

# Synthese und Charakterisierung von Kupferoxid- dünnschichten

---

Dissertation von Swen Graubner

Justus-Liebig-Universität Giessen

10.05.2010





# INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung .....	3
2.	Bearbeitete Materialsysteme .....	5
2.1	Kupferoxide .....	5
2.1.1	Kupfer(I)oxid $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	5
2.1.2	Kupfer(II)oxid $\text{CuO}$ .....	8
2.1.3	Paramelaconit $\text{Cu}_4\text{O}_3$ .....	10
3.	Physikalische und experimentelle Grundlagen .....	11
3.1	Kathodenzerstäubung (Sputtern) .....	11
3.2	Probenpräparation und Kammervorbereitung .....	17
3.3	Sintern von Keramiken .....	18
3.4	Herstellung keramischer $\text{Cu}_2\text{O}$ -Targets .....	20
4.	Verwendete Charakterisierungsmethoden .....	28
4.1	Röntgenbeugung und -reflektometrie .....	28
4.2	Optische Spektroskopie .....	30
4.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	35
4.4	Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) .....	37
4.5	Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	38
4.6	Elektrische Charakterisierung durch Messung des Halleffektes .....	38
4.7	Raman-Spektroskopie .....	44
5.	Synthese von $\text{Cu}_2\text{O}$ und $\text{CuO}$ .....	46
5.1	Synthese vom metallischen und keramischen Target .....	46
5.1.1	Strukturelle Eigenschaften .....	47
5.1.2	Stöchiometrische Untersuchungen .....	55
5.1.3	Schichtdickenbestimmung .....	57
5.1.4	Elektrische Eigenschaften .....	58
5.1.5	Raman-Messungen .....	62
5.1.6	Optische Eigenschaften .....	66
5.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	69
5.2	Synthese von $\text{Cu}_2\text{O}$ vom keramischen Target unter Stickstoffzugabe .....	72
5.2.1	Depositionsreihe A – Stickstoffvariation bei konstantem Sauerstofffluss .....	73
5.2.2	Depositionsreihe B – Sauerstoffvariation bei konstantem Stickstofffluss .....	75
5.2.3	Depositionsreihe C – Stickstoffvariation ohne Sauerstoffzugabe .....	76
5.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	85

6.	Oberflächenbehandlung von Kupferoxiden durch Plasmen.....	87
6.1	Plasma-Oberflächenbehandlung .....	87
6.2	Stickstoff-Plasma.....	89
6.3	Wasserstoff-Plasma .....	91
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	92
7.	Herstellung von Kupferoxid-Zinkoxid-Heterostrukturen.....	94
7.1	Halbleiter-Heterostrukturen .....	94
7.1.1	Der p/n-Übergang .....	94
7.1.2	Strom-Spannungs-Kennlinie eines idealen p/n-Übergangs .....	96
7.1.3	p/n-Heteroübergänge unter Beleuchtung .....	100
7.2	Schichtdeposition .....	101
7.3	Strukturierung.....	102
7.4	Kontaktierung der Cu <sub>2</sub> O-ZnO-Heterostrukturen.....	104
7.5	Charakterisierung der Cu <sub>2</sub> O-ZnO-Heterostrukturen .....	105
7.5.1	Cu <sub>2</sub> O-Heterostrukturen ohne Stickstoffzugabe .....	106
7.5.2	Cu <sub>2</sub> O-Heterostrukturen mit Stickstoff als Dotiergas .....	109
7.5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	112
8.	Zusammenfassung.....	113
9.	Anhang - Synthese von Kupferoxisulfiden .....	115
9.1	Kupferoxisulfide .....	115
9.2	Synthese vom metallischen Target .....	116
9.2.1	Strukturelle Eigenschaften.....	116
9.2.2	Stöchiometrische Eigenschaften.....	119
9.2.3	Elektrische Eigenschaften .....	120
9.2.4	Optische Eigenschaften.....	122
9.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	123
9.3	Synthese vom keramischen Target .....	123
9.3.1	Herstellung des keramischen Cu <sub>2</sub> S-Sputtertargets .....	123
9.3.2	Nichtreaktive Deposition von Cu <sub>2</sub> S vom keramischen Target .....	124
9.3.3	Sputtern vom keramischen Cu <sub>2</sub> S-Target unter Sauerstoffzugabe .....	127
9.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	131
10.	Literaturverzeichnis .....	132
	Danksagung.....	138
	Erklärung.....	139

# 1. EINLEITUNG

Seit Jahren steigt der Anteil der durch regenerative Techniken gewonnenen Energie vor allem in Deutschland kontinuierlich an. Einen nicht unbeträchtlichen Anteil daran hat die Photovoltaik. Wurde der Markt zunächst von Solarzellen aus amorphen und polykristallinen Silizium-Volumenkristallen dominiert, so gewannen in den letzten Jahren insbesondere Dünnschichtsolarzellen stark an Bedeutung. Vor allem die Möglichkeiten zur kostengünstigen Herstellung durch Sputterverfahren und die Materialersparnis gegenüber Volumenkristallen machen sie attraktiv. Der Hauptvorteil des Siliziums, nämlich der kostengünstige und reichlich verfügbare Rohstoff, verliert dadurch an Bedeutung. Zudem ist Silizium durch seine indirekte Bandlücke für photovoltaische Anwendungen nicht ideal geeignet. Alternativen stellen die Verbindungen Gallium-Arsenid (GaAs), Cadmium-Tellurid (CdTe) und einige Kupfer-Indium-Gallium-Schwefel-Selen-Verbindungen (CIGS oder CIS) dar. Sie sind hinreichend erforscht und können durch Sputterverfahren auch in industriellem Maßstab hergestellt werden. Unter Laborbedingungen erzielen sie Wirkungsgrade von etwa 19%. Ihre Nachteile liegen jedoch in der Verfügbarkeit der Rohstoffe und der Entsorgung. Durch die rasante Preissteigerung des Indiums in den vergangenen Jahren wurden die Herstellungskosten für Solarzellen aus den Materialien CIGS und CIS ungünstig beeinflusst. Ein weiterer Anstieg des Indiumpreises in naher Zukunft ist wahrscheinlich und könnte einer Verbreitung dieses Materialsystems im Weg stehen. Durch ihre Einstufung als „giftige“ und „umweltgefährliche“ Stoffe sind die Verbindungshalbleiter GaAs und CdTe aufwändig in der Produktion und teuer in der Entsorgung.

Das Materialsystem der Kupferoxide bietet sich als umweltfreundliche und preisgünstige Alternative zu den momentan verwendeten Solarzellenmaterialien an. Die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{O}$  besitzt eine direkte Bandlücke von etwa 2,1 eV,  $\text{CuO}$  eine von etwa 1,6 eV. Damit sind beide Materialien, insbesondere in Kombination, als Absorber in Solarzellen interessant. Die Rohstoffe Kupfer und Sauerstoff sind kostengünstig und in großen Mengen verfügbar, die Entsorgung ist unkompliziert, da beide Verbindungen ungiftig sind.

Im Rahmen dieser Dissertation werden Untersuchungen zur Herstellung von Kupferoxiden durch Radiofrequenzsputtern vorgestellt. Als Targetmaterialien für die Depositionen werden dabei sowohl metallisches Kupfer, das einfach zu bearbeiten und kostengünstig zu beziehen ist als auch ein selbst hergestelltes keramisches  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Target verwendet. Durch die Zugabe von Sauerstoff wird die Stöchiometrie der deponierten Schichten im Bereich von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  untersucht. Die Zugabe von gasförmigem Stickstoff während der Deposition ermöglicht die eingehende Betrachtung einer p-Dotierung. Mit Hilfe der gewonnenen Erfahrungen mit dem Materialsystem werden Heterostrukturen aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) synthetisiert, strukturiert und charakterisiert.

Neben der Beeinflussung des Schichtwachstums während des Sputtervorgangs durch die Wahl der Depositionsparameter existieren auch Möglichkeiten, um die Eigenschaften von Dünnschichten nach der Deposition zu verändern. So kann eine Plasmakammer verwendet werden, um unter Zugabe von Gasen die

Schichtoberfläche zu ätzen. In dieser Arbeit wird der Einfluss einer Nachbehandlung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten mit den Gasen Stickstoff und Wasserstoff in einer solchen Plasmakammer untersucht.

Das Materialsystem der Kupfersulfide ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) gilt als aussichtsreich, um als Legierung mit den Kupferoxiden als Absorber in Solarzellen eingesetzt zu werden. Die Bandlücke von  $\text{Cu}_2\text{S}$  liegt im Bereich von 1,05 bis 1,82 eV. In einer Verbindung der Form  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  ist es unter Umständen möglich, die Bandlücke mit dem Mischungsverhältnis von Sauerstoff und Schwefel zwischen 1,05 und 2,2 eV einzustellen. Dies würde den Weg zu Tandem-Solarzellen-Systemen mit maßgeschneiderten Bandlücken eröffnen. Die Folge wäre eine erhebliche Steigerung des Wirkungsgrades.

Im Anhang dieser Arbeit werden die Ergebnisse zur Deposition von Kupfersulfiden sowohl von einem metallischen Kupfertarget als auch von einem selbst hergestellten keramischen  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Target vorgestellt. Durch die Zugabe von Sauerstoffgas wird das Legierungsverhalten von  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  analysiert.

## 2. BEARBEITETE MATERIALSYSTEME

### 2.1 KUPFEROXIDE

Kupferoxide kommen in der Natur in zwei stabilen Verbindungen vor: das im Englischen als „cupric oxide“ bezeichnete  $\text{CuO}$ , und das als „cuprous oxide“ bezeichnete  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ersteres wird wegen der Oxidationsstufe des Kupfers auch als Kupfer(II)oxid, letzteres als Kupfer(I)oxid bezeichnet.

Neben diesen beiden stabilen Oxiden existieren noch einige weniger stabile Oxide, so beispielsweise das als „Paramelaconit“ bezeichnete metastabile  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ .

#### 2.1.1 KUPFER(I)OXID $\text{Cu}_2\text{O}$

$\text{Cu}_2\text{O}$  ist ein rötlicher Halbleiter mit kubischer Kristallstruktur, bei der jedes Kupferatom mit zwei Sauerstoffatomen verbunden ist. Jedes Sauerstoffatom liegt im Zentrum eines Tetraeders aus vier Kupferatomen. Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur, Abbildung 2 die Einheitszelle von  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Die Bindung wurde über lange Zeit als vollständig ionisch angesehen. Dabei wurde eine radialsymmetrische Ladungsverteilung um die Atompositionen angenommen, bedingt durch eine  $3d^{10}$ -Konfiguration der Elektronenschalen [RS85],[MBS86]. Neuere theoretische Berechnungen legen nahe, dass die Stabilität des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristalls sich nicht ausschließlich mit dieser Bindung erklären lässt. So sind die Cu-Cu- und die O-O-Abstände zu gering, als dass keine Abstoßungseffekte vorliegen können. Außerdem ist die Stabilität der O-Cu-O-Bindung im Falle vollständiger Ionisierung der Atome nicht gewährleistet. Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine Hybridisierung der Cu-3d- und der Cu-4s-Orbitale zwischen den Cu-3d- und O-2p-Bandregionen [OMC07]. Allgemein wird inzwischen angenommen, dass eine kugelsymmetrische Anordnung der Ladungsdichte um die Sauerstoffatome realistisch ist, wohingegen die Ladungsdichte um die Kupferatome als nicht völlig radialsymmetrisch angesehen werden kann. Die Frage der Hybridisierung der Kupferatome in  $\text{Cu}_2\text{O}$  konnte noch nicht abschließend geklärt werden.

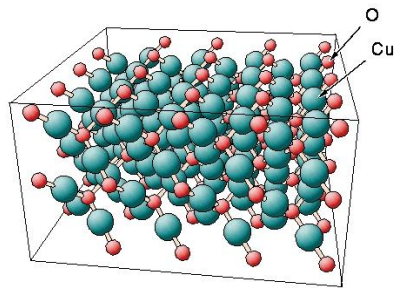


ABBILDUNG 1: KRISTALLSTRUKTUR VON  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

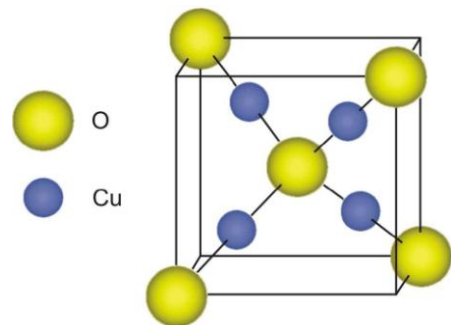


ABBILDUNG 2: EINHEITZELLE VON  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



Die Gitterkonstante beträgt 0,42696 nm [CXW89]. Neben der kubischen Kristallstruktur kann bei Nanokristallen auch eine orthorhombische Struktur vorgefunden werden [RM01]. In Abbildung 3 (oben) ist beispielhaft ein XRD-Reflexschema für das kubische  $\text{Cu}_2\text{O}$  dargestellt. Die Angaben zu Lage und Intensität der Reflexe entstammen der ICDD-Datenbank [ICDD]. Stöchiometrische Abweichungen in Form von Sauerstoff- und Kupferleerstellen kommen in  $\text{Cu}_2\text{O}$  in Konzentrationen von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und mehr vor, und dominieren die elektrischen Eigenschaften der Verbindung [IKO01]. Vor allem aufgrund der Kupferleerstellen  $V_{\text{Cu}}$  ist  $\text{Cu}_2\text{O}$  ein intrinsischer p-Leiter. Sauerstoffleerstellen und Kupferdoppelleerstellen spielen ebenfalls eine Rolle und bewirken ebenfalls Löcherleitung [PNS06].

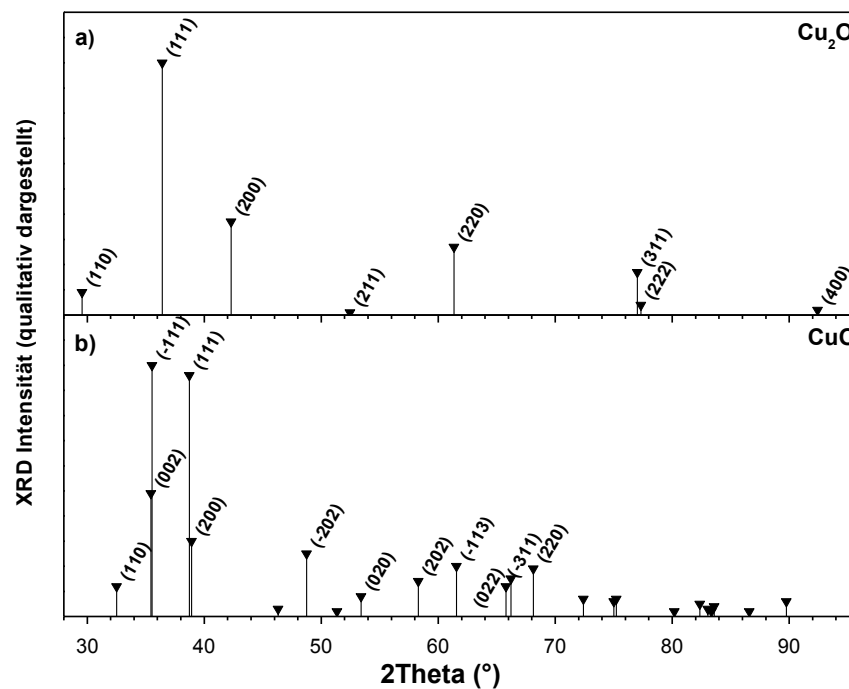


ABBILDUNG 3: XRD REFLEXPOSITIONEN MIT RELATIVEN INTENSITÄTEN FÜR  $\text{Cu}_2\text{O}$  UND  $\text{CuO}$  [ICDD], [BDR].

Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen über die Synthese von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit den verschiedensten Verfahren. Einkristalle wurden mittels Zonenschmelzen [IYO98],[SM74] oder Tiegelziehen hergestellt [HJS75], Nanokristalle durch reaktive plasmaunterstützte Verdampfung von Kupfer [BAA02] oder durch die Reduktion von Kupfernitratdihydrat mit Ethylenglycol [ZRC07]. Dünnschichten wurden über die kontrollierte Reaktion von Kupfer mit Sauerstoff [STK96],[MAC98] (siehe dazu Abbildung 5: Phasendiagramm von Kupferoxiden), gepulste Laserdeposition [OBP92],[CLL09], Elektrodeposition [LLM05], thermische Verdampfung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulver [AK07], Kathodenzerstäubung von metallischen [YZS05],[STK96],[IM07] und keramischen [YKR08] Targets synthetisiert.

Untersuchungen zur Bandstruktur von  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen durchgeführt, sowohl durch experimentelle Messungen, als auch durch theoretische Berechnungen. Dabei wurden experimentell ermittelte

Bandlücken im Bereich von 1,86-2,58 eV [PTB03],[BAA02],[RRK06] veröffentlicht. Die theoretischen Berechnungen liegen bei 0,8-1,8 eV [CXW89]. Allgemein anerkannt ist die Tatsache, dass es sich bei Cu<sub>2</sub>O um einen Halbleiter mit direkter Bandlücke handelt. In Abbildung 4 ist die Bandstruktur nach [IKY98] dargestellt. Im linken Teil der Abbildung (a) ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt, in Teil (b) ist sie mit einbezogen. So spaltet das Valenzband  $\Gamma_{25'}$  auf in die Bänder  $\Gamma_{8+}$  und  $\Gamma_{7+}$ . Das Leitungsband  $\Gamma_1$  wird unter Berücksichtigung des Spins zu einem  $\Gamma_{6+}$ -Band, das  $\Gamma_{12'}$ -Band zu  $\Gamma_{8-}$ . Den Übergängen zwischen den einzelnen Energiebändern können Exzitonenserien zugeordnet werden, die in Abbildung 4 eingezeichnet sind. Sie sind mit etwa 13 ns Lebensdauer vergleichsweise langlebig und wurden unter anderem in [MHA79] untersucht. Der Übergang zwischen den Bändern  $\Gamma_{7+}$  und  $\Gamma_{6+}$  wird auch als „Yellow“ bezeichnet, der zwischen  $\Gamma_{8+}$  und  $\Gamma_{6+}$  als „Green“. Der „Blue“-Übergang liegt zwischen den Bändern  $\Gamma_{7+}$  und  $\Gamma_{8-}$ , der als „Indigo“ bezeichnete zwischen  $\Gamma_{8+}$  und  $\Gamma_{8-}$ . Die zu den Übergängen gehörenden Energien sind in Tabelle 1 dargestellt [IKY98].

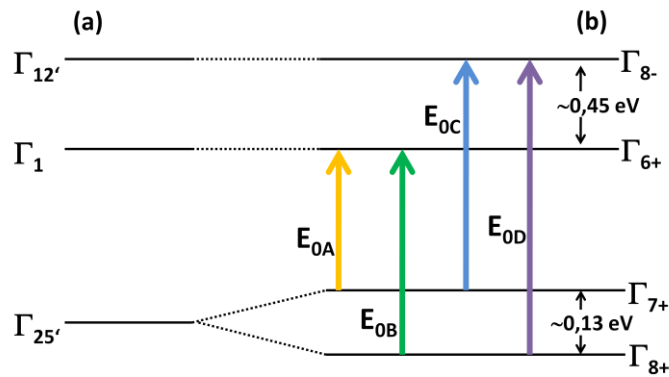


ABBILDUNG 4: EXZITONENSERIEN IN Cu<sub>2</sub>O NACH [IKY98]

Übergang	Bezeichnung	Farbe	Energie
$\Gamma_{7+} \Rightarrow \Gamma_{6+}$	$E_{0A}$	Yellow	2,17 eV
$\Gamma_{8+} \Rightarrow \Gamma_{6+}$	$E_{0B}$	Green	2,304 eV
$\Gamma_{7+} \Rightarrow \Gamma_{8-}$	$E_{0C}$	Blue	2,624 eV
$\Gamma_{8+} \Rightarrow \Gamma_{8-}$	$E_{0D}$	Indigo	2,755 eV

TABELLE 1: EXZITONENSERIEN MIT ZUGEHÖRIGEN ENERGIEN IN Cu<sub>2</sub>O, GEMESSEN BEI 4 K NACH [IKY98].

Der Übergang  $E_{0A}$  beschreibt den zwischen dem niedrigsten Leitungsband und dem höchsten Valenzband. Aufgrund der charakteristischen d-Ausprägung der beteiligten Orbitale ist der Übergang jedoch paritätsverboten [NI69]. Der energieniedrigste erlaubte Übergang ist  $E_{0C}$  gefolgt von  $E_{0D}$ .

Neben den Übergängen  $E_{0A}$ - $E_{0D}$  existieren noch Übergänge bei höheren Energien, nämlich bei 3,45, bei 4,25 und bei 5,84 eV. Die Übergänge bei 3,45 ( $E_{1A}$ ) und 4,25 eV ( $E_{1B}$ ) zeigen nach [NI69] starke Temperaturabhängigkeit und können mit der Entstehung von Exzitonen in Verbindung gebracht werden. Nach [IKY98] handelt

es sich dabei um 2D-M<sub>0</sub>-Exzitonen. Der Übergang bei 5,84 eV wurde in derselben Veröffentlichung den 2D-M<sub>1</sub>-Exzitonen zugeschrieben.

Raman-Untersuchungen an Cu<sub>2</sub>O sind vor allem an Volumenkristallen dokumentiert [PCM75],[RS89],[GKY90]. Auch zu gesinterterem Pulver [CIR89] und zu oxidierte Kupferfolie [BNR69] wurden Ergebnisse veröffentlicht. Die Messungen wurden mit den Laserwellenlängen 476,5 nm, 488 nm und 514,5 nm durchgeführt. In Tabelle 2 sind die bekannten Raman-Moden der Phase Cu<sub>2</sub>O aufgeführt.

Wellenzahl	Untersuchtes Material	Quelle
86	Volumenkristall	[RS89]
110	Volumenkristall	[PCM75], [RS89]
150	Oxidierte Kupferfolie, Volumen kristall	[BNR69], [RS89], [PCM75]
218	Floating Zone Crystal	[PCM75], [BNR69]
436	Volumenkristall	[PCM75]
515	Volumenkristall	[PCM75], [RS89]
609	Oxidized copper sheet	[BNR69]
665	Volumenkristall, oxidierte Kupferfolie	[PCM75], [BNR69]

TABELLE 2: BEKANNTE RAMAN-MODEN IN Cu<sub>2</sub>O.

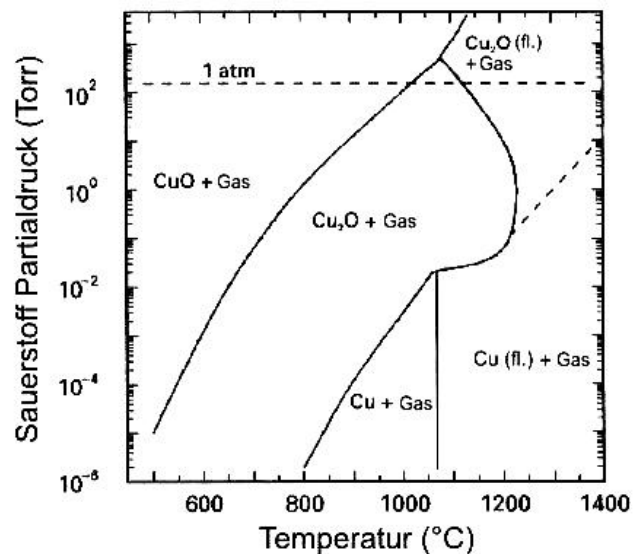


ABBILDUNG 5: PHASENDIAGRAMM VON KUPFEROXIDEN [IYO98].

### 2.1.2 KUPFER(II)OXID CuO

Das im Gegensatz zu Cu<sub>2</sub>O bisher vergleichsweise wenig erforschte CuO ist ein schwärzlicher Festkörper, der in monokliner Gitterstruktur kristallisiert. Die Gitterparameter können der Abbildung 6 entnommen werden. Jedes Atom ist von vier Atomen der jeweils anderen Sorte umgeben. Die Bindungen besitzen sowohl kovalente als auch ionische Anteile [CXW89]. In Abbildung 3 (unten) ist eine schematische Darstellung der Winkellagen der XRD-Reflexe von CuO zu sehen.

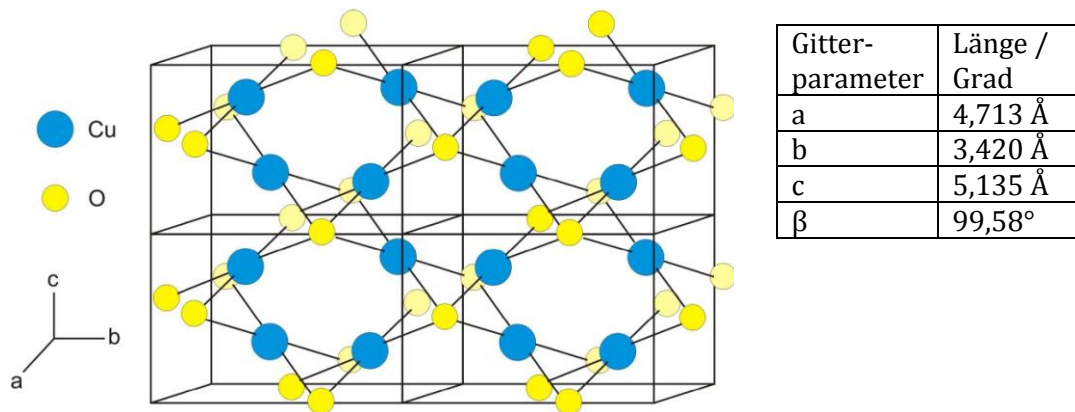


ABBILDUNG 6: GITTERSTRUKTUR UND GITTERPARAMETER VON CuO [CXW89].

Berechnungen der Bandstruktur mittels linearer Kombination der Atomorbitale (LCA) ergeben eine direkte Bandlücke von 1,6 eV am  $\Gamma$ -Punkt [CXW89]. Durch lokale Spin-Dichte-Näherung unter Zuhilfenahme der Hubbard-Energie (LSDA+U) konnte eine indirekte Bandlücke von 1,0 eV berechnet werden [WZT06]. Damit widersprechen diese Berechnungen älteren Vermutungen, wonach CuO einen metallischen Grundzustand besitzen soll [CXW89]. Experimentelle Arbeiten konnten die direkte Bandlücke auf den Bereich von 1,21 bis 1,7 eV eingrenzen [JC96].

Da Kupferleerstellen  $V_{Cu^{2-}}$  die geringste Formationsenergie besitzen, bilden sie sich beim Schichtwachstum von CuO spontan aus. Dies sorgt in intrinsischem CuO für eine dominierende Löcherleitung mit freien Ladungsträgern im Bereich von  $10^{19}$  bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [JC96].

Die Herstellung von Kupfer-Einkristallen durch Tiegelziehen nach Czochralski ist nach allgemeiner Ansicht nicht möglich. Der Grund dafür ist die Zersetzung von CuO in  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  vor dem Schmelzen. Mittels gekapselter Sublimierung unter  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Zugabe können Einkristalle hergestellt werden, die jedoch auf Größen im Bereich weniger Millimeter eingeschränkt sind. Die Verwendung von CuI und  $\text{BaO}_2$  als Ausgangsmaterialien in einem gekapselten Prozess führt ebenfalls zu diesem Ergebnis. Ein anderes Verfahren basiert auf dem chemischen Gasphasentransport von CuO mit Hilfe von BrH, HCL,  $\text{TeCl}_4$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [ZSX97], [ZXT00]. Auch diese Einkristalle sind nur von geringer Größe und oft mit Elementen des Flussgases kontaminiert.

Dünnschichten aus CuO wurden unter anderem mittels CVD [MRA03],[OBP92], Kathodenzerstäubung [IM07],[PTB03], und PLD [CLL09] hergestellt.

Bekannte Raman-Moden von CuO liegen bei 294, 341 und  $628 \text{ cm}^{-1}$ . Sie wurden an gesintertem Pulver [CIR89] und an Einkristallen [GKY90] unter Verwendung von Anregungslasern der Wellenlängen 476,5 sowie 488 und 514,5 nm detektiert.

Inzwischen wird der Verbindung CuO eine größere Beachtung seitens der Forschergruppen entgegengebracht, deren Arbeitsgebiet im Bereich Hochtemperatursupraleitung (HTS) angesiedelt ist. Der Grund ist, dass in den bekannten Hochtemperatursupraleitern planar koordiniertes Kupfer gefunden wird,

wie beispielsweise in  $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Die Auswirkungen dieser Kupferebenen konnte bisher nicht vollständig geklärt werden [ZXT00].

Messungen bei tiefen Temperaturen bestätigen, dass es sich bei  $\text{CuO}$  um einen Halbleiter mit antiferromagnetischem Übergang bei 230 K handelt.

### 2.1.3 PARAMELACONIT $\text{Cu}_4\text{O}_3$

Neben  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  existieren noch weitere Kupferverbindungen, so auch das als metastabil [BWW02] bezeichnete  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ . Diese auch als Paramelaconit bekannte Verbindung wurde zuerst in den späten 1870er Jahren in natürlicher Form entdeckt. Da es gewöhnlich gemeinsam mit  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  gefunden wird, konnte die Kristallstruktur erst 1941 abschließend geklärt werden [FAM41]. Das Mineral besitzt eine tetragonale Struktur mit den Gitterkonstanten  $a = 0,5817 \text{ nm}$  und  $c = 0,9893 \text{ nm}$  [OBM78]. Die Phase  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  konnte durch Oxidation von Kupfer [KNF86] in Luft, durch nasschemische Methoden [MPK96] und durch Ar-Ionen-Behandlung in einem Plasma [BWW02] synthetisiert werden. Auch die Herstellung von  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ -Dünnschichten mittels Magnetron-Sputtering unter Verwendung metallischer Kupfertargets [RDC97],[NDM99],[PTB03],[PDB07] ist dokumentiert. Dabei wurde in [PTB03] ein deutlicher Einfluss der verwendeten Bias-Spannung festgestellt. In [MFC09] wird über die erfolgreiche Synthese von  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  mittels Chemischer Gasphasendeposition berichtet.

Die thermische Behandlung von  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  führt zur Umwandlung in  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$ . In [LMT91] konnte nachgewiesen werden, dass unter Vakuum eine Umsetzung in  $\text{Cu}_2\text{O}$ , unter Sauerstoffatmosphäre eine Umwandlung in  $\text{CuO}$  erfolgt. Die Zersetzung wird nach [BWW02] bei Temperaturen um  $400\text{-}530^\circ\text{C}$  erwartet.

Röntgenbeugungsuntersuchungen an  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  ([JCPDF 83-1665]) sind oft mit Schwierigkeiten verbunden, da die Beugungswinkel der Netzebenen (-111) (bei  $35,55^\circ$ ) und (002) (bei  $35,45^\circ$ ) von  $\text{CuO}$  von denen der Netzebene (202) von  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  (bei  $35,65^\circ$ ) kaum unterscheidbar sind. Jedoch ermöglicht die Beugung an der Netzebene (200) bei  $30,61^\circ$  eine eindeutigere Identifikation [ICDD].

Die optischen Eigenschaften von Paramelaconit sind umstritten. In [TP03] werden Berechnungen einer direkten ( $2,47 \text{ eV}$ ) und einer indirekten ( $1,34 \text{ eV}$ ) Bandlücke durchgeführt, jedoch ohne eine Festlegung auf eine der beiden Bandlückentypen. Die Veröffentlichung [MFC09] geht von einer indirekten Bandlücke von  $0,75 \text{ eV}$  aus. Mittels Ellipsometriemessungen wurde der Brechungsindex  $n$  im Bereich von  $0,75$  bis  $4,5 \text{ eV}$  auf Werte zwischen  $2,24$  und  $3,1$  bestimmt. Der Extinktionskoeffizient liegt in diesem Bereich bei  $0$  bis  $1,5$  [PDB07]. In derselben Veröffentlichung wird basierend auf den Messergebnissen des Brechungsindex durch selbstkonsistente Berechnung eine Bandstruktur bestimmt und eine indirekte Bandlücke von  $1,34 \text{ eV}$  angegeben.

### 3. PHYSIKALISCHE UND EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

In diesem Kapitel werden die in dieser Dissertation verwendeten apparativen, experimentellen und analytischen Grundlagen erläutert. Dabei wird zunächst auf die Depositionsmethode, die Kathodenzerstäubung, eingegangen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Unterschiede zwischen der Deposition von metallischen und keramischen Targets gelegt. Im Anschluss werden einführende Informationen über das Sintern von Keramiken gegeben und die Anwendung der Oberflächenbehandlung mit Hilfe von Plasmen erklärt. Der abschließende Teil dieses Kapitels erläutert die verwendeten Analysemethoden und geht auf einzelne Auswertungsmethoden ein, um die Übersichtlichkeit in den späteren Kapiteln zu verbessern.

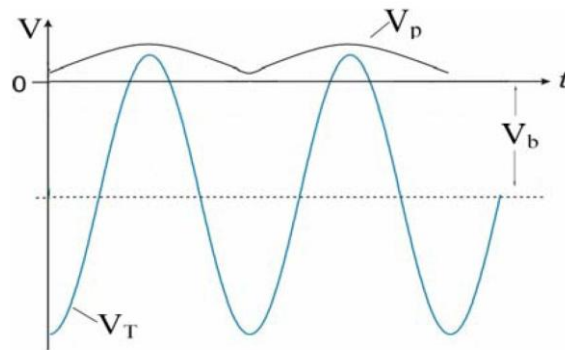
#### 3.1 KATHODENZERSTÄUBUNG (SPUTTERN)

Die Kathodenzerstäubung, gängig ist auch der Ausdruck „Sputtern“, ist eine Depositionsmethode, die in die Kategorie „physical vapor deposition“ (PVD) einzuordnen ist. Durch ein starkes elektrisches Feld wird eine Gasentladung zwischen einer Anode und einer Kathode erzeugt. Üblicherweise wird das Edelgas Argon als Sputtergas verwendet. Das Feld beschleunigt die Ionen des Plasmas in Richtung der Kathode, die auch als „Target“ bezeichnet wird. Einerseits führt diese Energiezufuhr zur Aufrechterhaltung des Plasmazustandes, andererseits bewirken die beschleunigten Ionen beim Auftreffen auf die Target-Kathode einen Materialabtrag durch Zerstäubung („sputtering“). Das zu beschichtende Objekt, „Substrat“ genannt, wird auf der Anode platziert und mit dem Target-Abtrag beschichtet. Man unterscheidet Sputterdepositionsanlagen üblicherweise nach Gleich- (DC) und Wechselstromanlagen (RF).

Gleichstromanlagen (DC) verwenden ein konstantes negatives Potential an der Kathode, die angelegte Spannung liegt in der Größenordnung von einigen kV. Ist der Gasdruck hinreichend hoch, stoßen die abgesputterten Partikel mit Gasmolekülen und verteilen sich gleichmäßig auf der Substratoberfläche. Die deponierte Materiemenge ist dabei in erster Näherung linear abhängig vom Entladungsstrom, der Entladungsspannung und der Depositionszeit. Voraussetzung für die Nutzung einer DC-Sputteranlage ist ein sehr leitfähiges Target. Wenn dies nicht der Fall ist, entsteht auf dem Target eine positive Oberflächenladung, die den Zusammenbruch des Plasmas zur Folge hat. Keramische Targets sind deshalb zur Benutzung in DC-Sputteranlagen nicht geeignet.

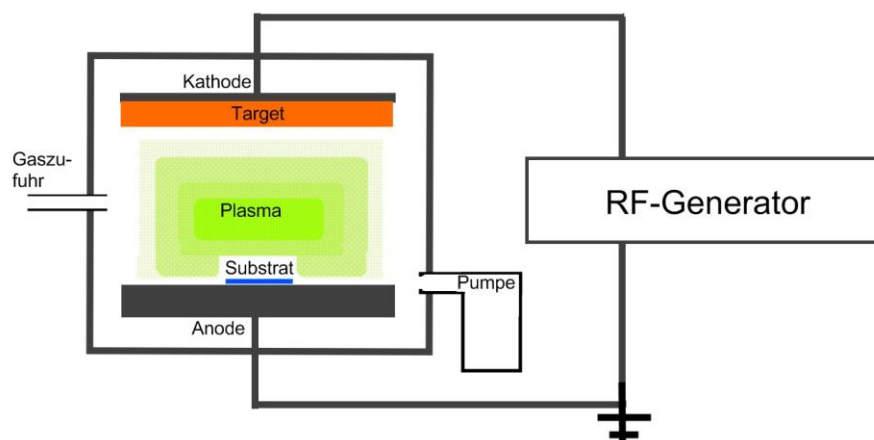
Wechselstromsputtern wird auch als Radiofrequenz-Sputtern (RF-Sputtern) bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird die Gleichspannung durch eine Wechselspannung ersetzt. Die wechselnde Polarität ermöglicht es, auch schlecht leitende Materialien als Target zu verwenden, hat jedoch zur Folge, dass auch das Umfeld um Target und Substrat, nämlich Blenden, Halterungen und Kammerwand, dem Beschichtungsprozess ausgesetzt ist. Bei einem hinreichend hochfrequenten Wechselfeld (oft wird 13,56 MHz verwendet, da es eine gesetzlich freigegebene

Frequenz ist) zwischen Kathode und Anode sind nur noch die Elektronen in der Lage den Bewegungen des Feldes zu folgen. Die Ionen sind dazu aufgrund ihrer um viele Größenordnungen höheren Masse dazu nicht mehr in der Lage. Dies führt zu einer dauerhaft vorhandenen negativen Bias-Spannung am Target. Dadurch wird der für den Sputtervorgang notwendige Ionenbeschuss erzeugt. In Abbildung 7 sind Target- und Plasmapotential gegen die Zeit aufgetragen.



**ABBILDUNG 7: POTENTIALE AN TARGET  $V_T$  UND IM PLASMA  $V_P$  AUFGETRAGEN GEGEN DIE ZEIT. DIE NEGATIVE BIAS-SPANNUNG IST ALS  $V_b$  ANGEDEUTET [DGF07].**

Der zum Sputtern benötigte Gasdruck ist bei RF-Sputterdepositionen deutlich geringer als in DC-Anlagen. Der Grund dafür ist die höhere Stoßwahrscheinlichkeit zwischen Sekundärelektronen und Gasmolekülen. Für den Betrieb einer RF-Sputteranlage ist die Verwendung eines sogenannten „matching system“ zwingend erforderlich. Es sorgt für einen effizienten Energietransfer von Spannungsquelle ins Kammerinnere und kann bei veränderten apparativen Parametern eine Anpassung vornehmen. Bestimmende Größen für die deponierte Materiemenge in RF-Sputteranlagen sind die angelegte Spannung, die Depositionszeit, die Targetkapazität und die Frequenz des Wechselfelds. Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung einer RF-Sputteranlage.



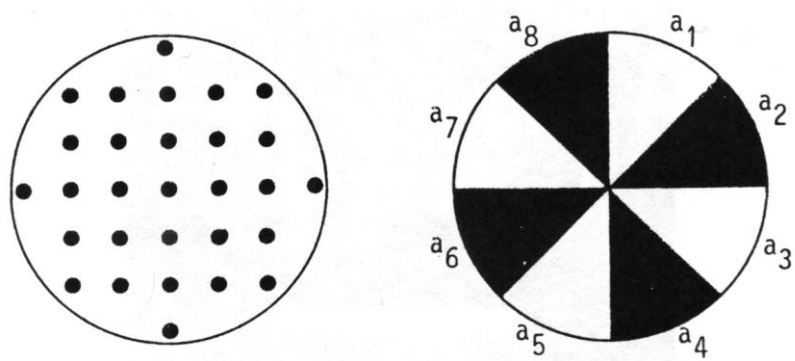
**ABBILDUNG 8: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER RF-SPUTTERANLAGE.**

Um die Sputtereffizienz zu erhöhen wurde das Magnetronsputtern entwickelt. Dabei wird durch Überlagerung des Plasmas mit einem Magnetfeld die Lorentz-Kraft auf bewegte Ladungsträger genutzt, um Elektronen und Ionen auf zyklische Bahnen zu zwingen. Auf diesen Bahnen verringert sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen, was eine erhöhte Sputterrate zur Folge hat. Allerdings wird dabei das Target deutlich inhomogener abgetragen. Dies führt zu einem schnelleren Verschleiß und höheren Materialkosten.

Neben dem konventionellen Anlagenaufbau mit Anode und Kathode wird auch das sogenannte Triodensputtern verwendet. Dabei wird durch ein drittes Bauteil die Plasmaerzeugung und der Materialabtrag entkoppelt.

Bei den beschriebenen Sputterverfahren wird ausschließlich Argon als Sputtergas verwendet. Das Edelgas ist inert, deshalb finden im Plasma keine chemischen Reaktionen statt. Durch die Zugabe von reaktiven Gasen, wie Sauerstoff, Schwefelwasserstoff oder Stickstoff, können gezielt Reaktionen herbeigeführt werden. Dadurch ist es möglich Oxide, Sulfide und Nitride zu synthetisieren. Reaktivgase eignen sich auch zur Dotierung von Dünnschichten, jedoch sind in diesem Fall oft sehr genaue Massenflussregler (MFC) erforderlich, um die entsprechenden Partialdrücke in der Depositionskammer zu realisieren.

Die Wahl des Sputterverfahrens beeinflusst direkt die verwendbaren Targets: Für DC-Anlagen sind nur metallische oder metallisch entartete Halbleiter-Targets geeignet. Mittels RF-Anlagen lassen sich auch Depositionen von schlecht oder nicht leitenden Materialien realisieren. In diese Kategorie fallen die meisten Halbleiter, aber auch Isolatoren und einige organische Verbindungen. Die Herstellung und Beschaffung metallischer Targets ist in der Regel nicht mit größeren Schwierigkeiten verbunden. Zahlreiche Hersteller bieten metallische Targets zu vertretbaren Kosten an. Um Kompositionen verschiedener Metalle sputtern zu können, werden an einem Target bestehend aus einem Metall häufig Kreissegmente aus dem Blech eines anderen Metalls angebracht (Abbildung 9 rechts).



**ABBILDUNG 9: BEISPIELE FÜR METALLISCHE KOMPOSITTARGETS, LINKS MIT SCHRAUBEN, RECHTS MIT KREISSEGMENTEN [WHH92].**



Die horizontale Homogenität der erzeugten Schichten hängt in erster Linie von der Breite der Blechstücke ab. Je feiner die vom Plasma erreichbaren Targetsegmente aufgebaut sind, desto homogener wird in der Regel die Stöchiometrie der Schicht. Alternativ bietet sich auch an, Schrauben, Nieten oder Bolzen durch die Targetoberfläche zu treiben (Abbildung 9 links). Beide Möglichkeiten finden vor allem im Bereich der Forschung viele Anwendungen. Die wichtigste Begrenzung bei der Konstruktion diffizil aufgebauter Sputtertargets stellt die mechanische Stabilität dar. Die Targetoberfläche erhitzt sich im Laufe der Deposition oft auf mehrere Hundert Grad Celsius und ist deshalb hohen Belastungen ausgesetzt.

Verfolgt man das Flächenverkleinerungskonzept weiter, bietet es sich an, Pulver und Späne verschiedener Metalle zu vermischen und zu pressen. Bei den meisten Metallen ist ein Sintervorgang weder sinnvoll noch notwendig, wenn hinreichend hoher Pressdruck angewandt wird. Für zahlreiche Kompositionen funktioniert dieses Verfahren, jedoch können spröde Materialien die Herstellung erschweren. Auch für einen kontinuierlichen Sputterbetrieb eignen sich solche Targets nur bedingt, da verschiedene Metalle unterschiedlich stark abgesputtert werden und dadurch die Targetoberfläche mit zunehmender Depositionsdauer porös wird. Das Instandsetzen von „verbrauchten“ Targets durch mechanisches Abschleifen ist bei verpressten Metallkompositionen oft nicht möglich. Während metallische Targets in der Sputteranlage meistens durch Klemmen oder Einschrauben befestigt werden, muss bei Pulver-Komposittargets häufig eine Stahlhalterung verwendet werden, in die die Kompositmaterialien eingepresst werden. Dies ist in Abbildung 10 dargestellt.

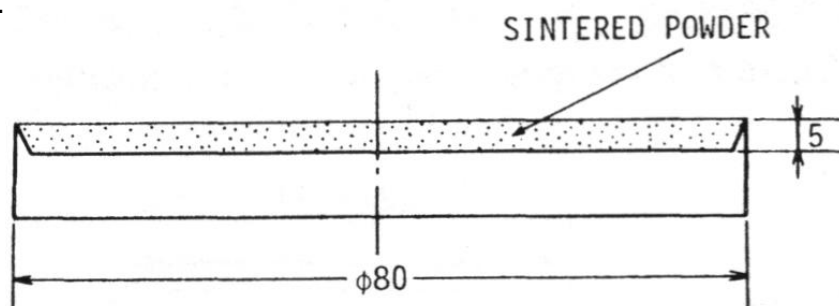


ABBILDUNG 10: METALLISCHES PULVERTARGET IN STAHLHALTERUNG.

Metallische Targets in Kombination mit Reaktivgasen ermöglichen das Abscheiden von Oxiden, Sulfiden und Nitriden verschiedenster Elemente. Jedoch führt die Verwendung mehrerer Reaktivgase zugleich, wie in [DSM07] für das Materialsystem  $\text{CuO}_{1-x}\text{S}_x$  nachgewiesen, häufig zu Problemen, vermutlich durch Reaktionen der Gase untereinander. Auch muss eine hinreichend gute Durchmischung der Gase gewährleistet sein. Um dieses Problem zu umgehen, bietet sich die Nutzung keramischer Targets an. Dadurch kann oft auf die Zugabe von Reaktivgasen gänzlich oder zumindest teilweise verzichtet werden.

Diese und weitere Informationen zu den Theorie und Anwendung von Sputterdepositionen sind in den Quellen [WHH92],[WKT04],[FNM04] zu finden.

Alle Depositionen im Rahmen dieser Dissertation wurden auf der im I. Physikalischen Institut vorhandenen Radiofrequenz-Sputteranlage durchgeführt (Abbildung 11). Die Anlage verfügt über eine Depositionskammer mit drei Target-Halterungen für metallische oder keramische Targets (Abbildung 12 links). Sie können nicht gleichzeitig betrieben werden und eine Umstellung von einem Targetplatz auf einen anderen erfordert die Öffnung der Vakuumkammer. Die Befestigung der Targets wird durch Klemmen oder Schrauben realisiert. Während der Deposition sind jeweils zwei Targets durch eine Blende vom Plasma abgetrennt. Der Raum zwischen den Targets wird von einer weiteren Blende abgeschirmt. Die Kühlung der Targets erfolgt durch eine serielle Wasserkühlung; einzelne Targets können nicht aus dem Kühlkreislauf ausgekoppelt werden. Der Substrathalter (Abbildung 12 rechts) ist bis zu einer Temperatur von etwa 700°C beheizbar, dies wird durch einen elektrischen Regelheizer der Firma EURO THERM ermöglicht. Die Wasserkühlung des Substrathalters, deren Aufgabe vor allem darin besteht, die Abkühlung nach der Deposition zu beschleunigen, stand aufgrund eines Defekts für die Herstellung der ZnO-Cu<sub>x</sub>O-Heterostrukturen nicht mehr zur Verfügung. Für alle vorangegangenen Depositionen wurde sie verwendet. Eine drehbare Vorsputterblende ermöglicht es, den Substratraum vom Targetraum zu trennen und vor Beginn der Deposition das Target vorzusputtern.



ABBILDUNG 11: FOTOGRAFIE DER GENUTZTEN RF-SPUTTERANLAGE [BTL09].

Die Kammer wird mittels einer Vorvakuumpumpe und einer Turbomolekularpumpe auf einen Arbeitsdruck von weniger als  $8 \cdot 10^{-5}$  Torr gebracht. Dies dauert, je nach

äußeren Bedingungen wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur, zwischen ein und zwei Stunden. Der minimal erreichbare Druck liegt um  $1 \cdot 10^{-6}$  Torr. Da die Anlage über kein Magnetron verfügt, ist ein Druck um  $1 \cdot 10^{-2}$  Torr notwendig, um ein stabiles Plasma zu gewährleisten. Der übliche Arbeitsdruck während des Sputtervorgangs liegt bei  $1,4 \cdot 10^{-2}$  bis  $3,0 \cdot 10^{-2}$  Torr, je nach eingestelltem Gasfluss.

