenzeigenschaften von dielektrischen Kristallen, Teilbd. b)
- [93Luk] Lukas, H.L.: Aluminum-nitrogen-silicon. In: Petzow, G.; Effenberg, G. (eds.): *Al-Mg-Se .. Al-Ni-Ta*. Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft, 1993, pp. 295-299 (Ternary Alloys, vol. 7)
- [93Mat] Matthes, B.; Broszeit, E.; Zucker, O.; Gauer, P.: Investigation of thin AlN films for piezolayer-field effect transistor applications. *Thin Solid Films*. 226 (1993) 178-184
- [93McN] McNeil, L.E.; Grimsditch, M.; French, R.H.: Vibrational spectroscopy of aluminum nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1132-1136
- [93Men1] Meng, W.J.; Sell, J.A.; Perry, T.A.; Eesley, G.L.: Real time stress measurements and elastic constant of aluminum nitride thin films on Si(111). *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1993) 1377-1382
- [93Men2] Meng, W.J.; Sell, J.A.; Eesley, G.L.; Perry, T.A.: Measurement of intrinsic stresses during growth of aluminum nitride thin films by reactive sputter deposition. *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 2411-2414
- [93Mey] Mey, S. an: Reevaluation of the Al-Zn system. *Z. Metallkd.* 84 (1993) 451-455
- [93Möl] Möller, W.: Modelling and computer simulation of ion-beam- and plasma-assisted film growth. *Thin Solid Films*. 228 (1993) 319-325
- [93Nak] Nakamura, M.; Kimizuka, N.; Mohri, T.; Isobe, M.: The phase relations in the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{ZnO}_4\text{-ZnO}$  system at 1350°C. *J. Solid State Chemistry*. 105 (1993) 535-549
- [93Nan] Nanto, H.; Sokooshi, H.; Usuda, T.: Smell sensor using aluminium-doped zinc oxide thin film prepared by sputtering technique. *Sens. Actuators*. 10B (1993) 79-83

- [93Pir] Pirouz, P.; Yang, J.W.: Polytropic transformations in SiC: the role of TEM. *Ultramicroscopy*. 51 (1993) 189-214
- [93Qua] Quaranta, F.; Valentini, A.; Rizzi, F.R.; Casamassima, G.: Dual-ion-beam sputter deposition of ZnO films. *J Appl. Phys.* 74 (1993) 244-248
- [93Row] Rowland, L.B.; Kern, R.S.; Tanaka, S.; Davis, R.S.: Aluminum nitride / silicon carbide multilayer heterostructure produced by plasma-assisted, gas-source molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3333-3335
- [93Str] Strecker, A.; Salzberger, U.; Mayer, J.: Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie: Verlässliche Methode für Querschnitte und brüchige Materialien. *Prakt. Metallogr.* 30 (1993) 482-495
- [93Tak] Takada, S.: Relation between optical property and crystallinity of ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 4739-4742
- [93Wah] Wahab, Q.; Glass, R.C.; Ivanov, I.P.; Birch, J.; Sundgren, J.-E.; Willander, M.: Growth of epitaxial 3C-SiC films on (111) silicon substrates at 850°C by reactive magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 1663-1669
- [93Xia] Xia, Q.; Xia, H.; Ruoff, A.L.: Pressure induced rocksalt phase transition of aluminum nitride: a metastable structure at ambient condition. *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8198-8200
- [93Yos] Yoshida, M.; Onodera, A.; Ueno, M.; Takemura, K.; Shimomura, O.: Pressure induced phase transition in SiC. *Phys. Rev.* 48B (1993) 10587-10590
- [93Zhe] Zheng, L.; Ramalingam, S.; Shi, T.; Peterson, R.L.: Aluminum nitride thin film sensor for force, acceleration, and acoustic emission sensing. *J. Vac. Sci. Technol.* 11A (1993) 2437-2446
- [94Aso] Asokan, T.; Freer, R.: Dependence of ZnO varistor grain boundary resistance on sintering temperature. *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 925-926
- [94Cho] Chou, K.S.; Liu, G.K.: Effects of excess zinc on the structure of reactively sputtered zinc oxide films. *Mater. Chem. Phys.* 37 (1994) 145-160