Die Regelung der eingeleiteten Gase erfolgt über parallel angeordnete Massenflussregler (MFC) mit unterschiedlichen maximalen Durchflussraten. Die maximal möglichen Durchflussraten der Gase waren: Argon (20 sccm), Sauerstoff (10 sccm), Schwefelwasserstoff (50 sccm) und Stickstoff (5 sccm und 1 sccm). Die durch die Massenflussregler eingestellten Gasmengen werden in der Rohrleitung durchmischt.



**ABBILDUNG 12: FOTOGRAFIEN DES TARGETRAUMS (LINKS) UND DES SUBSTRATHALTERS (RECHTS) DER GENUTZTEN RF-SPUTTERANLAGE.**

Die notwendige Energie für den Sputterprozess wird von einem RF POWER GENERATOR der Firma DRESSLER geliefert. Damit sind Eingangsleistungen von bis zu 600 W möglich, im Rahmen dieser Dissertation wurden nur maximal 400 W genutzt. Das Gerät verfügt über eine Anzeige der reflektierten, nicht ins Plasma eingekoppelten Leistung. Bei allen Depositionen wurde sie unter 5 W gehalten.

Der vergleichsweise einfache, leicht zugängliche Aufbau der Anlage ermöglicht es, auftretende Defekte schnell zu finden und zu reparieren. Jedoch gibt es mehrere Faktoren, die die Reproduzierbarkeit der hergestellten Schichten einschränken. So wird beispielsweise die Vorsputterblende nach Augenmaß geöffnet und geschlossen. Nach dem Wechsel des Targetplatzes stehen Target und Substrat nicht exakt in der gleichen relativen Position wie zuvor. Außerdem sind die Targets, insbesondere die keramischen, Veränderungen durch die thermischen Bedingungen während des Sputterprozesses ausgesetzt. Zwischen den Depositionen wird die Kammer geöffnet und die Targets sind für mehrere Minuten der Luft ausgesetzt. Diese und andere negative Einflüsse auf die Reproduzierbarkeit lassen sich durch bedachtsames Vorgehen begrenzen, jedoch nicht völlig eliminieren.

## 3.2 PROBENPRÄPARATION UND KAMMERVORBEREITUNG

Die Wahl der Sputterparameter, wie Substrattemperatur, Gasfluss, Sputterleistung und Vorsputterzeit, sind von großer Bedeutung für die Herstellung qualitativ hochwertiger Schichten. Vor allem in Bezug auf die Reproduzierbarkeit der Schichten ist es wichtig, die Präparation der Proben und die Inbetriebnahme der Kammer nach einem standardisierten Prozess zu vollziehen.

Zunächst werden die verwendeten Substrate, falls erforderlich, mit einem Glasschneider zugeschnitten. Dabei wird darauf geachtet, die Einritzungen nur auf der Substratrückseite anzubringen, um eine mögliche Reduzierung der Schichtqualität durch Glassplitters zu vermeiden. Die Größe der Substrate wird, je nach Material und Vorhaben, zwischen  $0,6 \times 0,6 \text{ cm}^2$  und  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  variiert. Die Größe  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  gibt gleichzeitig auch die maximale Fläche an, die mit vertretbarer Homogenität beschichtet werden kann. Üblicherweise werden zwei bis vier Substrate der Größe  $0,7 \times 0,7 \text{ cm}^2$  verwendet.

Die Substrate werden für eine Dauer von 5 min in einem Ultraschallsäuberungsgerät durch ein Aceton-Bad gereinigt. Daraufhin wird das Aceton durch Methanol ersetzt und erneut ein 5 min andauernder Reinigungsschritt im Ultraschallsäuberungsgerät durchgeführt. Abschließend werden die Substratstücke mit einem Stickstoffgebläse getrocknet und auf dem Substrathalter platziert.

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wird die Depositionskammer für 1-2 h evakuiert bis der Druck unter  $8 \cdot 10^{-2}$  Torr absinkt. Um Probleme durch Kondensation von Wasser am Target zu vermeiden, wird die Target-Kühlung erst im evakuierten Zustand der Kammer eingeschaltet. Falls benötigt, wird die Substratheizung zugeschaltet. Nach etwa 20 min stellt sich die Temperatur auf einen stabilen Wert ein. Dann werden die Gasflaschen geöffnet und die Massenflussregler in der Reihenfolge (Argon) → (Reaktivgas 1) → (Reaktivgas 2) eingeschaltet. Zwischen den Schritten werden die jeweiligen Drücke in der Kammer auf einem Sputterprotokoll notiert, um Rückschlüsse auf die Partialdrücke der Gase ziehen zu können. Der Vorsputterprozess wird direkt mit der gewünschten Eingangsleistung gestartet. Ein langsames Erhöhen über eine Dauer von mehreren Minuten erwies sich als nicht erforderlich. Auch die keramischen Targets werden dadurch nicht beschädigt. Nach 5-15 min, je nach Target und zu synthetisierendem Material, wird die Vorsputterblende geöffnet und die Deposition durchgeführt. Als Faustregel kann für die vom metallischen Target hergestellten Proben von einer Wachstumsgeschwindigkeit von  $40 \text{ nm/min}$  ausgegangen werden, bei keramischen von  $20 \text{ nm/min}$ .

Nach Beendigung der Deposition wird die Substratheizung (sofern benutzt) ausgeschaltet, die Massenflussregler in umgekehrter Reihenfolge geschlossen und dabei der jeweilige Druck notiert. Das Target wird durch die Wasserkühlung vergleichsweise schnell abgekühlt. Das Substrat benötigt dafür, ob mit oder ohne Substratkühlung, je nach eingestellter Substrattemperatur, bis zu zwei Stunden. Um Reaktionen der hergestellten Schicht mit der Luft zu vermeiden, kann die Kammer erst bei einer Substrattemperatur unterhalb von  $70^\circ\text{C}$  geöffnet werden.

### 3.3 SINTERN VON KERAMIKEN

Sintern wird durch Zusammenwirken zweier Einflussgrößen realisiert: Druck und Temperatur. Im Idealfall wirken beide gleichzeitig auf das Sinterobjekt ein. Weitaus häufiger findet jedoch zuerst der Press-, dann der Erhitzungsvorgang statt.

Während des Pressvorganges ordnen sich die Teilchen des Sinterpulvers zunächst homogener an und verteilen sich. Dann werden Lücken zwischen den Teilchen geschlossen. Mit zunehmendem Druck treten plastische Verformungen auf. Oxidhäute an den Partikeln werden aufgerissen, sie verkeilen sich in einander und bilden Konglomerate aus. Dieser Vorgang wird als „Kaltschweißen“ bezeichnet. Je weniger kugelförmig die Körner des Ausgangsmaterials sind, desto weniger Druck wird für das Verschweißen benötigt und desto härter wird der Pressling. Durch den Pressvorgang werden physikalische und teilweise auch chemische Eigenschaften des Ausgangsmaterials wie Härte, Dichte und Oxidation der Oberfläche verändert. Abbildung 13 erläutert die Stadien des Pressprozesses an einem Pulver mit kugelförmigen Partikeln.

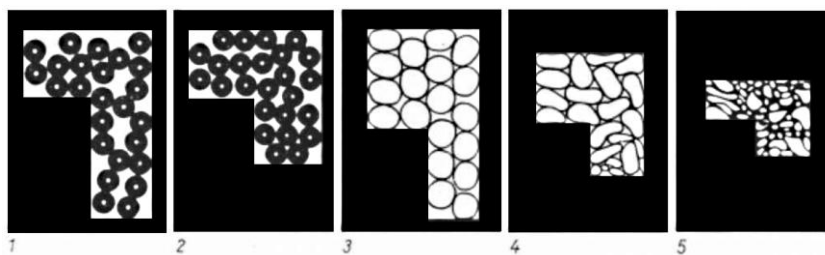


ABBILDUNG 13: PRESSVORGANG BEIM SINTERN: (1) BEFÜLLTE FORM, (2) UMRÜCKUNG, (3) ELASTISCHE VERFORMUNG, (4) PLASTISCHE VERFORMUNG, (5) VERKEILUNG DER PARTIKEL, ENDEZUSTAND DES PRESSVORGANGES [SP77].

Die erzeugte Dichte im Pressling ist dabei neben Druck und Materialbeschaffenheit auch von der verwendeten Pressform abhängig. In Abbildung 14 ist das Dichteverteilungsprofil eines Nickelpresslings dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ein Dichtemaximum am Rand der Pressform, in der Nähe des Presstempels, und knapp oberhalb der Mitte der Pressform. Gründe dafür sind unter anderem Reibungskräfte zwischen Pulver und Pressform.

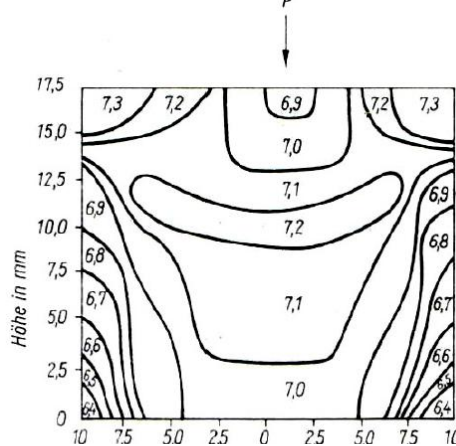


ABBILDUNG 14: DICHTEVERTEILUNG IN EINEM NICKEL-PRESSLING NACH DEM PRESSVORGANG. DIE PRESSKRAFT WIRKT VON OBEN [SP77].

Während des eigentlichen Sintervorgangs wird der Pressling Temperaturen ausgesetzt, die je nach Material bis zu mehreren Tausend Grad Celsius betragen können. Als Faustformel wird häufig empfohlen, eine Sinteremperatur zu wählen, die bei  $2/3$  bis  $4/5$  der Schmelztemperatur (in Kelvin) liegt. Die thermische Energiezufuhr bewirkt die Überführung des Pulvers in einen stabileren, weniger porösen Zustand. Die Differenz zwischen der freien Energie des Anfangs- und des Endzustandes bestimmen die Vorgänge während des Sinterprozesses. Bei Einphasensystemen findet der Ausgleich durch den Abbau von äußeren und inneren Oberflächen sowie durch den Abbau von Strukturdefekten statt. Liegt ein Mehrphasensystem vor, so tritt parallel dazu eine Homogenisierung auf. Ein thermisch aktivierter Stofftransport kommt vor, sobald die durch Heizen zugeführte Energie hoch genug ist, um eine Umordnung der Struktur zu ermöglichen. Die Mechanismen dieses Stofftransports sind Diffusion im Gitter und an den Korngrenzen, Oberflächendiffusion, Verdampfung, Verflüssigung, Kondensation, Erstarrung, sowie plastisches und viskoses Fließen.

Eine vollständige Theorie des Sinterns existiert nicht, da zu viele physikalische und chemische Vorgänge beteiligt sind. Die Untersuchung und Separation der Einflüsse ist kaum möglich. Aus diesem Grund wird die Anwendung von Sinterprozessen durch Faustformeln, grobe Näherungen und Erfahrungswerte bestimmt.

In Abbildung 15 ist der Sinterprozess bildhaft dargestellt. Zu beachten ist, dass die hier angegebenen Vorgänge größtenteils parallel auftreten und eine Unterteilung in Sinterstadien nur wenig mit der Realität zu tun hat. In der Darstellung ist zu erkennen, dass durch den Sinterprozess auch eine Schrumpfung des Presslings eintritt. Dies muss bei der Herstellung von Targets berücksichtigt werden.

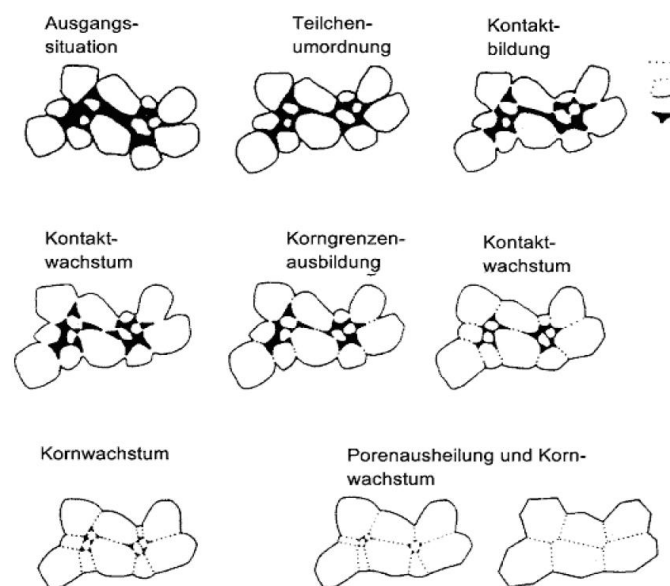


ABBILDUNG 15: STADIEN DES SINTERPROZESSES [SP77].

### 3.4 HERSTELLUNG KERAMISCHER $\text{Cu}_2\text{O}$ -TARGETS

Um schnell, preiswert und ohne lange Lieferzeiten keramische Sputtertargets nutzen zu können, wurden Untersuchungen zur Herstellung solcher Targets durchgeführt. Folgende Ziele waren dabei zu erreichen:

- Phasenreinheit des Targets: Sowohl vor als auch nach dem Sintervorgang muss die Target-Komposition kontrollierbar sein.
- Mechanische Stabilität: Das hergestellte Target muss, je nach verwendeter Sputteranlage, eine Größe von 3-4 Zoll haben. Im Falle einer Befestigung über Klemmen muss das Target sein eigenes Gewicht auf einer Fläche von weniger als  $2 \text{ cm}^2$  tragen können.
- Thermische Stabilität: An der Oberfläche des Targets herrschen durch das Plasma Temperaturen bis zu mehreren hundert °C. Das Target darf sich unter diesen Bedingungen weder verbiegen noch dürfen sich Risse bilden, die ein späteres Zerbrechen des Targets zur Folge haben könnten. Eine Verbiegung des Targets erschwert im Falle einer Klammerung an den Targetplatz den Wärmeabtransport zur Kühlung erheblich oder verhindert ihn ganz. Bei geklebten Targets kann eine Verbiegung zur Ablösung des Targets von der Halteplatte führen.
- Stabilität gegenüber Reaktivgasen: Die Zugabe von Sauerstoff und anderen aggressiven Gasen kann zur Oxidation oder Reduktion der Target-Oberfläche führen. Da dieser Effekt vom verwendeten Targetmaterial abhängt, kann er kaum vermieden werden. Ist der Effekt jedoch bekannt, so kann durch hinreichend kurze Sputterdauern und ggf. häufiges Abschleifen des Targets ein zu großer Einfluss auf die Schichtdeposition vermieden werden.
- Elektrische Leitfähigkeit: Für die Verwendung in Radiofrequenz-Sputteranlagen sind leitfähige Targets nicht zwingend notwendig, haben aber eine Verringerung der reflektierten Leistung während des Sputterprozesses und damit eine bessere Kontrolle über den Leistungsparameter zur Folge. Der direkte Zusammenhang zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit macht diese Eigenschaft auch bezüglich der thermischen Stabilität wünschenswert.

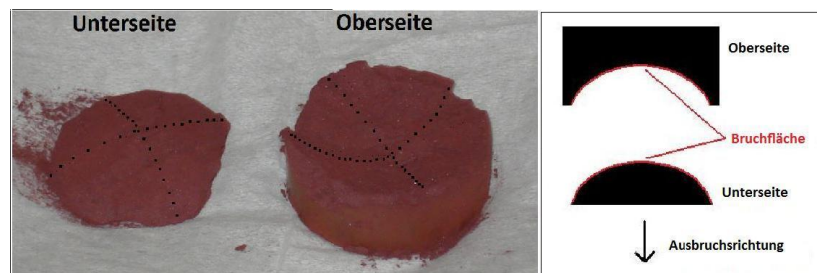
Eine Vielzahl von Parametern steht zu Verfügung, um möglichst optimal die oben genannten Ziele zu verwirklichen. Dazu zählen:

- Pressdruck und -dauer
- Korngröße des Ausgangsmaterials
- Verwendung von Haft- und Stabilisierungsmitteln
- Temperaturrampen (Temperaturen und deren Haltezeiten während des Sintervorganges)
- Gasatmosphäre beim Sintern
- „Cappen“ des Sinterkörpers mit Pulver
- Dauer des Abkühlvorganges

Die Untersuchungen zur Herstellung von gesinterten Keramiktargets wurden im Zuge des Studienprojektes von Daniel Reppin unter meiner Betreuung durchgeführt. Aufgrund der bei Studienprojekten knapp bemessenen Zeit konnte nur ein Teil der oben erwähnten Parameter in angemessener Weise variiert werden. Die gesteckten Ziele wurden jedoch erfüllt.

Dem Projekt zugrunde lagen Erfahrungen, die während meiner Diplomarbeit [DSG06] bei der Herstellung von 1 Zoll durchmessenden ZnO-Targets gemacht wurden. Die Targets wurden in einer gepulsten Laserdepositionsanlage genutzt. Es wurde festgestellt, dass gepresstes Pulver nicht stabil genug ist, um einen Sinterprozess ohne die Entstehung von Rissen oder schuppenförmigen Strukturen zu überstehen. Aus diesem Grund wurde dem ZnO-Pulver in Wasser gelöster Polyvinylalkohol (PVA) zugegeben. Da auch beim  $\text{Cu}_2\text{O}$  ähnliche Probleme auftraten, wurde das Verfahren auf dieses Materialsystem übertragen. Neben PVA wurde auch Amidwachs als Stabilisierungsmittel untersucht.

Zugabe von flüssigen PVA und anschließendem Pressen führten zum Verlust des Großteils der Flüssigkeit, die an den Seiten der Pressform austrat. Genau wie Amidwachs war der im Target enthaltene Rest PVA nicht in der Lage, das Target zu stabilisieren. Nach dem Sinterprozess brach ein konvexförmiges Stück aus der Unterseite des Targets. Abbildung 16 zeigt ein Foto des Targets und eine Skizze des ausgebrochenen Stücks.



**ABBILDUNG 16: BRUCHSTÜCKE EINES MIT FLÜSSIGEM PVA GEPRESSTEN  $\text{Cu}_2\text{O}$ -TARGETS. AUF DER RECHTEN SEITE EINE SCHEMATISCHE DARSTELLUNG [BDR08].**

Die Bruchkante zeigt deutliche Ähnlichkeiten zu der in den Grundlagen über Sintern abgebildeten Dichteverteilung eines Presslings (Abbildung 14). Eine homogenere Dichteverteilung im Pressling konnte durch die Zugabe von PVA zum Pulver erreicht werden, wenn dieses gut verrührt und das entstehende Konglomerat anschließend auf einer heißen Platte getrocknet wurde. Die entstehenden groben Körner wurden zunächst in einem Mörser, dann in einer Kugelmühle gemahlen. Das so entstandene, „laminiert“ wirkende Pulver erwies sich als optimales Ausgangsmaterial für die Target-Herstellung.

Der Einfluss von Pressdruck und -dauer auf die Eigenschaften des Targets war nur von untergeordneter Bedeutung. Deshalb soll an dieser Stelle nicht genauer darauf eingegangen werden. Entscheidend ist lediglich, dass das Target mit so viel Druck gepresst wird, dass es beim Entfernen aus der Pressform nicht zerstört wird. In



unserer Versuchsreihe wurden Presskräfte von 21-80 kN eingesetzt, je nach Größe des Versuchstargets. Diese hatten eine zylindrische Form und einen Durchmesser von 1,7 cm bzw. 2,54 cm. Dabei wurde eine LABORPRESSE TYP L234 von SCHMIDT MASCHINENTECHNIK mit einem maximalen Pressdruck von 1000 kN verwendet. Abbildung 17 zeigt ein Foto der Presse. In Abbildung 18 können verschiedene verwendete Pressformen betrachtet werden. Sie wurden in der feinmechanischen Werkstatt aus Edelstahl angefertigt.

Die verwendete Sintertemperatur besitzt einen Einfluss auf die Endfestigkeit des Targets. Bei 850°C gesinterte Targets erwiesen sich als mechanisch stabiler als solche, die bei 750°C gesintert wurden. Eine allgemeingültige Faustformel für das Sintern besagt, dass die Sintertemperatur oberhalb von 2/3 der Schmelztemperatur liegen soll. Dies konnte qualitativ für Cu<sub>2</sub>O (Schmelztemperatur 1235°C [WI09]) bestätigt werden.



**ABBILDUNG 17: FOTO DER VERWENDETEN LABORPRESSE.**



**ABBILDUNG 18: FOTO EINIGER VERWENDETER PRESSFORMEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN DURCHMESSERN.**

Eine lange Sinterdauer erwies sich als geeignetes Mittel, um Kohlenstoff-Restverunreinigungen, bedingt durch PVA im Target, zu entfernen. Bei Sinterdauern von 5 Stunden wurden über 6% Kohlenstoff mittels EDX in der Probe detektiert. Durch Sinterdauern von 9 h oder mehr konnte der Kohlenstoffanteil unter die Detektionsgrenze gebracht werden. Zur Herstellung der Cu<sub>2</sub>O-Sintertargets wurde eine Temperatur-Rampe (Abbildung 19) verwendet. Zweck der Aufheizphase auf 100°C ist es, Wasserreste aus dem Target zu entfernen. Nach einer Stunde Haltezeit wird die Temperatur auf 400°C erhöht, um PVA-Reste aus der Probe zu entfernen. Auch diese Temperatur wird eine Stunde lang gehalten. Um die nötige Endfestigkeit zu erhalten und Kohlenstoffreste bestmöglich zu entfernen, wird eine Temperatur von 850°C über mehr als 9 h gehalten. Nach dieser Zeit erfolgt ein nichtregulierter Abkühlvorgang über etwa 6 h.

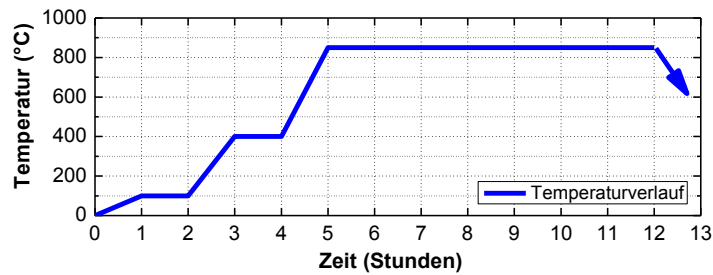
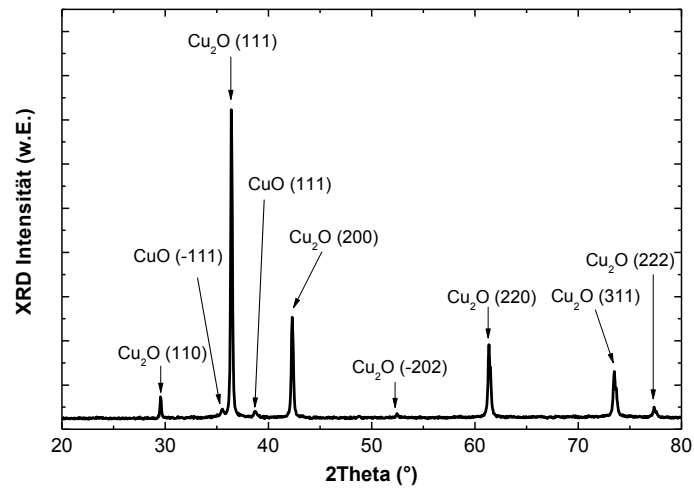


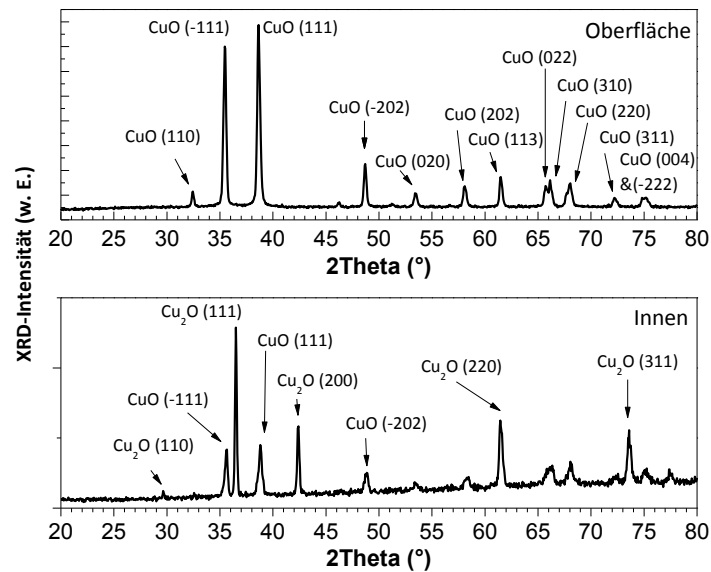
ABBILDUNG 19: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES FÜR DEN SINTERPROZESS VERWENDETEN HEIZZYKLUS [BDR08].

Als der herausforderndste Aspekt der Herstellung des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sintertargets erwies sich die Stöchiometrie-Erhaltung während des Sinterns. Wurde der Prozess bei normaler Atmosphäre durchgeführt, veränderte sich die Oberfläche des Target-Presslings zu  $\text{CuO}$ . Im Inneren des Targets wurde eine Phasenmischung nachgewiesen. Auch wenn Stickstoff als Atmosphäre in den Ofen eingeleitet wurde, konnte dieser Effekt beobachtet werden. Dies lässt sich in den XRD-Messergebnissen Abbildung 21 erkennen. Zum Vergleich ist in Abbildung 20 das Diffraktometrie-Spektrum des verwendeten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulvers dargestellt. Für die äußeren Bereiche des gesinterten Targets ist erkennbar, dass der im Pulver nur schwach ausgeprägte  $\text{CuO}$  (111)-Reflex extrem zunimmt und in seiner Intensität den vor dem Sintern dominierenden  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) übertrifft. Sowohl im Inneren als auch im Äußeren treten im Bereich von  $45^\circ$  und höheren Winkeln eine Vielzahl von  $\text{CuO}$ -Reflexen auf.

Einen Fortschritt in Bezug auf die Stöchiometrieerhaltung stellt das sog. „cappen“ dar. Dabei wird das Target in einer Quarzglasschale auf einer dünnen Schicht aus  $\text{Cu}_2\text{O}$  Pulver platziert und anschließend noch damit überdeckt. Gleichzeitiges „Cappen“ mit  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulver und Stickstoff als Atmosphärgas erwiesen sich als geeignet, um die Entstehung von  $\text{CuO}$ -Phasen wirkungsvoll zu unterbinden. In Abbildung 22 kann der Unterschied zum ungecappt gesinterten Targetpressling betrachtet werden. Es fällt auf, dass bezüglich der  $\text{CuO}$ -Reflexe so gut wie keine Veränderung zum Pulver feststellbar ist. Auch Targetaussen- und -innenbereich sind hinsichtlich Lage und Intensitäten der gefundenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflexe vergleichbar. Das gecappte und unter Gasatmosphäre gesinterte Target hatte, genau wie alle anderen bisher beschriebenen Targets, außen die schwärzliche Farbe von  $\text{CuO}$ . Als weitere Verbesserung wurde die Quarzglasschale durch einen Edelmetalltiegel mit Deckel ersetzt. Das Target wurde umgeben von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulver darin eingekapselt. Auf diese Weise konnte das Target auch außen die rötliche Farbe des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulvers bewahren.



**ABBILDUNG 20: RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIESPEKTRUM DES FÜR DIE TARGET-HERSTELLUNG VERWENDETEN  $\text{Cu}_2\text{O}$ -PULVERS.**



**ABBILDUNG 21: DIFFRAKTOMETRIESPEKTRUM EINES UNTER STICKSTOFF-ATMOSPHÄRE GESINTERTEN TARGETS. DIE OBERE DARSTELLUNG BEZIEHT SICH AUF DIE OBERFLÄCHE, DIE UNTERE AUF EIN BRUCHSTÜCK AUS DEM INNEREN.**

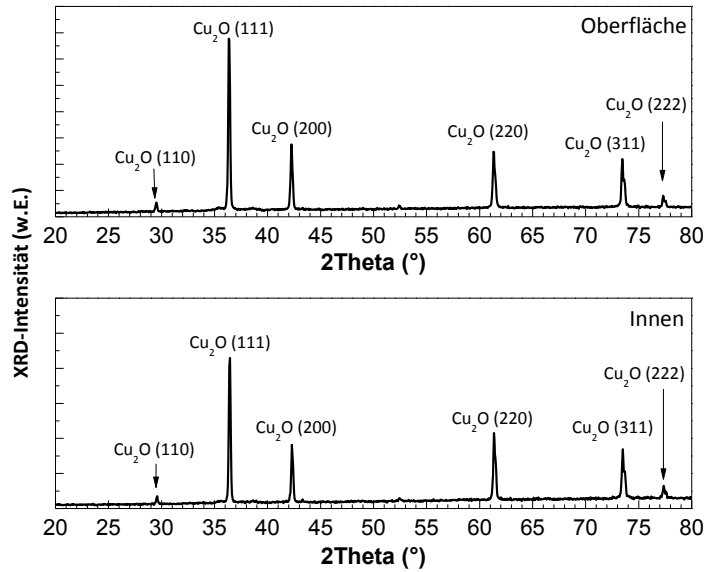


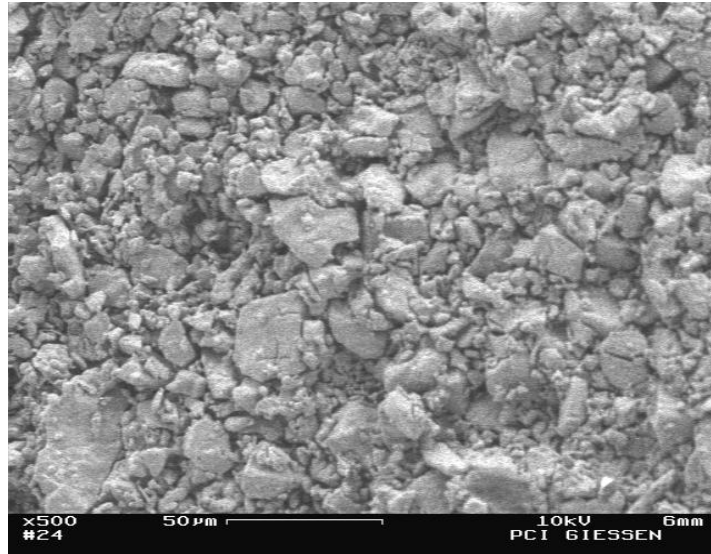
ABBILDUNG 22: DIFFRAKTOMETRIESPEKTRUM EINES UNTER STICKSTOFFATMOSPHERE UND GECAPPT GESINTERTEN TARGETS.

Neben Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden EDX-Messungen verwendet, um die Stöchiometrie der Targets zu bestimmen. Die Ergebnisse bezüglich des Verhältnisses von Kupfer zu Sauerstoff für die oben beschriebenen Proben sind in Tabelle 3 festgehalten. Die EDX Messungen wurden bei 10 kV Beschleunigungsspannung und einem Fokusabstand von 7 mm durchgeführt. Die beiden oberen Proben enthielten Kohlenstoff im Bereich einiger Prozent. Um das Cu/O-Verhältnis berechnen zu können, wurden die Werte der beiden Elemente auf 100% normiert.

Herstellungsparameter	Cu Anteil (%)	O Anteil (%)	Verhältnis Cu/O	Material
Stickstoffatmosphäre	45,2	54,8	0,82	CuO
Stickstoffatmosphäre und Cu <sub>2</sub> O Pulver	57,8	42,2	1,37	CuO und Cu <sub>2</sub> O
Edelstahlziegel	65,2	34,8	1,87	Cu <sub>2</sub> O

TABELLE 3: EDX-MESSERGEBNISSE DER GESINTERTEN PROBETARGETS.

Die parallel zu den EDX-Messungen an der gleichen Anlage durchgeführte REM-Aufnahme des gepappt gesinterten Versuchstargets zeigt deutlich die körnige Struktur des Sintertargets (Abbildung 23). Der Fokusabstand während der Messung betrug 6 mm, die Beschleunigungsspannung 10 kV.



**ABBILDUNG 23: REM AUFNAHME BEI 500FACHER VERGRÖßERUNG DES GEPULVT GESINTERTEN VERSUCHSTARGETS.**

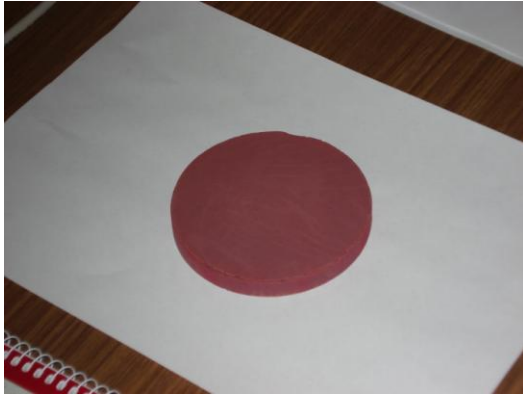
Hallmessungen an dem im Edelstahltiegel gesinterten Sputtertarget ergaben folgende Ergebnisse:

Herstellungsparameter	Spez. Widerstand ( $\Omega\text{cm}$ )	Ladungsträgerkonzentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Beweglichkeit ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
Target aus Edelstahltiegel	$3,86 \cdot 10^3$	$2,16 \cdot 10^{14}$ (p)	7,5

**TABELLE 4: RAUMTEMPERATUR-HALLMESSUNG AN GESINTERTEM  $\text{Cu}_2\text{O}$ -PROBETARGET.**

Wie sich den Ergebnissen für XRD, EDX und Hall entnehmen lässt, erfüllt das gesinterte Target die oben formulierten Forderungen in den Bereichen Struktur, Stöchiometrie und Leitfähigkeit. Die Stabilität erwies sich als ausreichend hoch, um auf eine mit Gewinde versehene Kupferplatte geklebt als Sputtertarget dienen zu können. Im Verlauf des Sputter-Prozesses stellte sich eine blauschwärzliche Verfärbung an der Oberfläche ein. Diese mussten mittels Schleifpapier entfernt werden, um reproduzierbar  $\text{Cu}_2\text{O}$  Dünnschichten abscheiden zu können. Auch in Bezug auf die thermische Stabilität sind dem Target Grenzen gesetzt. So führen Depositionsdauern von mehr als 90 Minuten bei Leistungen von 200 W zur Ausbildung von Rissen, die schlimmstenfalls zur Ablösung oder Zerstörung des Targets führen können.

Das hier beschriebene Verfahren wurde erfolgreich zur Herstellung eines 4 Zoll durchmessenden  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Targets verwendet (siehe Kapitel 9.3.1). Auch ein Zinkoxid-Zinksulfid-Mischtarget mit Aluminiumdotierung konnte synthetisiert werden. In Abbildung 25 und Abbildung 24 sind Fotos des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Sintertarget und das  $\text{ZnO}/\text{ZnS}:\text{Al}$  Mischtargets zu sehen.



**ABBILDUNG 25: GESINTERTES  $\text{Cu}_2\text{O}$ -  
SPUTTERTARGET.**



**ABBILDUNG 24: GESINTERTES  $\text{ZnO/ZnS:Al}$ -  
SPUTTERTARGET.**

## 4. VERWENDETE CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

### 4.1 RÖNTGENBEUGUNG UND -REFLEKTOMETRIE

Die Kristallstruktur von dünnen Schichten und Einkristallen lässt sich mit Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen analysieren. Diese Methode ist zerstörungsfrei und üblicherweise der erste Schritt bei der Analyse neu hergestellter Dünnschichten. Dazu wird Röntgenstrahlung mit hinreichend kleiner Wellenlänge ( $< 0,1 \text{ nm}$ ) auf den Kristall eingestrahlt. Die Atome des Kristalls bewirken, analog zu einem optischen Gitter, eine Beugung des Röntgenlichts. Dabei wirken die Kristallatome als Streuzentren und emittieren Sekundärstrahlung. Die hohe Zahl und regelmäßige Anordnung der Streuzentren hat zur Folge, dass sich charakteristische Intensitätsmaxima ausbilden, deren Winkellage nur vom Abstand der Netzebenen im Kristall und der verwendeten Wellenlänge abhängt. Die Gleichung (1) gibt die Braggsche Beugungsbedingung an, die dieses Verhalten beschreibt.

$$2d_{\text{hkl}} \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Dabei gibt  $d_{\text{hkl}}$  den Abstand der Netzebenen,  $\vartheta$  den Beugungswinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichts und  $n$  die Beugungsordnung an. Anhand des Netzebenenabstands  $d_{\text{hkl}}$  kann bei bekannter Kristallstruktur auf die Gitterkonstanten rückgeschlossen werden.

Die Intensitäten der Streumaxima werden durch diese Gleichung nicht beschrieben. Sie hängen neben den Netzebenenabständen auch davon ab, wie die Atome des Kristalls in der Elementarzelle angeordnet sind. Die relativen Streuintensitäten der einzelnen Atome und die Phasenlagen der gestreuten Röntgenstrahlen sind maßgeblich für die Intensitäten des Streulichts. Der Strukturfaktor  $S_{\text{hkl}}$  beschreibt die Interferenzen zwischen Streuwellen verschiedener Atome der Elementarzelle (Gleichung (2)).

$$S_{\text{hkl}} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-i\mathbf{G}_{\text{hkl}} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}} \quad (2)$$

Der Strukturfaktor setzt sich aus der Summe der Atomfaktoren  $f_{\alpha}$  und dem Produkt der Vektoren  $\mathbf{G}_{\text{hkl}} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}$  zusammen. Dabei gibt der Atomfaktor das Streuverhalten der einzelnen Bereiche des Atoms an und wird in der Regel kugelsymmetrisch angenähert. Das Produkt der Vektoren  $\mathbf{G}_{\text{hkl}} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}$  beinhaltet den Vektor  $\mathbf{r}_{\alpha}$ , der die Anordnung der Atome in der Elementarzelle beschreibt, und den reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}_{\text{hkl}}$ , der die Streubedingung erfüllen muss [ILF08].

Die relativen Intensitäten der Streumaxima ermöglichen also Aussagen über die Anordnung von Atomen innerhalb der Elementarzelle und können somit benutzt werden, um Verbindungshalbleiter zu identifizieren und Aussagen über die stöchiometrische Reinheit des Materials zu machen.

Neben der Lage und der Intensität der Streumaxima kann auch ihre Halbwertsbreite genutzt werden, um Informationen über den untersuchten Kristall zu erhalten. Mit Hilfe der Debye-Scherrer-Formel (Gleichung (3)) kann für polykristallines Material die Korngröße  $L$  abgeschätzt werden. Dies ist analog zum optischen Gitter zu

verstehen, bei dem die Breite der Intensitätsmaxima von der Anzahl der Gitterspalte abhängt. Im Falle einer Kristall-Dünnschicht wird sie durch die Anzahl der Netzebenen bestimmt, die direkt mit der Korngröße der Kristallite zusammenhängt.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta H(2\vartheta) \cdot \cos \vartheta} \quad (3)$$

Dabei gibt  $\Delta H(2\vartheta)$  jedoch nicht die aus der Streuverteilung gewonnene Halbwertsbreite an, sondern eine Halbwertsbreiten-Änderung. Neben der gemessenen Halbwertsbreite  $H(2\vartheta)$  enthält diese noch eine apparaturbedingte Halbwertsbreite  $\Delta H_A(2\vartheta)$ . Der tatsächliche Wert der Halbwertsbreite liegt damit zwischen dem linearen Fall  $H(2\vartheta) = H_a(2\vartheta) + \Delta H(2\vartheta)$  und dem quadratischen Fall  $H^2(2\vartheta) = H_a^2(2\vartheta) + \Delta H^2(2\vartheta)$ .

Die im I. Physikalischen Institut genutzte SIEMENS D5000 Röntgendiffraktometrie-Apparatur verwendet die Bragg-Brentano-Geometrie, bei der der einfallende Strahl um einen Winkel  $\vartheta$  variiert und der gebeugte Strahl im Winkel  $2\vartheta$  detektiert wird. Man bezeichnet das Messverfahren deshalb als  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Messung oder „locked-coupled“. Abbildung 26 zeigt den schematischen Aufbau der Anlage.

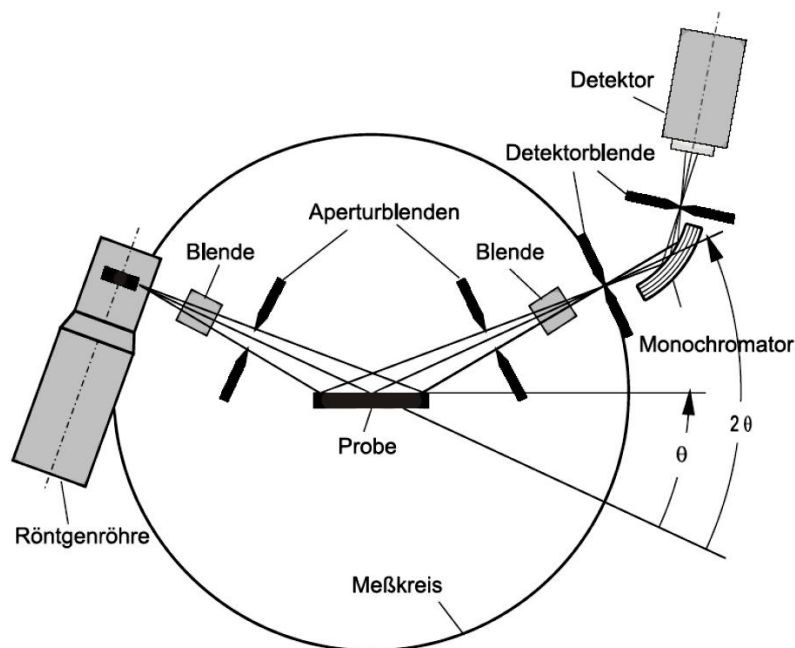


ABBILDUNG 26: AUFBAU DER SIEMENS D5000 XRD-APPARATUR IM 1. PHYSIKALISCHEN INSTITUT NACH BRAGG-BRENTANO-GEOMETRIE [DGF07].

Neben Beugungsuntersuchungen können mit der SIEMENS D5000 Röntgenapparatur des I. Physikalischen Instituts auch Reflektometrieuntersuchungen durchgeführt werden. Dazu wird Röntgenstrahlung unter einem Winkel von weniger als  $2^\circ$  zur Kristalloberfläche eingestrahlt. Der Winkel liegt also im Bereich des kritischen Winkels für Totalreflexion zwischen Luft und den untersuchten Halbleitern. Der Brechungsindex von Halbleitern liegt bei einem Wert knapp unterhalb von eins und ist in erster Näherung von der Elektronendichte des



untersuchten Stoffs abhängig. Die Bindungseigenschaften des Festkörpers haben keinen Einfluss. Der Brechungsindex kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (4)$$

Der kritische Winkel für die Totalreflexion hängt mit der Dispersion des Materials über  $\vartheta_c = \sqrt{2\delta}$  zusammen. Die Dispersion  $\delta$  ergibt sich dabei aus den Materialeigenschaften und der Wellenlänge der verwendeten Strahlung:

$$\delta = \frac{N_a r_e \rho}{2\pi A} (Z + f)\lambda^2. \quad (5)$$

Neben dem klassischen Elektronenradius  $r_e$  gehen die Avogadrozahl  $N_a$ , die Dichte des Materials  $\rho$ , sowie die Atommasse  $A$  und die Kernladungszahl  $Z$  in die Rechnung ein. Die Dispersionskorrektur  $f$  und die Wellenlänge der verwendeten Strahlung  $\lambda$  werden ebenfalls berücksichtigt.

Die Formeln (4) und (5) zeigen, dass aus der Kenntnis des kritischen Winkels für Totalreflexion  $\vartheta_c$  die Dichte  $\rho$  des untersuchten Materials abgeleitet werden kann. Für Röntgenstrahlung, die mit einem Winkel größer als der kritische Winkel für Totalreflexion eingestrahlt wird, dominieren Schichtrauigkeit und Schichtdicke das gemessene Intensitätsverhalten: Die Röntgenstrahlung wird teilweise an der Schichtoberfläche reflektiert, ein Teil der Röntgenstrahlung dringt in die Schicht ein und erreicht den Übergangsbereich von Schicht und Substrat. Dort wird die Röntgenstrahlung teilweise reflektiert, teilweise absorbiert und teilweise weiter transmittiert. Die Teilstrahlen, die von der Dünnschicht zurückgestreut werden, überlagern sich und ergeben ein Interferenzspektrum. Die Abstände der Interferenzmaxima  $\vartheta_m$  hängen über

$$\vartheta_m^2 = \vartheta_c^2 + \frac{\lambda^2}{2d^2} m^2 \quad (6)$$

mit der Schichtdicke zusammen. Dabei gibt  $\vartheta_m$  die Position des  $m$ -ten Maximums an. Die Schichtdicke  $d$ , die Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$  und der kritische Winkel für Totalreflexion  $\vartheta_c$  gehen ebenfalls in die Formel ein.

Mit Hilfe einer Anpassungssoftware ist es möglich, eine aus den Parametern Schichtdicke, Rauigkeit und Dichte berechnete Kurve an die experimentell ermittelte Messkurve anzupassen und so die drei Parameter zu bestimmen. Das Verfahren ermöglicht auch die Untersuchung von Multi-Schicht-Systemen.

## 4.2 OPTISCHE SPEKTROSKOPIE

Röntgenuntersuchungen ermöglichen es, die Struktur von Halbleitern zerstörungsfrei, zuverlässig und schnell zu analysieren. Jedoch sind insbesondere für Anwendungen im Bereich Solarzellen und Glasbeschichtungen die optischen Eigenschaften einer Dünnschicht von großer Bedeutung. Zu den gängigsten Untersuchungsmethoden zählen die Messungen der Transmission und der Reflexion

unter Variation der eingestrahnten Lichtwellenlänge. Im I. Physikalischen Institut steht für optische Messungen ein LAMBDA-900-Spektrometer von PERKIN-ELMER mit einem Messbereich von 190 bis 3300 nm zu Verfügung. Aus den optischen Eigenschaften kann die Art und die Größe der optischen Bandlücke bestimmt werden.

Für Transmissionsmessungen wird die Probe auf einer Blende mit Klammern fixiert. Die Blende hat einen Lochdurchmesser von 0,5-3,0 mm und wird von der Analyselichtquelle homogen ausgeleuchtet. Ein Monochromator analysiert den messbaren Spektralbereich mit einer Wellenlängen-Schrittweite von 1 nm. Die gemessenen Lichtintensitäten werden mit denen eines unbeschichteten Substrats verglichen und so eine Transmissionskurve der Dünnschicht errechnet. Die Wahl des Substrats hat dabei Auswirkungen auf den optisch detektierbaren Bereich. Substrate aus Quarzglas (transmittierend zwischen 160 und 3500 nm) schränken den Untersuchungsbereich nicht ein, andere Substratmaterialien jedoch sehr wohl. Vor allem ist die Verwendung von beidseitig polierten Substraten sinnvoll, da andernfalls die transmittierte Gesamtintensität durch Streuung deutlich abnimmt und Messergebnisse wesentlich ungenauer werden.

Zur Messung der Reflexionseigenschaften wird der Lichtstrahl im Spektrometer durch ein Spiegelsystem in einem Winkel von 45° zur Probenoberfläche eingestrahlt und das reflektierte Licht in den Detektor geleitet. Zur Normierung der gemessenen Werte wird wahlweise ein Spiegel aus Gold oder Aluminium verwendet.

In diesem Abschnitt wird ausführlich auf die Bestimmung von optischen Bandlücken anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen eingegangen. Zunächst wird die zugrundeliegende Theorie vorgestellt, die dann an den Messergebnissen einer Cu<sub>2</sub>O-Dünnschicht angewendet wird.

Wenn Transmission T und Reflexion R der Probe bekannt sind, kann unter Anwendung der Formeln (7) und (8) der Absorptionskoeffizient der Schicht bestimmt werden.

$$T = \frac{I_T}{I_0} = (1 - R) \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot d} \quad (7)$$

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{T}{1-R}\right) \quad (8)$$

$I_T$  gibt dabei die transmittierte und  $I_0$  die eingestrahnte Lichtintensität an. Der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient ist durch  $\alpha(\lambda)$ , die Schichtdicke durch  $d$  gegeben.

Zur Untersuchung optischer Übergänge ist es sinnvoll, den Absorptionskoeffizienten (üblicherweise bereits mit der Schichtdicke  $d$  multipliziert) gegen die Energie des eingestrahnten Lichts aufzutragen (Formel (9)). Dazu werden die Wellenlängen nach  $E = \frac{hc}{\lambda}$  in Energien umgerechnet.

$$\alpha(\lambda) \cdot d \sim (h\nu - E_b)^n \quad (9)$$

In die Berechnung geht die Energie des Lichts  $E = h\nu$  genauso ein wie die Bandlückenenergie  $E_b$ . Der Koeffizient  $n$  ist durch die Art des Übergangs bestimmt. Mögliche Übergänge sind:

- direkt-erlaubt  $n=1/2$
- direkt-verboten  $n=3/2$
- indirekt-erlaubt  $n=2$
- indirekt-verboten  $n=3$

Die Eigenschaften „direkt“ und „indirekt“ beziehen sich darauf, ob für den optischen Übergang vom Leitungs- ins Valenzband ein Phonon benötigt wird oder nicht. Die höchste Wahrscheinlichkeit für optische Übergänge liegt zwischen Extremwerten in Leitungs- und Valenzbändern vor. Befinden sich Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum bei gleichem Impulsvektor  $\mathbf{k}$ , dann ist kein Phonon notwendig. Unterscheiden sich jedoch die beiden Extrema in Bezug auf ihre Position im  $\mathbf{k}$ -Raum, wird ein Phonon benötigt, um die Impulserhaltung des Systems zu gewährleisten. In Abbildung 27 sind die Energie-Impulsrelationen für direkte und indirekte Übergänge dargestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Leitungs- und Valenzband ist dabei für einen direkten Übergang deutlich größer als für einen indirekten. Aus diesem Grund werden für die meisten optischen Anwendungen direkte Halbleiter bevorzugt.

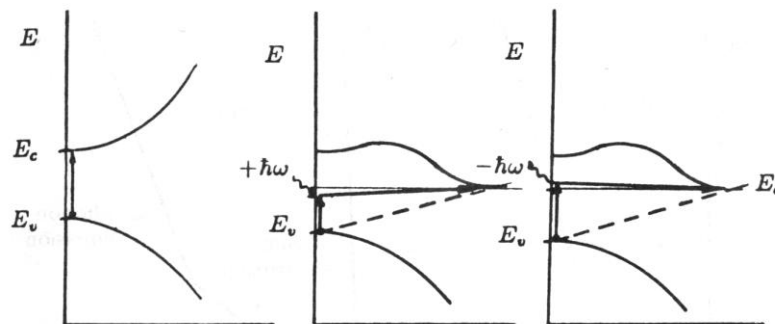


ABBILDUNG 27: DIREKTER (LINKS) UND INDIREKTER BAND-BAND-ÜBERGANG EINES PHOTONS (MITTIG UNTER ABSORPTION, RECHTS UNTER EMISSION EINES PHONONS) [BSP90].

Die Unterscheidung in „erlaubte“ und „verbotene“ Übergänge bezieht sich auf die Relation zwischen der Elektronen-Wellenfunktion und der Polarisation des Lichts. Im Falle erlaubter Übergänge ist das Matrixelement  $\mathbf{M}_{\mu\nu}(\mathbf{k})$  für Übergänge zwischen den Bändern  $\nu$  und  $\mu$  gegeben durch Formel (10):

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{M}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \mathbf{e} \cdot \int_V \psi_{\mu}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) \psi_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (10)$$

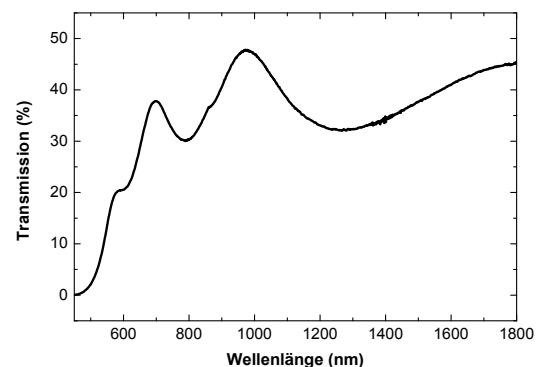
Dabei sind  $\psi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  und  $\psi_{\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  die impuls- und ortsabhängigen Wellenfunktionen der beiden Zustände und  $\mathbf{e}$  der elektrische Polarisationsvektor. Das Integral wird über das gesamte Kristallvolumen  $V$  ausgeführt.

Durch Ausführung des Integrals über alle Zustände in der ersten Brillouin-Zone und alle an den Übergängen beteiligten Bändern kann die Übergangsrates bestimmt werden, die auch als „Fermi's Golden Rule“ bezeichnet wird. Sie bezieht sich auf „erlaubte“ Übergänge, also solche, für die die optischen Auswahlregeln erfüllt sind. In realen Festkörpern deckt diese Berechnung jedoch nicht alle existierenden Band-Band-Übergänge ab, da bei der Herleitung der Impuls des einfallenden Photons vernachlässigt wird. Berücksichtigt man diesen kleinen, aber physikalisch relevanten Impuls, so führt er aufgrund des Impulserhaltungssatzes zu einer Änderung des Elektronenimpulses während des Band-Band-Übergangs. Wenn Orthogonalität zwischen der Wellenfunktion des einfallenden Lichtes und der Bloch-Funktion des Elektrons vorliegt, so verschwinden bei einer Vernachlässigung des Photonenimpulses die Übergangs-Matrixelemente; ein optischer Übergang existiert nicht. Wird der Photonenimpuls und damit der Elektronenimpuls berücksichtigt, hat das zur Folge, dass die optischen Auswahlregeln teilweise außer Kraft gesetzt werden, denn eine strenge Orthogonalität zwischen der Elektronenwellenfunktion und der elektrischen Polarisation liegt nicht mehr vor. Dieser Übergang wird auch als (paritäts)verboten bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit eines solchen verbotenen Übergangs liegt deutlich unter der eines erlaubten Übergangs.

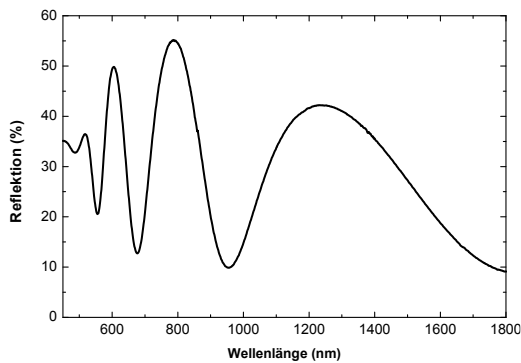
In diesem Abschnitt wird die Auswertung einer optischen Messung an einer keramisch gesputterten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschicht (Abbildung 28) demonstriert: In Abbildung 29 ist das gemessene Transmissionsspektrum, in Abbildung 30 das Reflexionsspektrum der Probe dargestellt. Zunächst werden die Wellenlängen in Energien umgerechnet, da die Angabe der Bandlücke in dieser Einheit üblich ist. Mit Hilfe der Formel 8 wird der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  berechnet. Er ist in Abbildung 31 gegen die Energie aufgetragen. Eine solche Darstellung ist nützlich, da für die Bestimmungen der einzelnen Bandlückentypen der Ausdruck  $\alpha d$  nur noch, entsprechend der Art des optischen Überganges (direkt/indirekt, erlaubt/verboten), in der geeigneten Potenz betrachtet werden muss.



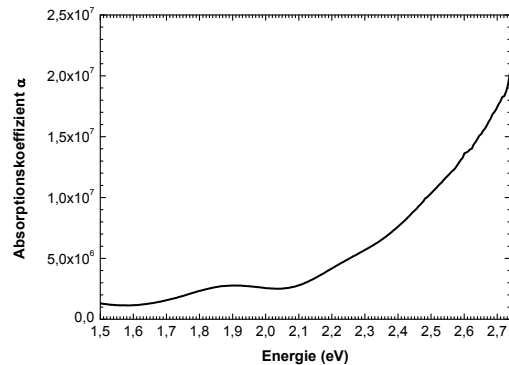
**ABBILDUNG 28:** FOTO DER OPTISCH ANALYSIERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}$ -DÜNN SCHICHT.



**ABBILDUNG 29:** TRANSMISSIONSSPEKTRUM DER  $\text{Cu}_2\text{O}$ -DÜNN SCHICHT.



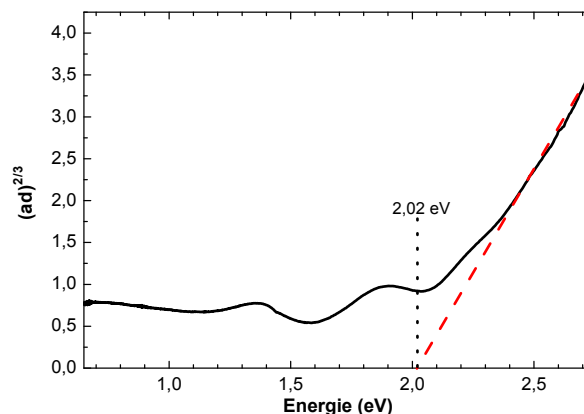
**ABBILDUNG 30: REFLEXIONSSPEKTRUM DER Cu<sub>2</sub>O-DÜNNSCICHT.**



**ABBILDUNG 31: DARSTELLUNG DES ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN  $\alpha$  GEGEN DIE ENERGIE DER BANDLÜCKE.**

Die in diesem Beispiel verwendete Cu<sub>2</sub>O-Dünnschicht besitzt eine direkte, verbotene Bandlücke, muss also mit der Formel  $\alpha(\lambda) \cdot d \sim (h\nu - E_b)^{3/2}$  ausgewertet werden. Abbildung 32 zeigt die Auftragung von  $(\alpha d)^{2/3}$ . Die Absorptionskante wurde linear auf  $(\alpha d)^{2/3} = 0$  extrapoliert. Der Wert  $E((\alpha d)^{2/3} = 0)$  gibt die direkte, verbotene Bandlücke der Probe an, in diesem Fall beträgt sie 2,02 eV.

Deutlich erkennbar ist, dass das Produkt  $\alpha d$  für Energien unterhalb der Bandlücke nicht verschwindet, sondern unsystematisch im Bereich von 0,5-1,0  $m^{2/3}$  schwankt. Der Grund dafür ist die Struktur der gesputterten Proben. Diese weist einen deutlich höheren amorphen Anteil auf als die meisten Volumenkristalle oder epitaktisch hergestellte Schichten.



**ABBILDUNG 32: BESTIMMUNG DER OPTISCHEN BANDLÜCKE DURCH EXTRAPOLATION DER ABSORPTIONSKANTE AUF  $y=0$  (ROTE LINIE).**

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Proben untersucht, die Charakteristiken von mehreren Arten von Bandlücken gleichzeitig aufwiesen. Es wurden deshalb generell alle Proben auf die vier möglichen Bandlückentypen hin untersucht. Leider bewirkt das gleichzeitige Vorhandensein von mehreren Bandlücken, dass die Auswertung der Messungen erschwert und der Messfehler der bestimmten Bandlückenenergien

größer wird [BSP90]. Um bessere Ergebnisse zu erzielen, wurden zusätzlich zu den im I. Physikalischen Institut durchgeführten Messungen weitere Transmissions- und Reflexionsmessungen, sowie photothermische Untersuchungen und Spektroskopische Ellipsometrie an der TU Ilmenau durch Sviatoslav Shokhovets durchgeführt.

### 4.3 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)

Das Verfahren der Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht es, die Oberfläche einer Probe auf ihre strukturelle Beschaffenheit hin zu untersuchen. Dazu wird ein mit Hilfe von magnetischen Linsen scharf gebündelter Elektronenstrahl nach einem vorgegebenen Muster über die Probenoberfläche geführt. Die Elektronen werden dabei mit einer Spannung von 1-10 kV beschleunigt. Der Elektronenstrahl besitzt eine Stromstärke von einigen mA.

Die Probenoberfläche streut einen Teil der Elektronen zurück (Primärelektronen), welche detektiert werden. Die Energie dieser rückgestreuten Elektronen liegt im niedrigen kV-Bereich, abhängig von der ursprünglichen Beschleunigungsspannung. Das so aufgenommene Streubild enthält einerseits Informationen über die Topographie der Probe und andererseits über ihre Zusammensetzung, denn der Wirkungsquerschnitt der Rückstreuung hängt von der mittleren Ordnungszahl des Streumaterials ab. Eine höhere Ordnungszahl bewirkt eine höhere Streuintensität. Aus dem so gewonnenen Materialkontrastbild können Rückschlüsse auf chemische Bindungen und die Verteilung von Elementen gezogen werden.

Der Beschuss durch den Elektronenstrahl hat neben Rückstreueffekten auch die Erzeugung von Sekundärelektronen zur Folge. Diese entstammen den oberen Atomlagen der Probe und werden durch Anregungsprozesse emittiert. Die Energie dieser Sekundärelektronen liegt bei einigen eV und ermöglicht Rückschlüsse auf die Topographie der Probe. Bei modernen REM-Anlagen werden häufig die Informationen aus beiden Quellen kombiniert, um die Eigenschaften der Probenoberfläche besser analysieren zu können.

Bei schlecht leitenden Proben treten häufig Aufladungseffekte durch den Elektronenbeschuss auf. Diese haben zur Folge, dass sich die Streu- und Anregungsverhältnisse in den Atomen ändern, weshalb beide Detektionsverfahren beeinträchtigt werden. Durch Bedampfen mit einer wenige Nanometer dicken Edelmetallschicht (üblich: Gold oder Platin) kann dieses Problem umgangen werden. Dadurch wird allerdings die Informationsgewinnung bezüglich der Topographie der Probe erschwert. Die elementare Zusammensetzung kann nach einer Bedampfung kaum noch bestimmt werden.

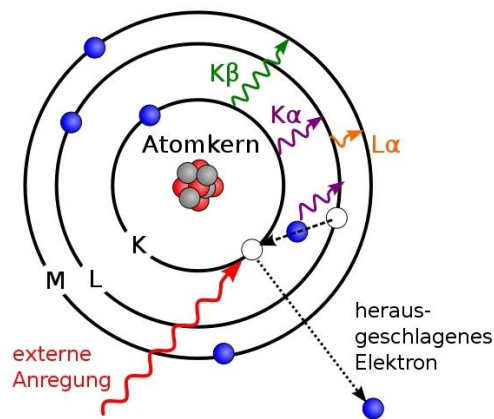


ABBILDUNG 33: ERLÄUTERUNG DER WECHSELWIRKUNG VON HOCHENERGETISCHEN ELEKTRONEN MIT DER ELEKTRONENSTRUKTUR VON ATOMEN [WI09].

Moderne REM-Anlagen verfügen häufig über ein System zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX). Neben der Freisetzung von Sekundärelektronen aus niedrigen Schalen des Atoms hat der Beschuss der Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl auch die Erzeugung von Röntgenstrahlung zur Folge (Abbildung 33). Durch die Entfernung eines Elektrons aus einer niedrigen Schale befindet sich das Atom in einem angeregten Zustand, der dadurch beendet wird, dass ein Elektron einer höheren Schale den leeren, energetisch günstigeren Platz einnimmt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Diese Röntgenstrahlung ist charakteristisch für die an den Übergängen beteiligten Schalen und damit für das Element bzw. das Atom. Mit Hilfe von EDX-Messungen lassen sich deshalb sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen über die elementare Zusammensetzung der Probe machen. Die chemischen Bindungen beeinflussen die detektierte Röntgenstrahlung nicht. Es ist deshalb nicht möglich, Rückschlüsse auf chemische Bindungen zu ziehen.

Die quantitative Auswertung der emittierten Röntgenstrahlung ist jedoch mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Zum einen sind die Energien der detektierten Röntgenquanten nicht eindeutig auf ein bestimmtes Element zurückzuführen. Zum anderen sind vielen Elementen mehrere Röntgenenergien zugeordnet, da der Zerfall des angeregten Zustands nicht immer auf einem eindeutigen Weg von statten geht. Aus diesem Grund ist es notwendig, die verschiedenen Röntgenenergien eines Elements auf ihr Vorhandensein hin zu überprüfen und die relativen Intensitäten der Röntgenenergien miteinander zu vergleichen. Außerdem sind die gemessenen Linienbreiten nicht beliebig schmal, sondern überlagern sich mit anderen Übergangsenergien. Der Entfaltungsprozess ist daher sehr komplex und wird üblicherweise computergestützt durchgeführt.

Zusätzlich beeinträchtigen mechanische Effekte, wie Verkipfung und Abschattung, die Auswertung. Vor allem aber ändert sich der Wirkungsquerschnitt der eingestrahnten Rasterelektronen mit den Atomen der Probe in Abhängigkeit von deren Kernladungszahl  $Z$ . Theoretisch sind Elemente mit  $Z > 4$  (Bor) nachweisbar, jedoch sind erst Elemente mit  $Z \geq 10$  (Neon) mit vertretbarer Genauigkeit

detektierbar, da die in den meisten Anlagen verwendeten Beryllium-Fenster ungünstige Transmissionseigenschaften besitzen.

#### 4.4 SEKUNDÄRIONENMASSENSPEKTROMETRIE (SIMS)

Bei diesem Analyseverfahren werden geladene Teilchen aus einer Ionenquelle (das institutseigene Gerät verwendet Sauerstoff oder Cäsium) mit Hilfe einer Beschleunigungsspannung von 5-11 kV auf die Probenoberfläche geschossen. Der Ionenstrom beträgt dabei einige nA. Die Ionen treffen auf die Oberflächenatome und schlagen durch Stoßkaskaden Atome aus dem Festkörper. Ein Teil dieser Atome wird dabei ionisiert, mit Hilfe einer Ionenoptik gebündelt und detektiert. Dabei werden die Ionen nach dem Verhältnis aus Ladung und Masse  $e/m$  getrennt und die zugehörigen Intensitäten protokolliert. Das Ergebnis einer solchen Messung ist ein Massenspektrum, bei dem die detektierten Intensitäten gegen die Massenzahlen der Ionen aufgetragen werden. Mehrfachionisationen bei den detektierten Ionen kommen vor und verfälschen das Messergebnis geringfügig, da in diesem Fall der Quotient  $e/m$  den doppelten Wert annimmt. Sie treten jedoch vergleichsweise selten auf und werden üblicherweise vernachlässigt. Auch die natürliche Isotopenverteilung in Elementen kann in SIMS-Spektren beobachtet werden und wird aufgrund der festen relativen Intensitätsverhältnisse zwischen den einzelnen Isotopen gerne zur Identifizierung von Elementen benutzt.

Neben dem Massenspektrum gibt es noch weitere Möglichkeiten, die SIMS für festkörperanalytische Zwecke zu verwenden. Der kontinuierliche Beschuss mit Primärionen führt, wie bereits oben beschrieben, zu einem Schichtabtrag. Dies kann ausgenutzt werden, um mit einer zeitabhängigen SIMS-Messung ein Tiefenprofil zu bestimmen. Vor allem bei der Analyse nichthomogener Dotierungen, bei Mischsystemen und Multischichtsystemen sind Tiefenprofile von großer Bedeutung. Auch ein Abrastern einer Probenoberfläche in einem größeren Bereich ist möglich, um die relativen Elementhäufigkeiten über eine Probenoberfläche zu analysieren. Man bezeichnet eine solche Messung als Map (Landkarte) oder Image.

Die zentralen Schwierigkeiten bei der Interpretation von SIMS-Spektren ergeben sich zum einen daraus, dass die Atome im Festkörper je nach Element und Bindung unterschiedliche Wirkungsquerschnitte bezüglich der Wechselwirkung mit den eingeschossenen Ionen besitzen und auch unterschiedlich häufig während dieses Vorganges ionisiert werden. Die Nachweisempfindlichkeit kann sich je nach Element und Bindung um einen Faktor von bis zu  $10^5$  unterscheiden. Nur eingehende Erfahrungen mit dem Materialsystem und die Untersuchung von ionenimplantierten Musterschichten können helfen, diesen Matrixeffekt zu verstehen und quantitative Aussagen über die Häufigkeit von Elementen in der Probe zu ermöglichen.

Neben der Nachweisempfindlichkeit existiert noch ein weiteres bedeutendes Problem: bei SIMS-Messungen werden keineswegs nur Elementionen detektiert, sondern auch zahlreiche Komplexionen. Dies kann zu Fehlinterpretationen führen, da eine gemessene Intensität bei einer bestimmten Massenzahl  $M$  nicht zwingend zu



dem Element mit dieser Massezahl gehört, sondern auch von Elementen verursacht werden kann, die zusammen diese Massezahl  $M = M_1 + M_2 + \dots + M_n$  ergeben. Im Rahmen dieser Dissertation erwies sich vor allem die Tatsache als problematisch, dass das Element Schwefel (S) die doppelte Kernladungszahl und in etwa doppelte Atommasse wie Sauerstoff (O) besitzt. Unter der Berücksichtigung, dass beide Elemente in zahlreichen Verbindungen mit und ohne Cu auftreten, macht dies Untersuchungen mittels SIMS am Materialsystem  $\text{CuO}_{1-x}\text{S}_x$  sehr schwierig.

#### 4.5 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE (AFM)

Neben der Rastertunnelmikroskopie existiert noch eine weitere der Rastersondenmikroskopie zuzuordnende Messmethode, die Rasterkraftmikroskopie. Dabei wird eine sehr feine Spitze (Durchmesser  $< 10\text{nm}$ ) im geringem Abstand über die Oberfläche gefahren. Die elektronischen Abstoßungen zwischen Atomen an der Probenoberfläche einerseits, und den Atomen der Oberfläche der Messspitze andererseits bewirken eine schwache Kraft auf die Messspitze. Diese Kraft ändert sich je nach Abstand zwischen Spitze und Probe und hat eine Verbiegung des Hebelarms (Cantilever), an dem die Sondenspitze befestigt ist, zur Folge. Mittels Laserreflexion oder über kapazitive Methoden kann diese Auslenkung gemessen werden. Eine andere Messmethode besteht darin, die auf die Messspitze wirkende Kraft konstant zu halten, und die Position der Probe relativ zur Spitze anzupassen.

Mit Rasterkraftmikroskopie kann eine vertikale Auflösung von 0,01 nm und eine laterale Auflösung im Bereich einiger nm erzielt werden. Dabei hängt neben der Empfindlichkeit des Cantilevers und der Laserreflexionseinheit die Empfindlichkeit in erster Linie vom Krümmungsradius der Messspitze ab.

#### 4.6 ELEKTRISCHE CHARAKTERISIERUNG DURCH MESSUNG DES HALLEFFEKTES

Neben morphologischen und optischen Eigenschaften ist insbesondere für Materialien im Bereich optoelektronischer Anwendungen der Informationsgewinn in Bezug auf deren elektrische Eigenschaften von großer Bedeutung. Im I. Physikalischen Institut kann dazu mittels einer Van-der-Pauw-Vierpunkt-Messung (siehe Abbildung 34) der Spezifische Widerstand, und mit Hilfe des Hall-Effektes die Ladungsträgerkonzentration und Hallbeweglichkeit bestimmt werden.

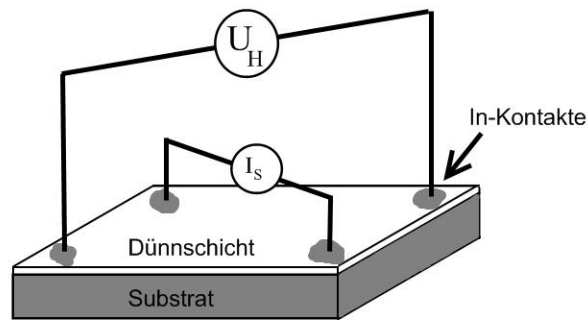


ABBILDUNG 34: MESSUNG DES HALL-EFFEKTES IN DER VAN-DER-PAUW-GEOMETRIE.

Der Messmethode liegt der klassische Hall-Effekt zugrunde. Wird zwischen zwei Kontaktpunkten ein Strom  $I$  in die Probe (Dicke  $d$ , Breite  $b$ ) eingespeist und wird die Probe senkrecht von einem Magnetfeld  $B$  durchdrungen, so bewirkt die Lorentz-Kraft eine Ablenkung der Ladungsträger senkrecht zum elektrischen und zum magnetischen Feld. Dadurch baut sich eine Hallspannung  $U_H$  auf. Nach kurzer Zeit stellt sich ein Kräftegleichgewicht ein, bei dem die Lorentz-Kraft durch die elektrische Kraft des Hall-Feldes ausgeglichen wird (Formel (11)). Unter Verwendung des klassischen Drude-Ausdruckes für die Elektronengeschwindigkeit  $v$  (Formel (12)) ergibt sich dann die Hall-Spannung  $U_H$  in Formel (13).

$$q \cdot |\mathbf{v} \times \mathbf{B}| = q \frac{U_H}{b} \quad (11)$$

$$|\mathbf{v}| = \frac{1}{ne} \cdot \frac{I}{A} = R_H \frac{I}{A} \quad (12)$$

$$U_H = \frac{b}{A} R_H I B = R_H \frac{I B}{d} \quad (13)$$

Die Drude-Geschwindigkeit enthält neben der Stromstärke  $I$  die Querschnittsfläche  $A$  und den Faktor  $\frac{1}{ne} = R_H$ , der auch als Hall-Widerstand bezeichnet wird (Ladungsträgerkonzentration  $n$ , Elementarladung  $e$ ). Somit ist die Hall-Spannung proportional zum Hall-Widerstand  $R_H$ , der Stromstärke  $I$ , der magnetischen Feldstärke  $B$  und antiproportional zur Probendicke  $d$ . Unter Kenntnis des Spezifischen Widerstandes  $\rho$  (Formel (14)) bzw. der Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Hall-Spannung (Formel (13)) kann die Ladungsträgerbeweglichkeit berechnet werden (Formel (15)).

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \left| \frac{1}{ne} \right| \frac{1}{\mu_H} \quad (14)$$

$$\mu_H = |R_H| \sigma = \frac{d}{B I \rho} |U_H| \quad (15)$$

Der Zusammenhang  $|R_H| = \rho |\mu_H|$  für die Hallbeweglichkeit kann unter Verwendung des Korrekturfaktors  $r_H$  (zwischen 1 und 2) auch für die Ladungsträgerbeweglichkeit angewendet werden. Der Korrekturfaktor entstammt quantenmechanischen Berechnungen.

Die erläuterte Berechnung gilt für den Fall eines Halbleiters mit nur einem Ladungsträgertyp. Da jedoch Kompensationsphänomene eine große Rolle in der modernen Halbleiterphysik spielen, ist diese Näherung nicht immer verwendbar. Für die Hall-Konstante gilt dann

$$R_H = \frac{r_H}{|e|} \frac{p-na^2}{(p+na)^2} \quad (16)$$

Dabei gibt  $p$  die Konzentration der Löcher,  $n$  die Konzentration der Elektronen an. Der Faktor  $a$  ist durch das Verhältnis der Ladungsträgerbeweglichkeiten gegeben

$$a = \frac{\mu_n}{\mu_p} \quad (17)$$

und für die meisten Halbleiter größer als 1. Dies macht bei einigen Halbleitern die Detektion von p-Leitung schwierig.

Durch Halleffekt-Messungen bei Raumtemperatur lassen sich Informationen über den spezifischen Widerstand, die Ladungsträgerkonzentrationen und die Hall-Beweglichkeit gewinnen. Die Temperaturabhängigkeiten dieser Größen sind jedoch von besonderem Interesse, da sich zahlreiche Effekte, wie der Einfluss von Streumechanismen und das Ionisierungsverhalten von Donatoren und Akzeptoren erst hier zeigen.

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Streumechanismen äußern sich über die Beweglichkeit der Ladungsträger: In einem idealen Kristall würden Elektronen durch ein elektrisches Feld kontinuierlich an Geschwindigkeit gewinnen, da keinerlei Wechselwirkung dies verhindern oder abschwächen würde. Reale Kristalle wechselwirken jedoch durch

- neutrale Defekte
- geladene Defekte
- Versetzungen
- Phononen

mit den Ladungsträgern. Ihre Geschwindigkeit wird deshalb beschränkt. Die Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu$  kann deshalb bei quantenmechanischer Betrachtung durch Formel (18)

$$\mu = \frac{e}{m^*} \langle \tau \rangle \quad (18)$$

angegeben werden. Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $m^*$  die effektive Masse der Ladungsträger im Festkörper und  $\langle \tau \rangle$  die mittlere Relaxationszeit zwischen zwei Stößen. Liegen mehrere unabhängige Streumechanismen vor, können diese über die Summe (19) zusammengefasst werden.

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (19)$$

Unter Benutzung einiger Näherungen (ausführliche Berechnung in [SSP02]) kann die gesamte Beweglichkeit als Summe der Einzelbeweglichkeiten, die sich aus den

verschiedenen, voneinander unabhängigen Streuvorgängen ergeben, berechnet werden. Dies wird auch als Matthiesen-Regel (Formel (20)) bezeichnet:

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \mu_i. \quad (20)$$

Die mathematisch korrekte Herleitung der einzelnen Streuvorgänge wird aus Platzgründen an dieser Stelle nicht vollzogen, in den Quellen [DDM01] und [SSP02] finden sich die ausführlichen Berechnungen. Lediglich die letztendlich berechneten Temperaturabhängigkeiten werden erwähnt. In Abbildung 35 sind die einzelnen Streuvorgänge dargestellt, aufgeschlüsselt nach Defekt- und Gitterstreumechanismen. Tabelle 5 enthält die Abhängigkeiten der verschiedenen Streumechanismen von der effektiven Masse der Ladungsträger und der Temperatur.

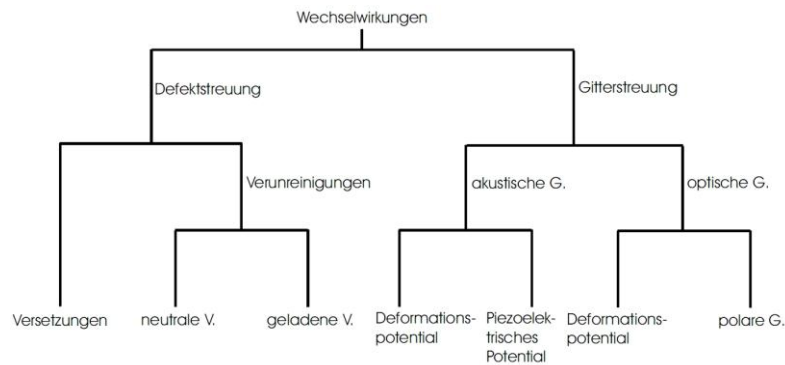


ABBILDUNG 35: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER STREUMECHANISMEN IN HALBLEITERN [DDM01].

Wechselwirkungsart	Massenabhängigkeit Exponent $x$	Temperaturabhängigkeit Exponent $y$
Versetzungen	-1/2	1
Verunreinigungen		
neutral	1	0
geladen	-1/2	3/2
Akust. Schwingungen		
Deformationspot.	-5/2	-3/2
Piezoelektr. Pot.	-3/2	-1/2
Opt. Schwingungen		
Deformationspot.	-5/2	—
Polarisationspot.	-3/2	—*

\*) exponentielle  $T$ -Abhängigkeit

TABELLE 5: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER STREUMECHANISMEN IN HALBLEITERN [SSP02].

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die temperaturabhängig gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten mit Hilfe des von Dr. Wilhelm Kriegseis geschriebenen MatLab-Programms HALLAUS ausgewertet. Dem Programm liegt ein Modell mit zwei Akzeptorniveaus und einem Donatorniveau als Kompensator zugrunde, das in der Veröffentlichung [SHB97] für das Materialsystem

CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> vorgestellt wurde. Die Neutralitätsbedingung (Gleichung (21)) lautet dann

$$p = (N_{A_1} - n_{A_1}) + (N_{A_2} - n_{A_2}) - N_D. \quad (21)$$

Dabei ist  $N_{A_i}$  die Zahl der Akzeptoren mit der Energie  $i$  oberhalb der Valenzbandoberkante,  $n_{A_i}$  gibt die Zahl der nichtionisierten Akzeptoren des Energieniveaus  $i$  an. Die Anzahl der Donatoren ist durch  $N_D$  gegeben. Dabei wird angenommen, dass die Donatoren vollständig ionisiert sind. Die Ladungsträgerkonzentration ergibt sich unter Berücksichtigung der Fermi-Verteilung als

$$p = N_{A_1} \left( \frac{1}{1 + g_{a_1} \exp\left(\frac{E_{A_1} - E_F}{kT}\right)} \right) + N_{A_2} \left( \frac{1}{1 + g_{a_2} \exp\left(\frac{E_{A_2} - E_F}{kT}\right)} \right) - N_D. \quad (22)$$

Dabei kann folgender Zusammenhang zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandenergie angewendet werden:

$$\exp\left(\frac{E_A - E_F}{kT}\right) = \frac{p}{N_V} \left(\frac{E_A - E_V}{kT}\right). \quad (23)$$

Die Größen  $E_{A_1}$  und  $E_{A_2}$  geben die Energien der Akzeptorniveaus an,  $E_F$  die Fermi-Energie und  $E_V$  die Valenzbandenergie. Der Faktor  $kT$  ist das Produkt aus der Boltzmann-Konstanten und der Temperatur in Kelvin. Der Faktor  $g_A$  beschreibt die Entartung des Akzeptorniveaus. Er ergibt sich aus dem Verhältnis (Gleichung (24)):

$$g_A = \frac{g_a^-}{g_a^0}. \quad (24)$$

$g_a^-$  ist die Anzahl der entarteten Zustände im Valenzband, in dem sich das Loch aufhalten kann.  $g_a^0$  bezieht sich auf die Zahl der für Löcher besetzbaren entarteten Zustände im Akzeptorzustand.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden temperaturabhängige Hallmessungen an Cu<sub>2</sub>O vorgenommen. Der Entartungsfaktor des Valenzbandes beträgt bei diesem Material  $g_a^- = 4$ , da in Cu<sub>2</sub>O sowohl schwere als auch leichte Löcher existierten, und für diese der Spin die Einstellungen  $\uparrow$  und  $\downarrow$  einnehmen kann [PYS75],[HJS75]. Dies ist auch aus dem Termschema der optischen Übergänge in Abbildung 4 ersichtlich. Der Entartungsfaktor der Akzeptorzustände wurde unter der Annahme, dass wasserstoffähnliche Einzelakzeptoren vorliegen, als  $g_a^0 = 1$  angenommen. Daraus folgt für Cu<sub>2</sub>O  $g_A = 4$ .

Unter Verwendung der Ausdrücke (22) und (23) kann die Gleichung (25) für die Ladungsträgerkonzentration bestimmt werden. Diese Gleichung 3. Grades kann numerisch gelöst werden.

$$XYp^3 + (X + Y + XY N_D) \cdot p^2 + (1 - Y N_{A_1} - X N_{A_2} + X N_D + Y N_D)p + N_D - N_{A_1} - N_{A_2} = 0 \quad (25)$$

Dabei sind die Ausdrücke  $X$  und  $Y$  gegeben durch:

$$X = \frac{g_{a1}}{N_V} \exp\left(\frac{E_{A1} - E_V}{kT}\right) \quad \text{und} \quad Y = \frac{g_{a2}}{N_V} \exp\left(\frac{E_{A2} - E_V}{kT}\right) \quad (26)$$

Das Analyseprogramm HALLAUS löst Gleichung (25) numerisch und gibt eine simulierte Kurve für die Ladungsträgerkonzentration aus. Die dazu notwendigen Eingaben sind:

- $N_{A1}$  Anzahl der Akzeptoren im Niveau 1
- $N_{A2}$  Anzahl der Akzeptoren im Niveau 2
- $E_{A1}$  Energie des Akzeptorniveaus 1
- $E_{A2}$  Energie des Akzeptorniveaus 2
- $N_D$  Anzahl der Donatoren
- $m_{\text{eff}}$  Effektive Lochmasse im Leitungsband
- $g_{a1}$  Entartungsfaktor im Akzeptorniveau 1
- $g_{a2}$  Entartungsfaktor im Akzeptorniveau 2

Die oberen fünf Parameter können im Programm über Schieberegler eingestellt oder wie die drei unteren Parameter numerisch eingegeben werden. Eine Konfigurationsdatei enthält die Spannweiten der Schieberegler und kann bei Bedarf angepasst werden. Abbildung 36 zeigt einen Screenshot der Benutzeroberfläche. Der obere Bereich wird von zwei Grafik-Fenstern eingenommen. Das linke wird zur Ausgabe der simulierten und der gemessenen Ladungsträgerkonzentration verwendet, im rechten werden wahlweise der gemessene spezifische Widerstand oder die simulierten und gemessenen Werte für die Beweglichkeit angezeigt. Die Ladungsträgerkonzentration wird logarithmisch dargestellt, das rechte Fenster kann zwischen linearer und logarithmischer Darstellung umgeschaltet werden. Im unteren Bereich des Programmfensters befinden sich die Eingabefelder für die Fitparameter und ein Auswahlfenster, um den jeweils aktiven Messgraphen festzulegen, für den die Simulation durchgeführt wird.

Durch Variation der Parameter kann die simulierte Ladungsträgerkonzentration so angepasst werden, dass eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten vorliegt. Zur Kontrolle berechnet das Programm die Ladungsträgerbeweglichkeit nach den Formeln (14) und (15) und gibt sie im rechten Fenster aus.

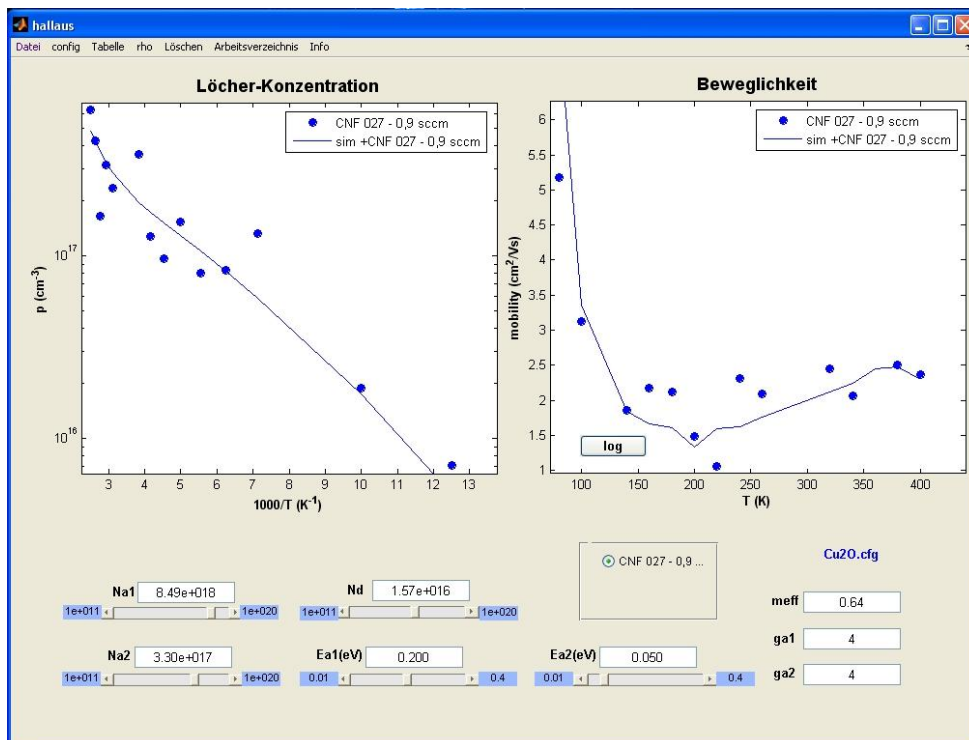


ABBILDUNG 36: SCREENSHOT DER BENUTZEROBERFLÄCHE DES SIMULATIONSPROGRAMMES FÜR LADUNGS-TRÄGERKONZENTRATIONEN IN HALBLEITERN HALLAUS.

#### 4.7 RAMAN-SPEKTROSKOPIE

Bei der Raman-Spektroskopie wird die inelastische Streuung von Laserlicht genutzt, um Informationen über Struktur und Zusammensetzung von Festkörpern zu erlangen. Dabei können elektronische Anregungszustände ebenso untersucht werden wie Schwingungsmoden, Verunreinigungen und Verspannungen in der Kristallstruktur.

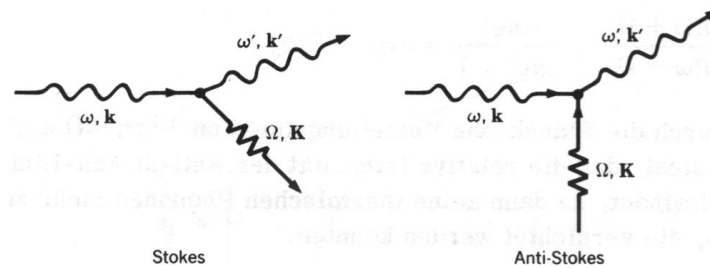
Wird Licht einer Energie  $E = h\nu$  an einem Kristall gestreut, so kann die Streuung elastisch sein (Rayleigh-Streuung). In diesem Fall ist die Energie des gestreuten Lichts gleich der des einfallenden Lichts (Gleichung (27)). Im Falle inelastischer Streuung an den Gitterschwingungen (Phononen) des Kristalls wird dem Licht während des Streuprozesses entweder Energie entzogen (Gleichung (28)) oder Energie zugeführt (Gleichung (29)). Diese inelastische Streuung wird als Raman-Streuung bezeichnet. Wird die Energie durch die Streuung verringert, so spricht man von einem Stokes-Prozess, bei Energiezufuhr von einem Anti-Stokes-Prozess. Abbildung 37 verdeutlicht die drei beschriebenen Vorgänge.

$$h\nu' = h\nu \quad (27)$$

$$h\nu' = h\nu - \Delta E \quad (28)$$

$$h\nu' = h\nu + \Delta E \quad (29)$$

Weiterhin unterscheidet man die Photon-Phonon-Wechselwirkungen nach „Raman-aktiver“ und „Infrarot-aktiver“ Streuung. Erstere beinhaltet eine Änderung der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Streumediums und liegt dann vor, wenn die beobachtete Schwingung eine Inversionsymmetrie besitzt. Liegt diese Inversionsymmetrie nicht vor, spricht man von „Infrarot-aktiver“ Streuung. In diesem Fall ändert sich durch die Wechselwirkung das Dipolmoment  $\mathbf{P}$ . Beide Streumechanismen schließen sich (zumindest in der Theorie) gegenseitig aus, eine Schwingung kann nur „Raman-aktiv“ oder „Infrarot-aktiv“ sein. Unter bestimmten Umständen können die Auswahlregeln jedoch unwirksam werden (Fröhlich-Wechselwirkung).



**ABBILDUNG 37: VERANSCHAULICHUNG DER STOKES- (LINKS) UND ANTI-STOKES- (RECHTS) WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN PHOTONEN UND PHONONEN.  $\omega, \mathbf{k}$  KENNZEICHNET DAS EINFALLENDE,  $\omega', \mathbf{k}'$  DAS AUSGEHENDE PHOTON,  $\Omega, \mathbf{K}$  DAS PHONON [BSP90].**



## 5. SYNTHESE VON $\text{Cu}_2\text{O}$ UND $\text{CuO}$

### 5.1 SYNTHESE VOM METALLISCHEN UND KERAMISCHEN TARGET

Ein zentrales Ziel dieser Dissertation ist, die Sputterdeposition von Kupferoxiden sowohl bei reaktivem Sputtern mit metallischem Target als auch mit keramischem Target zu untersuchen. Dabei sollen die Ergebnisse für metallische Deposition mit denen zum reaktiven Sputtern von Kupferoxiden aus [DSM07] verglichen werden. Durch Benutzung von  $\text{MgO}$ -Einkristallen als Substraten zusätzlich zu den bereits in [DSM07] verwendeten Floatglas-Objektträgern soll untersucht werden, ob sich durch die günstige Gitterfehlpassung von

$$f = \frac{a_1 - a_2}{a_2} = -0,0135 \quad (30)$$

des  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf dem ebenfalls kubischen  $\text{MgO}$  Verbesserungen in der kristallinen Struktur des  $\text{Cu}_2\text{O}$  erzielen lassen. Die Formel (30) zur Berechnung der Gitterfehlpassung enthält die beiden Gitterkonstanten  $a_1$  und  $a_2$  für die betrachtete Kristallachse. Im Falle kubischer Strukturen sind diese jeweils für alle drei Achsen identisch.

Die Depositionen vom keramischem Target wurden mit Hilfe eines selbst hergestellten, gesinterten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Targets durchgeführt. Die Herstellung dieses Targets wird in Kapitel 3.4 ausführlich beschrieben. Bei der Deposition von Kupferoxid-Dünnschichten von einem keramischem Sputtertarget bestand die zentrale Fragestellung darin, ob so die Stöchiometrie und die Schichteigenschaften gegenüber der metallischen Deposition verbessert werden können und ob der materielle und prozesstechnische Mehraufwand lohnenswert ist. Die erzielten Ergebnisse sollten im Kontext anderer Veröffentlichung zu diesem Thema, wie beispielsweise [GKY90] betrachtet werden. Weiterhin sollte überprüft werden, wie sich eine Veränderung der Substrattemperatur auf die deponierten Schichten auswirkt. Für metallisch-reaktive Depositionen vom Kupfertarget wurden bereits in [DSM07] Ergebnisse veröffentlicht. Im Rahmen dieser Arbeit werden entsprechende Untersuchungen für die keramische Deposition vorgestellt.

Für den reaktiven Sputterprozess vom metallischen Target wurde ein  $\text{Cu}$ -Target mit einer Reinheit von 99,999% und einem Durchmesser von 4 Zoll verwendet. Als Prozessgas wurde Argon mit derselben Reinheit zugegeben. Der Argon-Fluss betrug dabei 5 sccm. Sauerstoff mit einer Reinheit von 99,998% wurde als Reaktivgas verwendet. Dabei wurde der Fluss von 1,8 bis 3,7 sccm in Schritten von 0,1 sccm variiert (Probenserie M1). Bei der keramisch-reaktiven Deposition betrug der Argonfluss 5 sccm, der Sauerstofffluss wurde von 0 bis 3,5 sccm variiert. Sowohl bei der keramischen als auch bei der metallischen Deposition wurden die Sauerstoffflüsse so gewählt, dass der stöchiometrische Übergangsbereich zwischen  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  untersucht werden kann. Die Sputterleistung betrug in beiden Fällen 200 W. Vor Beginn der Depositionen wurde das Target während einer Vorsputterdauer von 15 min auf den Prozess eingestellt. Der Sputtervorgang selbst

dauerte 30 min. Während der gesamten Prozessdauer konnte die reflektierte Leistung unter 5 W gehalten werden, die Bias-Spannung betrug zwischen 2,7 und 2,8 kV.

Als Substrate wurden handelsübliche Objektträger für Mikroskopie-Anwendungen besputtert, außerdem wurden für die metallische Deposition MgO-Einkristall-Substrate der Orientierung (100) der Herstellerfirma *MIT Corporation* verwendet. Zum Vergleich mit den Röntgenbeugungsmessungen der gesputterten Schichten ist in Abbildung 38 das (logarithmisch aufgetragene) XRD-Spektrum eines solchen MgO-Substrats zu sehen. Die Glas-Objektträger zeigen keine diskreten Röntgenreflexe.

Die Auswertung dieser Probenreihen wurden teilweise im Rahmen der von mir betreuten Bachelor-Arbeiten von Martin Fischer [BMF08] und Daniel Reppin [BDR08] durchgeführt.

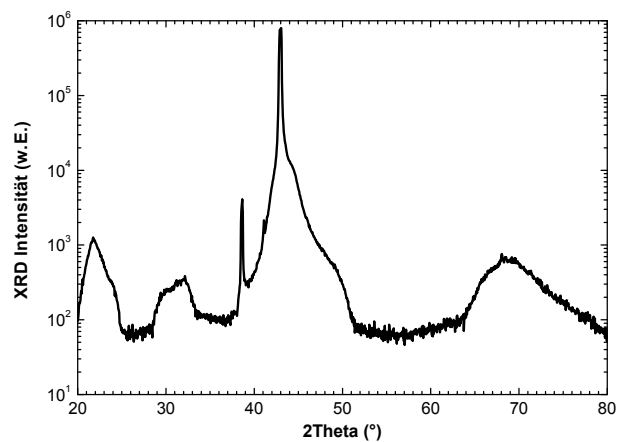


ABBILDUNG 38: XRD-SPEKTRUM EINES MgO (100) SUBSTRATES IN LOGARITHMISCHER DARSTELLUNG.