- [94Eil] Ellmer, K.; Kudella, F.; Mientus, R.; Schieck, R.; Fiechter, S.: Influence of discharge parameters on the layer properties of reactive magnetron sputtered ZnO:Al films. *Thin Solid Films*. 247 (1994) 15-23
- [94Fab] Fabula, T.; Wagner, H.-J.; Schmidt, B.; Büttgenbach, S.: Triple-beam resonant silicon force sensor based on piezoelectric thin films. *Sens. Actuators*. 42A (1994) 375-380
- [94Fuj] Fujinaga, Y.; Sato, T.: The aluminum-zinc phase diagram under high pressure. *J. Alloys Compounds*. 209 (1994) 311-317
- [94Gup] Gupta, V.; Mansingh, A.: Hopping conduction in insulating rf-sputtered zinc oxide films. *Phys. Rev.* 49B (1994) 1989-1995
- [94Hal] Halbritter, J.; Kleykamp, H.; Schauer, V.; Skokan, A.; Zimmermann, H.: *Mechanische und chemische Eigenschaften von SiC-faserverstärktem SiC*. Forschungszentrum Karlsruhe, IMF, 1994 (Bericht 5321)
- [94Ito1] Itoh, T.; Suga, T.: Piezoelectric sensor for detecting force gradients in atomic force microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 [1A] (1994) 334-340
- [94Ito2] Itoh, T.; Suga, T.: Force sensing microcantilever using sputtered zinc oxide thin film. *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 37-39
- [94Kot] Kotula, P.G.; Carter, C.B.; Norton, M.G.: Surface morphology of pulsed-laser deposited aluminium nitride thin films. *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 1275-1277
- [94Kum] Kumar, N.D.; Kamalasanan, M.N.; Chandra, S.: Metalorganic chemical vapor deposition technique for growing c-axis oriented ZnO thin films in atmospheric pressure air. *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1373-1375
- [94Kun] Kunisch, C.; Holleck, H.: Design of piezoelectric thin films in the system AlN-ZnO. Presented at: *4th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering*. Garmisch-Partenkirchen, 19.-23.09.1994 (Abstracts, p. 234)
- [94Lee] Lee, H.C.; Yong, Y.J.; Lee, J.Y.: Influences of deposition parameters on the crystallographic orientation of reactively sputtered aluminium nitride thin films. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 31 (1994) 513-523

- [94Li] Li, X.; Tansley, T.L.; Chin, V.W.L.: Dielectric properties of AlN films prepared by laser-induced chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*. 250 (1994), 263-267
- [94Mar] Martinez, M.A.; Herrero, J.; Gutierrez, M.T.: Properties of rf sputtered zinc oxide based thin films made from different targets. *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*. 31 (1994) 489-498
- [94Men1] Meng, L.-J.; Andritschky, M.; Santos, M.P. dos: Zinc oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering at different substrate temperatures. *Vacuum*. 45 [1] (1994) 19-22
- [94Men2] Meng, L.-J.; Santos, M.P. dos: Direct current reactive magnetron sputtered zinc oxide thin films - the effect of the sputtering pressure. *Thin Solid Films*. 250 (1994) 26-32
- [94Min] Minami, T.; Sonohara, H.; Takata, S.; Sato, H.: Transparent and conductive ZnO thin films prepared by atmospheric-pressure chemical vapor deposition using zinc acetylacetonate. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 [5B] (1994) L743-L746
- [94Mül1] Müller, G.; Krötz, G.; Niemann, E.: SiC for sensors and high-temperature electronics. *Sens. Actuators*. 43A (1994) 259-268
- [94Mül2] Müller, J.; Weißenrieder, S.: ZnO-thin film chemical sensors. *Fresenius J. Anal. Chem.* 349 (1994) 380-384
- [94Nor] Nordell, N.; Nishino, S.; Yang, J.-W.; Jacob, C.; Pirouz, P.: Growth of SiC using hexamethyldisilane in a hydrogen-poor ambient. *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1647-1649
- [94Oka] Okano, H.; Tanaka, N.; Hirao, Y.; Kobayashi, Y.; Shibata, K.; Nakano, S.: Characteristics of AlN thin films deposited by electron cyclotron resonance dual-ion-beam sputtering and their application to GHz-band surface acoustic wave devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 [5] (1994) 2957-2961
- [94Par] Park, C.H.; Cheong, B.-H.; Lee, K.-H.; Chang, K.J.: Structural and electronic properties of cubic, 2H, 4H, and 6H SiC. *Phys. Rev.* 49B (1994) 4485-4493
- [94Rot] Rother, M.: *Rechnerische und experimentelle Ermittlung der Konstitution von keramischen Vielstoffsystemen*. Forschungszentrum Karlsruhe, IMF, 1994 (Bericht 5431)