### 5.1.1 STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN

Die zur Analyse der Dünnschichten notwendigen XRD-Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 40kV und einem Röhrenstrom von 30mA durchgeführt. Die verwendeten Blenden hatten 2mm/2mm/1mm breite Durchlässe, die Messgeschwindigkeit betrug  $2^\circ/\text{min}$ . Die bei der Messung aufgezeichneten Zählraten für die relevanten Reflexe lagen in der Größenordnung von  $10^2$ - $10^5$ .

In Abbildung 39 sind vier charakteristische XRD-Spektren der vom metallischen Cu-Target auf Glassubstrate gesputterten Proben zu sehen. Jedes der vier Spektren ist für einen Sauerstoffflussbereich charakteristisch. So stellt die Kurve A (schwarz) das im Flussbereich von unter 2,0 sccm vorgefundene Verhalten dar. Die Kurve B (rot) wird im Flussbereich von 2,1 bis 2,4 sccm detektiert. Bei Flüssen von 2,5 bis 3,0 sccm wird ein Verhalten wie in C (dunkelblau) vorgefunden. Flüsse über 3,0 sccm zeigen das im Spektrum D (türkis) dargestellte Verhalten.

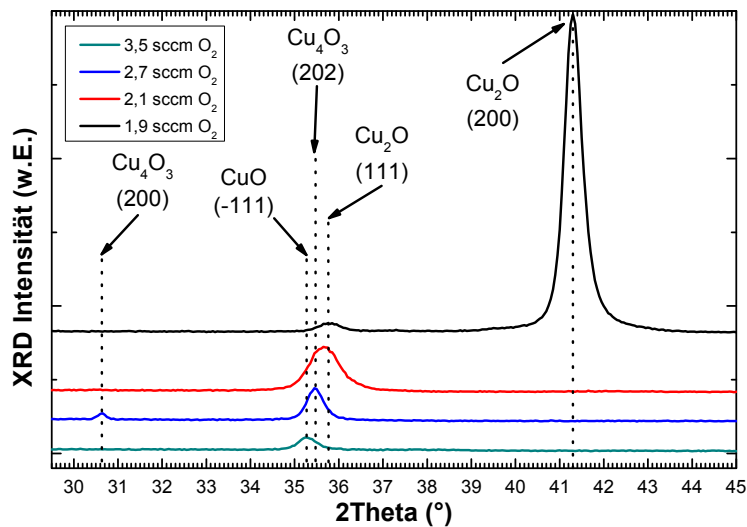


ABBILDUNG 39: RÖNTGEN-DIFFRAKTOGRAMME EINIGER CHARAKTERISTISCHER VOM METALLISCHEN TARGET AUF GLASSUBSTRATEN ABGESCHIEDENEN KUPFEROXID-DÜNNSCHICHTEN.

Bei den mit geringen Sauerstoffflüssen deponierten Proben (A) ist ein dominanter Reflex um  $41,2^\circ$  zu erkennen, ein schwächerer liegt bei  $35,7^\circ$ . Ersterer kann der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200)-Netzebene zugeordnet werden (PDF: 00-005-0667) und verschiebt mit zunehmendem Sauerstofffluss geringfügig zu einem höheren Winkel, letzterer ist auf die Streuung an der (111)-Netzebene des  $\text{Cu}_2\text{O}$  zurückzuführen. Der gemessene Winkel für beide Streuungen unterscheidet sich merklich vom Literaturwert von  $42,1$  bzw.  $36,41^\circ$  und das Intensitätsverhältnis der beiden Reflexe stimmt nicht mit dem in Abbildung 3 (oben) für  $\text{Cu}_2\text{O}$  dargestellten Literaturergebnis überein. Um diese Abweichung zu verstehen wurde mit Hilfe des Freeware-Programms POWDERCELL 2.4 das Diffraktometriespektrum von  $\text{Cu}_2\text{O}$  simuliert. Dabei konnte die Veränderung in der Winkellage des (200)-Reflexes durch die Annahme einer größeren Gitterkonstante von  $0,437$  nm nachvollzogen werden. Diese Annahme ist äquivalent mit einer Gitterverzerrung durch eine tensile Verspannung um etwa  $2,4$  % und hat zusätzlich eine Veränderung im Intensitätsverhältnis der Reflexe (111) und (200) zur Folge. Im Gegensatz zur unverspannten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Simulation wird unter Annahme der größeren Gitterkonstante die Reflexion an der (200)-Netzebene dominierend, die Intensität der (111)-Netzebenenstreuung geht deutlich zurück. Dabei verändert sich durch die Annahme einer größeren Gitterkonstante auch die Winkellage des (111)-Reflexes, der dann bei etwa  $35,6^\circ$  liegt. Der bereits angesprochene schwächer ausgeprägte Reflex bei  $35,7^\circ$  kann mit der (111)-Netzebene von  $\text{Cu}_2\text{O}$  Damit kann die Veränderung der Winkellagen, als auch der Intensitätsverhältnisse in den hier vorgestellten Proben über eine tensile Verspannung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht zu erklärt werden.

Mit Hilfe der Scherrer-Formel (3) wurde die Korngröße für die qualitativ hochwertigste Schicht auf  $24$  nm abgeschätzt.

Im Flussbereich B verschwindet die Reflexion an der (200)-Netzebene des  $\text{Cu}_2\text{O}$  vollständig, bestehen bleibt nur der (111)-Netzebenenreflex bei  $35,6^\circ$ .

Bei Sauerstoffflüssen im Bereich C tritt ein Reflex bei etwa 35,4 bis 35,7° auf, ein weiterer mit schwächerer Intensität bei 30,6°. Die Zuordnung gestaltet sich in diesem Fall komplizierter. In der Literatur werden in diesem Winkelbereich Reflexe der Verbindungen Cu<sub>2</sub>O (36,41°), CuO (35,55° und 35,45°) und Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (35,65°) erwähnt. Aufgrund der Reflexbreiten der Messkurven können keine der Phasen definitiv ausgeschlossen werden. Da jedoch der Reflex bei 30,6° eindeutig der (200)-Netzebene des Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet werden kann, liegt eine Interpretation des Reflexes um 35,5° als Streuung an der (202)-Netzebene von Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> nahe.

Wird der Deposition ein Sauerstofffluss im Bereich D zugegeben, so kann ein schwacher Reflex bei 35,4° detektiert werden. Dabei handelt es sich um den Reflex an der (-111)-Netzebene des CuO (PDF: 00-005-0661).

Zusätzlich zu den Glas-Objektträgern wurden in derselben Depositionsreihe MgO-Einkristall-Substrate besputtert. In Abbildung 40 sind die Röntgenbeugungsspektren der beschichteten MgO-Substrate dargestellt. Aufgrund der dominanten Eigenschaften des MgO-(100)-Reflexes (vergleiche Abbildung 38) ist nur der Winkelbereich unterhalb von 40° dargestellt. Neben den Substratreflexen bei 21,5° und 38,8° sind auch hier Reflexe zwischen 35 und 36° erkennbar, sie können den Verbindungen Cu<sub>2</sub>O und CuO zugeordnet werden. Bei Flüssen über 3,2 sccm tritt ein breiter Reflex bei 38 bis 38,3° auf, der sich der (111)-Netzebenenstreuung des CuO zuordnen lässt. Sowohl im Bereich um 35,65° als auch um 30,6° können keine Reflexe beobachtet werden, offenbar unterdrückt die Verwendung der MgO-Substrate die Phase Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

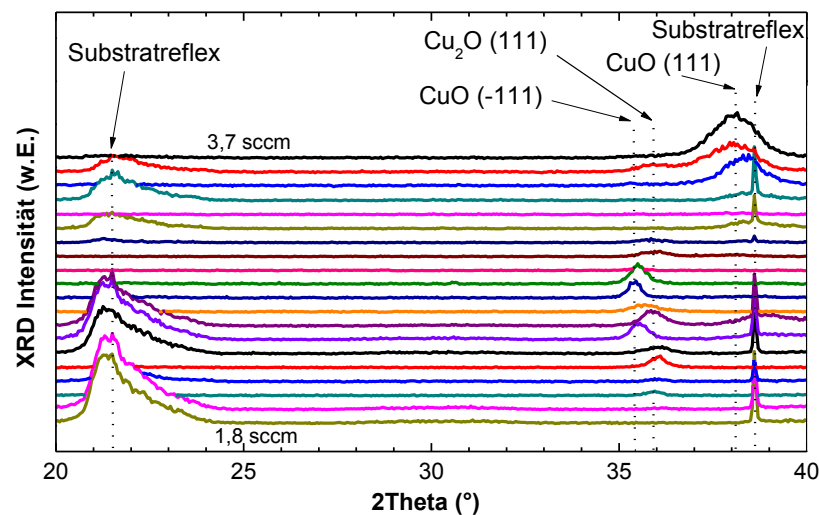


ABBILDUNG 40: XRD-SPEKTREN DER AUF MgO GESPUTTERTEN KUPFEROXIDE. DIE SPEKTREN SIND IN SCHRITTEN VON 0,1 SCCM SAUERSTOFFFLUSS AUFGETRAGEN.

Die Depositionen auf Glassubstraten zeigten im Flussbereich von 1,8 bis 2,0 sccm Cu<sub>2</sub>O mit einer dominierenden (200)-Netzebene. Diese konnte auch bei den Flüssen bis 2,2 sccm festgestellt werden, jedoch dann mit geringerer Intensität als die (111)-Netzebenenstreuung. Um diese Ergebnisse mit den auf MgO-Substraten deponierten Schichten zu vergleichen sind in Abbildung 41 die Röntgendiffraktometriespektren der bei den Flüssen 2,0 bis 2,2 sccm hergestellten Proben für beide Substratarten im Winkelbereich zwischen 39 und 43° dargestellt.

Sowohl auf Glas als auch auf MgO verändert sich die Winkellage des (200)-Reflexes mit steigendem Sauerstofffluss zu höheren Werten. Dabei verringert sich die Intensität deutlich. Auf Glas ist der (200)-Reflex bereits bei einem Fluss von 2,2 sccm kaum noch erkennbar. Auf MgO kann der (200)-Reflex bei diesem Fluss noch identifiziert werden, hat jedoch etwa die Hälfte seiner ursprünglichen Intensität eingebüßt. Die Halbwertsbreiten der Reflexe nehmen mit zunehmendem Sauerstofffluss zu. Auf Glas und MgO sind ihre Werte vergleichbar, was auf sehr ähnliche Korngrößen schließen lässt. Sie können für die bei 2,0 sccm Sauerstofffluss deponierten Proben mit 24 nm abgeschätzt werden.

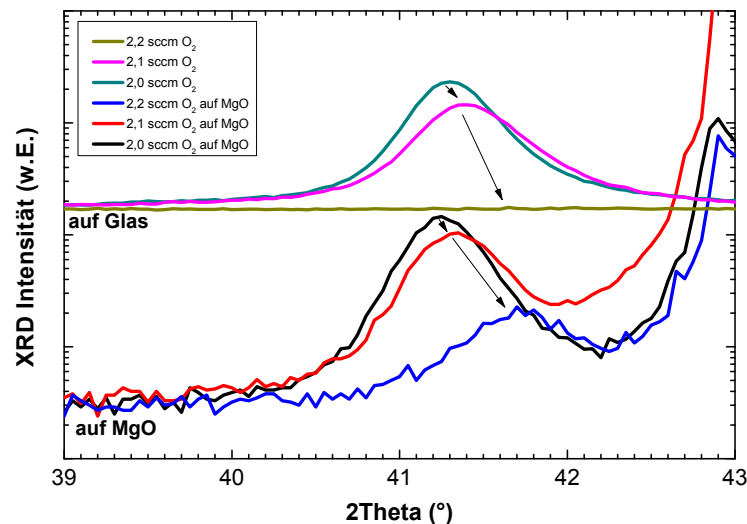


ABBILDUNG 41: VERGLEICH DER  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200)-REFLEXE AUF GLAS UND MgO IN LOGARITMISCHER DARSTELLUNG.

Die Verwendung von MgO-Substraten ermöglicht offenbar einen geringfügig größeren Sauerstoffflussbereich, in dem  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit der Orientierung (200) synthetisiert werden kann. Die günstige Gitterfehlpassung bewirkt jedoch keine bessere Anpassung des gemessenen Netzebenenreflexes an den Literaturwert von  $42,1^\circ$  [ICDD] und keine Vergrößerung der Kristallite. In Abbildung 42 sind die aus den Winkellagen berechneten Netzebenen für die Glas- und MgO-Depositionen aufgetragen.

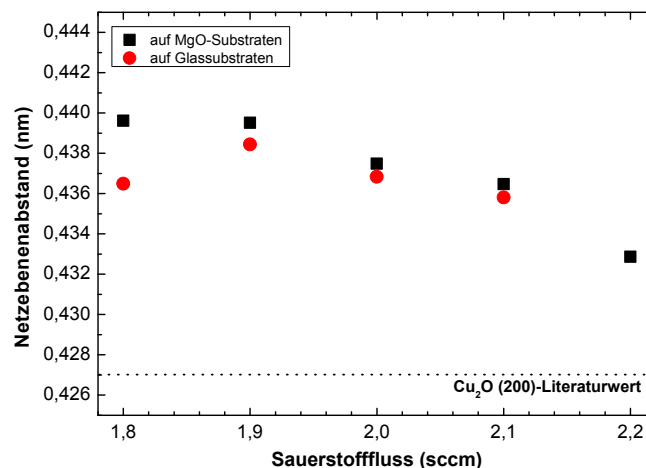


ABBILDUNG 42: NETZEbenenABSTÄNDE DER  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200)-REFLEXE AUF GLAS UND MgO IN ABHÄNGIGKEIT DES SAUERSTOFFFLUSSES.

Neben den Depositionen vom metallischen Target wurden im Rahmen dieser Dissertation auch Proben mit Hilfe eines selbst hergestellten, gesinterten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Targets hergestellt. Um den Sauerstoffflussbereich eingrenzen zu können wurde zunächst eine Depositionsreihe mit Sauerstoffflüssen von 0 bis 3,5 sccm mit Schritten von 0,5 sccm durchgeführt (Probenserie O1). Die Röntgen-diffraktometriespektren der Proben sind in Abbildung 43 dargestellt. Die Diffraktionsmessungen mit den Flüssen 1,0 bis 3,5 sccm sind aus Gründen der Übersichtlichkeit mit einem Faktor 5 multipliziert worden.

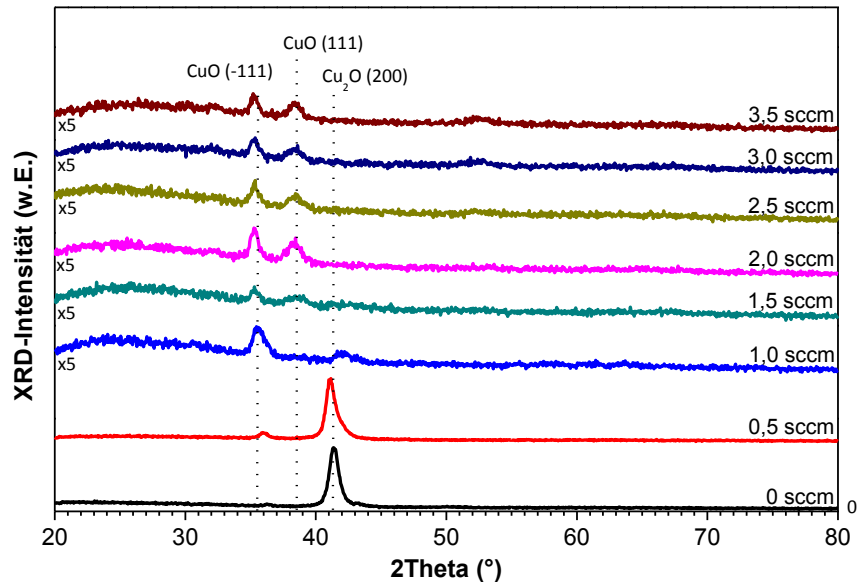


ABBILDUNG 43: XRD-ÜBERSICHTSSPEKTREN DER MIT KERAMISCHEM TARGET GESPUTTERTEN PROBENSERIE (O1).

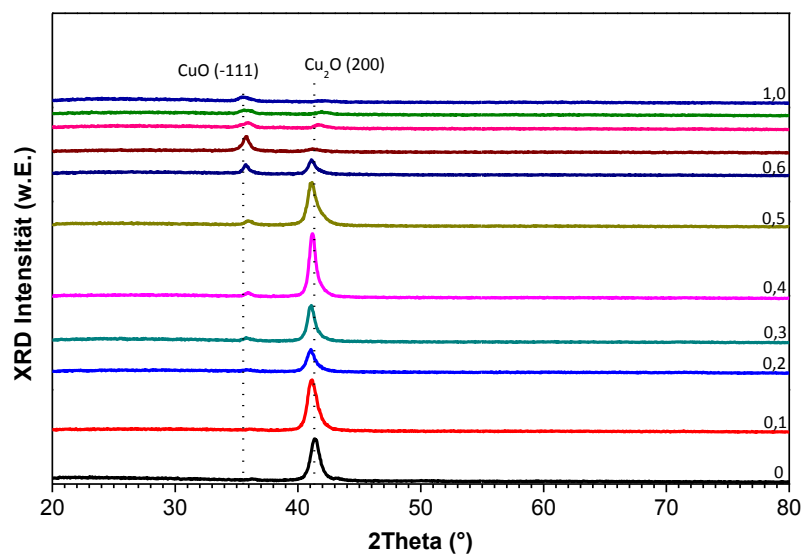


ABBILDUNG 44: XRD-ÜBERSICHTSSPEKTREN DER PROBENSERIE VON 0 BIS 1 SCCM SAUERSTOFFFLUSS (O2).

Bei Sauerstoffflüssen von weniger als 1 sccm ist ein dominierender Reflex bei  $41,2^\circ$  erkennbar. Er konnte der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200)-Netzebene zugeordnet werden. Auch bei keramischer Deposition liegt also eine Abweichung des Reflexes gegenüber dem Literaturwert vor, vermutlich ebenfalls aufgrund tensiler Verspannung, wie bei der metallischen Deposition. Bei  $35,7^\circ$  können schwach ausgeprägte Reflexe an der (111)-Netzebene von  $\text{Cu}_2\text{O}$  beobachtet werden. Wie auch bei der metallisch reaktiven Deposition liegt eine Verschiebung gegenüber dem Literaturwert vor. Bei höheren Sauerstoffflüssen treten Reflexe zwischen  $35$  und  $36^\circ$  auf, ebenso wie im Bereich zwischen  $38$  und  $39^\circ$ . Die Reflexe zwischen  $35$  und  $36^\circ$  können der  $\text{CuO}$ -(-111)-Netzebene zugeordnet werden. Die Reflexe um  $38,3^\circ$  lassen sich auf Streuungen an der  $\text{CuO}$ -(111)-Netzebene zurückführen.

Um die Synthese der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu untersuchen ist es also notwendig, den Bereich von 0 bis 1,0 sccm Sauerstofffluss genauer zu betrachten. Dazu wurde eine weitere Probenserie mit Sauerstoffvariationen von 0,1 sccm in diesem Flussbereich hergestellt (Depositionsreihe O2). Die Abbildung 44 zeigt die Diffraktometriespektren dieser Probenserie. Bei Proben mit Flüssen von weniger als 0,7 sccm tritt die bereits in der ersten Serie beobachtete Streuung an der (200)-Netzebene von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf. Die höchsten Intensitäten und niedrigsten Halbwertsbreiten werden bei 0,4 sccm erzielt. Im Bereich von 0,6 bis 0,7 sccm verliert der Reflex deutlich an Intensität, die Gitterkonstante verringert sich. Parallel dazu treten die bereits in Abbildung 43 beobachteten Reflexe der  $\text{CuO}$ -(-111)-Netzebene um  $35,4^\circ$  auf.

Berechnungen der Halbwertsbreite mit Hilfe der Scherrer-Formel ergeben Korngrößen von bis zu 17 nm für die keramisch gesputterte  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase. Die erzielten Kristallite sind damit kleiner als die der metallisch gesputterten Proben.

Im Gegensatz zu den metallisch auf Glas deponierten Dünnschichten konnten bei keramischer Deposition keine Hinweise auf die Phase  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  gefunden werden. Da in beiden Fällen auf die gleichen Substrate zurückgegriffen wurde und die Sputterparameter abgesehen von der Wahl des Targetmaterials identisch waren, ist vermutlich der Zustand der Targetpartikel, die die Substratoberfläche erreichen, für diesen Unterschied verantwortlich. Bei Depositionen vom metallischen Target werden die Kupferatome einzeln oder in Clustern aus dem Target heraus gesputtert und reagieren erst im Plasma mit den Sauerstoffatomen. Im Falle des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Targets werden vermutlich zusätzlich zu einzelnen Kupferatomen bereits nennenswerte Anteile von Kupfer-Sauerstoffverbindungen ( $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$ ) aus dem Target geschlagen, somit wird eine Bildung der Verbindung  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  erschwert.

In Abbildung 45 ist eine Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme einer keramisch bei einem Sauerstofffluss von 0,4 sccm gesputterten Dünnschicht dargestellt. Die Oberflächenrauigkeit liegt im Bereich von 10 nm.

Bereits in [DSM07] wurde die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Substrattemperatur während des Sputtervorganges vom metallischen Target untersucht. In diesem Abschnitt werden die entsprechenden Ergebnisse für keramisch gesputterte Proben vorgestellt. Für die temperaturabhängige Depositionsreihe (OT) wurde die Substrattemperatur zu Beginn des

Sputtervorganges in Schritten von 100 auf bis zu 600°C variiert. Als Sputtergas wurde Argon mit einem Fluss von 5,0 sccm verwendet, Sauerstoff wurde nicht zugegeben.

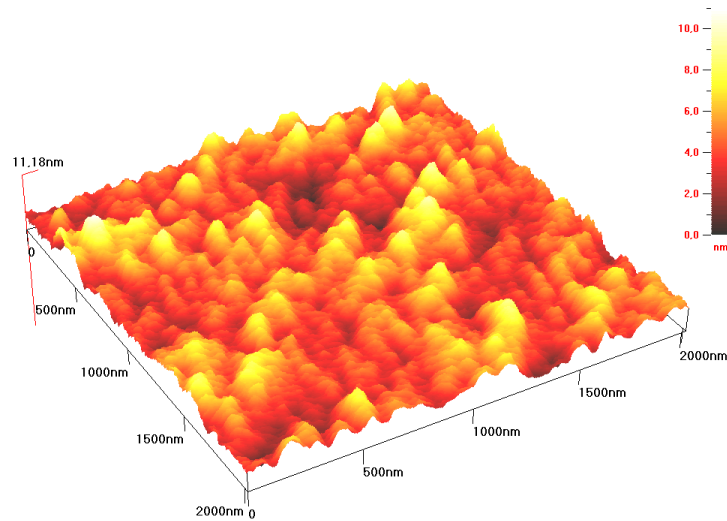


ABBILDUNG 45: AFM-AUFNAHME DER OBERFLÄCHE EINER KERAMISCH GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}$ -DÜNNSCICHT.

In Abbildung 46 sind die mittels Röntgendiffraktometrie erhaltenen Übersichtsspektren der temperaturabhängigen Probenserie dargestellt. Die Spektren der Proben mit Temperaturen von 200°C und höher wurden mit einem Faktor fünf multipliziert dargestellt, um einen besseren Überblick zu gewähren.

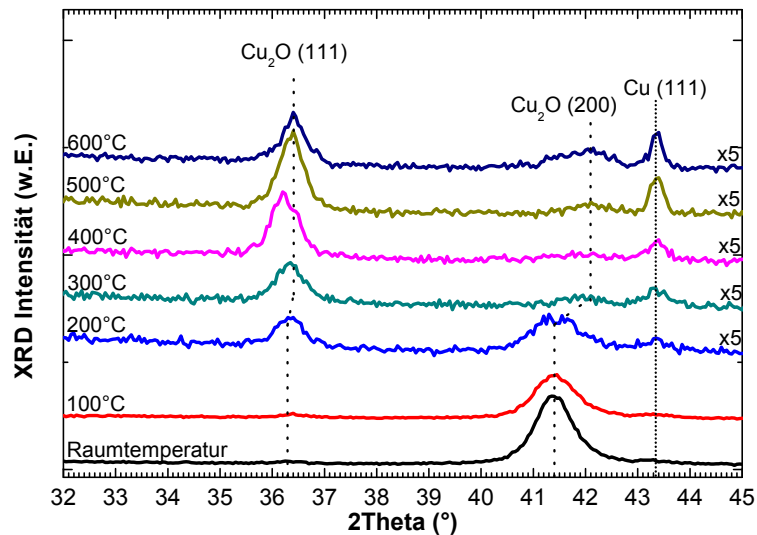
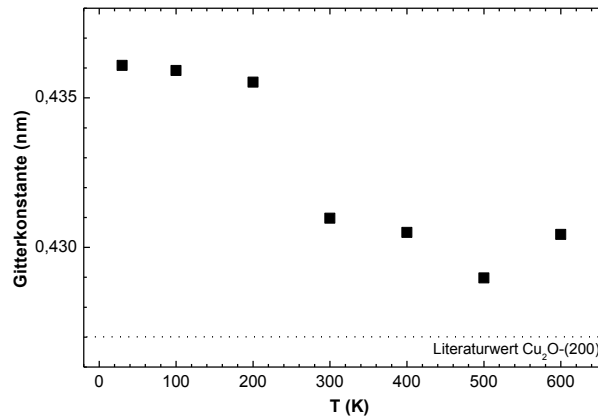


ABBILDUNG 46: XRD-ÜBERSICHTSSPEKTREN DER TEMPERATURABHÄNGIG VOM KERAMISCHEN TARGET DEPONIERTE PROBENSERIE.

Der bei Raumtemperatur dominierende (200)-Reflex (um  $41,4^\circ$ ) des  $\text{Cu}_2\text{O}$  verringert seine Intensität und erhöht seine Halbwertsbreite während der Temperaturschritte von 100 bis 300°C deutlich. Bei höheren Temperaturen ist er kaum noch als



diskreter Reflex erkennbar und liegt für alle Proben die bei mehr als 300°C hergestellt wurden bei einem Winkel von 42,1°, also näher am Bereich der Literaturwerte. In Abbildung 47 sind die Gitterkonstanten der Cu<sub>2</sub>O-(200)-Netzebene in Abhängigkeit von der Sputtertemperatur dargestellt.



**ABBILDUNG 47: NETZEBENENABSTAND DES Cu<sub>2</sub>O-(200)-REFLEXES IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SUBSTRATTEMPERATUR BEIM SPUTTERVORGANG.**

Im Temperaturbereich ab 200°C treten Reflexe bei etwa 36° und 43° auf, die mit zunehmender Substrattemperatur an Intensität und Schärfe gewinnen. Der Reflex bei etwa 36° kann der Cu<sub>2</sub>O-(111)-Netzebene zugeordnet werden. Für Temperaturen unterhalb von 300°C liegt er bei etwa 36,3° und verändert seine Position bei höheren Temperaturen auf etwa 36,5°. Zusätzlich gewinnt er insbesondere relativ zur Streuung an der (200)-Netzebene deutlich an Intensität. Der Reflex bei etwa 43° ist vermutlich der Cu-(111)-Phase zuzuordnen. Eine höhere Substrattemperatur fördert offenbar die Bildung von Kupferphasen in der Probe.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur hat also eine Verringerung der Schichtverspannung zur Folge. Die Streuung an der Netzebene (111) wird stärker, dafür die an der (200)-Netzebene geringer. Beide Winkellagen nähern sich mit zunehmender Temperatur dem simulierten, unverspannten Cu<sub>2</sub>O-Kristall an. Die bei niedrigen Substrattemperaturen auftretenden Verspannungen und ihr Verschwinden bei höheren Temperaturen lassen sich möglicherweise durch thermische Prozesse am Substrat erklären: Das über dem Substrat befindliche Plasma hat eine Temperatur im Bereich von einigen Tausend °C, der Substrathalter zunächst eine knapp oberhalb der Raumtemperatur. Im Laufe der Deposition wird der Substrathalter zwar auf 100-140°C erhitzt (je nach Depositionsdauer), das Substrat selbst ist jedoch einige Millimeter dick und ein sehr schlechter thermischer Leiter. Die Schicht auf der Substratoberseite wird also bei vergleichsweise hohen Temperaturen abgeschieden, das Substrat ist jedoch nur auf seiner Oberseite vergleichbar heiß. Daher besitzt das abgeschiedene Material eine vergleichsweise hohe Gitterkonstante, die es auch nach dem Abkühlungsprozess beibehält, denn das Substrat verringert seine Ausdehnung aufgrund der geringen Temperaturdifferenz zwischen Substratvolumen und Raumtemperatur nur wenig. Die Schicht kühlt ab, kann jedoch nicht entsprechend ihrer Temperaturänderung relaxieren und

verspannt so bei höherer Gitterkonstante. Wird jedoch die Deposition auf einem erwärmten Substrat durchgeführt, so erfolgt im Zuge der Abkühlung eine gemeinsame Volumenverringerng von Substrat und Dünnschicht. Die Gitterkonstante der Dünnschicht liegt dann näher an den Literaturwerten. Diese Interpretation erklärt auch, warum die Depositionen auf MgO zu keinen verbesserten Ergebnissen geführt haben. Das Problem der thermischen Kontraktion eines Volumensubstrats und einer dem Plasma ausgesetzten und entsprechend erhitzten Schicht ist auch hier vorhanden.

Eine Veränderung in der Winkellage des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200)-Reflexes bei metallisch-reaktiver Deposition von  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde bereits in [DSM07] dokumentiert. Auch in den dort vorgestellten Messungen wird die Intensität des Reflexes mit zunehmender Temperatur deutlich geringer. Die im Rahmen dieser Probenserie festgestellte Dominanz des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(111)-Reflexes bei höheren Substrattemperaturen wurde in [DSM07] jedoch nicht beobachtet.

### 5.1.2 STÖCHIOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde die Stöchiometrie der Probenserien untersucht. Die Messungen wurden an der Rasterelektronenmikroskopieanlage im Institut für Physikalische Chemie durchgeführt. Für die Messung wurde eine Kathodenspannung von 10kV verwendet, die Fokussierungsentfernung betrug 7 mm.

In Abbildung 48 ist das atomare Verhältnis von Cu zu O-Atomen für die metallisch auf Glassubstraten gesputterten Dünnschichten dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass im Flussbereich von 1,8-2,1 sccm das Verhältnis nahe bei 2 liegt, was die Existenz einer dominierenden  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Phase in diesem Flussbereich bestätigt. Da die Detektion von Sauerstoff, einem vergleichsweise leichten Element, sehr fehleranfällig ist, liegt das Cu/O-Verhältnis innerhalb der zu erwartenden Messungenauigkeit. Im höheren Flussbereich verringert sich das Cu/O-Verhältnis und erreicht bei etwa 3,2 einen Wert von 1, was der Phase CuO entspricht. Im Bereich zwischen 2,4 und 3,0 sccm wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung die Phase  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  detektiert. Hinweise auf die Existenz dieser Phase finden sich auch in den EDX-Messungen. Im Sauerstoffflussbereich von 2,4 bis 3,0 sccm schwankt das Cu/O-Verhältnis zwischen 1,03 und 1,4 ohne eine erkennbar abfallende Tendenz. Das Cu/O-Verhältnis für die Verbindung  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  liegt bei etwa 1,33, also im Bereich der Messergebnisse.

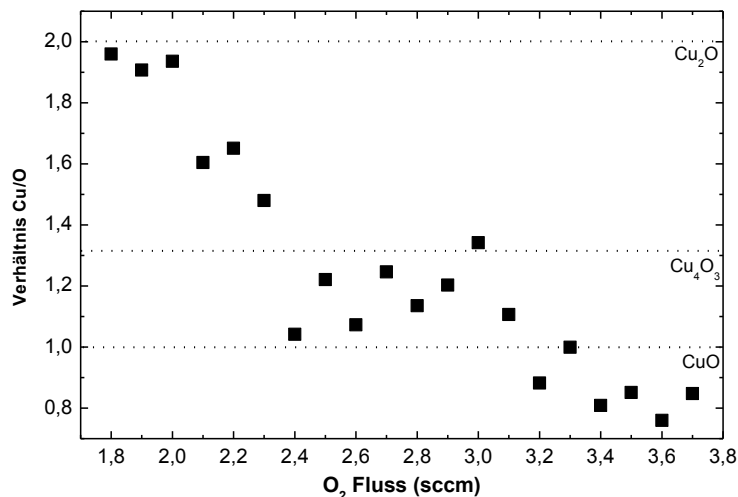


ABBILDUNG 48: ERGEBNISSE DER EDX MESSUNGEN. AUFGETRAGEN IST DAS VERHÄLTNISS VON KUPFER UND SAUERSTOFFATOMEN GEGEN DEN SAUERSTOFFFLUSS.

Auch an den keramisch gesputterten Probenreihen wurden EDX-Messungen durchgeführt. Die Cu/O-Verhältnisse für beide Probenreihen sind in Abbildung 49 zusammengefasst dargestellt.

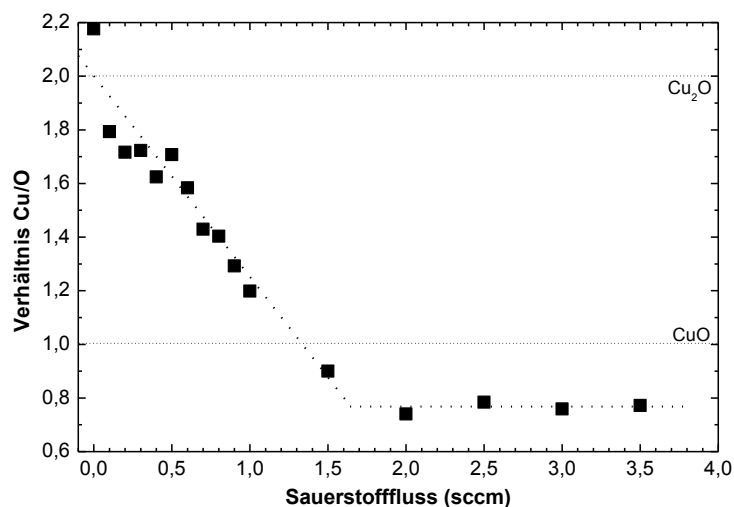


ABBILDUNG 49: VERHÄLTNISS VON (ATOMARER) KUPFER- ZU SAUERSTOFFANZAHL FÜR DIE PROBENREIHEN (1) UND (2) AUFGETRAGEN GEGEN DEN SAUERSTOFFFLUSS.

Im Flussbereich von 0,1 bis 0,5 sccm kann ein Plateau erahnt werden: Das Verhältnis von Cu zu O liegt in diesem Bereich zwischen 1,7 und 1,8. Im Rahmen der Messgenauigkeit der EDX kann in diesem Bereich von stöchiometrischem Cu<sub>2</sub>O ausgegangen werden.

Von 0,5 sccm an aufwärts fällt das Verhältnis bis auf 0,8 ab und verbleibt auf diesem Niveau bis zum Fluss von 3,5 sccm. Im Gegensatz zu den metallisch gesputterten Proben findet sich keine Häufung von Messwerten im Bereich von Cu/O=1,33. Neben

den Röntgenbeugungsmessungen deuten also auch die EDX-Ergebnisse darauf hin, dass bei keramischer Deposition die Phase  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  vermieden werden kann.

Die temperaturabhängig vom keramischen Target gesputterte Probenserie zeigte ein Cu/O-Verhältnis, das zwischen 2,1 und 2,35 unsystematisch streut (nicht dargestellt). Wie bereits in den Röntgendiffraktometriespektren anhand der auftretenden Kupferphasen beobachtet, liegt bei höheren Substrattemperaturen kupferreiches Wachstum vor.

Bei einigen Messungen der beiden Probenreihen traten Verunreinigungen von etwa 2-4% Kohlenstoff auf (bezogen auf die Zahlenverhältnisse der Atome), dies wird jedoch bei der EDX-Anlage häufig detektiert. Der Grund dafür ist vermutlich die Benutzung von Graphit-Klebpads zur Probenhalterung. Bei Messungen ohne Graphit-Pads mit Leitsilber als Klebung und Kontaktierung wurden keine Kohlenstoffverunreinigungen festgestellt. Verunreinigungen durch andere Elemente wurden in keiner der untersuchten Proben detektiert.

### 5.1.3 SCHICHTDICKENBESTIMMUNG

Zur Bestimmung der optischen und elektrischen Eigenschaften ist die Kenntnis der Schichtdicke der untersuchten Proben von essentieller Bedeutung. Denn sowohl im Spezifischen Widerstand und der Ladungsträgerkonzentration als auch im Absorptionskoeffizienten ist sie enthalten. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden drei Verfahren angewendet. Zum einen wurde ein Profilometer benutzt. Dieses besteht aus einer vertikal beweglichen Nadel, deren Position mit einem X-Y-Schreiber festgehalten wird. Auf der Probe muss eine Abbruchkante zwischen deponierter Dünnschicht und Substrat erzeugt werden. Die Schichtkontur, insbesondere die Abbruchkante, wird dann durch die rasternde Nadel abgefahren und durch den X-Y-Schreiber notiert.

Des Weiteren wurden XRR-Messungen durchgeführt. Die dazu verwendeten Proben dürfen eine Dicke von 300 nm nicht überschreiten, da ansonsten die Oszillationen im Reflexionsbild unterdrückt werden. Die für XRR-Messungen benötigten Proben wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie die bereits vorgestellten Proben, mit der Ausnahme, dass ihre Depositionszeit nur 5 Minuten betrug.

Die keramisch deponierten Kupferoxid-Dünnschichten wurden zusätzlich mit Hilfe von Spektroskopischer Ellipsometrie vermessen.

Die Wachstumsgeschwindigkeit bei einer Sputterleistung von 300 W lag bei metallischer Deposition bei etwa  $26 \text{ nm}/\text{min}$ . Bei keramischer Deposition lag sie bei 200 W Sputterleistung bei etwa  $12 \text{ nm}/\text{min}$ .

### 5.1.4 ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN

Mit Hilfe des im Kapitel 4.6 vorgestellten Van-der-Pauw-Messverfahrens wurden die metallisch und die keramisch gesputterten Proben elektrisch charakterisiert. Abbildung 50 zeigt den ermittelten spezifischen Widerstand der metallisch auf Glas gesputterten Proben in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses während der Deposition. Die Messwerte schwanken unsystematisch im Bereich von 8 bis 200  $\Omega\text{cm}$ . Eine klare Tendenz ist nicht zu erkennen, weder in den Bereichen in denen mit Hilfe von Röntgenbeugung und EDX die Phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  festgestellt wurde, noch im  $\text{CuO}$ -dominierten Flussbereich. Auch kann kein Hinweis auf die Phase  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  gefunden werden. Die Ladungsträgerkonzentration streut ähnlich stark, sie liegt für den Großteil der Proben im Bereich von  $10^{18}$  bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Die Ladungsträgerbeweglichkeiten liegen im Bereich von  $0,1\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , sie besitzen eine mit dem Sauerstofffluss abnehmende Tendenz (beides nicht dargestellt).

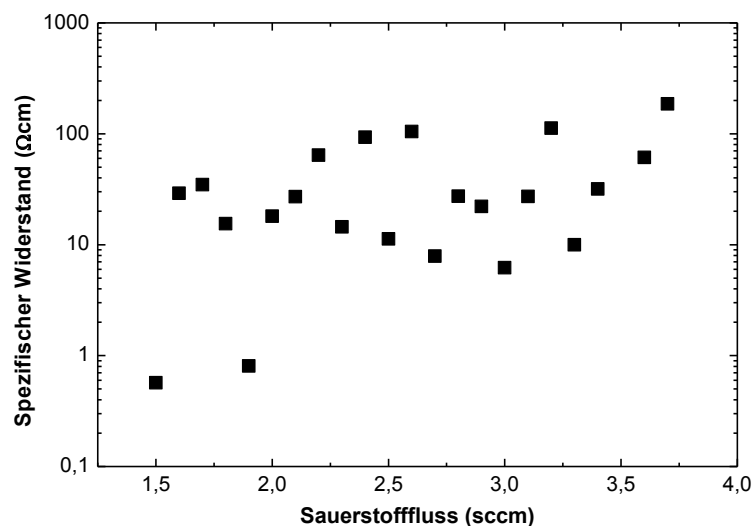
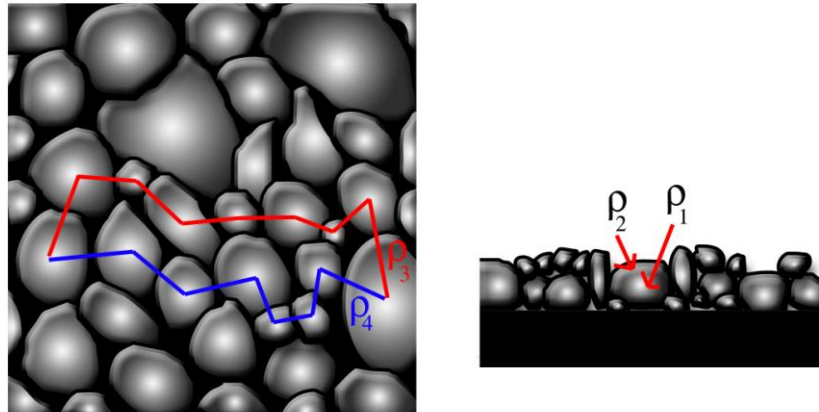


ABBILDUNG 50: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER AUF GLASSUBSTRATEN DEPONIERTEN PROBENSERIE, AUFGETRAGEN GEGEN DEN SAUERSTOFFFLUSS.

Eine mögliche Erklärung der stark schwankenden Messwerte könnte in der polykristallinen Natur der gesputterten Proben liegen. Wie mittels Rasterkraftmikroskopie (Abbildung 45) und mittels Röntgenbeugung an den  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten nachgewiesen wurde, bestehen die gesputterten Proben aus Kristalliten mit Größen unterhalb von 30 nm. Die Stöchiometrie und damit die elektrischen Eigenschaften können sich von Kristallit zu Kristallit ändern und auch in den jeweiligen Kristalliten von innen nach außen. So ist es wahrscheinlich, an der Kristallitoberfläche auf einen erhöhten Sauerstoffanteil zu stoßen, da die Oberfläche ständig der Umgebungsluft ausgesetzt ist. Auch bilden sogenannte „Dangling Bonds“, Atome mit nicht vollständig abgesättigten Bindungen, an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Luft gute Anlagerungspunkte für Gase aus der Luft. Diese könnten kompensierend wirken, möglicherweise aber auch schwach gebundene Ladungsträger für den Transport zu Verfügung stellen. Aufladungseffekte können dafür sorgen, dass Pfade durch die Probe mit unterschiedlichem elektrischem

Widerstand entstehen. Die Leitfähigkeit würde dann nicht wie in der idealisierten Modellvorstellung des Van-der-Pauw-Messverfahrens über eine in Bezug auf die spezifische Leitfähigkeit homogene Probe gemessen werden, sondern könnte sich von Pfad zu Pfad unterscheiden. In der Abbildung 51 sind in der linken Darstellung zwei Pfade mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten (rot und blau) markiert. Auf der rechten Seite ist eine Probe in Seitenansicht dargestellt. Die Leitfähigkeiten in der Umgebung der beiden Punkte  $\rho_1$  und  $\rho_2$  im selben Kristallit unterscheiden sich.



**ABBILDUNG 51: ILLUSTRATION EINER POLYKRISTALLINEN PROBE VON OBEN UND VON DER SEITE. IM BILD LINKS SIND WEGE MIT UNTERSCHIEDLICHEN WIDERSTÄNDEN EINGEZEICHNET. IM RECHTEN BILD IST DER UNTERSCHIED IM SPEZIFISCHEN WIDERSTAND INNERHALB EINES KRISTALLITS ANGEDEUTET.**

Eine andere Erklärung ist möglicherweise in der maximalen Auflösung der Messapparatur zu finden. Die bei der Messung relevante Größe, die Hallspannung, ist direkt von Schichtdicke und der Leitfähigkeit der Probe abhängig. Proben mit geringer Schichtdicke und schlechten Leitungseigenschaften liegen im kaum noch zuverlässig messbaren Bereich ( $<1$  mV), vor allem da das verwendete Netzgerät Störströme in den Messkabeln hervorruft. Diese beiden Faktoren führen möglicherweise zu starken Schwankungen in den Messwerten für Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit. Die Messergebnisse zum spezifischen Widerstand sind deutlich zuverlässiger, denn die relevante Messgröße, in diesem Fall die Spannung in Stromrichtung, ist um mehrere Größenordnungen höher als die Hallspannung.

Auch die keramisch hergestellten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten wurden elektrisch charakterisiert. Die Messungen des spezifischen Widerstandes, der Ladungsträgerdichte und der Beweglichkeit der Ladungsträger ergaben im Vergleich zu den metallisch-reaktiv gesputterten Proben einige bemerkenswerte Unterschiede. Abbildung 52 zeigt den spezifischen Widerstand der Proben der Serien (O1) und (O2). Im Bereich von 0 bis 1,5 sccm beträgt der Widerstand zwischen  $4 \cdot 10^3$  und  $1 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$  mit klar abfallender Tendenz, was deutlich höher ist als bei den metallisch-reaktiven Proben. Dort wurden spezifische Widerstände im Bereich von  $10^1$  bis  $3 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$  gemessen. Zwischen den Proben zu 1,5 und 2 sccm findet ein drastischer Einbruch des Widerstandes statt: Er verringert sich um zwei

Größenordnungen. Der Effekt korreliert mit dem Auftreten des CuO-(111)- bzw. CuO-(200)-Reflexes. Bei den metallisch-reaktiven Proben konnte ein solcher Sprung nicht beobachtet werden (vergleiche Abbildung 50).

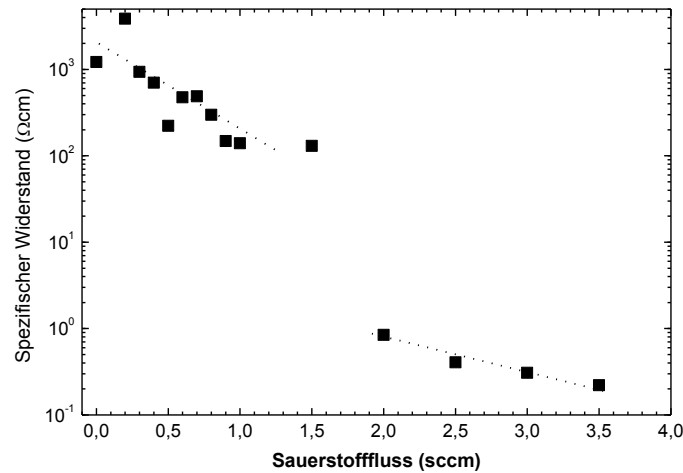


ABBILDUNG 52: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER PROBEN IN DEN SERIEN (O1) UND (O2).

Die Ladungsträgerkonzentration der Serien (O1) und (O2) ist in Abbildung 53 dargestellt. Für die Proben mit Flüssen unter 1,5 sccm Sauerstoff kann eine ansteigende Tendenz der Ladungsträgerkonzentration festgestellt werden: Die Werte liegen im Bereich von  $10^{13}$  bis  $10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$  und sind damit deutlich niedriger als die der sauerstoffarmen Proben der metallisch-reaktiven Serie. Auch für die Proben bei höheren Flüssen ergeben sich Unterschiede zwischen den beiden verwendeten Target-Typen. Bei den keramisch hergestellten Proben steigt die Anzahl der bei Raumtemperatur freien Ladungsträger auf  $10^{19}$ - $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  und bildet dort eine Art Plateau. Die Ladungsträgerkonzentrationen, die bei den metallisch-reaktiven Proben gemessen wurden, schwanken um mehrere Größenordnungen und liegen mit wenigen Ausnahmen bei deutlich geringeren Werten.

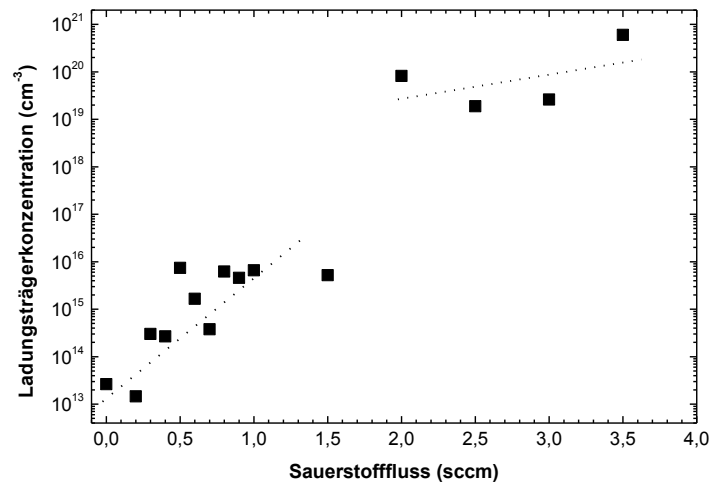


ABBILDUNG 53: KONZENTRATION DER FREIEN LADUNGSTRÄGER DER PROBEN IN DEN SERIEN (O1) UND (O2).

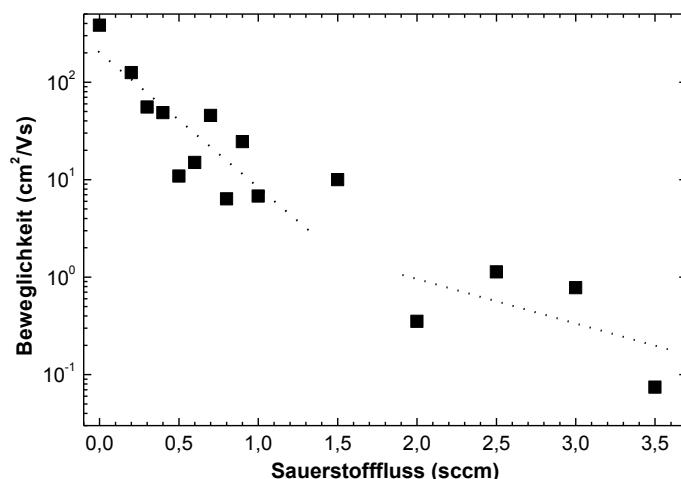


ABBILDUNG 54: LADUNGSTRÄGERBEWEGLICHKEIT DER PROBEN IN DEN SERIEN (O1) UND (O2).

Ähnlich wie bei der Ladungsträgerkonzentration gibt es auch bei der Beweglichkeit deutliche Unterschiede zwischen den Messergebnissen bei verschiedenen Sauerstoffflüssen (Abbildung 54). Im Flussbereich von 1,5  $\text{sccm}$  und weniger liegen die gemessenen Werte bei 60 bis 200  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , die Tendenz ist deutlich abfallend. Auch hier tritt bei 1,5 bis 2  $\text{sccm}$  ein Sprung in den Messwerten auf. Die Beweglichkeiten der sauerstoffreicher gesputterten Proben liegen im Bereich von nur 0,02 bis 2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Die Vermutung liegt nahe, dass Elektron-Elektron-Wechselwirkungen bei den höheren Ladungsträgerkonzentrationen die Beweglichkeit negativ beeinflussen. Dieser Effekt tritt bei den keramisch gesputterten Proben (Abbildung 54) mit mehr als 1,5  $\text{sccm}$  Sauerstofffluss auf.

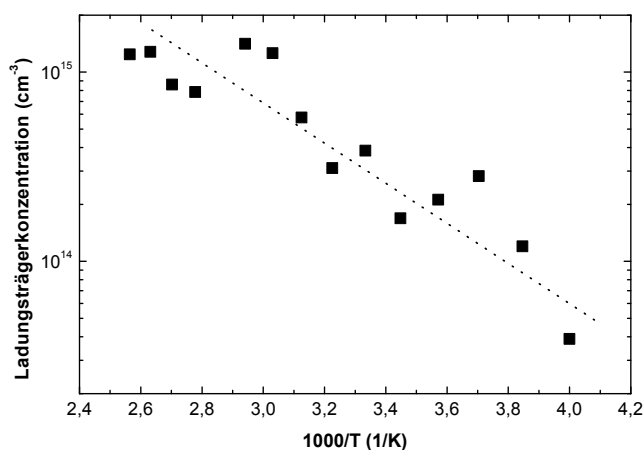


ABBILDUNG 55: TEMPERATURABHÄNGIGE LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION EINER OHNE ZUGABE VON SAUERSTOFFGAS KERAMISCH GESPUTTERTEN PROBE.

Abbildung 55 zeigt die Ladungsträgerkonzentration, die für eine keramisch gesputterte Kupferoxid-Schicht ohne Sauerstoffzugabe durch temperaturabhängige Hallmessung ermittelt wurde. Die Messwerte sind in Abhängigkeit von der inversen



Temperatur aufgetragen. Dies entspricht einer gängigen Konvention, die die Berechnung von Anregungsenergien erleichtert. Die Ladungsträgerkonzentration steigt mit zunehmender Temperatur von etwa  $2 \cdot 10^{14}$  auf  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  an. Die Messung erfolgte bei Temperaturen von 250 bis 400 K. Da die Ladungsträgerkonzentration von der Temperatur abhängig ist, liegt halbleitendes Verhalten vor. Eine metallische Entartung tritt also beim Sputtern vom keramischen Target ohne Sauerstoffzugabe nicht auf. Die Aktivierungsenergie, die zum Anstieg der Ladungsträgerkonzentration führt, liegt bei etwa 400 meV.

### 5.1.5 RAMAN-MESSUNGEN

Die keramisch gesputterten Kupferoxid-Proben wurden mit dem im I. Physikalischen Institut vorhandenen Raman-Spektrometer untersucht. Dabei wurde sowohl rotes (633 nm) als auch grünes (532 nm) Laserlicht verwendet. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden mit grünem Laserlicht erzielt. Der besseren Übersicht wegen werden sie nach Sauerstoffflüssen geordnet in zwei verschiedenen Graphen dargestellt. Abbildung 56 zeigt die bei niedrigen Sauerstoffflüssen (0,1 bis 0,5 sccm), Abbildung 57 die bei höheren Sauerstoffflüssen (1,5 bis 3,0 sccm) synthetisierten Proben.

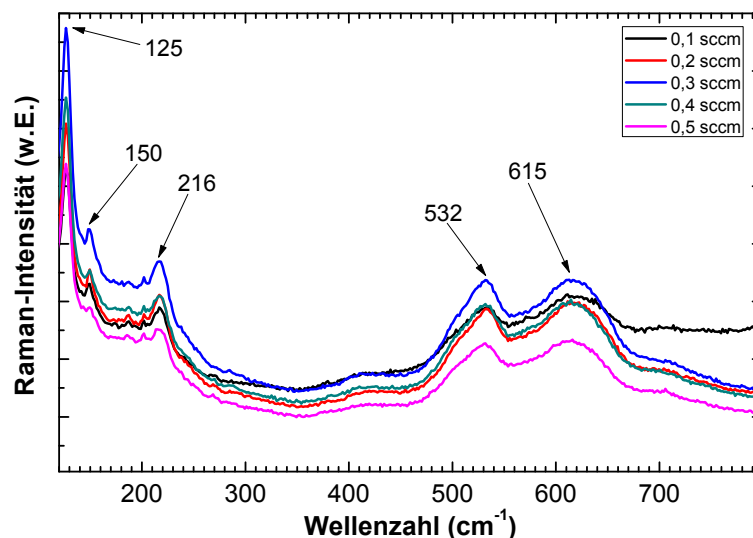


ABBILDUNG 56: RAMAN-MESSUNGEN BEI ANREGUNG MIT GRÜNEM LASERLICHT (532 NM) AN KERAMISCH GESPUTTERTEN KUPFEROXIDEN MIT NIEDRIGEN SAUERSTOFFFLÜSSEN.

Bei niedrigen Sauerstoffflüssen konnten Moden bei den Wellenzahlen 125, 150, 216, 532 und 615  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die Moden bei 150 und 216  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für den Halbleiter  $\text{Cu}_2\text{O}$  und wurden bereits in der Einleitung zum Materialsystem erwähnt [BNR69],[RS89],[PCM75]. Die Mode bei 532  $\text{cm}^{-1}$  kann vermutlich mit einer Verschiebung der Mode bei 515  $\text{cm}^{-1}$  erklärt werden [PCM75],[RS89]. In diesen Veröffentlichungen wurden jeweils Einkristalle untersucht. Die bereits im Kapitel 5.1.1 anhand von Diffraktometriemessungen

nachgewiesenen Verspannungen in den untersuchten Proben können sich in der Position der Raman-Moden bemerkbar machen und die Abweichung im Vergleich zu den Einkristall-Literaturwerten erklären. Eine vergleichbare Abweichung betrifft auch die Mode bei  $615\text{ cm}^{-1}$ , die sich vermutlich auf eine verschobene Mode bei  $609\text{ cm}^{-1}$  [BNR69] oder  $633\text{ cm}^{-1}$  [RS89] zurückführen lässt. Eine weitere Mode mit hoher Intensität kann bei  $125\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um die verschobene Mode bei  $110\text{ cm}^{-1}$ . [PCM75],[RS89]. Ein direkter Einfluss des Glassubstrates auf die Messungen kann ausgeschlossen werden, da in entsprechenden Kontrollmessungen mit unbeschichteten Substraten keine charakteristischen Moden festgestellt wurden.

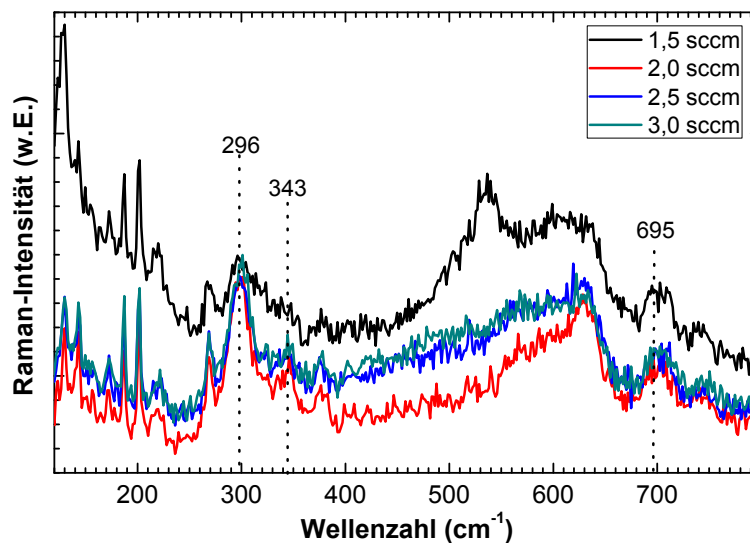


ABBILDUNG 57: RAMAN-MESSUNGEN BEI ANREGUNG MIT GRÜNEM LASERLICHT (532 NM) AN KERAMISCH GESPUTTERTEN KUPFEROXIDEN MIT HOHEN SAUERSTOFFFLÜSSEN.

Die bei einem Sauerstofffluss von  $1,5\text{ sccm}$  hergestellte Probe (Abbildung 57) zeigen die für  $\text{Cu}_2\text{O}$  charakteristischen Moden bei  $125, 150, 216, 532$  und  $615\text{ cm}^{-1}$ , diese verlieren jedoch mit zunehmendem Sauerstofffluss deutlich an Intensität. Dafür treten bei den Wellenzahlen  $296, 343$  und  $695\text{ cm}^{-1}$  Moden auf, die nach [CIR89],[GKY90] charakteristisch für  $\text{CuO}$  sind. Sie gewinnen mit zunehmendem Sauerstofffluss an Intensität. Es treten keine Abweichungen zu den Literaturwerten auf, die gemessenen Wellenzahlen liegen zwischen den in den Veröffentlichungen angegebenen Werten.

Um den Übergang von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{CuO}$  mit zunehmendem Sauerstofffluss quantitativ erfassen zu können wurde eine Normierung der Messwerte auf das Integral des jeweiligen Graphen durchgeführt. Dazu wurde der jeweilige Extremwert durch das Integral des Messgraphen dividiert. Der so erhaltene Wert für eine Mode ist ein Maß dafür, wie deutlich die Mode im Vergleich zu anderen Moden derselben Probe und im Vergleich zur Hintergrundstreuung der Probe erkennbar ist. Unter der Annahme, dass die Lichtmenge, die mit der Probe wechselwirkt, linear mit der Hintergrundstreuung zusammenhängt, können auch zwischen verschiedenen Proben Vergleiche hergestellt werden. In Abbildung 58 ist diese „normierte

Ramanintensität“ für einige charakteristische Moden von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  gegen den Sauerstofffluss während der Deposition aufgetragen.

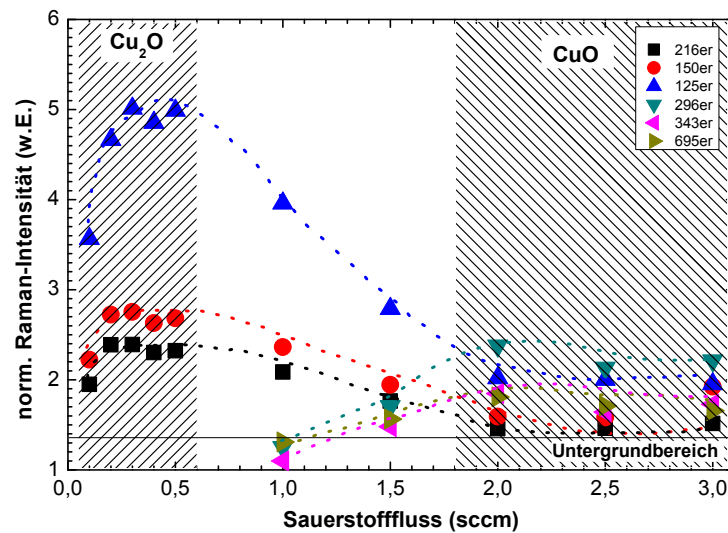


ABBILDUNG 58: RAMAN-MESSUNGEN BEI ANREGUNG MIT GRÜNEM LASERLICHT (532 NM) AN KERAMISCH GESPUTTERTEN KUPFEROXIDEN MIT HOHEN SAUERSTOFFFLÜSSEN.

Die relative Intensität der für  $\text{Cu}_2\text{O}$  charakteristischen Moden bei 216, 150 und 125  $\text{cm}^{-1}$  steigt zunächst mit dem Sauerstofffluss an und wird im Bereich von 0,3 bis 0,4 sccm maximal. Dies entspricht dem Bereich, in dem mittels Röntgenbeugung die beste kristalline Qualität von  $\text{Cu}_2\text{O}$  detektiert wurde. Im Übergangsbereich sinken die Intensitäten deutlich ab und verschwinden teilweise im Untergrund der Messung. Dieser ist in der Abbildung skizzenhaft angedeutet. Da für jede Probe eine eigene Normierung auf diesen Untergrund erfolgt ist, kann dieser nicht für alle Proben pauschal angegeben werden, sondern ist von der jeweiligen Probe abhängig. Parallel zum Intensitätsverlust der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Moden treten die Moden bei 296, 343 und 695  $\text{cm}^{-1}$  aus dem Hintergrund hervor. Sie besitzen kein klar definiertes Maximum, bleiben jedoch im Bereich von 2,0 sccm an aufwärts auf nahezu konstantem Niveau. In diesem Flussbereich wurde mittels Röntgenbeugung eine  $\text{CuO}$ -Struktur beobachtet, durch EDX-Messungen konnte ein entsprechendes  $\text{Cu/O}$ -Verhältnis nachgewiesen werden.

Bereits im vorangegangenen Abschnitt wurde auf die Abweichung einiger gemessener  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Moden von den Literaturwerten hingewiesen. Als Grund für diese Abweichung wurden Verspannungen der Dünnschicht angegeben. Diese Begründung soll hier eingehender erläutert werden. Bereits in Kapitel 5.1.1 wurden Abweichungen in den Röntgenreflexen der (200)- und (111)-Netzebenen von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu den Literaturwerten festgestellt. Dort konnte gezeigt werden, dass eine Simulation des Röntgenspektrums von  $\text{Cu}_2\text{O}$  diese Abweichung erklären kann, wenn eine leicht vergrößerte Gitterkonstante angenommen wird. Auch eine Abweichung in den Intensitätsverhältnissen der beiden Reflexe konnte dadurch erklärt werden. Die untersuchten Schichten weisen Verspannungen auf, vermutlich aufgrund der deutlichen Temperaturunterschiede zwischen dem Plasma und der Sputterschicht

einerseits und dem Substratvolumen und dem Substrathalter andererseits. Durch Veränderung der Substrattemperatur konnten diese Verspannungen reduziert werden, jedoch nur auf Kosten der strukturellen Qualität der Dünnschicht. Da bei verspannten Kristallen die Gitterkonstanten andere Werte besitzen, hat dies unter Umständen Auswirkungen auf die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte. Beide Effekte, die Änderung der Abstände und die der Kräfte bzw. Federkonstanten zwischen den Atomen, können zu veränderten Raman-Moden führen. Um diese Annahme zu untermauern, wurden Raman-Messungen an einem  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Volumenkristall durchgeführt. Dieser Kristall wurde nicht in einem Labor synthetisiert, sondern entstammt einer zentralafrikanischen Mine und hat einen Durchmesser von weniger als 2 mm. In Abbildung 59 ist das Raman-Spektrum des Volumenkristalls dem der bei 0,3 sccm Sauerstofffluss synthetisierten Dünnschicht gegenübergestellt.

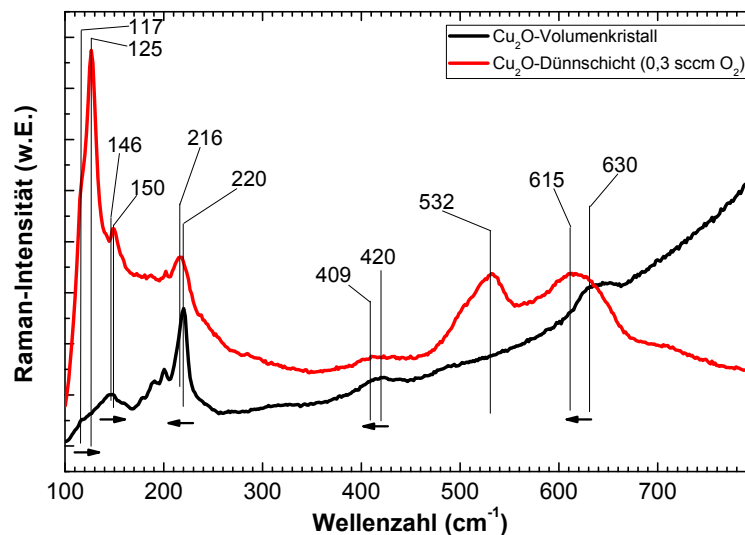


ABBILDUNG 59: RAMAN-MESSUNGEN AN EINEM  $\text{Cu}_2\text{O}$ -VOLUMENKRISTALL UND AN EINER BEI 0,3 SCCM SAUERSTOFFFLUSS SYNTHETISIERTEN DÜNNSCHEIT.

Für alle detektierten Moden ergeben sich mehr oder weniger große Abweichungen zwischen der Dünnschicht und dem Volumenkristall. Diese Abweichungen sind für einige Moden, wie die bei 219 bzw. 216  $\text{cm}^{-1}$  sehr gering. Bei 615 bzw. 630  $\text{cm}^{-1}$  ist sie deutlich größer. Außerdem unterscheiden sich diese Abweichungen hinsichtlich ihrer Richtung. Ein ähnlicher Effekt wird beobachtet, wenn Raman-Messungen unter äußerem Druck durchgeführt werden, wie in [RS89] dokumentiert. Die Arbeitsgruppe um Reimann und Syassen untersuchte  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Volumenkristalle bei Drücken von bis zu 8 GP mittels Raman-Spektroskopie. Es wurden systematische Veränderungen in den Raman-Moden detektiert. Die Veränderungen in den Modenpositionen fielen je nach untersuchter Mode unterschiedlich stark aus und konnte linear gegen den Druck extrapoliert werden. Für Moden mit Wellenzahlen von 160  $\text{cm}^{-1}$  oder weniger nahm die Modenzahl mit dem Druck ab, für solche mit Wellenzahlen über 350  $\text{cm}^{-1}$  nahm sie zu. Bei den in dieser Dissertation untersuchten Proben liegt im Gegensatz zu den in [RS89] kompressiv untersuchten eine tensile Verspannung vor. Deshalb sollten in den gemessenen Moden

gegenseitliche Veränderungen erkennbar sein. Dies ist, wie in Abbildung 59 nachvollzogen werden kann, der Fall: Unterhalb von  $160 \text{ cm}^{-1}$  findet durch die Verspannung eine Veränderung zu höheren Wellenzahlen statt, bei solchen mit höheren Wellenzahlen verringert sich durch die tensile Verspannung die Wellenzahl der jeweiligen Mode (in der Abbildung mit Pfeilen angedeutet). Dieses Verhalten kann als weiteres Indiz für tensile Verspannung der metallisch und keramisch bei unbeheiztem Substrat her gesputterten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten gewertet werden.

### 5.1.6 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Für die optischen Messungen wurden verschiedene Messverfahren herangezogen. Im Spektralbereich von 1-6 eV wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen durchgeführt. Im Bereich von mehr als 2,5 eV wurde zusätzlich das Verfahren der Spektroskopischen Ellipsometrie verwendet, im Bereich der Absorption wurden photothermische Messungen durchgeführt. Dabei wurden Spektrometer des I. Physikalischen Instituts sowie der TU Ilmenau verwendet.

Die im I. Physikalischen Institut durchgeführten Transmissions- und Reflexionsmessungen wurden mit Hilfe eines Lambda-900-Spektrometers durchgeführt. Zur Messung der Absorption wurde eine Blende mit runder, 2 mm durchmessender Öffnung verwendet. Der Messbereich wurde von 190–2000 nm gewählt. Die Auflösung betrug 1 nm. Die Reflexionsmessungen wurden auf einen Gold-Reflektor geeicht, auch hier betrug die Auflösung 1 nm bei einem Messbereich von 400-2000 nm.

In Abbildung 60 sind die Absorptionskoeffizienten zweier keramisch gesputterter Proben als Übersichtsspektrum dargestellt. Probe (A) wurde bei einem Sauerstofffluss von 0,1 sccm hergestellt, Probe (B) bei 3,0 sccm Sauerstofffluss.

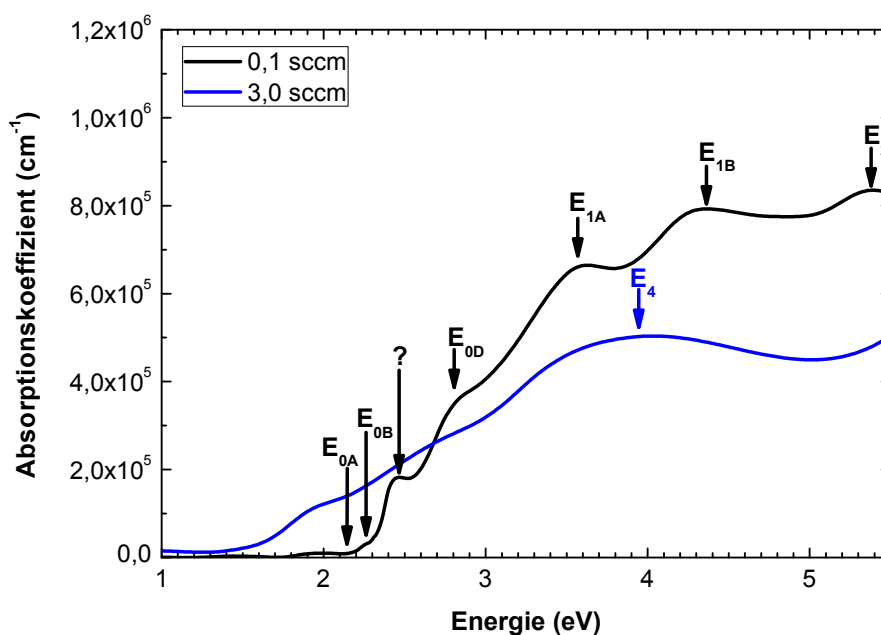


ABBILDUNG 60: ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN DER BEI 0,1 SCCM UND 3,0 SCCM SAUERSTOFF-FLUSS KERAMISCH DEPONIERTEN PROBEN.

Die Absorptionskoeffizienten beider Proben unterscheiden sich deutlich. Bei Probe (A) setzt die Fundamentalabsorption bei etwa 2,1 eV ein. Bei höheren Energien treten mehrere Absorptionsmaxima auf, die vermutlich exzitonischen Ursprungs sind. Anhand der Veröffentlichungen [IKY98] und [MHA79] konnte eine teilweise Zuordnung durchgeführt werden. In Tabelle 6 ist diese zusammengefasst. Ausführliche Erläuterungen zur Bandstruktur von Cu<sub>2</sub>O und den bekannten exzitonischen Absorptionen finden sich in Kapitel 2.1.1.. Die Fundamentalabsorption bei 2,13 eV lässt sich mit dem Übergang E<sub>0A</sub> in Verbindung bringen. Die sehr schwach ausgeprägte Absorption bei 2,26 eV ist vermutlich durch den Übergang E<sub>0B</sub> bedingt. Der Übergang E<sub>0C</sub> ist nicht erkennbar, jedoch bei etwa 2,75 eV der Übergang E<sub>0D</sub>. Zusätzlich zu den Exzitonenserien wurden die drei Absorptionsmaxima E<sub>1A</sub>, E<sub>1B</sub> und E<sub>2</sub> beobachtet. Ein deutlich ausgeprägtes Absorptionsmaximum, das bei 2,41 eV detektiert wurde (mit „?“ markiert), konnte nicht zugeordnet werden. Mögliche Erklärungen dieser Absorption sind schichtdickenbedingte Effekte oder Oberflächenplasmonen. Dies muss jedoch als Spekulation angesehen werden.

Energie	Zugeordnet	Übergang	Literaturwert
2,13 eV	E <sub>0A</sub>	$\Gamma_{7+} \Rightarrow \Gamma_{6+}$	2,17 eV
2,26 eV	E <sub>0B</sub>	$\Gamma_{8+} \Rightarrow \Gamma_{6+}$	2,304 eV
2,41 eV	---	---	---
2,7 – 2,8 eV	E <sub>0D</sub>	$\Gamma_{8+} \Rightarrow \Gamma_{8-}$	2,755 eV
3,57 eV	E <sub>1A</sub>	$X_3 \Rightarrow X_1$	3,45 eV
4,31 eV	E <sub>1B</sub>	$M_1 \Rightarrow M_1$	4,25 eV
5,37 eV	E <sub>2</sub>	Unbek.	5,84 eV

**TABELLE 6: ABSORPTIONSCHARAKTERISTIKEN DER PROBE (A) IM VERGLEICH MIT DEN LITERATURWERTEN AUS [IKY89].**

Die hier vorgestellten Messwerte zeigen Abweichungen im Bereich einiger hundert meV von den Literaturwerten. Der Grund dafür ist vermutlich die Tatsache, dass die Literaturwerte bei 77 K gemessen wurden, die optischen Analysen im Rahmen dieser Dissertation jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Nach [MHA79] sind die exzitonischen Spektren stark temperaturabhängig, deshalb sind Abweichungen zu erwarten. Ein möglicher Einfluss von Verspannungseigenschaften der Dünnschichten auf die Lage der Exzitonenergien konnte nicht separiert werden, ist jedoch ebenfalls wahrscheinlich.

Die bei 3,0 sccm Sauerstofffluss hergestellte Probe (B) zeigt keine der diskreten Absorptionsmaxima, wie sie in Cu<sub>2</sub>O detektiert werden können, sondern einen langsamen Anstieg ab einer Energie von etwa 1,6 eV. Dieser geht in ein breites Maximum bei etwa 3,8 – 4,0 eV über. Ein vergleichbares Maximum wurde auch in [IYA98] dokumentiert und wird hier analog als E<sub>4</sub> bezeichnet. Der allmähliche Anstieg der Absorption mit der Energie wurde in [IYA98] mit der entarteten Ladungsträgerstatistik des CuO begründet.

Der Übergang der optischen Eigenschaften von Cu<sub>2</sub>O hin zu CuO mit steigendem Sauerstofffluss während der Deposition kann lückenlos nachvollzogen werden. In

Abbildung 61 sind die Absorptionskoeffizienten der keramisch gesputterten Proben mit verschiedenen Sauerstoffflüssen dargestellt. Mit zunehmendem Sauerstofffluss verändert sich die Fundamentalabsorption kontinuierlich hin zu niedrigeren Werten, die Steigung der Absorptionskurve wird flacher. Die Absorptionsmaxima des Cu<sub>2</sub>O werden deutlich geringer, verändern jedoch abgesehen von dem als „?“ gekennzeichneten bei 2,41 eV, ihre Position nicht. Der Verlauf der Messkurven im Bereich um 2,0 eV deutet jedoch daraufhin, dass auch bei Sauerstoffflüssen im Bereich von 3,0 sccm noch Cu<sub>2</sub>O-Restphasen vorhanden sind.

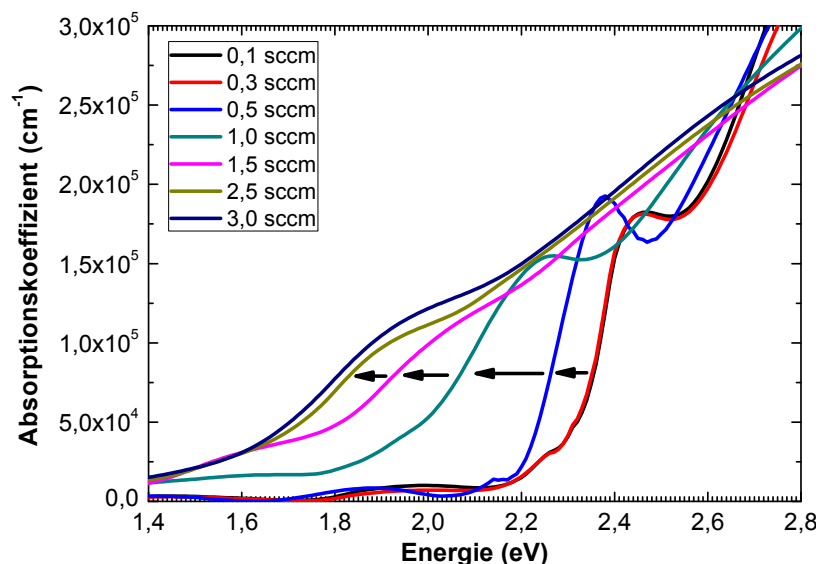


ABBILDUNG 61: ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN DER KERAMISCH GESPUTTERTEN PROBENSERIE IN ABHÄNGIGKEIT DES SAUERSTOFFFLUSSES WÄHREND DER DEPOSITION.

Anhand der im Kapitel 4.2 erläuterten Methode zur Bestimmung der Fundamentalabsorption wurde für die Proben, die bei Sauerstoffflüssen unterhalb von 1,5 sccm hergestellt wurden, eine Bestimmung der Bandlücke vorgenommen. Da die Fundamentalabsorption mit dem Übergang  $\Gamma_{7+} \Rightarrow \Gamma_{6+}$  einsetzt, wurde eine direkte, verbotene Bandlücke angenommen und eine Extrapolation von  $(\alpha d)^{2/3}$  gegen  $y=0$  durchgeführt. In Abbildung 62 ist die energetische Lage der Fundamentalabsorption gegen den Sauerstofffluss während der Deposition aufgetragen. Sie verschiebt mit zunehmendem Sauerstofffluss zu geringeren Energien. Bei Sauerstoffflüssen von 1,5 sccm und mehr konnte keine direkte, verbotene Bandlücke ermittelt werden. Ab diesem Flussbereich wurde für die Extrapolation die Formel  $(\alpha d)^2$  für eine direkte, erlaubte Bandlücke benutzt. Die schraffierten Bereiche geben die Spanne der Literaturwerte für die Bandlücken von Cu<sub>2</sub>O und CuO an.

Die Fundamentalabsorption verändert sich also mit zunehmendem Sauerstofffluss zu geringeren Werten. Der Übergang von der direkten, verbotenen Bandlücke von Cu<sub>2</sub>O (ca. 2,1 eV) hin zur direkten, erlaubten Bandlücke von CuO geschieht im Vergleich zu den elektrischen Eigenschaften der Proben allmählich.

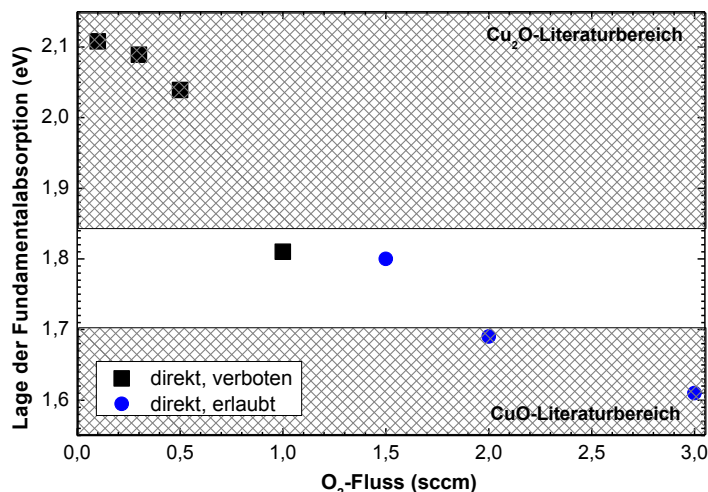


ABBILDUNG 62: LAGE DER FUNDAMENTALABSORPTION DER KERAMISCH GESPUTTERTEN DÜNN-SCHICHTEN. BIS 1,0 SCCM WURDE EINE DIREKTE, VERBOTENE BANDLÜCKE ANGENOMMEN. BEI HÖHEREN SAUERSTOFF-FLÜSSEN WURDEN DIREKTE, ERLAUBTE ÜBERGÄNGE BESTIMMT.

### 5.1.7 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, sowohl unter Benutzung metallischer als auch keramischer Sputtertargets hochwertige Kupferoxid-Dünnschichten auf Glas- und auf MgO-Substraten zu synthetisieren. Bei beiden Depositionsmethoden kann die Stöchiometrie über den Sauerstofffluss eingestellt werden. Dabei ist es möglich, das stöchiometrische Verhältnis im Bereich von 0,75 bis 2,2 einzustellen. Der gesamte Mischungsbereich von Cu<sub>2</sub>O und CuO ist demnach zugänglich.

Bei keramischer Deposition findet der Übergang von Cu<sub>2</sub>O zu CuO vergleichsweise abrupt statt. Die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Schichten ändern sich im Bereich von weniger als einem sccm Sauerstofffluss drastisch. Die Einstellbarkeit der Eigenschaften ist trotz des deutlichen Überganges sehr gut und reproduzierbar. Ohne Sauerstoffzugabe wird kupferreiches Cu<sub>2</sub>O synthetisiert, das jedoch nach wie vor halbleitende Eigenschaften besitzt und keine metallische Entartung aufweist.

Bei metallischer Synthese geht der Übergang von Cu<sub>2</sub>O zu CuO allmählicher vonstatten, die Einstellung der Schichteigenschaften ist schwieriger. Für die metallisch gesputterten Schichten ist ein höherer Sauerstofffluss nötig als für die keramisch gesputterten.

Im Flussbereich zwischen Cu<sub>2</sub>O und CuO wurden bei metallischer Deposition auf Glassubstraten Hinweise auf das Vorhandensein der Phase Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> entdeckt. So wurden in der Röntgenbeugung Reflexe bei 30,6° und um 36,65° beobachtet, die für die Verbindung Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> charakteristisch sind. In den EDX-Messungen konnte im entsprechenden Sauerstoffflussbereich ein auf konstantem Niveau schwankendes Cu/O-Verhältnis im Bereich von 1,2 bis 1,4 beobachtet werden. Das metastabile



$\text{Cu}_4\text{O}_3$  wird in der Literatur vergleichsweise selten erwähnt, da die Synthese sowohl auf den Sauerstofffluss als auch auf Parameter wie Biasspannung und Sputterleistung sensitiv reagiert (vgl. dazu Kapitel 2.1.3). Bei metallischer Deposition auf MgO und bei keramischer Deposition auf Glas finden sich keine Hinweise auf die Phase  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ . Der Übergang von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu CuO erfolgt stetig.

Mit Raman-Messungen konnte der Übergang von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu CuO mit steigendem Sauerstofffluss ebenfalls beobachtet werden. Dazu wurde die Entwicklung der relativen Intensitäten der für die beiden Phasen charakteristischen Moden mit dem Sauerstofffluss betrachtet. Im Flussbereich von 0,3 bis 0,4 sccm dominierten die für  $\text{Cu}_2\text{O}$  charakteristischen Moden bei 150, 216, 532 und  $615\text{ cm}^{-1}$ , im Flussbereich über 2,0 sccm wurden primär die CuO-Moden bei 296, 343 und  $695\text{ cm}^{-1}$  festgestellt.

Die elektrischen Eigenschaften der metallisch gesputterten Kupferoxid-Proben weisen eine starke Streuung auf. Der spezifische Widerstand liegt im Bereich von 1-100  $\Omega\text{cm}$ , die Ladungsträgerkonzentration reicht von  $10^{17}$ - $10^{20}\text{ cm}^{-3}$ . Die Beweglichkeit liegt für die Mehrzahl der Proben bei 0,1-1  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Systematiken können nicht erkannt, allenfalls erahnt werden. Der Grund für die starke Streuung liegt entweder in den messtechnischen Einschränkungen der Apparatur oder in der Struktur der Proben. Einerseits sind die Proben vergleichsweise dünn und nicht sehr leitfähig. Dadurch ist der relative Fehler der gemessenen Hallspannung hoch. Andererseits könnten auch Aufladungseffekte der Kristallite in den Proben und Variationen in den Strompfaden, bedingt durch Inhomogenitäten, für die Abweichungen verantwortlich sein.

Hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften erwiesen sich die keramisch gesputterten Kupferoxid-Dünnschichten den metallisch gesputterten als deutlich überlegen. Der Übergang zwischen den Phasen  $\text{Cu}_2\text{O}$  und CuO ist deutlich erkennbar. Der spezifische Widerstand liegt für die als  $\text{Cu}_2\text{O}$  identifizierten Proben im Bereich von  $10^2$ - $10^3\text{ }\Omega\text{cm}$ . Der Bereich mit Flüssen über 1,5 sccm, in dem CuO festgestellt wurde, ist deutlich leitfähiger. Der Widerstand liegt bei 0,1 bis 1,0  $\Omega\text{cm}$ . Die Konzentration der Ladungsträger reicht von  $10^{13}$  bis  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$  für die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben, bis zu  $10^{19}$  bis  $10^{21}\text{ cm}^{-3}$  für die CuO-Proben. Die Beweglichkeiten von 10 bis 100  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  für die  $\text{Cu}_2\text{O}$  Proben sind bedeutend höher als die der CuO-Depositionen mit 0,1 bis 1  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Dabei wurde im  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Flussbereich eine deutliche Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstofffluss festgestellt. Je weniger Sauerstoff der Deposition zugegeben wird, desto näher liegt das stöchiometrische Verhältnis der Probe am für  $\text{Cu}_2\text{O}$  idealen Wert von  $\text{Cu}/\text{O}=2$ . Die Anzahl freier Ladungsträger nimmt dadurch ab und die Ladungsträgerbeweglichkeit steigt an. Dies legt den Schluss nahe, dass ein ideales stöchiometrisches Verhältnis mit einer geringeren Anzahl an intrinsischen Defekten, vermutlich Kupferleerstellen, verbunden ist, die nach [RLZ07] die elektrischen Eigenschaften von  $\text{Cu}_2\text{O}$  dominieren.

Sowohl bei metallischer als auch bei keramischer Deposition auf Glassubstraten wurden Verspannungen in den  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten festgestellt. Diese Verspannungen äußern sich zum einen in den Winkellagen und relativen Intensitäten der (200) und (111)-Netzebenen von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , können aber auch an der Modenverschiebungen relativ zum unverspannten Volumenkristall in den Raman-Messungen erkannt werden. Der

Grund für diese Verspannung ist vermutlich der Temperaturunterschied zwischen dem vergleichsweise „kalten“ Substrat (unter 150°C an der Unterseite) und der aufgesputterten Schicht, die direkten Kontakt zum mehrere tausend °C heißen Plasma hat. Das Substrat ändert sein Volumen während des gesamten Sputter- und Abkühlungsprozesses kaum merklich, die Dünnschicht wird jedoch bei hoher Temperatur mit thermisch expandierter Gitterkonstante deponiert. Sie verspannt während des Abkühlungsprozesses, da das Substrat der Schicht keine Möglichkeit zur Volumenverringern in lateraler Richtung lässt. Der Versuch, dieses Problem durch die Wahl eines Substrates mit besserer Gitteranpassung (MgO) zu umgehen ist gescheitert, vermutlich weil die eben beschriebene grundlegende Problematik damit nicht verändert wird. Depositionen bei höheren Substrattemperaturen (300°C und mehr) zeigen eine geringere Verspannung, was anhand der Winkellage der (200)- und (111)-Reflexe des Cu<sub>2</sub>O und ihrem relativen Intensitätsverhältnis beobachtet werden konnte. Der Preis für diese bessere Anpassung ist jedoch eine drastisch verschlechterte Struktur und eine in den Röntgenbeugungsspektren deutlich erkennbare metallische Kupferphase. Eine mögliche Zukunftsperspektive für die Herstellung von unverspanntem Cu<sub>2</sub>O könnte in der Deposition bei Substrattemperaturen von über 300°C bei sehr viel höheren Sauerstoffflüssen liegen. Nur so besteht die Möglichkeit, einen hinreichend hohen Sauerstoffanteil in den Proben zu gewährleisten und die Verspannungsproblematik zu umgehen. Dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr realisiert werden.

Mittels einer Kombination aus Transmissions- und Reflexionsmessungen sowie Spektroskopischer Ellipsometrie und photothermischer Spektroskopie wurden die optischen Eigenschaften der keramisch gesputterten Dünnschichten eingehend untersucht. Die Absorptionskoeffizienten zeigten eine deutliche Abhängigkeit vom während der Deposition zugegebenen Sauerstofffluss. Im Bereich niedriger Sauerstoffflüsse wurden exzitonische Absorptionen beobachtet und anhand von [IYA98] und [MHA79] den entsprechenden Übergängen zugeordnet. Das Einsetzen der Fundamentalabsorption wurde bei 2,13 eV beobachtet. Mit zunehmendem Sauerstofffluss verändert sich diese zu niedrigeren Werten und nimmt einen direkten, erlaubten Charakter an. Für die bei hohen Sauerstoffflüssen synthetisierten Proben wurde das Einsetzen der Fundamentalabsorption bei 1,6 eV beobachtet. Bis auf eine breite Absorption bei etwa 3,8 - 4,0 eV waren keine charakteristischen Absorptionen feststellbar.

Der Vergleich der im Rahmen dieser Dissertation erzielten Ergebnisse mit den in der Veröffentlichung [YKR08] publizierten offenbart einige Ähnlichkeiten: Zwar wurden unterschiedliche Substrate/Template verwendet (Si-Substrate, SiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht, TiN-Kontakte), jedoch wurden mittels XRD-Messungen Streuungen an denselben Netzebenen festgestellt, wenn auch mit unterschiedlichen relativen Intensitätsverteilungen. So besitzen in [YKR08] die Streuungen an den Netzebenen (200) und (111) vergleichbar hohe Intensität. Die Lage der Reflexe deutet an, dass die dort vorgestellten Schichten allenfalls geringfügig verspannt sind. Elektrische Messungen zeigen für die in [YKR08] untersuchten Proben Beweglichkeiten von etwa 10 cm<sup>2</sup>/Vs, ähnlich wie bei den in dieser Arbeit hergestellten Schichten. Der spezifische Widerstand beträgt etwa 100 Ωcm und liegt dementsprechend bei eher

niedrigeren Werten. Vermutlich ist der Grund für den höheren Widerstand der selbst hergestellten Proben in einer günstigeren Stöchiometrie und, dadurch bedingt, einer geringeren Anzahl an intrinsischen Defekten zu sehen. Angaben über Ladungsträgerkonzentrationen werden in [YKR08] nicht gemacht. Auch Messungen der optischen Eigenschaften, Bestimmung der Bandlückenparameter und Raman-Messungen wurden in [YKR08] nicht veröffentlicht.

Keramische Targets haben, wie in diesem Kapitel gezeigt werden konnte, zahlreiche Vorteile bei der Herstellung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten: Die Einstellung von Stöchiometrien und elektrischen Eigenschaften ist bedeutend einfacher und es wird eine bessere strukturelle Qualität erzielt. Durch die Verringerung der intrinsischen Defekte wird die Grundlage für Dotierungen geschaffen, da nun Fremdatome die elektrischen Eigenschaften der Dünnschicht stärker beeinflussen können. Eine ausführliche Untersuchung zur Dotierung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit Hilfe von Stickstoffgas findet sich im folgenden Kapitel.

## 5.2 SYNTHESE VON $\text{Cu}_2\text{O}$ VOM KERAMISCHEN TARGET UNTER STICKSTOFFZUGABE

In Kapitel 3.4 wurde bereits auf die Vorteile der Benutzung keramischer Targets zum Sputtern eingegangen. Einer der bemerkenswertesten Unterschiede zwischen der keramischen und der reaktiv-metallischen Deposition ist in den elektrischen Eigenschaften zu finden. Durch die bessere Schichtqualität und die exakter einstellbare Stöchiometrie wurde die Zahl der Defekte verringert. Dies hat eine vergleichsweise geringe Ladungsträgerkonzentration zur Folge. Für die Anwendung in Halbleiterbauelementen werden jedoch oftmals höhere Ladungsträgerkonzentrationen benötigt. Andererseits ließ sich durch die Benutzung des keramischen Targets die Beweglichkeit der Ladungsträger auf einem für gesputterte Schichten vergleichsweise hohen Niveau halten, eine für Bauelementanwendungen sehr wünschenswerte Eigenschaft.

Um einerseits hohe Beweglichkeiten, andererseits aber genügend freie Ladungsträger zu erhalten, sind Experimente zur Dotierung der keramisch gesputterten Dünnschichten notwendig. Naheliegender ist es, eine Dotierung mit Stickstoff durchzuführen. Dieses Element steht in der 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und könnte durch den Einbau auf einem Sauerstoffplatz möglicherweise als Akzeptor wirken.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dargestellt, die durch drei Depositionsserien mit Stickstoffgas erzielt wurden. Bei allen Depositionen wurde die Sputterleistung bei 200 W gehalten, die reflektierte Leistung betrug unter 5 W. Als Sputtergas wurden 5 sccm Argon zugegeben. Alle Depositionen wurden auf unbeheizten Glassubstraten durchgeführt. Für die Regelung des Stickstoffflusses wurde ein BRONKHORST Mass-Flow-Controller mit einem maximalen Fluss von 1,0 sccm verwendet. Für die erste Serie wurde ein Sauerstofffluss von 0,4 sccm zugegeben und der Stickstofffluss von 0 bis 1,0 sccm in Schritten von 0,1 sccm variiert (A). Der Sauerstofffluss von 0,4 sccm wurde ausgewählt, weil dabei, wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt wurde, die Schichten mit der höchsten kristallinen Qualität hergestellt werden konnten. Im Anschluss daran wurden

Schichten mit variiertem Stickstofffluss ohne Sauerstoffzugabe hergestellt und untersucht (C). Eine dritte Serie wurde bei konstantem Stickstofffluss und variiertem Sauerstofffluss erzeugt (B). Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Parameter der drei Depositionsreihen in Abbildung 63 dargestellt.