- [94Rui] Ruiz, E.; Alvarez, S.; Alemany, P.: Electronic structure and properties of hexagonal wurtzite-type SiC. *Int. J. Quantum Chem.* 52 (1994) 365-373
- [94Sat1] Sato, H.; Minami, T.; Miyata, T.; Takata, S.; Ishii, M.: Transparent conducting ZnO thin films prepared on low temperature substrates by chemical vapour deposition using  $Zn(C_5H_7O_2)_2$ . *Thin Solid Films.* 246 (1994) 65-70
- [94Sat2] Sato, H.; Minami, T.; Tamura, Y.; Takata, S.; Mouri, T.; Ogawa, N.: Aluminium content dependence of milky transparent conducting ZnO:Al films with textured surface prepared by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 246 (1994) 86-91
- [94Sta] Stan, M.A.; Patton, M.O.; Warner, J.D.; Yang, J.W.; Pirouz, P.: Growth of 2H-SiC on 6H-SiC by pulsed laser ablation. *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2667-2669
- [94Ste1] Sternitzke, M.; Müller, G.: EELS study of oxygen diffusion in aluminum nitride. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 737-742
- [94Ste2] Stevens, K.S.; Othani, A.; Kinniburgh, M.; Beresford, R.: Microstructure of AlN on Si(111) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 321-323
- [94Suz] Suzuki, K.; Ichihara, M.; Takeuchi, S.: High-resolution electron microscopy of extended defects in wurtzite crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 [2] (1994) 1114-1120
- [94Syw] Sywe, B.S.; Yu, Z.J.; Burckhard, S.; Edgar, J.H.: Epitaxial growth of SiC on sapphire substrates with an AlN buffer layer. *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 510-513
- [94Tan] Tanaka, N.; Okano, H.; Usuki, T.; Shibata, K.: Preparation of aluminum nitride epitaxial films by electron cyclotron resonance dual-ion-beam sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 [9B] (1994) 5249-5254
- [94Tom] Tominaga, K.; Kusaka, K.; Chong, M.; Hanabusa, K.; Shintani, Y.: Film degradation in AlN preparation by facing target system. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 [9B] (1994) 5232-5239
- [94Wah] Wahab, Q.; Sardela, M.R.; Hultman, L.; Henry, A.; Willander, M.; Janzen, E.; Sundgren, J.-E.: Growth of high-quality 3C-SiC epitaxial films on off-axis Si (001) substrates at 850°C by reactive magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 725-727



- [94Zeh] Zehnder, T.; Blatter, A.; Bächli, A.: SiC films prepared by pulsed excimer laser deposition. *Thin Solid Films*. 241 (1994) 138-141