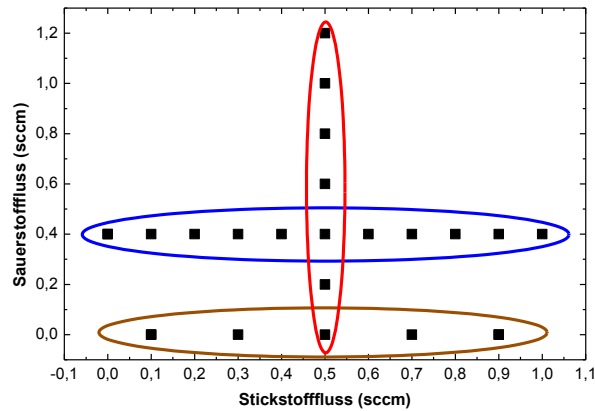


ABBILDUNG 63: UNTERSUCHTER PARAMETERRAUM BEI DER DOTIERUNG VON  $\text{Cu}_2\text{O}$  MIT STICKSTOFF. AUFGETRAGEN SIND STICKSTOFF- UND SAUERSTOFFFLUSS WÄHREND DER DEPOSITION.

### 5.2.1 DEPOSITIONSREIHE A – STICKSTOFFVARIATION BEI KONSTANTEM SAUERSTOFFFLUSS

Untersuchungen mittels XRD ergaben für die Proben die in Abbildung 64 dargestellten Diffraktometriespektren. Deutlich erkennbar ist der dominierende Reflex bei ca.  $41,2^\circ$ . Er kann, wie bereits im Kapitel 5.1.1 erläutert, dem verspannten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflex an der Netzebene (200) zugeordnet werden. Die Intensität dieses Reflexes fällt im niedrigen Stickstoffflussbereich zunächst von 0,0 bis 0,2 sccm ab, steigt dann an und findet ihr Maximum bei einem Fluss von 0,4 sccm. Darüber sinkt die Intensität monoton ab. Bei allen Proben tritt ein Reflex bei  $36,2^\circ$  auf. Dabei handelt es sich um den Reflex an der (111)-Netzebene von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

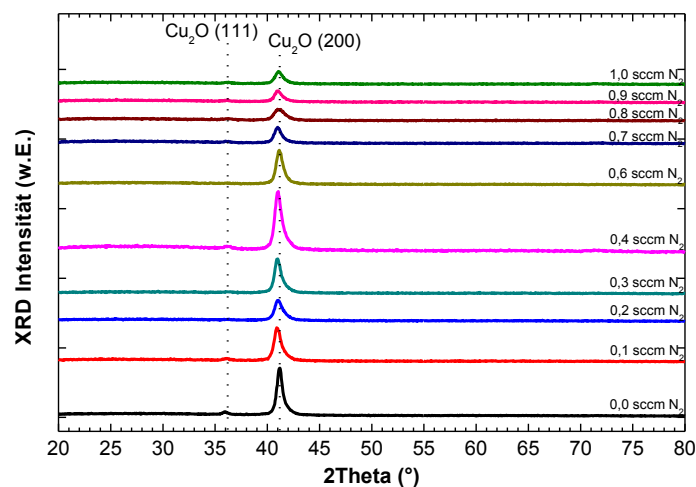


ABBILDUNG 64: RÖNTGENDIFFRAKTIONSSPEKTREN DER PROBENSERIE (A) MIT KONSTANTEM SAUERSTOFF VON 0,4 SCCM UND VARIIERTEM STICKSTOFFFLUSS. DIE LITERATURWERTE EINIGER REFLEXE SIND MIT LINIEN MARKIERT.

Mit EDX wurden keine Messungen durchgeführt, da eine Veränderung im Verhältnis von Kupfer und Sauerstoff nicht wahrscheinlich ist und die Stickstoffanteile in der Probe weit unterhalb der Detektionsgrenzen der EDX liegen.

Elektrische Charakterisierung durch Messung des Halleffektes ergaben, dass sich der spezifische Widerstand mit dem zugegebenen Stickstofffluss nicht systematisch ändert, er liegt weiterhin im Bereich von  $10^2$ - $10^3 \Omega\text{cm}$  (Abbildung 65). Die Ladungsträgerkonzentration (Abbildung 66) streut im Bereich zwischen  $10^{14}$  und  $10^{17} \text{cm}^{-3}$ , die Beweglichkeit (Abbildung 67) liegt zwischen 10 und  $50 \text{cm}^2/\text{Vs}$ . Die starken Streuungen der Messergebnisse haben ihre Ursache vermutlich in den hohen Gesamtwiderständen der Schichten. Bemerkenswert ist, dass sich Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten der Schicht ohne Stickstoff deutlich von denen mit Stickstoff hergestellten unterscheiden (vgl. Abbildung 53 und Abbildung 54 einerseits und Abbildung 66 und Abbildung 67 andererseits). Wie auch bei den Ergebnissen bezüglich der Bandlücke konnte jedoch keine weitergehende Systematik beobachtet werden.

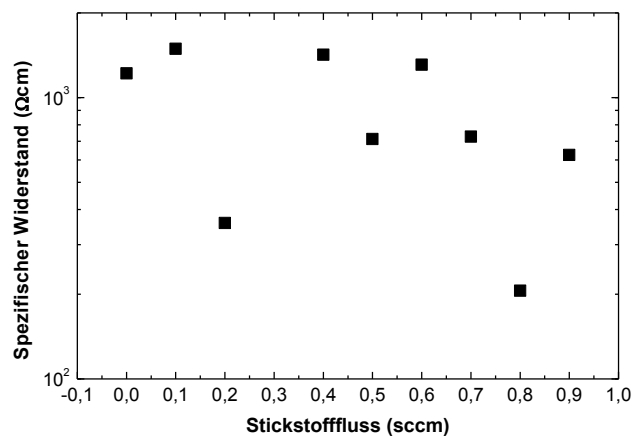


ABBILDUNG 65: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER PROBENSERIE (A) IN ABHÄNGIGKEIT DES STICKSTOFFFLUSSES.

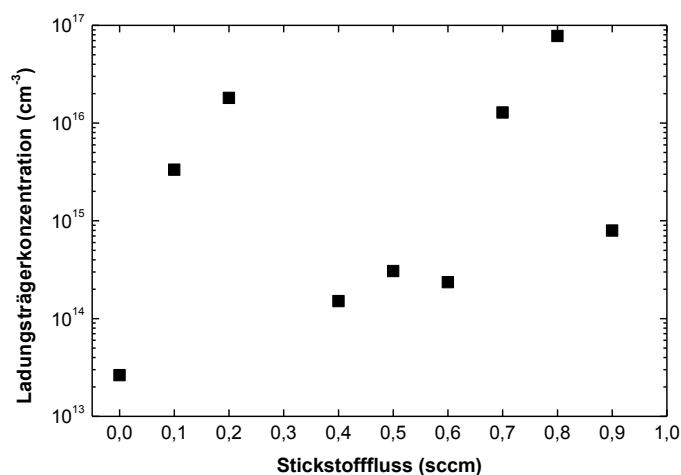


ABBILDUNG 66: LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION DER PROBENSERIE (A) IN ABHÄNGIGKEIT DES STICKSTOFFFLUSSES.

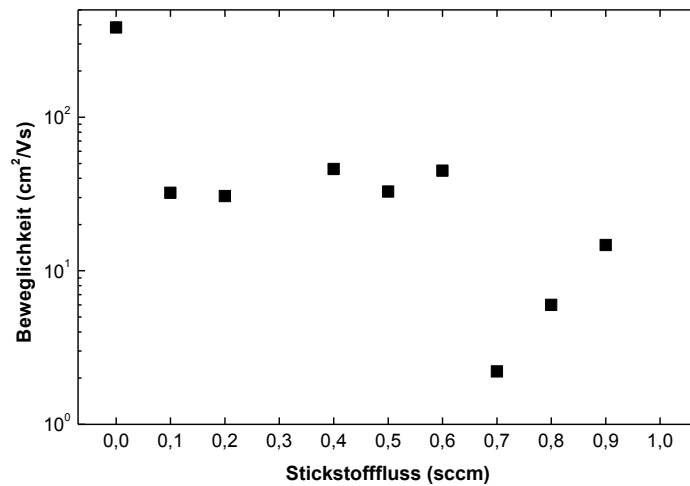


ABBILDUNG 67: LADUNGSTRÄGERBEWEGLICHKEIT DER PROBENSERIE (A) IN ABHÄNGIGKEIT DES STICK-STOFFFLUSSES.

### 5.2.2 DEPOSITIONSREIHE B – SAUERSTOFFVARIATION BEI KONSTANTEM STICKSTOFFFLUSS

Dieser Abschnitt soll nun den Einfluss des Sauerstoffs in den hier durchgeführten Zwei-Gas-Depositionen beleuchten. Dazu wurde die Probenreihe (B) hergestellt. Der Stickstofffluss wurde auf einem konstanten Wert von 0,5 sccm für alle Depositionen gehalten. Der Sauerstofffluss wurde von 0 auf 1,2 sccm in Schritten von 0,2 sccm erhöht. Es wird erwartet, ähnlich wie in Kapitel 5.1 einen Übergang zu CuO beobachten zu können.

Abbildung 68 zeigt die Diffraktogramme, die mittels XRD an der Probenreihe aufgenommen wurden.

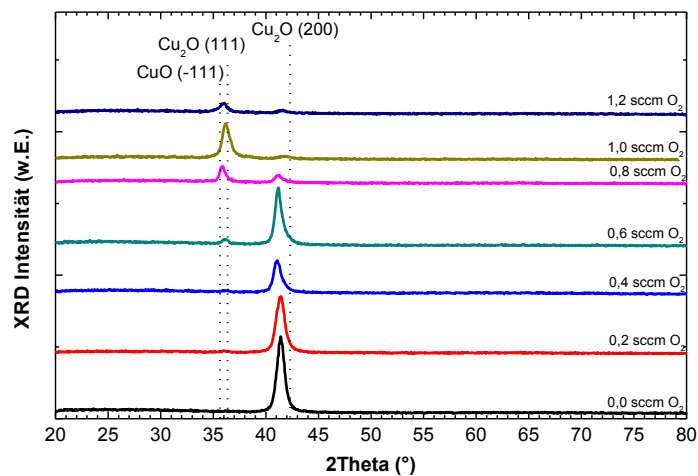


ABBILDUNG 68: XRD-ÜBERSICHTSSPEKTREN DER PROBENSERIE (B). LITERATURWERTE EINIGER REFLEXE SIND ALS LINIEN EINGEZEICHNET.

Die Reflexe bei ca. 41,1 bis 41,4° können als verspannter Cu<sub>2</sub>O (200)-Reflex identifiziert werden. Ihre Intensität liegt bis zu einem Fluss von 0,6 sccm vergleichsweise hoch, sinkt dann jedoch deutlich ab und ist bei 1,2 sccm Sauerstofffluss kaum noch zu erkennen. Ab 0,6 sccm Sauerstofffluss tritt bei etwa 36° ein neuer Reflex auf. Seine Intensität ist geringer als die des Cu<sub>2</sub>O (200)-Reflexes. Er kann mit den Reflexen für CuO (-111) bzw. Cu<sub>2</sub>O (111) in Verbindung gebracht werden. Die Existenz der Phase Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> ist aufgrund des fehlenden Reflexes im Bereich von 30,6° unwahrscheinlich.

Die elektrische Charakterisierung der Probenserie B ergab einen unsystematisch zwischen 200 und 800 Ωcm streuenden spezifischen Widerstand, Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von 3 bis 30 cm<sup>2</sup>/Vs und Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von 10<sup>14</sup>-10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> (nicht dargestellt). Die Variation des Sauerstoffes bei konstanter Stickstoffzugabe konnte keine gezielte Veränderung der elektrischen Eigenschaften bewirken. Eine ungünstige Wechselwirkung der beiden Gase könnte zu einem solchen Resultat führen.

### 5.2.3 DEPOSITIONSREIHE C – STICKSTOFFVARIATION OHNE SAUERSTOFFZUGABE

Im Abschnitt 5.2.1 konnte belegt werden, dass ein Einfluss des Stickstoffes auf die deponierten Proben besteht. Die im Kapitel 5.2.2 dokumentierten Ergebnisse legen nahe, dass die Flüsse von Stickstoff und Sauerstoff wechselwirken, was ihren Einfluss auf die intrinsischen und möglichen extrinsischen Defekte betrifft. Aus diesem Grund wurde eine weitere Probenserie mit dem keramischen Target deponiert. Der Stickstofffluss wurde von 0,1 bis 0,9 sccm variiert, gasförmiger Sauerstoff wurde nicht zugegeben. Von den fünf analysierten Proben konnte die bei 0,7 sccm hergestellte aufgrund eines Depositionsfehlers nicht ausgewertet werden. Abbildung 69 zeigt die XRD Übersichtsspektren der Probenserie (C). Für alle Proben charakteristisch ist der dominante, durch Verspannung verschobene Cu<sub>2</sub>O-(200)-Reflex. In Abbildung 70 sind die gemessenen Netzebenenabstände dieses Reflexes sowie die mit Hilfe der Scherrer-Formel aus der Halbwertsbreite ermittelten Kristallitgrößen aufgetragen. Bei allen Schichten wurde ein sehr schwacher Reflex bei etwa 36,2° detektiert. Seine Ausprägung ist bei der bei 0,9 sccm N<sub>2</sub> synthetisierten Probe am deutlichsten. Er kann mit der Cu<sub>2</sub>O-(111)-Netzebene in Verbindung gebracht werden.

Die Kristallitgröße liegt im Bereich von 8,5 bis 11,5 nm, ist also kleiner als die der ohne Zugabe von Stickstoff hergestellten. Für die Sauerstoffflüsse 0,3 und 0,5 sccm erreichen die Kristallite ihre größte Ausdehnung. Die Winkellage der (200)-Netzebene und damit der Netzebenen-Abstand verändert sich mit dem Sauerstofffluss und besitzt ein Minimum bei 0,5 sccm, auch wenn nach wie vor eine Verspannung vorliegt.

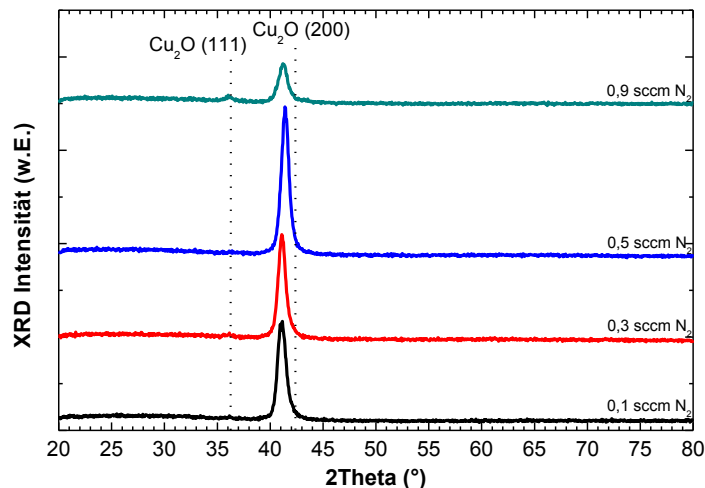


ABBILDUNG 69: XRD-ÜBERSICHTSSPEKTREN DER PROBENSERIE (C).

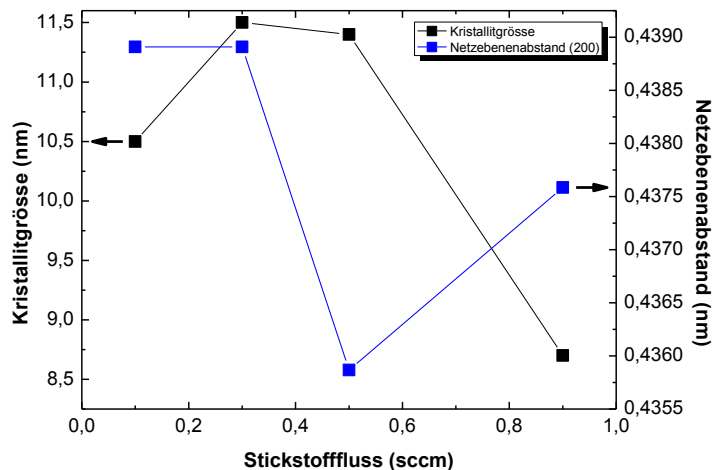
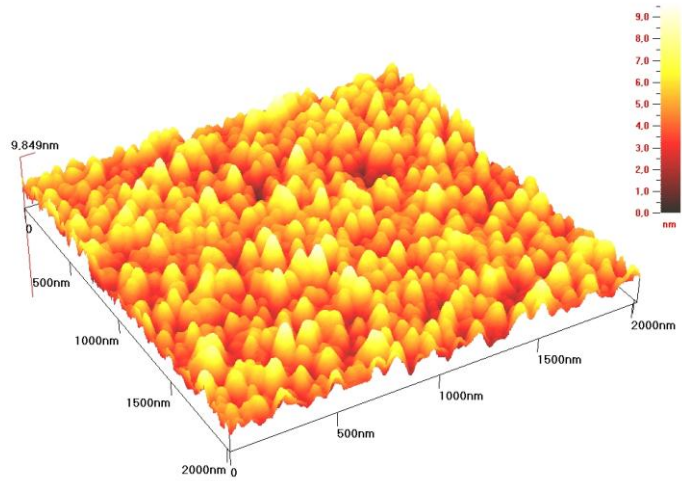


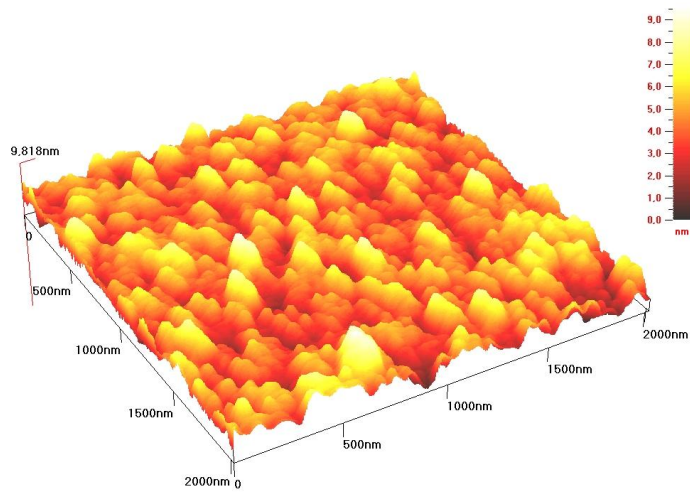
ABBILDUNG 70: WINKELLAGES DES  $\text{Cu}_2\text{O}$ -(200)-REFLEXES UND ZUGEHÖRIGE KRISTALLITGRÖÖE DER PROBENSERIE (C).

Mittels Rasterkraftmikroskopie wurden die Oberflächen der unter Stickstoffzugabe hergestellten Proben untersucht. In Abbildung 71 bis Abbildung 73 sind die Oberflächenprofile dargestellt. Dabei entspricht der dargestellte Bereich einer Fläche von  $2 \times 2 \mu\text{m}$ . Der Wertebereich der y-Achse liegt zwischen 9,82 und 13,68 nm. Mit zunehmendem Stickstofffluss verändert sich die Oberflächenstruktur von vergleichsweise regelmäßigen, feinen Kristalliten mit Durchmessern im Bereich von 60-150 nm hin zu gröÖeren und unregelmäßiger verteilten Kristalliten mit Durchmessern von etwa 200-300 nm. Diese Werte sind deutlich höher als die mit Hilfe der Scherrer-Formel ermittelten, vermutlich ist die Auflösung in den AFM-Aufnahmen nicht so hoch, dass die Kristallite voneinander unterschieden werden. Bei den hier sichtbaren Strukturen handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Makrokristallite, die aus einer Vielzahl kleinerer Kristallite aufgebaut sind. Die Rauigkeiten der Schichten liegen ohne erkennbare Systematik im Bereich von 4,2 - 5,5 nm.

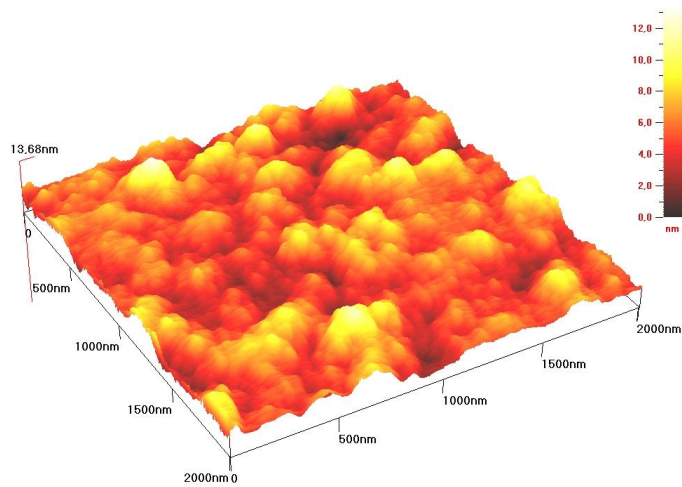




**ABBILDUNG 71: AFM-AUFNAHME DER MIT 0,1 SCCM STICKSTOFF SYNTHETISIERTEN Cu<sub>2</sub>O-PROBE.**



**ABBILDUNG 72: AFM-AUFNAHME DER MIT 0,3 SCCM STICKSTOFF SYNTHETISIERTEN Cu<sub>2</sub>O-PROBE.**



**ABBILDUNG 73: AFM-AUFNAHME DER MIT 0,9 SCCM STICKSTOFF SYNTHETISIERTEN Cu<sub>2</sub>O-PROBE.**

Elektrische Charakterisierungen durch Messung des Hall-Effektes zeigen deutlich die Auswirkungen der Stickstoffzugabe. In Abbildung 74 ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Stickstofffluss der spezifische Widerstand deutlich absinkt.

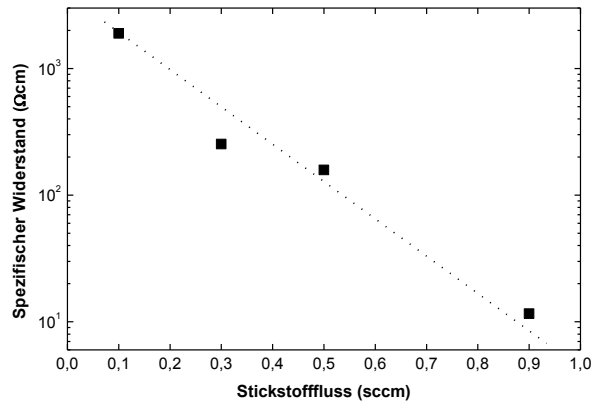


ABBILDUNG 74: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER PROBEN DER DEPOSITIONSREIHE (C).

An den unter Stickstofffluss hergestellten Proben wurden temperaturabhängige Hallmessungen durchgeführt. Abbildung 75 zeigt die spezifischen Widerstände im Bereich von 80 bis 400K. Der Widerstand erreicht maximal Werte um  $10^4 \Omega\text{cm}$  (bei 0,1 sccm  $\text{N}_2$ ). Bei der höchsten untersuchten Stickstoffzugabe (0,9 sccm  $\text{N}_2$ ) beträgt er weniger als  $170 \Omega\text{cm}$  für alle eingestellten Messtemperaturen. Die systematische Abnahme des spezifischen Widerstandes mit dem Stickstofffluss ist deutlich erkennbar.

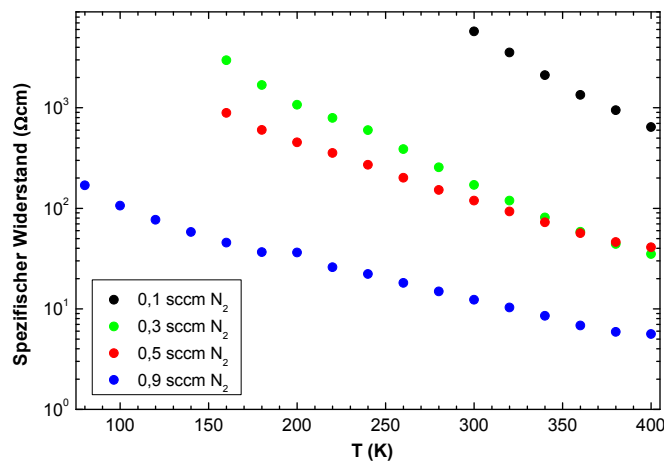


ABBILDUNG 75: TEMPERATURABHÄNGIGER SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER PROBEN DER DEPOSITIONSREIHE (C).

Die temperaturabhängige Beweglichkeit der Ladungsträger wurde in Abbildung 76 dargestellt. Der Vergleich mit der Ladungsträgerkonzentration (Abbildung 77) zeigt, dass hohe Ladungsträgerkonzentrationen mit niedrigerer Beweglichkeit korrelieren, wahrscheinlich verursacht durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und

Streuung an ionisierten Störstellen. Die Kurvenverläufe deuten auf eine Überlagerung verschiedener Streumechanismen hin (vergl. Kapitel 4.6).

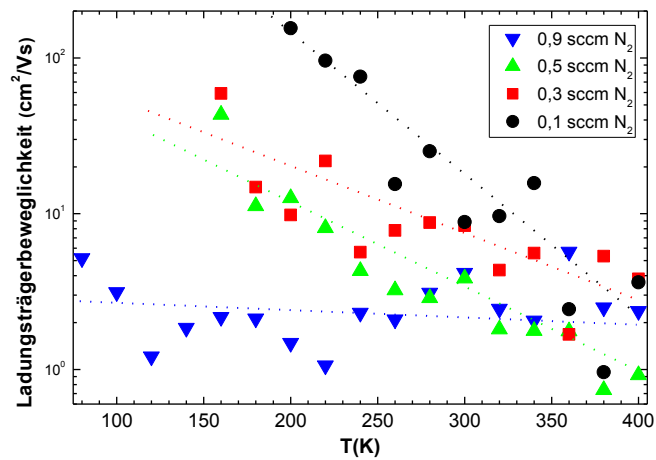


ABBILDUNG 76: LADUNGSTRÄGERBEWEGLICHKEITEN DER PROBENSERIE (C).

Abbildung 77 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration. Sie ändert sich deutlich mit steigendem Stickstofffluss zu höheren Werten. Nur für die Probe mit 0,9 sccm N<sub>2</sub>- Fluss konnten Messwerte im Bereich unter 160 K ermittelt werden, da für die anderen Proben bei diesen Temperaturen die gemessenen Hallspannungen nicht bestimmbar waren.

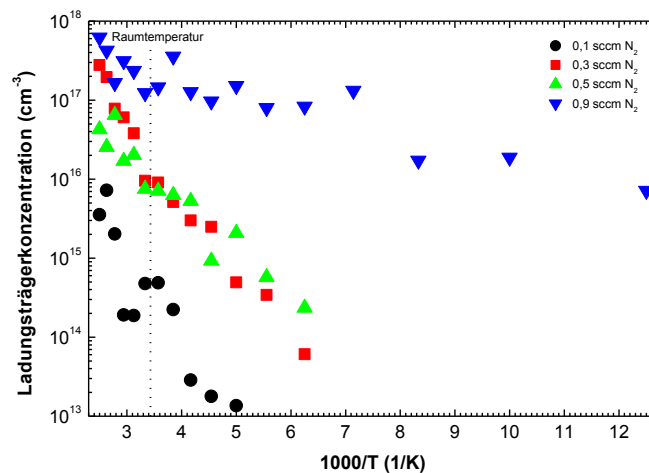
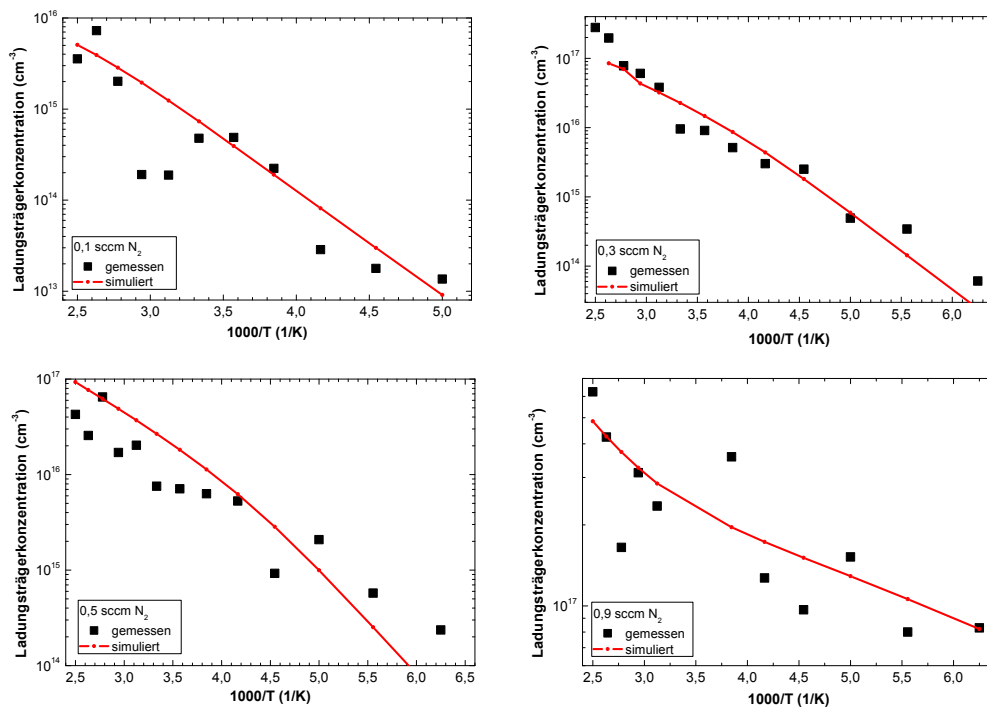


ABBILDUNG 77: TEMPERATURABHÄNGIGE LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION DER STICKSTOFF-ABHÄNGIGEN PROBENSERIE (C).

Die Unterschiede in Lage und Verlauf der Messkurven lassen auf Variationen in Bezug auf Akzeptor- und Donatorkonzentrationen im Halbleiter schließen. Um dies quantifizieren zu können, wurden die Messergebnisse mit Hilfe des Programmes *HALLAUS* ausgewertet. Die Benutzung des Programmes wird in den experimentellen Grundlagen (vgl. Kapitel 4.6) eingehend erläutert. In Abbildung 78 sind die gemessenen und simulierten Ladungsträgerkonzentrationen der vier Proben dargestellt.



**ABBILDUNG 78: GEMESSENE UND SIMULIERTE LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION (OBEN LINKS 0,1 SCCM N<sub>2</sub>; OBEN RECHTS 0,3 SCCM N<sub>2</sub>; UNTEN LINKS 0,5 SCCM N<sub>2</sub>; UNTEN RECHTS 0,9 SCCM N<sub>2</sub>).**

Dabei konnte für die Proben mit Stickstoffflüssen unterhalb von 0,9 sccm ein 1-Akzeptor-Modell verwendet werden. Die Aktivierungsenergie des Akzeptorniveaus betrug 200 meV. Für die mit 0,9 sccm Stickstofffluss hergestellte Probe konnte eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Messergebnissen und Simulation nur durch die Annahme eines zweiten Akzeptorniveaus mit 50 meV Aktivierungsenergie erzielt werden.

Abbildung 79 stellt die durch Simulation gewonnenen Akzeptor- und Donorkonzentrationen gegen den Stickstofffluss dar. Die Konzentration des Akzeptors A<sub>1</sub> (200 meV) steigt mit zunehmendem Stickstofffluss deutlich an, von etwa 10<sup>18</sup> bis 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>. Der kompensierend wirkende Donator bleibt mit Werten um 10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> nahezu konstant.

Das von der Arbeitsgruppe um Ishizuka veröffentlichte Akzeptorniveau für Stickstoff in reaktiv gesputtertem Cu<sub>2</sub>O von 140 meV [IK003] kann im Rahmen dieser Dissertation nicht bestätigt werden. Auswertungen unter der Annahme eines Akzeptorniveaus mit einer Aktivierungsenergie von 140 meV führten zu keinen akzeptablen Ergebnissen.

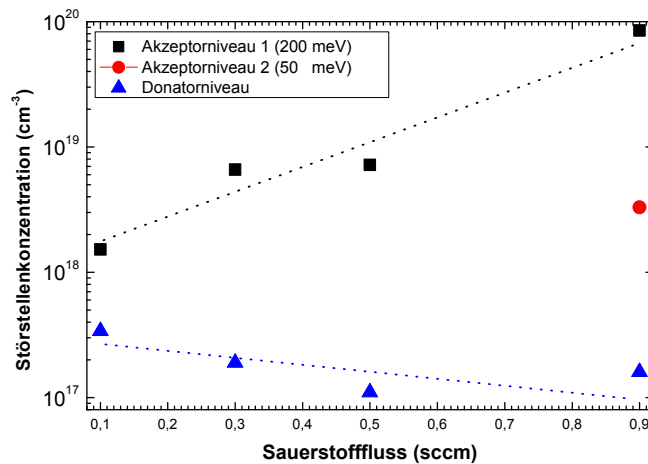


ABBILDUNG 79: DURCH SIMULATION BESTIMMTE AKZEPTOR- UND DONATORKONZENTRATIONEN

Um den Einbau von Stickstoff in die Proben nachzuweisen, wurden Massenspektren mit SIMS aufgenommen. Da zu diesem Zeitpunkt kein RSF (Relative Sensitivity Factor) für Stickstoff in Cu<sub>2</sub>O für die im I. Physikalischen Institut verwendete Anlage bekannt war, konnte keine absolute Angabe über die Stickstoffkonzentration in den Proben gemacht werden. Das Verhältnis der gemessenen SIMS-Intensitäten von NO und Cu kann jedoch als Maß für den relativen Stickstoffanteil verwendet werden. Voraussetzung dafür ist, dass mit zunehmendem Stickstofffluss kein Übergang von Cu<sub>2</sub>O zur Phase CuO stattfindet. Für einen solchen Übergang konnten jedoch keine Anzeichen gefunden werden. In Abbildung 80 ist das Intensitätsverhältnis  $I(\text{NO})/I(\text{Cu})$  gegen den Stickstofffluss während der Deposition aufgetragen. Die Abhängigkeit ist deutlich erkennbar und korreliert mit den Ergebnissen der elektrischen Charakterisierung.

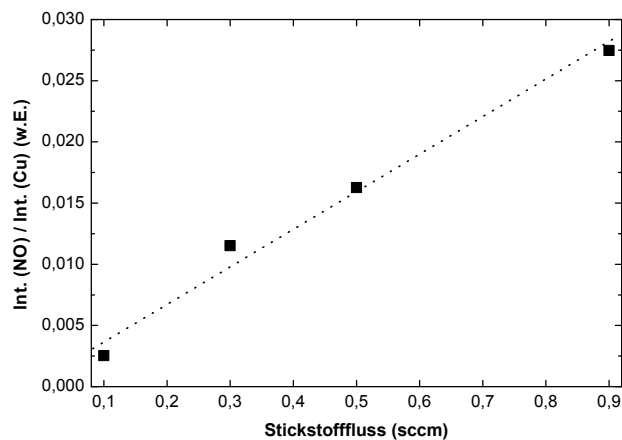


ABBILDUNG 80: INTENSITÄTSVERHÄLTNISS DER MIT SIMS DETEKTIERTEN MASSES VON NO ZU CU, AUFGETRAGEN GEGEN DEN STICKSTOFFFLUSS WÄHREND DER DEPOSITION.

Messungen von Transmission und Reflexion zeigen, dass die Zugabe von Stickstoff während der Deposition einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichten hat. In Abbildung 81 sind die daraus nach Formel (8) berechneten Absorptionskoeffizienten der Probenserie C dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass im Gegensatz zu den in Kapitel 5.1.6 vorgestellten optischen Messungen in diesem Fall keine ergänzenden Analysen durch Spektroskopische Ellipsometrie und photothermische Messungen durchgeführt werden konnten. Die Auflösung der Messungen vor allem bei höheren Energien ist deshalb eingeschränkt.

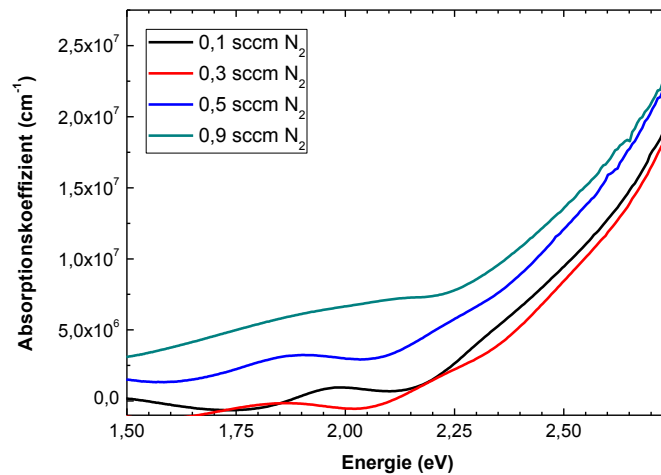


ABBILDUNG 81: ABSORPTIONSKOEFFIZIENTEN DER PROBENSERIE (C) ERMITTELT AUS TRANSMISSIONS- UND REFLEXIONSMESSUNGEN.

Die Probe, die mit einem Stickstofffluss von 0,1 sccm und hergestellt wurde, zeigt ein Absorptionsverhalten, das typisch für Cu<sub>2</sub>O-Dünnschichten ist. Die Fundamentalabsorption befindet sich bei etwa 2 eV. Mit zunehmendem Stickstofffluss verschiebt die Absorptionskurve zu geringeren Energien, die Bandlücke wird weniger diskret. In Abbildung 82 sind die durch Extrapolation des Ausdrucks  $(\alpha d)^{2/3}$  gegen  $y=0$  erhaltenen Bandlückenenergien angegeben. Die Bandlücken der beiden Proben, die bei niedrigen Stickstoffflüssen hergestellt wurden, weisen sehr ähnliche optische Eigenschaften auf, dagegen fällt die Bandlückenenergie bei hohen Stickstoffflüssen bis auf unter 1,9 eV ab.

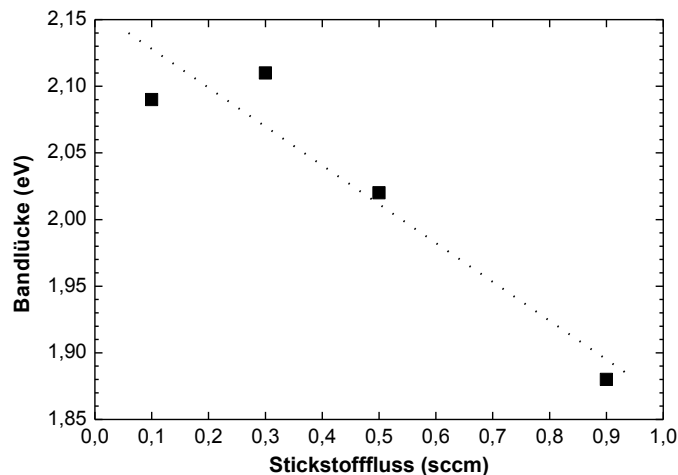


ABBILDUNG 82: DIREKTE, VERBOTENE BANDLÜCKE FÜR DIE PROBENSERIE (C).

Raman-Untersuchungen an der Probenserie (C) mit grünem Laserlicht (532 nm) ergaben die in Abbildung 83 dargestellten Spektren. Es wurden dieselben Moden wie im undotierten, keramisch gesputterten Cu<sub>2</sub>O festgestellt, bei 125, 150, 216, 532 und 615 cm<sup>-1</sup>. Auch die Intensitätsverhältnisse der Moden zueinander entsprechen denen der undotierten Schichten.

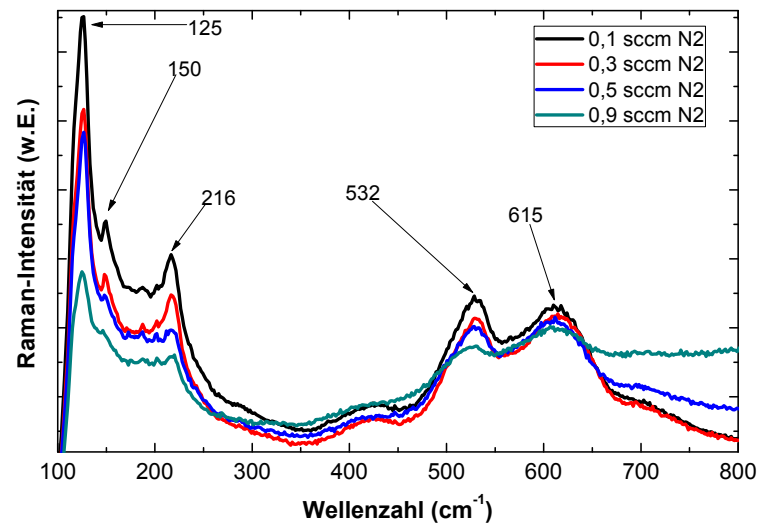


ABBILDUNG 83: RAMAN-SPEKTREN DER PROBENSERIE (C), ANGEREGT MIT GRÜNEM LASER (532 NM).

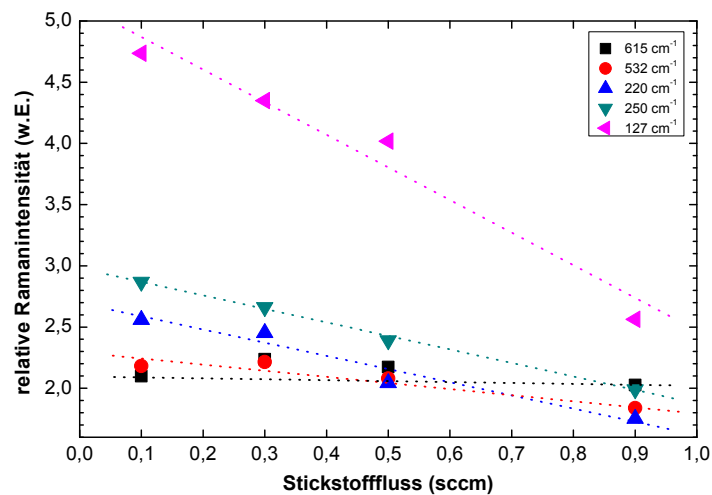


ABBILDUNG 84: RELATIVE INTENSITÄTEN DER RAMAN-MODEN DER PROBENSERIE (C), ANGEREGT MIT GRÜNEM LASER (532 NM) UND AUFGETRAGEN GEGEN DEN STICKSTOFFFLUSS WÄHREND DER DEPOSITION.

Wie bereits im 5.1.5 wurden auch bei den stickstoffdotierten Kupferoxid-Dünnschichten Normierungen der Modenintensitäten auf das Gesamtintegral des jeweiligen Raman-Spektrums durchgeführt und die so erhaltenen relativen Intensitäten gegen den Stickstofffluss während der Deposition aufgetragen. In Abbildung 84 ist dies für die vier Proben dargestellt. Bei allen Moden, außer der bei 615 cm<sup>-1</sup>, kann ein mit dem Stickstofffluss abnehmendes Verhalten festgestellt

werden. Vermutlich ist dies durch eine generelle Abnahme der strukturellen Qualität der Proben bei höheren Stickstoffflüssen zu begründen. Der Vergleich mit den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 69) zeigt, dass dieser Effekt vor allem bei der stickstoffreichsten Probe nicht zu vernachlässigen ist. Zusätzliche Moden oder deutliche Modenverschiebungen konnten durch die Stickstoffzugabe nicht beobachtet werden.

#### 5.2.4 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

In diesem Kapitel konnten die Wechselwirkungen von Sauerstoffgas und Stickstoffgas während des Depositionsvorganges von  $\text{Cu}_2\text{O}$  eingehend untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass es möglich ist, Stickstoff in  $\text{Cu}_2\text{O}$  einzubauen, ohne die strukturellen Eigenschaften übermäßig zu beeinträchtigen. Durch Röntgendiffraktometriemessungen wurde bestätigt, dass sich starke Streuung an der (200)-Netzebene in den Schichten durch den Stickstoffeinbau nicht verändert. Die beste strukturelle Qualität wurde bei einem Stickstofffluss von 0,5 sccm erzielt, wobei die Sauerstoffzugabe bei 0 bis 0,5 sccm lag und nur wenig Einfluss auf die Kristallitstruktur hatte.

Die optischen Eigenschaften der Schichten entsprachen bei niedrigen Stickstoffflüssen denen von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , wurden aber bei hohem Stickstofffluss (0,9 sccm) negativ beeinflusst. Der Grund dafür ist vermutlich entweder eine Veränderung in der Kristallstruktur hin zu einer größeren Unordnung oder eine Zunahme des Kupferanteils in der Probe. Auch eine Aufweichung der Bandlücke durch die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration ist denkbar.

Mittels AFM-Aufnahmen konnte eine Veränderung der Oberfläche von kleineren, gleichmäßig verteilten Makrokristalliten hin zu größeren, ungeordneten Strukturen mit der Zunahme des Stickstoffflusses beobachtet werden.

Mittels Raman-Spektroskopie konnten bei stickstoffdotiertem  $\text{Cu}_2\text{O}$  dieselben Moden nachgewiesen werden, wie in undotiertem  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Verschiebungen oder zusätzliche Moden durch den Stickstoffeinbau konnten nicht festgestellt werden. Derartige Veränderungen waren aber aufgrund der geringen Absolutzahlen an eingebauten Stickstoffatomen und der strukturellen Eigenschaften der Proben nicht zu erwarten. Die elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten können durch den Stickstofffluss stark beeinflusst werden, allerdings nur, wenn der Sauerstofffluss bei geringen Werten gehalten oder vollständig abgeschaltet wird. Eine sinnvolle Erklärung scheint zu sein, dass es wesentlich einfacher ist, Stickstoff auf einem Sauerstoffplatz im  $\text{Cu}_2\text{O}$  einzubauen, wenn die Dünnschicht unter sauerstoffarmen Bedingungen hergestellt wird. Durch Stickstoffzugabe von 0,1 bis 0,9 sccm können der spezifische Widerstand und die Ladungsträgerkonzentration um etwa drei Größenordnungen variiert werden. Die SIMS-Messungen bestätigen die Veränderung des Stickstoffanteils in den Dünnschichten. Mit Hilfe des Auswertungsprogrammes HALLAUS wurden temperaturabhängige Messungen der stickstoffdotierten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten ausgewertet. Dabei wurde ein



Akzeptorzustand mit einer Aktivierungsenergie von 200 meV und Akzeptorkonzentrationen von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  gefunden. Es besteht eine Korrelation zwischen Stickstoffanteil und Akzeptorkonzentration. Bei der Simulation der elektrischen Daten der am höchsten dotierten Probe (0,9 sccm) musste ein weiterer Akzeptorzustand bei 50 meV angenommen werden, um Simulation und Messwerte in Einklang miteinander zu bringen. Die Konzentration dieses Akzeptorzustandes beträgt etwa  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

## 6. OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON KUPFEROXIDEN DURCH PLASMEN

### 6.1 PLASMA-OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Sputterverfahren basieren auf der Zerstäubung des Targets unter dem Ionenbeschuss einer Gasentladung. Das Plasmaätzen macht sich einen inversen Sputtereffekt zu Nutze. Die zu behandelnde Schicht wird auf der Kathode angebracht. Das Ätzgas, üblicherweise Argon, verhält sich wie im regulären Sputterprozess: Ionen werden in Richtung der Kathode beschleunigt und entfernen Atome und Moleküle, wodurch die Schicht abgeätzt wird. Die entfernten Schichtbestandteile schlagen sich auf der Anode nieder. Da für gewöhnlich mit vergleichsweise niedrigen Leistungen gearbeitet wird und die geätzte Schicht in der Regel deutlich kleiner als die Anode ist, wird auf dieser kaum Schichtanlagerung bemerkt. Der Betrieb einer Plasmaätzanlage ist deshalb mit weniger Reinigungsaufwand verbunden als der einer Sputteranlage. Plasmaätzverfahren finden vor allem im Bereich der Mikrostrukturierung von Bauelementen Anwendung, da zahlreiche Probleme vermieden werden können, die bei nasschemischen Verfahren auftreten [FNM04]. Abbildung 85 zeigt den schematischen Aufbau einer Plasmaätzkammer.

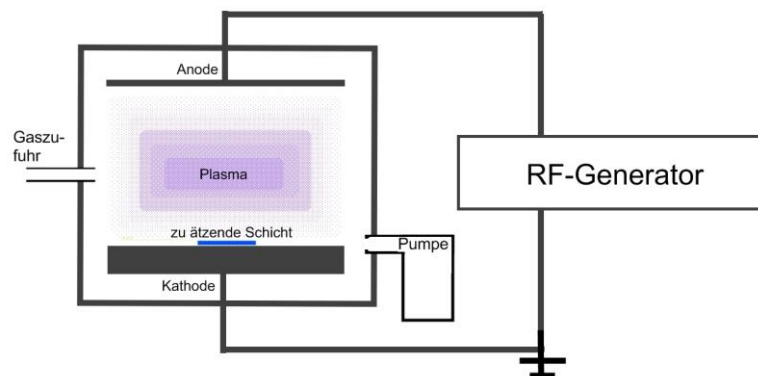


ABBILDUNG 85: SCHEMATISCHER AUFBAU EINER PLASMAÄTZANLAGE.

Die Plasmakammer kann zusätzlich auch für reaktive Ätzvorgänge genutzt werden. Dazu wird, analog zum reaktiven Sputtern, ein Reaktivgas in die Kammer eingeleitet. Während der Abätzung der Dünnschicht kommt es zu chemischen Reaktionen des Reaktivgases mit der Schicht und dem abgetragenen Material.

Für die Experimente zur Oberflächenbehandlung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten wurde der in Abbildung 86 und Abbildung 87 dargestellte Aufbau verwendet. Die Kammer wird mit einem mobilen Pumpstand, der aus einer Vorvakuumpumpe und einer Turbomolekularpumpe besteht, auf etwa  $4 \cdot 10^{-4}$  Torr evakuiert. Die verwendeten Massenflussregler (15 sccm) der Firma TYLAN werden über einen Analogregler gesteuert und sind in der Lage, bis zu vier verschiedene Gase in die Kammer

einzuleiten. Die Gasdurchmischung erfolgt in der SWAGelok-Rohrzuleitung. Durch ein kreissegmentförmig angebrachtes, gelöchertes Rohr wird das Gas in die Kammer geleitet.



ABBILDUNG 86: AUFBAU DER PLASMAÄTZANLAGE.

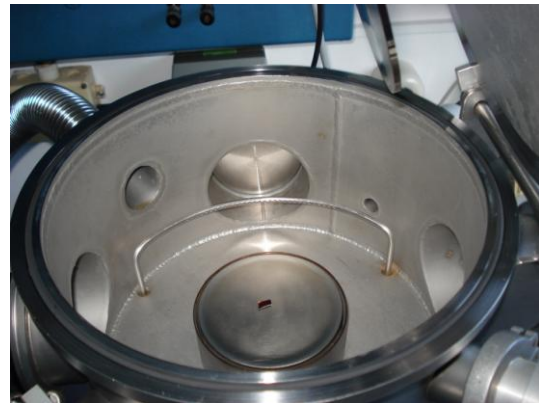


ABBILDUNG 87: BLICK IN DIE VAKUUMKAMMER DER PLASMAÄTZANLAGE.

Die für den Prozess notwendige Energie wird durch einen 30-W-RF-Generator geliefert. Die Probe wird auf dem mittig in der Kammer befindlichen Kathodenteller platziert (Abbildung 87).

Dotierung während des Sputtervorgangs ist eine Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters zu verändern. Insbesondere bei Dünnschichten spielen jedoch Oberflächen eine große Rolle. Das Verhältnis der Anzahl der Ladungsträger, die nicht durch Oberflächeneffekte beeinflusst werden, zu der Anzahl derer, die beeinflusst werden, ist hier deutlich kleiner als in Volumenkristallen. Weltweit beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit Oberflächenbehandlungen von Halbleitern. Im Bereich der Kupferoxide wurde vor allem mit Stickstoffplasmen experimentiert [IKO03]. Auch chemische Verfahren, wie die Behandlung mit Cyaniden, wurden publiziert [OFA03]. Mit beiden Verfahren gelang es, die Ladungsträgerkonzentration in  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu erhöhen. Als Grund dafür wurde die Passivierung von „Dangling Bonds“, freien, nicht abgesättigten Kupfer-Bindungen an der Kristalloberfläche, angegeben. Dadurch soll die (teilweise) Kompensation der Stickstoff-Akzeptoren in der Schicht verhindert werden. Dies ist in Abbildung 88 skizziert.

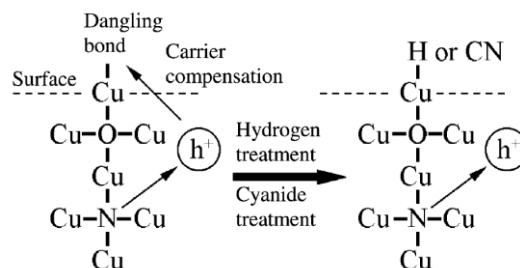


ABBILDUNG 88: PASSIVIERUNGSMODELL DER FREIEN KUPFERBINDUNGEN AN DER OBERFLÄCHE VON N-DOTIERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}$  SPUTTERSCHICHTEN [IKO03].

Da der dort beschriebene Kompensationseffekt sowohl durch Stickstoff als auch durch Wasserstoff erzielbar sein sollte, wurde mit Plasmen beider Gase experimentiert. Im Gegensatz zu [IK003] wurden jedoch intrinsische, nicht mit Stickstoff dotierte Proben verwendet, um einen möglichen Stickstoffeinbau durch das Plasma besser vom Kompensationsvorgang unterscheiden zu können.

## 6.2 STICKSTOFF-PLASMA

Die verwendete  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Probe wurde bei einem Sauerstofffluss von 2,1 sccm ohne zusätzliche Dotiergase hergestellt. Die Sputterzeit betrug 30 min, bei einer Depositionsleistung von 200 W. Daraus resultiert eine Schichtdicke von etwa 300 nm. Die Probe wurde in mehrere Teile geschnitten und in einem Plasma bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff (jeweils Flüsse 15 sccm) behandelt. Dabei wurde das Plasma für 5 min bzw. 30 min aufrechterhalten. Die behandelten Proben und ein unbehandeltes Vergleichsstück wurden mittels temperaturabhängiger Hallmessung untersucht. Dabei wurden die in Abbildung 89 abgebildeten spezifischen Widerstände und die in Abbildung 90 dargestellten Ladungsträgerkonzentrationen gemessen. Der spezifische Widerstand zeigt eine deutliche Verringerung durch die Behandlung. Mit zunehmender Plasmabehandlungsdauer sinkt er auf fast 1/3 des ursprünglichen Wertes ab. Die Ladungsträgerkonzentration steigt mit zunehmender Behandlungszeit um etwa zwei Größenordnungen an. Eine derart starke Veränderung alleine durch eine Reduzierung der Schichtdicke zu erklären ist ausgeschlossen. Denn die Verringerung der Schichtdicke durch einen Plasmaätzvorgang erfolgt in erster Näherung linear, die gemessene Veränderung der elektrischen Eigenschaften jedoch nicht. Außerdem ist bei einer Leistung von 30 W im Ätzplasma nicht mit einem hohen Schichtabtrag zu rechnen.

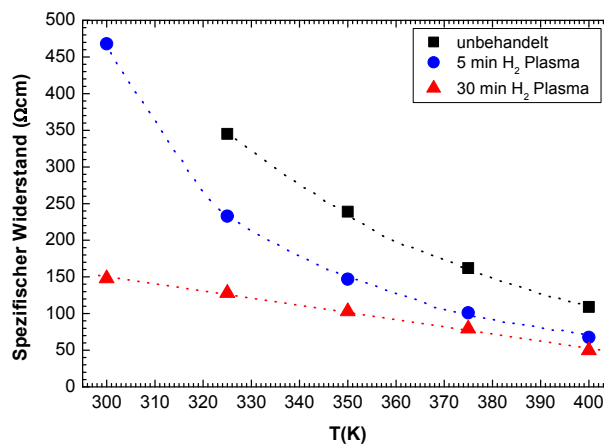


ABBILDUNG 89: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER IM STICKSTOFFPLASMA BEHANDELTEN UNDOTIERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}$ -PROBEN.

Die Analyse mit Hilfe des Auswerteprogrammes HALLAUS ergab einen Akzeptor mit einer Aktivierungsenergie zwischen 250 und 350 meV. Aufgrund des eingeschränkten Messbereichs und der Messungenauigkeit bei dünnen, nicht

übermäßig gut leitenden Proben konnte keine genauere Bestimmung durchgeführt werden.

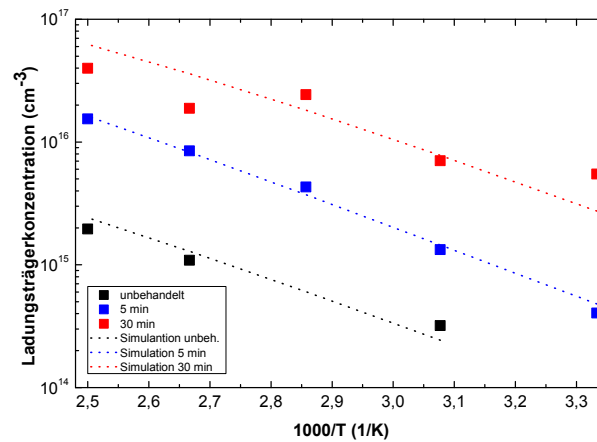


ABBILDUNG 90: LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION VOR UND NACH DER STICKSTOFFPLASMA-BEHANDLUNG.

Abbildung 91 enthält simulierte Akzeptor- und Donatorkonzentrationen für eine Aktivierungsenergie von 332 meV. Auch bei anderen Energien im Bereich von 250-350 meV können hinreichend gute Simulationen durchgeführt werden, jedoch scheinen Berechnungen mit Energien um 330 meV den Messwerteverlauf am besten nachzubilden. Donator- und Akzeptorkonzentration nehmen mit zunehmender Behandlungsdauer zu. Eine eindeutige Zerlegung in die beiden Zustände konnte jedoch mit Hilfe des Programmes nicht durchgeführt werden, da eine Anpassung an die Messergebnisse bei verschiedenen Akzeptor- und Donatorkonzentrationen möglich war, solange nur die relativen Verhältnisse zwischen den beiden Größen erhalten bleiben und die Akzeptor-Aktivierungsenergie im Bereich 250 bis 350 meV angenommen wurde. Es scheint stattdessen sinnvoller, das Verhältnis aus Akzeptor- und Donatorkonzentration zu betrachten (Abbildung 92). Die Anzahl der unkompensierten Ladungsträger steigt demnach mit zunehmender Behandlungsdauer um fast zwei Größenordnungen an.

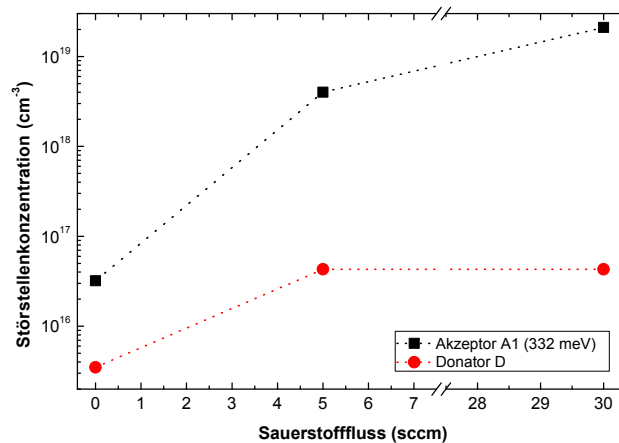


ABBILDUNG 91: STÖRSTELLENKONZENTRATIONEN IN DEN MIT STICKSTOFFPLASMA BEHANDELTEN PROBEN.

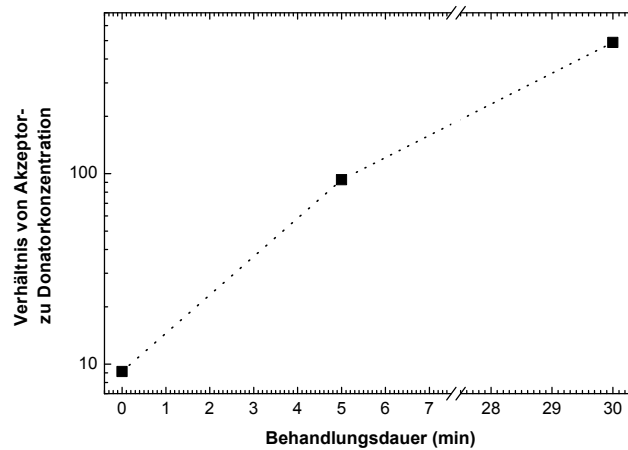


ABBILDUNG 92: VERHÄLTNIS DER AKZEPTOR- ZU DONATOR-KONZENTRATIONEN DER STICKSTOFF-PLASMABEHANDELTEN PROBEN.

### 6.3 WASSERSTOFF-PLASMA

Im Kapitel 6.2 wurden die Auswirkungen eines Plasmas, bestehend aus Stickstoff- und Wasserstoffgas, auf die elektrischen Eigenschaften gesputterter  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben behandelt. Vergleichend dazu wird in diesem Kapitel der Einfluss eines reinen Wasserstoff-Plasmas untersucht. Der Gasfluss betrug 15 sccm, die Sputterleistung 30 W. Abbildung 93 zeigt die Veränderung des spezifischen Widerstandes mit der Temperatur. Bei kurzen Behandlungsdauern von 30 s oder weniger verändert er sich kaum. Bei einer Dauer von 1 min sinkt er um etwa vier Größenordnungen und weist nahezu keine Temperaturabhängigkeit mehr auf. Die Ladungsträgerkonzentration (Abbildung 94) verringert sich für kurze Behandlungsdauern, aber bei 1-minütiger Plasmabehandlung steigt sie auf etwa  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  an und wird ebenfalls nahezu temperaturunabhängig. Die Veränderung der elektrischen Eigenschaften der kurzzeitig behandelten Proben können möglicherweise durch Ätzung und eine dadurch bedingte Reduzierung der Schichtdicke erklärt werden. Auch eine durch die möglicherweise unterschiedlichen Kontaktierungen bedingte Abweichung stellt eine Erklärung da. Die Messergebnisse lassen beide Deutungen zu.

Eine Erklärung für die metallischen Eigenschaften der 1-minütig mit Wasserstoff behandelten Probe könnte in einer entstandenen metallisierten Schicht an der Oberfläche zu finden sein. Möglicherweise wurde durch Zugabe von Wasserstoff die Oberfläche des  $\text{Cu}_2\text{O}$  reduziert, was die Bildung von Cu zur Folge hätte. Auch die Bildung von CuH (Kupferhydrid), einer eher instabilen Verbindung, erscheint möglich. Auch hier wäre eine Folge des Zerfalls der CuH-Schicht die Metallisierung der Oberfläche.

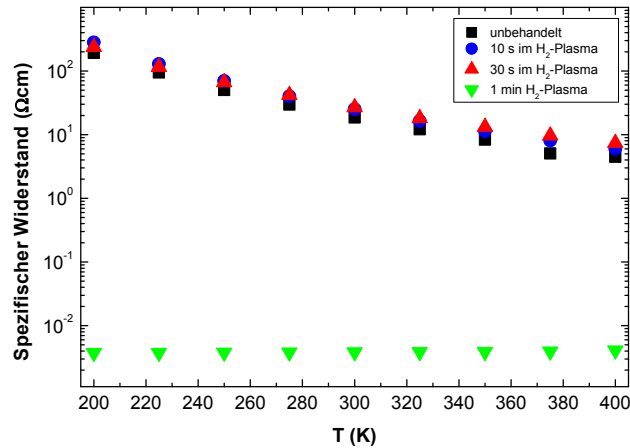


ABBILDUNG 93: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER MIT WASSERSTOFFPLASMA BEHANDELTEN  $\text{Cu}_2\text{O}$  PROBEN.

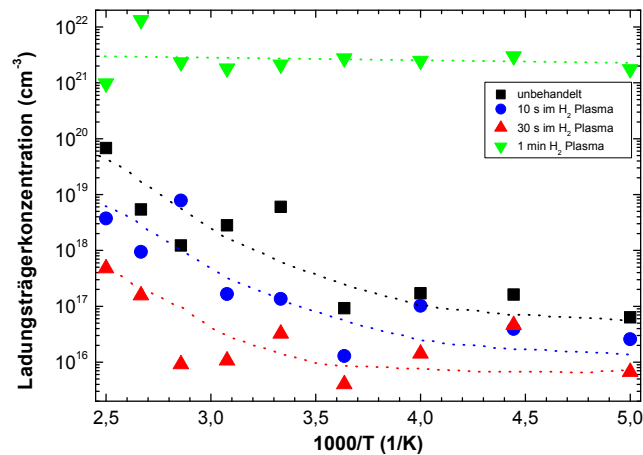


ABBILDUNG 94: LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION DER MIT WASSERSTOFFPLASMA BEHANDELTEN  $\text{Cu}_2\text{O}$  PROBEN.

## 6.4 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Die im Kapitel 6 vorgestellten Experimente zeigen, dass die Oberflächenbehandlung durch ein Plasma einen deutlichen Effekt auf die elektrischen Eigenschaften von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten haben kann. Das Wasserstoffplasma führt zu einer metallischen Oberflächenschicht, der spezifische Widerstand sinkt stark ab und verliert, ebenso wie die Ladungsträgerkonzentration, fast jegliche Temperaturabhängigkeit. Bei kürzerer Behandlungsdauer lassen sich, außer einer Verringerung der Ladungsträgerkonzentration, keine eindeutigen Änderungen in den elektrischen Eigenschaften erkennen.

Wird dem Plasma jedoch Stickstoffgas zugegeben, so verändert dies die elektrischen Eigenschaften in anderer Weise: Der spezifische Widerstand sinkt, die

Ladungsträgerkonzentration steigt an. Simulationen mit dem Auswertungsprogramm HALLAUS lassen auf eine erhöhte Anzahl nichtkompensierter Löcher schließen. Die Aktivierungsenergie wurde mit 0,25-0,35 eV abgeschätzt. Die Messergebnisse deuten darauf hin, dass auch bei den nichtstickstoffdotierten Proben ein Passivierungseffekt, wie in [IKO03] postuliert, eintritt. In der genannten Veröffentlichung wurde stickstoff-dotiertes  $\text{Cu}_2\text{O}$  verwendet und die Aktivierungsenergie von Stickstoff in  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit 0,14 eV angegeben. Der Verdacht, dass ein solches Verhalten möglicherweise durch schon in der Probe befindlichen Stickstoff ausgelöst werden könnte und nur sekundär durch das Plasma, scheint damit unbegründet. Da das für die Plasmabehandlungen in diesem Kapitel verwendete  $\text{Cu}_2\text{O}$  ohne Dotiergase hergestellt wurde, liegt eine Interpretation als Aufhebung einer intrinsischen Kompensation nahe. In [RLZ07] werden ausführliche Berechnungen der Aktivierungsenergien verschiedener intrinsischer Defekte vorgestellt. Unter anderem wird die Kupferleerstelle  $V_{\text{Cu}}$  mit einer Aktivierungsenergie um 0,3 meV postuliert. Da Kupferleerstellen in intrinsischem  $\text{Cu}_2\text{O}$  als Hauptursache der Löcherleitung angesehen werden und in großen Konzentrationen vorkommen, ist davon auszugehen, dass das Stickstoffplasma eine Kompensation der Kupferleerstelle aufhebt und die in dieser Arbeit bestimmte Aktivierungsenergie diesem Defekt zugeordnet werden kann.



## 7. HERSTELLUNG VON KUPFEROXID-ZINKOXID-HETEROSTRUKTUREN

Eines der Ziele dieser Dissertation bestand darin, die bei der Deposition von Kupferoxiden gewonnenen Erfahrungen zu nutzen, um eine funktionsfähige Diode herzustellen. Als n-Leiter wurde dafür Zinkoxid (ZnO) verwendet, das seit mehreren Jahren im I. Physikalischen Institut mit verschiedenen Depositionsmethoden hergestellt wird. ZnO besitzt eine direkte, erlaubte Bandlücke von etwa 3,3 eV und kristallisiert in der hexagonalen Wurzitstruktur. Bei ZnO handelt es sich um einen Elektronenleiter mit Ladungsträgerkonzentrationen, die je nach Depositionsmethode und Dotierung im Bereich von  $10^{13}$  und  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  eingestellt werden können. Weiterführende Informationen zum Materialsystem können unter anderem den Publikationen [HZO81] und [DSL09] entnommen werden.

### 7.1 HALBLEITER-HETEROSTRUKTUREN

Zu den wichtigsten Halbleiter-Applikationen gehören Heterostrukturen, bei denen p- und n-leitende Halbleiter miteinander kombiniert werden. Durch die elektrischen Eigenschaften des p/n-Überganges können Bauelemente wie beispielsweise Dioden, Transistoren, Solarzellen, Leuchtdioden (LED) und viele weitere realisiert werden. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften des p/n-Überganges erläutert und die Auswirkungen von Lichteinfall und äußerer Spannung betrachtet. Die hier angegebenen Informationen über Halbleiterheterostrukturen sind in [NJ03], [BSP90], [SPS81] und [BSF92] zu finden und dort tiefergehend beschrieben.

#### 7.1.1 DER P/N-ÜBERGANG

Sind ein n-Halbleiter mit der Donatorkonzentration  $N_D$  und ein p-Halbleiter mit der Akzeptorkonzentration  $N_A$  miteinander verbunden, so bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, bei dem sich die Bandstrukturen der beiden Halbleiter einander anpassen. Im thermischen Gleichgewicht, das heißt ohne äußere Energiezufuhr, erfolgt die Anpassung derart, dass das Fermi-Niveau durch die p-n-Struktur hindurch konstant bleibt. Leitungs- und Valenzbänder der beiden Halbleitertypen passen sich aneinander an, es entstehen Diskontinuitäten. In Abbildung 95 (links) sind die Bandstrukturen des p- und des n-Halbleiters dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung 96 ist die Bandstruktur des p/n-Heteroüberganges der beiden Halbleiter abgebildet.  $F_p$  und  $F_n$  geben die Lage des Fermi-Niveaus an. Die Energien  $E_{cp}$  und  $E_{vp}$  geben die Leitungs- bzw. Valenzbandenergien des p-Halbleiters an,  $E_{cn}$  und  $E_{vn}$  die des n-Halbleiters. Die Energieunterschiede von Valenz- und Leitungsband der beiden Halbleiter sind durch  $\Delta E_V$  und  $\Delta E_C$  angegeben.  $\chi_p$  und  $\chi_n$  geben die Ionisierungsenergien der Elektronen an,

$\Phi_p$  und  $\Phi_n$  die Energiedifferenzen zwischen den Fermi-Energien und dem Vakuumniveau.

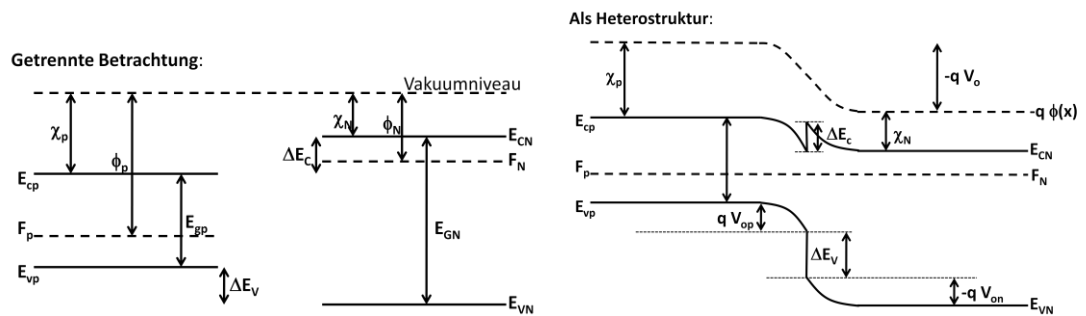


ABBILDUNG 95: ENERGIEBANDSTRUKTUR VON P- UND N-HALBLEITER (LINKS) UND DER AUS BEIDEN HALBLEITERN BESTEHENDEN HETEROSTRUKTUR (RECHTS) NACH [NJ03].

Liegt keine äußere Spannung an der Heterostruktur an, so verbleiben die Leitungselektronen hauptsächlich im n-Halbleiter, die Löcher im p-Halbleiter. Im Übergangsbereich tritt Ladungsträgerdiffusion über die Grenzschicht hinaus auf, Elektronen und Löcher rekombinieren und lassen ionisierte Donatoren im n-Bereich und ionisierte Akzeptoren im p-Bereich zurück. Zwischen den ionisierten Donatoren und Akzeptoren besteht ein elektrisches Feld, das weiterer Ladungsträgerdiffusion entgegenwirkt. Die so entstehende Zone, die weitgehend ohne freie Ladungsträger ist, wird als Raumladungszone bezeichnet. Abbildung 96 (oben) zeigt die Ladungsverteilung in einer idealen p/n-Heterostruktur.

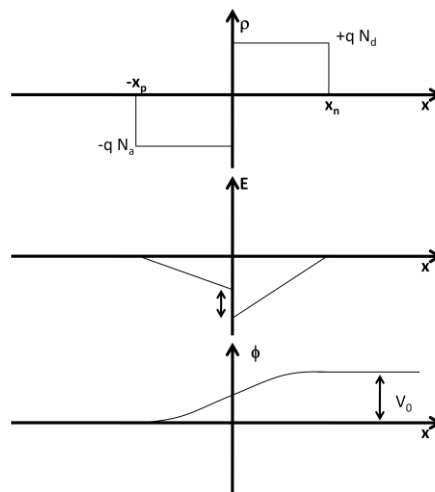


ABBILDUNG 96: DONATOR- UND AKZEPTORVERTEILUNG (OBEN), ELEKTRISCHES FELD (MITTE) UND POTENTIAL (UNTEN) EINES p/n-HETEROÜBERGANGES NACH [NJ03].

Im Bereich der ionisierten Donatoren von  $x=0$  bis  $x=x_n$  liegt eine positive Gesamtladung  $Q_D = q N_D x_n$  vor. Im Bereich von  $x=-x_p$  bis  $x=0$  befindet sich eine negative Gesamtladung  $Q_A = q N_A x_p$ .

Unter der Annahme vollständig ionisierter Störstellen  $N_A$  und  $N_D$  ergibt sich mit den Ladungsträgerdichten  $N_A(x)$  und  $N_D(x)$  die folgende Gleichung für die Ladungsverteilung der Heterostruktur:

$$q N_A x_p = q N_D x_n \quad (31)$$

$q$  gibt dabei die Elementarladung an. Durch die Anwendung des Gauss'schen Satzes (Formel (33)) kann aus den beiden Ausdrücken für die Gesamtladungen der beiden Teilbereiche das elektrische Feld berechnet werden. Dabei werden die Beträge des Feldes betrachtet:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (33)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = -\frac{qN_A}{\epsilon_p} \quad \text{im Bereich des p-Halbleiters} \quad (32)$$

$$\frac{dE(x)}{dx} = +\frac{qN_D}{\epsilon_n} \quad \text{im Bereich des n-Halbleiters} \quad (34)$$

Die Konstante  $\epsilon$  wird als Permittivität bezeichnet. Unter Einbeziehung der Randbedingung, dass das elektrische Feld bei  $x=0$  stetig verlaufen muss, ergibt sich:

$$E(x) = -\frac{qN_A}{\epsilon_p} x \quad \text{im Bereich des p-Halbleiters} \quad (36)$$

$$E(x) = +\frac{qN_D}{\epsilon_n} x \quad \text{im Bereich des n-Halbleiters} \quad (35)$$

In Abbildung 96 (Mitte) ist das elektrische Feld des Heteroüberganges skizziert. Die Integration der Gleichungen (36) und (35) erlaubt die Berechnung des Potentials  $\phi(x)$ :

$$\phi(x) = \frac{q N_A x_p^2}{2 \epsilon_p} + \frac{q N_D x_n^2}{2 \epsilon_n} \quad (37)$$

Die Normierung des Potentials erfolgte durch die Bedingung, dass  $\phi(x) = 0$  für  $x \rightarrow -\infty$ . Der untere Teil von Abbildung 96 zeigt den Verlauf des Potentials in der Heterostruktur.

### 7.1.2 STROM-SPANNUNGS-KENNLINIE EINES IDEALEN P/N-ÜBERGANGS

Alle Berechnungen im vorangegangenen Kapitel beziehen sich auf den Fall einer p/n-Heterostruktur im thermischen Gleichgewicht, also ohne äußere Energiezufuhr. In diesem Fall wirkt jedem Elektronenstrom  $j_{nr}$ , der aus dem n-Halbleiter in den p-Halbleiter diffundiert ein gleich großer Elektronenstrom  $j_{ng}$  aus dem p- in den n-Halbleiter hinein entgegen. Der Diffusionsstrom  $j_{nr}$  muss dafür die Energiebarriere  $V$  überwinden, der Rekombinationsstrom  $j_{ng}$  läuft die Energiebarriere hinunter. Da beide Halbleiter als nicht-entartet angenommen werden, unterliegen die Elektronenströme der Boltzmann-Statistik.

Für den Diffusionsstrom der Majoritätsladungsträger im n-Halbleiter gilt dann näherungsweise:

$$N_{n0}(x > x_n) = N_{cn} \exp\left(\frac{E_{F0} - E_{cn}}{k_b T}\right) \quad (38)$$

Die Variable  $N_{cn}$  gibt die Dichte des dreidimensionalen Elektronengases an,  $E_{F0}$  die Energie des Fermi-Niveaus im n-Halbleiter. Für die Minoritätsladungsträger gilt, ebenfalls näherungsweise:

$$N_{p0}(x < -x_p) = N_{cp} \exp\left(\frac{E_{F0} - E_{cp}}{k_b T}\right) \quad (39)$$

Wirkt eine äußere Spannung  $+/-V$  auf den Halbleiter, so verändert sich die Energiebarriere um diese Spannung. Dies ist in Abbildung 97 angedeutet. Damit ändert sich auch der Diffusionsstrom  $j_{nr}$ , der durch den Boltzmann-Faktor  $\exp(-qV/kT)$  bestimmt ist.

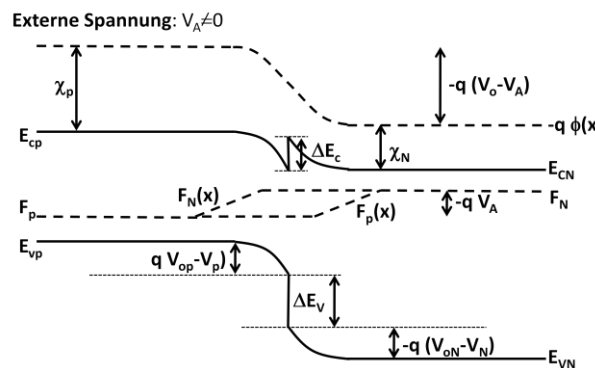


ABBILDUNG 97: BANDSTRUKTUR EINES p/n-HETEROÜBERGANGES UNTER EINWIRKUNG EINER ÄUßEREN SPANNUNG  $V_A$  NACH [NJ03].

Eine Durchlassspannung  $+V$  bewirkt eine Absenkung der Barriere und hat einen höheren Diffusionsstrom zur Folge. Eine Sperrspannung  $-V$  bewirkt eine Verringerung des Diffusionsstromes. In beiden Fällen bleibt der Rekombinationsstrom  $j_{ng}$  von der äußeren Spannung unbeeinflusst, da keine Energie benötigt wird, um die Energiebarriere in Abwärtsrichtung zu passieren. Im Falle einer Durchlassspannung überwiegt also der Rekombinationsstrom, bei Anlegen einer Sperrspannung der Generationsstrom.

Diese Betrachtung für Elektronenströme gilt in gleicher Weise auch für den Generations- und Rekombinationsstrom der Löcher in der Raumladungszone. Da sich der Gesamtstrom im Halbleiter aus Elektronen- und Löcherstrom zusammensetzt, müssen für die Bestimmung der Gesamtstromdichte beide addiert werden. Dies ist in Gleichung (40) dargestellt. Das Einsetzen der einzelnen Ströme und deren Summierung ergibt sich Gleichung (41):

$$j_{ges}(V) = j_n + j_p = (j_{nr} - j_{ng}) + (j_{pr} - j_{pg}) \quad (40)$$

$$j_{ges}(V) = j_0 \left( \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) \quad (41)$$

Die Stromdichte  $j_0$  ist dabei als Summe der Generationsströme von Elektronen und Löchern gegeben:

$$j_0 = j_{ng}(V=0) + j_{pg}(V=0) = q \left[ \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} N_{p0} + \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} P_{n0} \right] \quad (42)$$

Dabei geben  $D_n$  und  $D_p$  die Diffusionskonstanten der Ladungsträger im n- bzw. p-Halbleiter an.  $N_{p0}$  und  $P_{n0}$  sind die Ladungsträgerdichten der Minoritätsladungsträger. Die Größen  $\tau_n$  und  $\tau_p$  sind die Rekombinationsraten der Ladungsträger.

In Sperrrichtung wird für den Grenzfall hoher negativer Spannungen die Strom-Spannungs-Kennlinie nahezu konstant, die Stromdichte beträgt dann  $j_0$ . Man bezeichnet sie deshalb auch als Sättigungssperrstrom. In Durchlassrichtung folgt sie einem exponentiellen Verlauf. Abbildung 98 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie einer idealisierten Halbleiterdiode. Da konstante Flächen im Kontaktbereich angenommen werden können, entspricht das Verhalten der Stromstärke dem der Stromdichte.

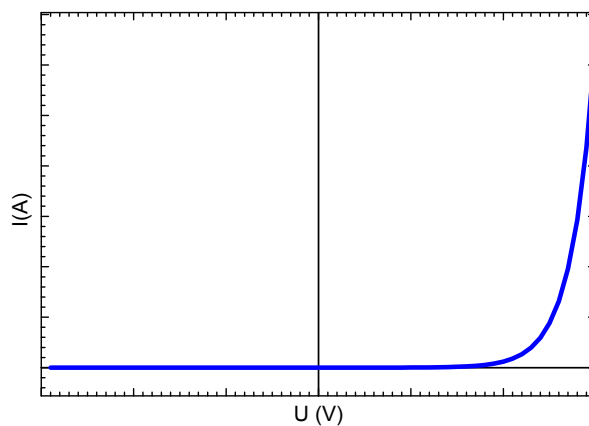


ABBILDUNG 98: IDEALISIERTE STROM-SPANNUNGS-KENNLINIE EINER HALBLEITERDIODE.

Experimentelle Arbeiten haben gezeigt, dass die idealisierte Diodengleichung (41) das grundlegende Verhalten von Halbleiterdioden beschreibt, jedoch zahlreiche Effekte nicht erklären kann. So führt das Anlegen einer hohen Sperrspannung zu einem Lawinendurchbruch, der durch Stoßionisation den Strom in Sperrrichtung bei überschreiten einer kritischen Spannung  $U_{Br}$  drastisch ansteigen lässt. Außerdem kann bei zahlreichen Halbleitern festgestellt werden, dass der Sperrstrom auch bei geringen Sperrspannungen nicht unabhängig von der angelegten Sperrspannung ist. Ein eher lineares Ansteigen der Kennlinie in Durchlassrichtung ist ebenfalls ein häufiges Phänomen.

Um die ideale Diodengleichung den realen Bedingungen anzupassen, wird sie für gewöhnlich in der in Gleichung (43) dargestellten Form verwendet. Da üblicherweise Stromstärken statt Stromdichten gemessen werden, ist die Gleichung darauf abgestimmt:

$$I_{\text{ges}} = I_S \left( \exp\left(\frac{qU}{n \cdot kT}\right) - 1 \right) + I_P \quad (43)$$

Die reale Diodengleichung unterscheidet sich von der idealen Diodengleichung durch den Idealitätsfaktor  $n$  und den Parallelstrom  $I_P$ .

Der Idealitätsfaktor berücksichtigt Abweichungen von der idealen Diodenkennlinie, vor allem in Durchlassrichtung. Diese können durch die verwendeten Halbleitermaterialien oder durch die Probengeometrie bedingt sein. Eine ideale Diode besitzt einen Idealitätsfaktor von  $n=1$ . Weniger ideale Dioden besitzen einen Idealitätsfaktor von  $n > 1$ . In Abbildung 99 sind Diodenkennlinien mit unterschiedlichen Idealitätsfaktoren dargestellt.

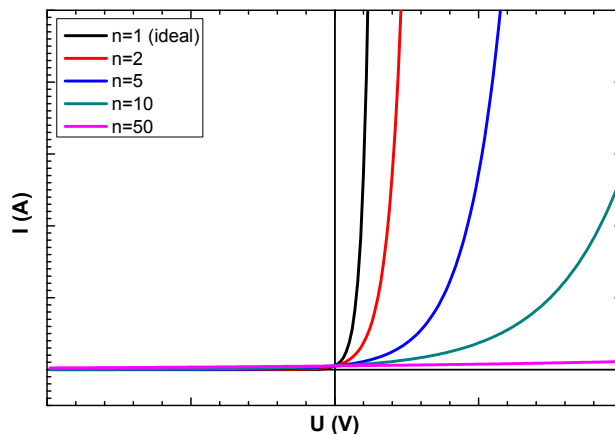


ABBILDUNG 99: SIMULIERTE STROM-SPANNUNGS-KENNLINIEN VERSCHIEDENER DIODEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN IDEALITÄTSFAKTOREN  $n$ .

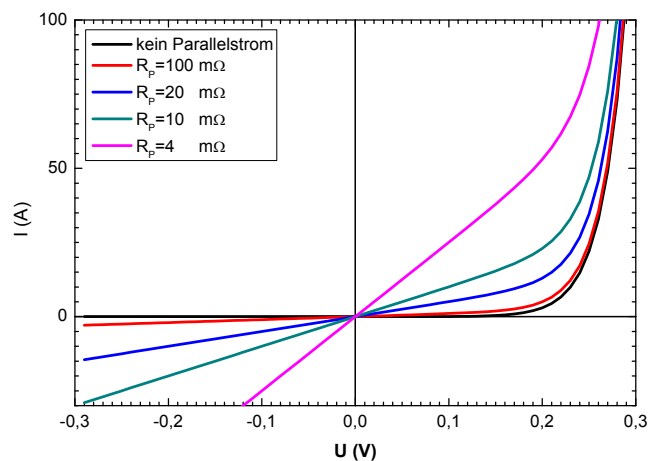


ABBILDUNG 100: SIMULIERTE STROM-SPANNUNGS-KENNLINIEN VERSCHIEDENER DIODEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN PARALLELSTRÖMEN  $I_P$ .

Die Einführung des Parallelstroms  $I_P$  ist notwendig, weil nicht der gesamte Ladungsträgerfluss im p/n-Halbleiterübergang durch die oben beschriebenen Diffusions- und Generationsmechanismen bestimmt ist. Lokale Kurzschlüsse, Tunneleffekte, inhomogene Dotierungen aber auch Ladungsträgergeneration in der Raumladungszone können die Ladungsträgerbilanz beeinflussen und die

Diodenkennlinie verändern. In Abbildung 100 sind mehrere Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Parallelströme  $I_p$  dargestellt. Für die Parallelströme wurde lineares Verhalten mit der äußeren Spannung  $U$  angenommen, sie können deshalb durch den Parallelwiderstand  $R_p = U/I_p$  ausgedrückt werden.

### 7.1.3 P/N-HETEROÜBERGÄNGE UNTER BELEUCHTUNG

Wird ein p/n-Heteroübergang Licht hinreichend hoher Energie ausgesetzt, so kann dies die Erzeugung (Generierung) von Elektronen-Loch-Paaren zur Folge haben. Die Diffusion dieser freien Ladungsträger verändert die Strom-Spannungs-Charakteristik der Heterostruktur:

$$j_{\text{ges}}(V) = q \left[ \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} N_{p0} + \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} P_{n0} \right] \left( \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right) - q \Delta G (L_n + L_p) \quad (44)$$

Dabei gibt  $\Delta G$  die Änderung der Generationsrate von Elektronen-Loch-Paaren durch den Lichteinfall an. Sie hängt von der Energie des Lichtes  $E=h\nu$ , der Fläche  $A$  und dem Leistungsverlust des Lichtes im Heteroübergang  $\frac{dP(x)}{dx}$  ab:

$$\Delta G = \frac{1}{A} \frac{1}{h\nu} \frac{dP(x)}{dx} \quad (45)$$

Die Koeffizienten  $L_n$  und  $L_p$  hängen von den Diffusionskonstanten der Ladungsträger und den Rekombinationsraten ab:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad L_{pn} = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (46)$$

Die Kennlinie einer beleuchteten p/n-Heterostruktur besitzt also eine um den Ausdruck  $q \Delta G (L_n + L_p)$  reduzierte Stromdichte. In Abbildung 101 ist ein Beispiel für eine durch Lichteinfall veränderte Strom-Spannungs-Charakteristik zu sehen.

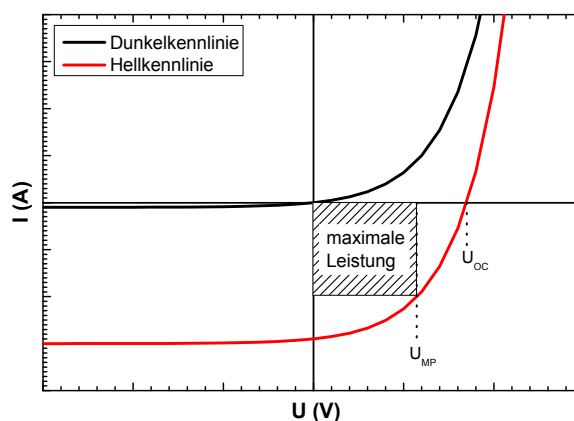


ABBILDUNG 101: STROM-SPANNUNGS-KENNLINIE EINER BELEUCHTETEN UND EINER UNBELEUCHTETEN SOLARZELLE.

Die Kennlinie ohne Beleuchtung (sog. Dunkelkennlinie) verläuft durch den Ursprung des Koordinatensystems, die beleuchtete Kennlinie schneidet die Stromachse unterhalb des Wertes Null. Die Kennlinie verläuft im 4. Quadranten bis zu einer

Leerlaufspannung  $U_{oc}$  im negativen Strombereich. Makroskopisch bedeutet dies für die Heterostruktur, dass eine Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie erfolgt. Der Spannungswert, bei dem maximale Leistung umgesetzt wird, ist ein für das Bauelement charakteristischer Wert und wird als  $U_{MP}$  bezeichnet.

Entscheidend für die Energieumwandlung ist neben der Leerlaufspannung und dem Punkt maximaler Leistung der Wirkungsgrad. Dieser ist folgendermaßen definiert:

$$\eta = \frac{P_{MMP}}{A \cdot P_{opt}} \quad (47)$$

Die am Punkt maximaler Leistung umgesetzte Leistung  $P_{MMP}$  geht in die Formel ebenso ein wie die bestrahlte Fläche  $A$  und die Strahlungsleistung  $P_{opt}$ . Letztere ist als Strahlungsfluss pro Fläche definiert.

## 7.2 SCHICHTDEPOSITION

Die Verwendung von  $Cu_2O$  und  $ZnO$  erlaubt zwei grundsätzliche Strukturen: Jedes der beiden Materialsysteme kann entweder als Templat oder als Deckschicht verwendet werden. Beide Materialien werden bei unterschiedlichen Sputterbedingungen hinsichtlich Temperatur, Gasatmosphäre und Sputterleistung hergestellt, deshalb kann eine Veränderung der Templatschicht durch die Deposition der Decksicht nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden sowohl Proben der Schichtfolge Glassubstrat/ $ZnO$ / $Cu_2O$  als auch solche mit der Schichtfolge Glassubstrat/ $Cu_2O$ / $ZnO$  erzeugt. Für die Schichtfolge Glassubstrat/ $ZnO$ / $Cu_2O$  wurde sowohl kommerziell erhältliches, gesputtertes  $ZnO$  der Firma LEYBOLD OPTICS (Alzenau) als auch im I. Physikalischen Institut von Achim Kronenberger an der Sputteranlage PM1 synthetisiertes  $ZnO$  verwendet. Das kommerziell erhältliche  $ZnO$  ist ein metallisch-entarteter n-Leiter mit einer Ladungsträgerkonzentration von etwa  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die Hallbeweglichkeit der Elektronen liegt im Bereich zwischen 1 und  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Für das im I. Physikalischen Institut hergestellte  $ZnO$  wurde durch Zugabe von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff die Ladungsträgerkonzentration zwischen  $10^{15}$  und  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  eingestellt. Abbildung 102 zeigt das XRD-Spektrum einer kommerziell erworbenen  $ZnO$ -Templatschicht. In Abbildung 103 ist das XRD-Spektrum einer im I. Physikalischen Institut hergestellten  $ZnO$ -Schicht zu sehen. Beide Messungen zeigen einen ausgeprägten (002)-Netzebenen-Reflex. Das in den Strukturen verwendete  $Cu_2O$  wurde unter Zugabe von Sauerstoffgas (und später auch Stickstoffgas) vom metallischen Target gesputtert. Das metallische Target wurde verwendet, da das keramische Target durch die zahlreichen Depositionen vermutlich sehr an Substanz verloren hätte und für weitere Experimente nicht mehr brauchbar gewesen wäre.

Die Strukturierung der Proben erfolgte durch fotolithographische Verfahren im Reinraum der Arbeitsgruppe von Prof. Peter Klar im I. Physikalischen Institut. Die Verwendung von Masken während des Sputterprozesses, um einen Teil der Probe vor der Beschichtung zu bewahren, erwies sich als ungeeignet. Die dadurch



entstandenen Strukturen waren unpräzise und konnten nicht zur Herstellung einer p/n-Heterostruktur verwendet werden.

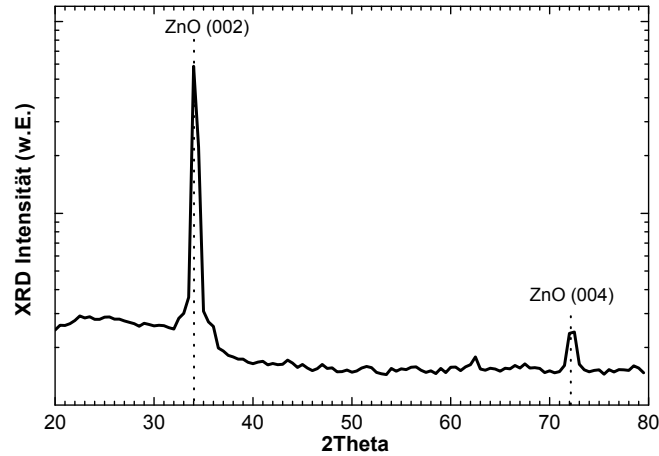


ABBILDUNG 102: XRD-SPEKTRUM EINER GESPUTTERTEN ZnO-TEMPLATSCHICHT DER FIRMA LEYBOLD OPTICS IN LOGARITHMISCHER SKALIERUNG.

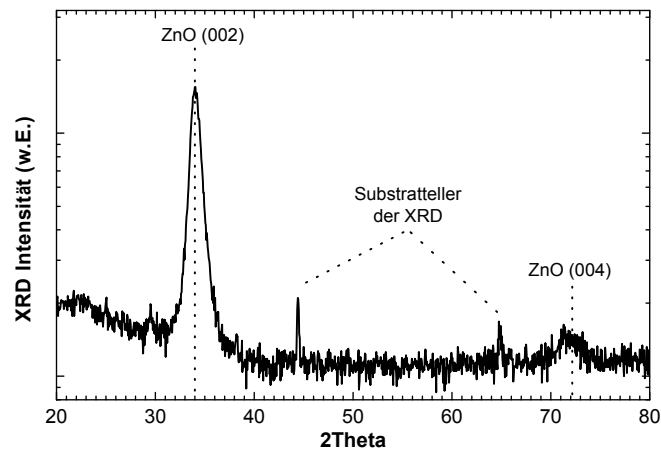


ABBILDUNG 103: XRD-SPEKTRUM EINER IM I. PHYSIKALISCHEN INSTITUT HERGESTELLTEN ZnO-TEMPLAT-SCHICHT.