## A.2.2 Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
AES	Auger electron spectroscopy
Äq.-%	Äquivalent-%
af	amorph - flüssig
amet	amorphous metal
Amo.	Amorph
At.-%	Atom-%
BAW	bulk acoustic wave
CVD	chemical vapour deposition
dc	direct current
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
EELS	electron energy loss spectroscopy
EMPA	electron microprobe analysis
fcc	face centered cubic
hcp	hexagonal close packed
hex	hexagonal dichtgepackt
HRTEM	high resolution transmission electron microscopy
IMF	Institut für Materialforschung
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ka	kristallin - amorph
kf	kristallin - flüssig
kfz	kubisch flächenzentriert
KZ	Koordinationszahl
Imet	liquid metal
MK	Mischkristall
PVD	physical vapour deposition
REM	raster electron microscopy
rf	radio frequency
RIT	Royal Institute of Technology (Stockholm)
SAW	surface acoustic wave
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe
TEM	transmission electron microscopy
Vol.-%	Volumen-%
XRD	X-ray diffraction

## A.2.3 Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Größe
	"	inch (1 inch = 25,4 mm)
	HV	Härte nach Vickers
	ppm	parts per million
'		Ableitung (nach der angegebenen Variable)
<i>a</i>	pm	Gitterkonstante
<i>A</i>	mm <sup>2</sup>	Fläche
<i>b</i>	mm	Breite
<i>c</i>	pm	Gitterkonstante
<i>c<sub>ij</sub></i>	Pa	elastische Nachgiebigkeit
<i>C<sub>p</sub></i>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Wärmekapazität
<i>d</i>	pm	Abstand von Gitterebenen
<i>d<sub>ij</sub></i>	pm V <sup>-1</sup>	piezoelektrische Ladungskonstante
<i>D<sub>Oberfl.</sub></i>	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	Diffusionskoeffizient für die Oberfläche
<i>E</i>	Pa	Elastizitätsmodul
<i>EI<sub>y</sub></i>	Nm <sup>2</sup>	Biegesteifigkeit um die y-Achse
<i>F</i>	N	Kraft
<i>G</i>	J mol <sup>-1</sup>	freie Enthalpie
<i>h</i>	mm	Schichtdicke
<i>H</i>	J mol <sup>-1</sup>	Enthalpie
<i>I<sub>el</sub></i>	A	elektrischer Strom
<i>k</i>	1	elektromechanische Kopplungskonstante
<i>l</i>	mm	Länge
<i>L</i>	J mol <sup>-1</sup>	Wechselwirkungsparameter
<i>m<sub>i</sub></i>	verschieden	Parameter
<i>M<sub>y</sub></i>	Nm	Biegemoment um die y-Achse
<i>n</i>	1	Anzahl
<i>p</i>	Pa	statischer Gesamtdruck
<i>P</i>	W	Leistung
<i>r</i>	mm	Radius
<i>R</i>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	universelle Gaskonstante: 8,31451
<i>R<sub>P</sub></i>	Ω	elektrischer Widerstand der piezoelektr. Schicht
<i>R<sub>P,spez</sub></i>	Ωm	spezifischer elektrischer Widerstand
<i>S<sub>ij</sub></i>	Pa <sup>-1</sup>	elastische Steifigkeit
<i>S</i>	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Entropie

Zeichen	Einheit	Größe
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$u_i$	1	elastische Dehnung
$U$	V	elektrische Spannung
$w$	mm	Auslenkung eines Biegebalkens
$W$	J	Energie
$x$	mm	Strecke
$x_i$	1	Molenbruch einer Komponente in einer Phase
$y_i$	1	Molenbruch einer Komponente in einem Gitter
$Z$	1	Einflußzahl der Biegebalkengeometrie
$\alpha$	$K^{-1}$	thermischer Längenausdehnungskoeffizient
$\epsilon_0$	$N V^{-2}$	Dielektrizitätskonstante: $8,84 \cdot 10^{-12}$
$\epsilon_i$	1	relative Dielektrizitätskonstante
$\lambda$	pm	Wellenlänge
$\nu$	1	Poissonzahl
$\rho$	$g\ cm^{-3}$	Dichte
$\sigma_i$	Pa	mechanische Spannung
$\theta$	°	Winkel