### 7.3 STRUKTURIERUNG

Das zur Strukturierung der Proben verwendete fotolithographische Verfahren wird in Abbildung 104 erläutert:

1. Zunächst wird die Probenoberfläche mit einem Fotoresist überzogen. Dieser Lack reagiert bei der Belichtung mit UV-Licht. Je nachdem ob positiver oder negativer Fotoresist verwendet wird, ist nach der Belichtung entweder der belichtete oder der unbelichtete Lack sehr leicht mit Lösungsmitteln entfernbar. Mit Hilfe einer heißen Platte wird der Lack nach dem Aufbringen auf die Struktur vorgehärtet.

2. Die Probe wird mit einer UV-Lampe belichtet. Dabei wird mit Hilfe einer Maske ein Teil der Probenoberfläche vor der Belichtung geschützt. Bei der Maske handelt es sich um eine auf einer Glasplatte aufgebrachte, sehr präzise Metallstruktur. Die Belichtung dauert nur wenige Sekunden.
3. Mit Hilfe eines Entwicklerbades wird der nicht-gehärtete Lack entfernt. Die Probe wird danach in einem Ofen erhitzt. Der Fotoresist härtet dabei vollständig aus.
4. Der freigelegte Probenanteil wird mit einer Säure abgeätzt. Der mit Lack überzogene Teil widersteht der Säure. Ätzdauer und verwendete Säure richten sich nach der zu ätzenden Schicht und der Schichtdicke.
5. Nach Beendigung des Ätzvorganges wird der verbleibende Fotoresist durch ein Entwicklerbad entfernt.

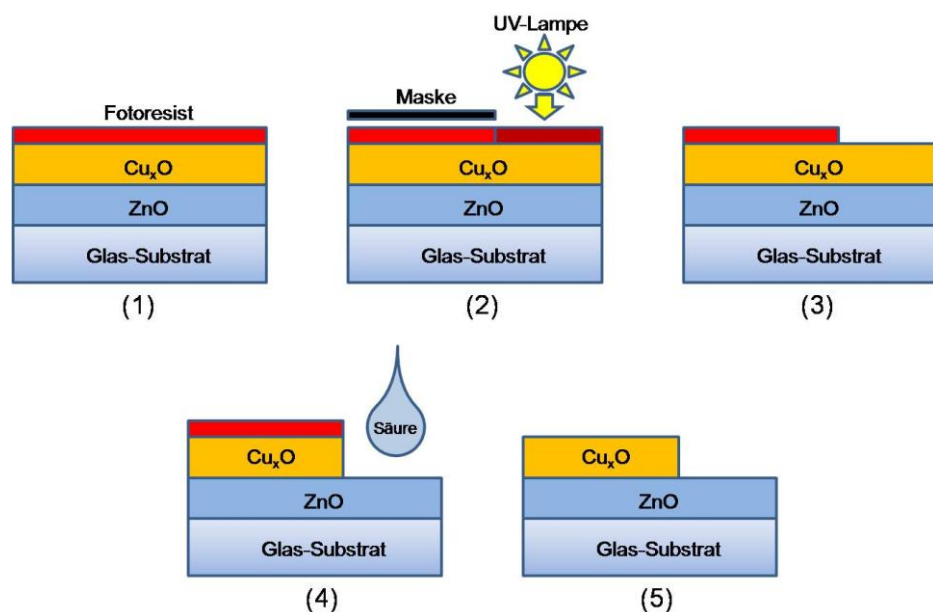


ABBILDUNG 104: ARBEITSSCHRITTE BEI DER FOTOLITHOGRAPHISCHEN STRUKTURIERUNG DER Cu<sub>2</sub>O-ZnO-HETEROSTRUKTUREN.

Für die Strukturierung der Proben wurde der Fitolack ma-P1215 verwendet. Als Entwickler wurde ma-D331 benutzt. Die Entfernung der Fitolackreste nach dem Ätzvorgang erfolgte mit mr-REM660.

Je nach Schichtreihenfolge muss eine entsprechende Säure verwendet werden. Für die Strukturierung von

- Cu<sub>2</sub>O wurde eine 67fach mit destilliertem Wasser verdünnte Salzsäure (37%ig) verwendet. Als Ätzstopper wurde Wasser benutzt.
- ZnO wurde eine Mischung aus 2,3% Phosphorsäure (84%ig), 2,3% Essigsäure (100%ig) und Wasser verwendet. Auch hier wurde der Ätzvorgang mit Wasser gestoppt.

Die Strukturierung im Reinraum wurde von Julian Benz und Wladimir Schäfer durchgeführt [BWS09]. Abbildung 105 zeigt auf der linken Seite die Fotografie einer

Cu<sub>2</sub>O-ZnO-Heterostruktur, auf der rechten Seite die eines einzelnen Kontaktes im Lichtmikroskop.

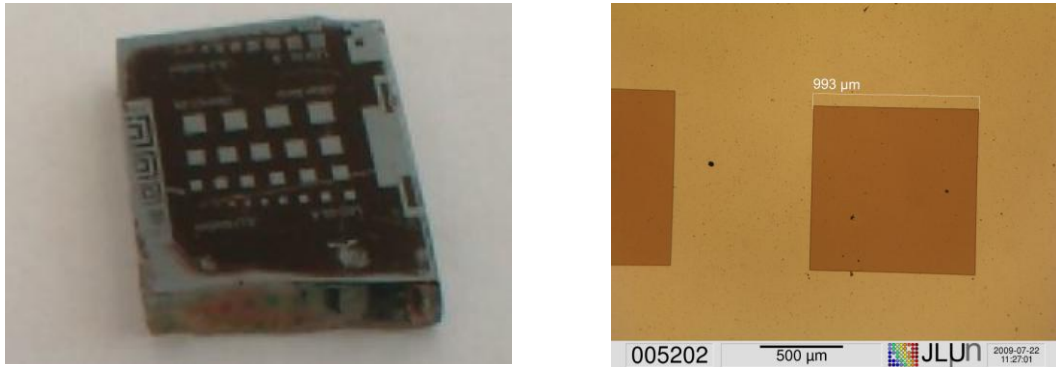


ABBILDUNG 105: FOTOGRAFIE EINER FERTIGGESTELLTEN Cu<sub>2</sub>O-ZnO-HETEROSTRUKTUR (LINKS) UND EINES EINZELNEN KONTAKTES UNTER DEM LICHTMIKROSKOP (RECHTS).

#### 7.4 KONTAKTIERUNG DER Cu<sub>2</sub>O-ZnO-HETEROSTRUKTUREN

Um Heterostrukturen charakterisieren zu können ist es notwendig, reproduzierbare Kontakte auf den jeweiligen Halbleiteroberflächen aufzubringen. Ein Hauptaugenmerk muss dabei auf dem Strom-Spannungs-Verhalten des Kontaktes liegen. Ein Halbleiter-Metall-Kontakt kann sowohl eine lineare, ohmsche Strom-Spannungs-Kennlinie besitzen als auch eine gleichrichtende Schottky-Kennlinie. Letztere ist für die Charakterisierung von Diodenstrukturen völlig ungeeignet, da sie der Kennlinie für einen p/n-Kontakt gleicht. Eine bei der Charakterisierung gemessene gleichrichtende Kennlinie wird nur dann zweifelsfrei durch den p/n-Übergang erzeugt, wenn die für die Messung verwendeten Kontakte auf der Probenoberfläche ohmsch sind. Aus diesem Grund wurden für alle in diesem Kapitel vorgestellten Dioden Kontrollmessungen mit Kontaktierungen der Form Kontakt/ZnO/Kontakt und Kontakt/Cu<sub>2</sub>O/Kontakt durchgeführt. Nur wenn beide Kontrollmessungen ohmsches Verhalten zeigten, wurde die Heterostruktur weiter analysiert.

Um optimale ohmsche Kontakteigenschaften zu erhalten, wurden verschiedene Kontaktierungsverfahren verwendet:

- Leitsilber
- Leitfähiger Epoxidklebstoff von CIRCUIT WORKS
- Wolframcarbid-Nadeln
- Ultraschallbonden

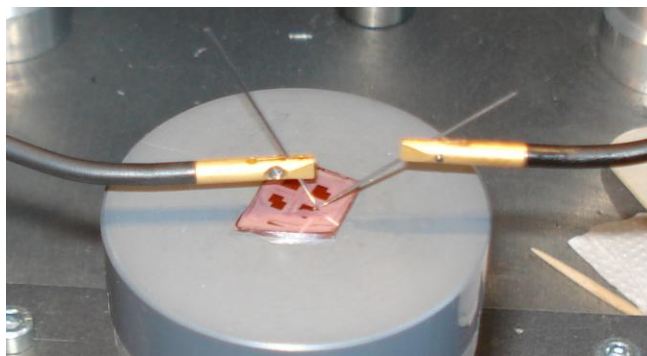
Die Kontaktierungshilfen Leitsilber und Epoxidklebstoff zeigten in Bezug auf das qualitative Verhalten große Ähnlichkeiten. Mit beiden konnten reproduzierbare ohmsche Kontakte hergestellt werden. Der höhere Kontaktwiderstand bei Epoxidkleber (25,5 Ω statt 3 Ω bei Kontaktierung auf ZnO) legt jedoch die Verwendung von Leitsilber zur Kontaktierung der Heterostrukturen nahe. Die anfängliche Befürchtung, dass Wolframcarbid-Kontakt-nadeln die Probenoberfläche

beschädigen und so einen Shuntstrom durch die Struktur erzeugen könnten, stellte sich als unbegründet heraus. Aus diesem Grund wurden vor allem bei späteren Diodenkontaktierungen hauptsächlich Nadeln verwendet. Die Benutzung eines Bonders erwies sich aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Substratabmessungen als wenig praktikabel. Für mechanisch stabile gebondete Kontakte ist eine zusätzliche Halterung der Probe, beispielsweise in einem IC-Sockel notwendig, um ein Abreißen der Drähte an den Kontaktstellen zu verhindern. Dieser Sockel muss jeweils entsprechend der Probendicke und den Abmessungen ausgewählt und die Bondemaschine darauf angepasst werden. Da Bonden weder in Bezug auf die Reproduzierbarkeit der Kontakte noch in Bezug auf ihre Qualität einen Fortschritt darstellte, wurde weitestgehend darauf verzichtet.

Eine generelle Verbesserung der Kontakteigenschaften konnte bei der Schichtfolge Glassubstrat/ZnO/Cu<sub>2</sub>O durch das Aufspütern einer etwa 5 nm dicken Kupferschicht erzielt werden. Vermutlich sorgt sie für einen homogenen Stromfluss durch die Querschnittsfläche der Heterostruktur.

## 7.5 CHARAKTERISIERUNG DER Cu<sub>2</sub>O-ZnO-HETEROSTRUKTUREN

Die Charakterisierung der Proben erfolgte mit Hilfe einer selbst programmierten LabView-Applikation. Die Probe wurde durch zwei Kontaktierungsarme der Firma SÜSS MICROTEC mit Nadeln kontaktiert (siehe Abbildung 106). Die Nadeln wurden direkt oder indirekt (über Leitsilber oder Epoxid) auf der Probenoberfläche positioniert. Mit Hilfe des SMU 236 von KEITHLEY wurden schrittweise Spannungen von -8 bis +8 V an die Probe angelegt und die jeweilige Stromstärke gemessen. Die so erhaltenen Strom-Spannungskennlinien hatten eine minimale Spannungsschrittweite von 0,005 V. Die Messgenauigkeit der Stromstärke liegt im Bereich von unter 10 pA.

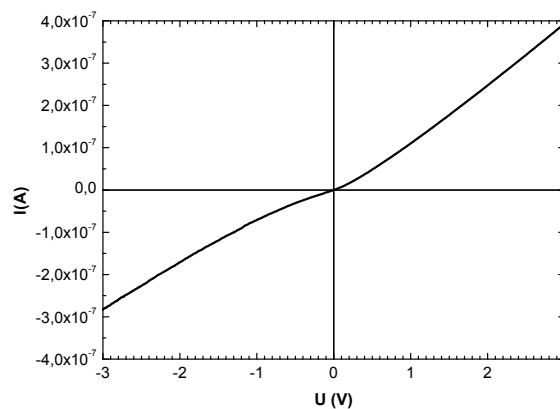


**ABBILDUNG 106: KONTAKTIERUNG EINER Cu<sub>2</sub>O-ZnO-HETEROSTRUKTUR MIT HILFE VON WOLFRAM-CARBIDNADELN UND ZWEI KONTAKTARMEN DER FIRMA SÜSS MICROTEC.**

### 7.5.1 $\text{Cu}_2\text{O}$ -HETEROSTRUKTUREN OHNE STICKSTOFFZUGABE

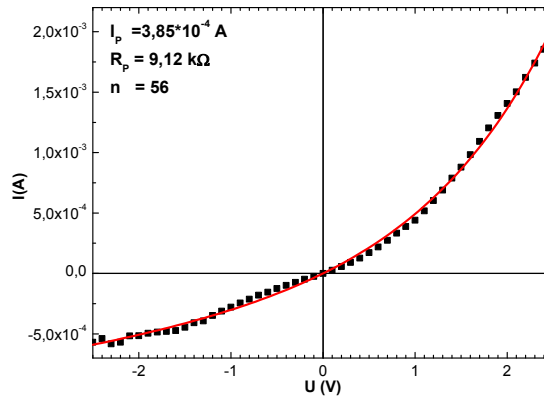
Die in diesem Kapitel vorgestellten Heterostrukturen wurden mit Sauerstoffflüssen von 1,2 bis 3,0 sccm vom metallischen Target auf unbeheizte Substrate gesputtert. Es zeigte sich, dass unabhängig von sonstigen Parametern, wie beispielsweise den Wachstumsparametern der ZnO-Schicht, den Schichtdicken von  $\text{Cu}_2\text{O}$  und ZnO und der Reihenfolge der Schichten, der Sauerstofffluss von großer Bedeutung für die elektrischen Eigenschaften der Heterostruktur ist: Nur bei Sauerstoffflüssen von 2,0 sccm und mehr konnten zuverlässig gleichrichtende Proben erzeugt werden. Ein großer Anteil der bei niedrigeren Sauerstoffflüssen hergestellten Proben zeigte keine Dioden-Eigenschaften. In Abbildung 107 ist die Kennlinie einer solchen mit 1,3 sccm Sauerstofffluss hergestellten Heterostruktur dargestellt.

Vergleicht man dieses Verhalten mit den in Abbildung 100 dargestellten Kennlinien für reale Dioden mit unterschiedlich großem Parallelwiderstand, so lässt sich eine Ähnlichkeit zu der Kennlinie mit dem niedrigsten Parallelwiderstand erkennen. Vermutlich liegen bei den deponierten Proben mit Sauerstoffflüssen unterhalb von 2,0 sccm sehr häufig sogenannte „Shunts“ vor, kleine lokale Kurzschlüsse, die durch die Verarmungsschicht der Diode Stromflüsse in beide Richtungen zulassen.



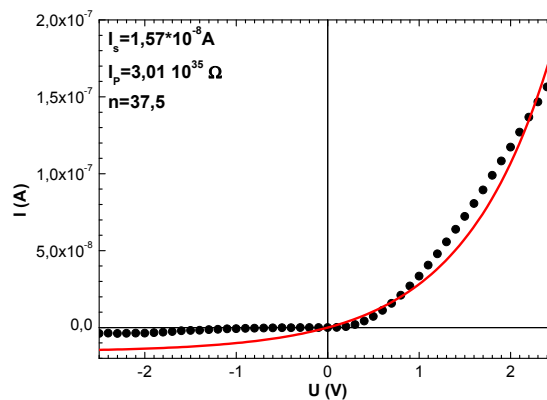
**ABBILDUNG 107: STROM-SPANNUNGS-CHARAKTERISTIK EINER  $\text{Cu}_2\text{O}$ -ZnO-HETEROSTRUKTUR. DIE  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SCHICHT WURDE BEI EINEM SAUERSTOFFFLUSS VON 1,2 SCCM HERGESTELLT.**

Bei den Proben, die mit Sauerstoffflüssen von 2,0 sccm oder mehr synthetisiert wurden, konnten Kennlinien mit deutlich besserem Gleichrichtungsverhalten aufgenommen werden. Abbildung 108 zeigt die Kennlinie einer Probe, bei der  $\text{Cu}_2\text{O}$  mit einem Sauerstofffluss von 2,6 sccm auf kommerziellem ZnO abgeschieden wurde. Zwischen beiden Schichten befindet sich eine etwa 5 nm dicke, mit 1,2 sccm Sauerstofffluss abgeschiedene Zwischenschicht. Durch Anpassen der realen Diodengleichung (43) an die Messwerte konnten die Parameter für den Sperrstrom  $I_s$ , den Idealitätsfaktor  $n$  und den Parallelwiderstand  $R_p$  ermittelt werden. Diese sind ebenfalls in Abbildung 108 zu finden.



**ABBILDUNG 108: STROM-SPANNUNGS-CHARAKTERISTIK EINER  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ -HETEROSTRUKTUR. DIE  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SCHICHT WURDE BEI EINEM SAUERSTOFFFLUSS VON 2,6 SCCM HERGESTELLT (SCHWARZ: MESSPUNKTE, ROT: SIMULATION).**

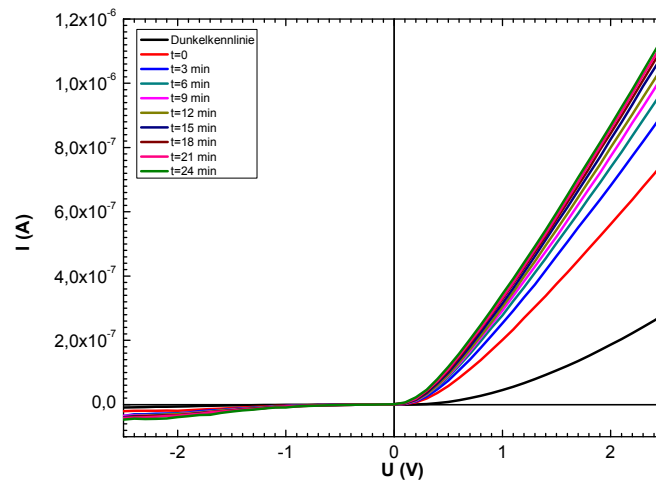
Die Heterostruktur mit den besten Charakteristiken der Probenreihe wurde bei einem Sauerstofffluss von 2 sccm und mit ZnO als Deckschicht hergestellt. Die gemessene Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Abbildung 109 zu sehen. Insbesondere der hohe Parallelwiderstand macht deutlich, dass in diesem Fall der gesamte Stromfluss durch die Verarmungsschicht stattfindet und Shunts die gleichrichtenden Eigenschaften nicht verschlechtern. Der Idealitätsfaktor ist mit  $n=37,5$  besser als der aller anderen Proben dieser Serie.



**ABBILDUNG 109: STROM-SPANNUNGS-CHARAKTERISTIK EINER  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ -HETEROSTRUKTUR. DIE  $\text{Cu}_2\text{O}$ -SCHICHT WURDE BEI EINEM SAUERSTOFFFLUSS VON 2,0 SCCM HERGESTELLT (SCHWARZ: MESSPUNKTE, ROT: SIMULATION).**

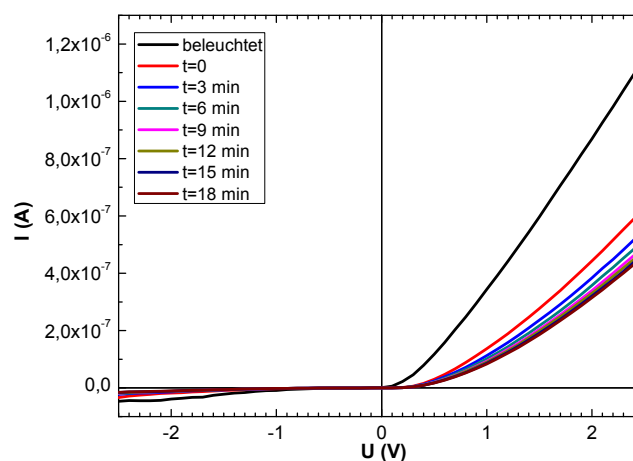
Bei einer  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ -Heterostruktur mit Idealitätseigenschaften wie in Abbildung 109 gezeigt liegt es nahe, die Probe unter Lichteinstrahlung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde das Labor abgedunkelt und zunächst eine Dunkelkennlinie gemessen. Dann wurde die Probe mit Licht der UV-Lampe SPOTLITE bestrahlt. Die effektiv eingestrahlte Leistung an der Probenoberfläche betrug etwa 0,86 mW. Der maximale Intensitätsbereich der Lampe liegt bei 3,5-4,7 eV. Es zeigte sich, dass sich die gemessene Kennlinie mit der Zeit veränderte. Deshalb wurde eine zeitabhängige Messung durchgeführt: Nach Einschalten der Lampe wurde sofort eine Strom-

Spannungs-Kennlinie aufgenommen, dies wurde im Abstand von 3 min wiederholt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 110 dargestellt.



**ABBILDUNG 110: ZEITABHÄNGIGE STROM-SPANNUNGSKENNLINIEN EINER  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ -DIODE UNTER BELEUCHTUNG.**

Die Kennlinie verändert sich mit zunehmender Bestrahlungsdauer. Die größte Veränderung tritt sofort nach dem Einschalten des Lichts auf. Mit zunehmender Beleuchtungsdauer werden die Veränderungen dann geringer. Bei abgedunkelter Messung wurde ein ähnliches Phänomen beobachtet. Dies ist in Abbildung 111 dargestellt. Um die Vorgänge während der Beleuchtungs- und Dunkelphase quantitativ besser erfassen zu können, wurde der Strom bei einer Spannung von 2,5 V gegen die Beleuchtungsdauer aufgetragen. Dies ist in Abbildung 112 zu erkennen.



**ABBILDUNG 111: ZEITABHÄNGIGE STROM-SPANNUNGSKENNLINIEN EINER  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ -DIODE NACH AUSSCHALTEN DER BELEUCHTUNG.**

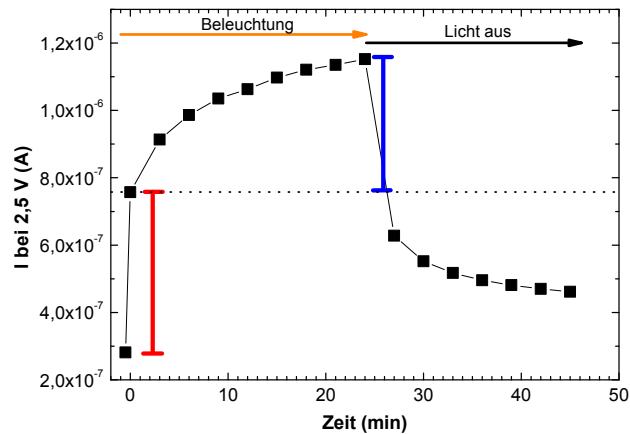


ABBILDUNG 112: VORSPANNUNGSWERT DER BELEUCHTETEN UND DUNKLEN ZEITABHÄNGIGEN U-I-KENNLINIENMESSUNG EINER  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ -DIODE.

Offenbar liegt eine Überlagerung zweier Effekte vor. Der eine Effekt tritt sehr schnell nach dem Einschalten der Beleuchtung auf und verschwindet ebenso schnell nach dem Ausschalten wieder. Vermutlich handelt es sich dabei um den inneren photoelektrischen Effekt (in der Abbildung mit rotem und blauem Strich markiert). Der zweite Effekt wirkt langsamer und erfährt mit zunehmender Beleuchtungs- bzw. Dunkelzeit eine Abschwächung. Dieser Effekt ist vermutlich durch thermische Anregung des Halbleiters bedingt. Mit zunehmender Beleuchtungsdauer erhitzen sich die nur wenige hundert Nanometer dicke Schichten deutlich und mehr Ladungsträger stehen für die Leitung zu Verfügung. Auch die geringfügige Zunahme des Sperrstroms mit der Beleuchtungszeit lässt sich damit erklären.

Ein Solarzellenverhalten konnte im Rahmen dieses Experiments jedoch nicht beobachtet werden. Auch unter Lichteinstrahlung traten keine Messwerte im 4. Quadranten auf.

### 7.5.2 $\text{Cu}_2\text{O}$ -HETEROSTRUKTUREN MIT STICKSTOFF ALS DOTIERGAS

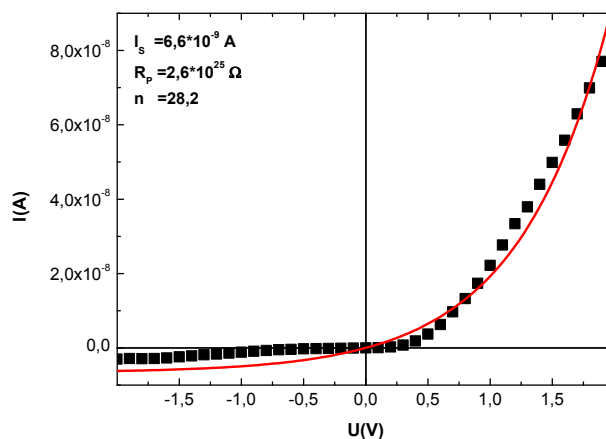
Im vorangegangenen Kapitel wurde festgestellt, dass ein Minimalfluss von 2,0 sccm Sauerstoffgas notwendig ist, um gleichrichtende  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ -Heterostrukturen synthetisieren zu können. Der Grund dafür liegt vermutlich in dem bereits in Kapitel 5.1.4 gezeigten Zusammenhang zwischen Ladungsträgerkonzentration und dem Sauerstofffluss während der Deposition. Offenbar bewirkt eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht eine Verbesserung der gleichrichtenden Eigenschaften der Heterostruktur.

In Kapitel 5.2.3 konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe von Stickstoff während des Sputterprozesses die Ladungsträgerkonzentration merklich erhöht werden kann, ohne die strukturellen Eigenschaften der Probe übermäßig zu beeinträchtigen. Es liegt deshalb nahe, dem reaktiven Sputterprozess Stickstoff als Dotiergas zuzugeben. Für die in diesem Kapitel vorgestellten Depositionen wurde



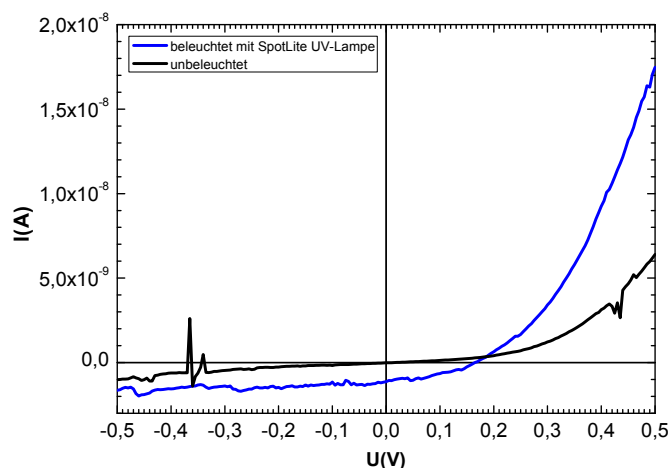
ein metallisches Cu-Target verwendet. Deshalb können die hier verwendeten Stickstoffflüsse nicht direkt mit denen in Kapitel 5.2 verglichen werden.

In Abbildung 113 ist die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Cu<sub>2</sub>O-ZnO-Heterostruktur dargestellt. Die Cu<sub>2</sub>O-Schicht wurde mit einem Sauerstofffluss von 2 sccm und einem Stickstofffluss von 2 sccm hergestellt. Die Anpassung der Messwerte an die reale Diodengleichung zeigt, dass der Idealitätsfaktor durch die Zugabe von Stickstoff auf einen Wert von n=28,2 verringert werden konnte. Der Parallelwiderstand ist im Vergleich zu der in Abbildung 109 gezeigten Kennlinie einer nur mit Sauerstoff hergestellten Heterostruktur geringer, ohne dass das gleichrichtende Verhalten erkennbar verschlechtert wird.



**ABBILDUNG 113: STROM-SPANNUNGS-CHARAKTERISTIK EINER Cu<sub>2</sub>O-ZnO-HETEROSTRUKTUR. DIE Cu<sub>2</sub>O-SCHICHT WURDE BEI EINEM SAUERSTOFFFLUSS VON 2,0 SCCM UND EINEM STICKSTOFFFLUSS VON 2,0 SCCM HERGESTELLT (SCHWARZ: MESSPUNKTE, ROT: SIMULATION).**

Die Heterostruktur wurde mit der UV-Lampe SPOTLITE beleuchtet. Abbildung 114 zeigt den Vergleich zwischen der im Dunklen aufgenommenen und der unter Licht aufgenommenen Kennlinie. Die Beleuchtung hat eine Verringerung der Stromstärke bei Spannungen unter 0,18 V zu Folge. Im Bereich von 0 bis 0,17 V treten Messwerte im 4. Quadranten auf. Die Heterostruktur zeigt das Verhalten einer Solarzelle.



**ABBILDUNG 114: HELL- UND DUNKELKENNLINIE EINER MIT STICKSTOFFGAS HERGESTELLTEN Cu<sub>2</sub>O-ZnO-HETEROSTRUKTUR.**

In Abbildung 115 ist das beleuchtete Verhalten der Heterostruktur im Bereich des 4. Quadranten dargestellt. Anhand dieser Abbildung konnten einige Kenndaten der Solarzellenstruktur ermittelt werden. So beträgt die Leerlaufspannung  $U_{OC} = 0,165 \text{ V}$ , der Kurzschlussstrom  $I_{SC} = 1,07 \text{ nA}$ . Die Stromstärke bei maximaler Leistung liegt bei  $I_{MP} = 0,68 \text{ nA}$ . Die Spannung die bei maximaler Leistung anliegt  $U_{MP} = 0,105 \text{ V}$ . Aus diesen Parametern konnte der Füllfaktor

$$FF = \frac{U_{MP} \cdot I_{MP}}{U_{SC} \cdot I_{SC}} \quad (48)$$

bestimmt werden. Er beträgt  $FF=0,4$ .

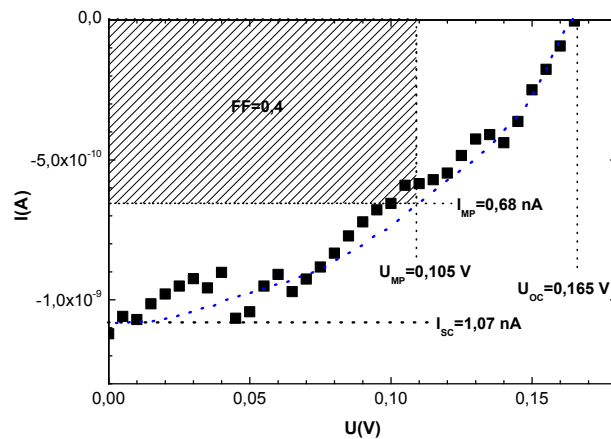


ABBILDUNG 115: HELLENKENNLINIE EINER MIT STICKSTOFFGAS HERGESTELLTEN  $\text{Cu}_2\text{O-ZnO}$ -HETEROSTRUKTUR. DIE KENNDATEN DER SOLARZELLE SIND EINGETRAGEN.

Unter Verwendung eines Ar-Ionen-Lasers als Lichtquelle zeigte sich ein vergleichbares Verhalten. Auch die Verwendung einer konventionellen Laborlampe zur Beleuchtung hatte eine Energieumwandlung von Lichtenergie zu elektrischer Energie zur Folge. Die deutlichste Veränderung der Strom-Spannungs-Kennlinie konnte jedoch mit der UV-Lampe SPOTLITE erzielt werden.

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades der Solarzelle sind ein normiertes Sonnenspektrum und eine definierte einfallende Lichtleistung notwendig. Die Untersuchung konnte im Rahmen dieser Dissertation nicht mehr durchgeführt werden. Durch Verwendung der UV-Lampe und eines Strahlungsleistungsmessgerätes konnte der Wirkungsgrad jedoch auf unter 1% abgeschätzt werden.

Vergleichende Messungen zwischen verschiedenen stickstoffdotierten Heterostrukturen deuten an, dass das Solarzellenverhalten der Schichten in erster Linie von den Eigenschaften der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht bestimmt ist. So zeigen unabhängig von den Depositionsparametern der  $\text{ZnO}$ -Schicht alle Heterostrukturen mit dem Sauerstofffluss von 2 sccm und dem Stickstofffluss von 2 sccm ein Solarzellenverhalten. Die Verwendung der  $\text{ZnO}$ -Wachstumsparameter der in Abbildung 113 ausgewerteten Heterostruktur mit anderen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Wachstumsparametern führt jedoch zu einer Verschlechterung der Diodencharakteristik. Solarzelleneigenschaften können nicht mehr festgestellt werden.

### 7.5.3 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

In diesem Kapitel konnte die erfolgreiche Herstellung gleichrichtender  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ -Heterostrukturen dokumentiert werden. Der Sauerstofffluss, und damit die Ladungsträgerkonzentration, scheinen für die gleichrichtenden Eigenschaften der Dioden von maßgeblicher Bedeutung zu sein. Da die Breite und Symmetrie der Raumladungszone direkt von den Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Halbleiterschichten abhängt, ist dies nicht verwunderlich. Die Möglichkeit, mittels einer Stickstoffdotierung die Ladungsträgerkonzentration von keramisch gesputterten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten anzupassen wurde bereits in Kapitel 5.2.3 dokumentiert. Durch geeignete Wahl der Sauerstoff- und Stickstoffflüsse kann auch bei der metallisch-reaktiven Deposition von  $\text{Cu}_2\text{O}$  Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften ausgeübt werden. So konnte der Idealitätsfaktor auf Werte unterhalb von 30 gesenkt werden. Insbesondere wurde bei einigen Strukturen photovoltaische Energieumwandlung festgestellt. Dieser Effekt scheint maßgeblich durch die Eigenschaften der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht bestimmt zu sein. Der Wirkungsgrad konnte lediglich grob auf Werte unterhalb von 1% abgeschätzt werden. Durch Verbesserungen der Geometrie, eine verlustlosere Kontaktierung und weitere Optimierung der Wachstumsparameter sind jedoch deutliche Verbesserungen der Konversionseffizienz wahrscheinlich.

## 8. ZUSAMMENFASSUNG

Durch ihre direkte Bandlücke im Bereich von 1,6-2,2 eV sind Kupferoxide vielversprechende Verbindungen für eine neue Generation von Dünnschicht-Solarzellen-Absorbern. Vergleichsweise kostengünstige Rohstoffe, energiesparende Herstellungsmethoden und umweltschonende Entsorgungsmöglichkeiten sind Vorteile, die nur wenige andere Materialsysteme aufzuweisen haben. Für die Herstellung von zuverlässigen, reproduzierbaren Halbleiterbauelementen ist jedoch ein tiefes Verständnis des Wachstums- und Dotierungsprozesses der Kupferoxide notwendig.

Diese Arbeit konzentriert sich hauptsächlich auf den Verbindungshalbleiter  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Mit Hilfe des Herstellungsverfahrens der Kathodendeposition wurde das metallisch-reaktive Abscheiden von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf den Substratmaterialien Glas und  $\text{MgO}$  untersucht. Dabei wurde der stöchiometrische Übergang von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{CuO}$  in Abhängigkeit des zugegebenen Sauerstoffflusses beobachtet. Das atomare Verhältnis von Kupfer zu Sauerstoff konnte im Bereich von 2,0 bis 0,75 synthetisiert werden. Röntgenbeugungsuntersuchungen, Messungen des Hall-Effekts und Auswertungen der optischen Bandlücke anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen bestätigen den Phasenübergang. Eine Mischungslücke im Übergangsbereich wurde nicht beobachtet, der Übergang vollzieht sich durch das parallele Auftreten von  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und  $\text{CuO}$ -Phasen.

Durch selbst entwickelte Sinter Techniken konnte ein  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Target hergestellt und erfolgreich im Sputterprozess eingesetzt werden. Dazu wurde Polyvinylalkohol als Stabilisator und Presshilfe verwendet. Der Pressling wurde in einem mit  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulver gefüllten Edelstahlbehälter gesintert, was unerwünschte Phasenveränderungen verhinderte. Auch bei keramisch-reaktiver Deposition wurde der Übergang von  $\text{Cu}_2\text{O}$  zu  $\text{CuO}$  analog zur metallisch-reaktiven Deposition nachvollzogen.

Unter Verwendung des keramischen Targets wurden Dotierungsexperimente mit Stickstoffgas durchgeführt. Bei der Deposition der Schichten konnte auf die Zugabe von gasförmigem Sauerstoff völlig verzichtet werden. Der erfolgreiche Einbau von Stickstoff in  $\text{Cu}_2\text{O}$  wurde durch SIMS-Messungen nachgewiesen und konnte mit der Ladungsträgerkonzentration korreliert werden. Die Aktivierungsenergie des Stickstoffakzeptors wurde anhand temperaturabhängiger Hallmessungen mit 200 meV abgeschätzt.

Mit Hilfe einer Plasmaätzkammer wurden Experimente zur Oberflächenbehandlung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten durchgeführt. Dabei wurde eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration durch die Verwendung eines Gasgemisches aus Wasserstoff und Stickstoff um einen Faktor 30 nachgewiesen. Die Energie des dominierenden Akzeptors konnte mittels temperaturabhängiger Hallmessungen auf einen Bereich von 250-350 meV eingegrenzt werden. Vermutlich handelt es sich bei diesem Defekt um Kupferleerstellen ( $V_{\text{Cu}}$ ), die bereits in anderen Veröffentlichungen als Ursache intrinsischer p-Leitung in  $\text{Cu}_2\text{O}$  angegeben wurden.

Die erworbenen Erfahrungen bei der Herstellung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten wurden genutzt, um erste  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ -Heterostrukturen zu synthetisieren. Dazu wurde sowohl im Institut hergestellte als auch kommerziell erworbenes, gesputtertes  $\text{ZnO}$  verwendet. Wurde bei der Herstellung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Dünnschichten ein hinreichend hoher Sauerstofffluss verwendet, so zeigten die Proben gleichrichtendes Verhalten. Der parallel zur Verarmungsschicht verlaufende ohmsche Parallelstrom konnte verringert werden. Die Idealitätsfaktoren der  $\text{Cu}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ -Dioden lagen im Bereich von 36-60. Durch die Zugabe von Stickstoff als Dotiergas konnten die Idealität der Diodenkennlinien auf Werte unterhalb von 30 verbessert werden. Zudem wurde photovoltaisches Verhalten unter Lichteinfall beobachtet.

Mit Bandlückenenergien im Bereich von 1,05-1,82 eV ist Kupfersulfid  $\text{Cu}_2\text{S}$  ein vielversprechender Halbleiter, um als Legierung mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  maßgeschneiderte Bandlücken im Bereich von 1,05 bis 2,2 eV realisieren zu können. Mit Hilfe der metallisch-reaktiven Kathodendeposition wurde unter Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas die Synthese von  $\text{Cu}_2\text{S}$  untersucht. Ein selbst hergestelltes, gesintertes  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Target ermöglichte die keramisch-reaktive Deposition von  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Dabei konnte die strukturelle Qualität der Schichten gegenüber der metallisch-reaktiven Deposition deutlich verbessert werden. Die Nutzung des keramischen  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Targets unter Sauerstoffzugabe ermöglichte es, das Materialsystem  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  ohne die Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$  zu synthetisieren. Ein Bandgap-Bowling-Verhalten, wie es in dem Verbindungshalbleiter  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  auftritt, konnte für die Verbindung  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  nicht beobachtet werden.

## 9. ANHANG - SYNTHESE VON KUPFEROXISULFIDEN

Die Untersuchungen zur Deposition von Kupfersulfiden entstanden zu Beginn der Promotionszeit, um erste Erfahrungen mit der Kathodendeposition zu sammeln und Teile der Ergebnisse der Publikation [HPO01] zu verifizieren. Außerdem sollte durch Abscheiden auf mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichteten Floatglas-substraten eine Diodenstruktur erzeugt werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde dann ein keramisches  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Target angefertigt und zur Herstellung von Kupfersulfid-Dünnschichten verwendet. Auch wenn die Herstellung dieses Targets zeitlich vor der des Kupferoxid-Targets stattfand, wird trotzdem im Kapitel „Sputtern von Kupferoxiden“ genauer auf die Herstellung und Benutzung keramischer Targets eingegangen. Im Rahmen der Untersuchungen am Materialsystem der Kupferoxide konnte eine ausführlichere und systematischere Untersuchung des Sinterprozesses durchgeführt werden. Das keramische  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Target wurde benutzt, um durch Zugabe von Sauerstoff das System  $\text{CuO}_{1-x}\text{S}_x$  von der sulfidischen Seite ausgehend zu untersuchen und die Ergebnisse mit denen in [DSM07] durch metallisch-reaktives Sputtern erhaltenen zu vergleichen. Insbesondere sollte das von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  bekannte Verhalten des „bandgap-bowing“ [DTK06] für das Materialsystem  $\text{CuO}_{1-x}\text{S}_x$  nachgewiesen oder widerlegt werden.

### 9.1 KUPFEROXISULFIDE

Es existieren mehrere stabile Kupfersulfide mit teilweise sehr unterschiedlichen Strukturen und physikalischen Eigenschaften. Die bekanntesten und am häufigsten wissenschaftlich untersuchten Verbindungen sind  $\text{Cu}_x\text{S}$  mit  $x=1$  (Covellit) und  $x=2$  (Chalcocit). Zwischen diesen beiden Kompositionen wurden noch drei weitere, nämlich mit  $x=1,75$  (Anilit),  $x=1,78$  (Digenit) und  $x=1,96$  (Djurelit), in wissenschaftlichen Publikationen behandelt. Die synthetisierte Kupfersulfid-Phase hängt unter anderem von der verwendeten Wachstumsmethode, den Mengenverhältnissen der verwendeten Vorstufen und der Wachstumstemperatur ab. Die bevorzugten Herstellungsmethoden für wissenschaftliche Anwendungen sind nasschemisch [GM06],[SSH03]. Aber auch Sputterdepositionen sind dokumentiert [TA82],[HPO01]. Allen Kupfersulfiden gemein sind optische Bandlücken im Bereich von 1,05-1,82 eV, die je nach Phase sowohl direkten als auch indirekten Charakter besitzen können. Eine Übersicht über die verschiedenen Kupfersulfid-Modifikationen befindet sich in Tabelle 7.

Stöchiometrie	Bezeichnung	Bandlücke (eV)	Struktur
$\text{Cu}_2\text{S}$	Chalcocit	1,05-1,21 (i) 1,7 - 1,82 (d)	Orthorombisch, hexagonal
$\text{Cu}_{1,96}\text{S}$	Djurelit	1,3 eV	Orthorombisch, tetragonal
$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	Digenit	1,55 eV	Kubisch
$\text{Cu}_{1,75}\text{S}$	Anilit		Orthorombisch
$\text{CuS}$	Covellit	1,55 eV	Hexagonal

TABELLE 7: BEKANNTE PHASEN DES KUPFERSULFID-SYSTEMS. DATEN ENTSTAMMEN DEN VERÖFFENTLICHUNGEN [KP79],[HPO01], [GBS92],[NGN98],[TA82].

Anwendung finden Kupfersulfide aufgrund ihrer Farbe in Form von Färbemitteln ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), fäulnishemmenden Anstrichen ( $\text{CuS}$ ), als selektive Strahlungsfiler in Architekturglas, photothermische Absorber und aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften als Kathodenmaterial in Batterien und in leitfähigen Beschichtungen für organische Polymere [WI09].

In den vergangenen Jahren wurden vermehrt Untersuchungen über  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ -Heterostrukturen durchgeführt. Auch die Anwendung von  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$ -Heterostrukturen als Speicherelement [SSH03] mit einer langen Speichermöglichkeit von Daten ohne externe Stromzufuhr ist nachgewiesen. Die Synthese von  $\text{CuS}$ -Nanokristallen wurde in [GM06] dokumentiert. Bisher behindert die schnelle Degradation von Kupfersulfiden eine ausgedehnte technische Anwendung.

Kupfer(II)sulfid ( $\text{CuS}$ ) besitzt eine schwarze Farbe und zersetzt sich langsam in Wasser. Wird es über  $220^\circ\text{C}$  erhitzt, so erfolgt die thermische Zersetzung. Die Schmelztemperatur von  $\text{CuS}$  liegt bei nur  $100^\circ\text{C}$ . Dies erschwert die Anwendung in Solarzellenapplikationen, da Solarzellen aufgrund der Sonneneinstrahlung oft Temperaturen in diesem Bereich ausgesetzt sind. Auch hat der niedrige Schmelzpunkt Schwierigkeiten bei zahlreichen Herstellungsverfahren zur Folge, bei denen hohe Oberflächentemperaturen auftreten können (wie zB. Sputtern).

Kupfer(I)sulfid ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) ist in seiner Farbe schwarz-bläulich, nicht in Wasser löslich und besitzt einen Schmelzpunkt von etwa  $1100^\circ\text{C}$ .

Beiden Sulfiden gemein ist die hohe elektrische Leitfähigkeit, die auf die entarteten Halbleitercharaktere beider Stoffe zurückzuführen ist. Bei  $\text{Cu}_2\text{S}$  treten Ladungsträgerkonzentrationen von  $10^{20}\text{ cm}^{-3}$  auf, bei  $\text{CuS}$  sind Werte von  $10^{22}\text{ cm}^{-3}$  dokumentiert. Beide Oxide sind p-Leiter, [SP66],[VBA84],[HPO01].

## 9.2 SYNTHESE VOM METALLISCHEN TARGET

Ausgehend von den in der Veröffentlichung [HPO01] genannten Depositionsparametern wurde allen Depositionen ein Fluss von 2,3 sccm Argon als Sputtergas zugegeben. Als Targetmaterial wurde Kupfer mit der Reinheit 99,999% verwendet. Der Targetdurchmesser betrug 4 Zoll. Der zur Regelung der Stöchiometrie zugegebene  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss betrug zwischen 6 und 8 sccm. Die Substrate wurden vor Beginn der Deposition auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt. Als Sputterleistung wurde 300 W gewählt, die reflektierte Leistung betrug bei allen Proben weniger als 10 W.

### 9.2.1 STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN

Zur Analyse der strukturellen Eigenschaften wurden Röntgendiffraktometrie-Messungen an der im Institut vorhandenen Siemens D5000-Messapparatur (betrieben mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge  $\lambda=1,5418\text{ \AA}$ ) durchgeführt. Dabei

wurden eine Beschleunigungsspannung von 40kV und ein Röhrenstrom von 30mA verwendet. Die benutzten Blenden für die Übersichtsspektren hatten Spaltbreiten von 2mm/2mm/1mm. Die Rastergeschwindigkeit lag bei 2°/min.

In Abbildung 116 sind die Übersichtsspektren der Probenreihe dargestellt. Die bei 6,0 sccm H<sub>2</sub>S synthetisierte Probe zeigt dominierende Reflexe bei 23,2° und 47,4°. Anhand der JCPDS-Datenbank kann der Reflex bei 23,3° mit der Chalcocit-Struktur (Cu<sub>2</sub>S) in Verbindung gebracht werden (JCPDS: 29-578). Der Reflex bei 47,4° konnte auf die Digenit-Struktur (Cu<sub>1,8</sub>S) zurückgeführt werden (JCPDS: 24-61).

Die Proben im mittleren Flussbereich von 6,4 bis 7,4 sccm zeigen amorphes Verhalten ohne erkennbare Reflexe. Die Probe, die bei 6,2 sccm H<sub>2</sub>S gesputtert wurde, verhält sich ähnlich wie die bei hohen H<sub>2</sub>S-Flüssen gesputterten Proben, zeigt jedoch mit deutlich geringere Intensitäten der XRD-Reflexe. Die bei 7,6 sccm und höheren H<sub>2</sub>S-Flüssen synthetisierten Proben zeigen eine deutliche Cu<sub>2</sub>S-(002)-Vorzugsrichtung. Die Intensitäten sind mit den in [HPO01] gezeigten Reflexen vergleichbar. In Abbildung 117 ist das Diffraktogramm der Probe, die mit 8,0 sccm H<sub>2</sub>S abgeschieden wurde dargestellt, sowohl linear als auch logarithmisch. Neben den Reflexen zu den Netzebenen (002) und (004) sind noch zwei weitere, schwach ausgeprägte Reflexe erkennbar (als Reflex A und B markiert). Sie konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Der Reflex im Winkelbereich von 41° wurde ebenfalls in der Probe gefunden, die mit 6,2 sccm H<sub>2</sub>S-Fluss gewachsen wurde.

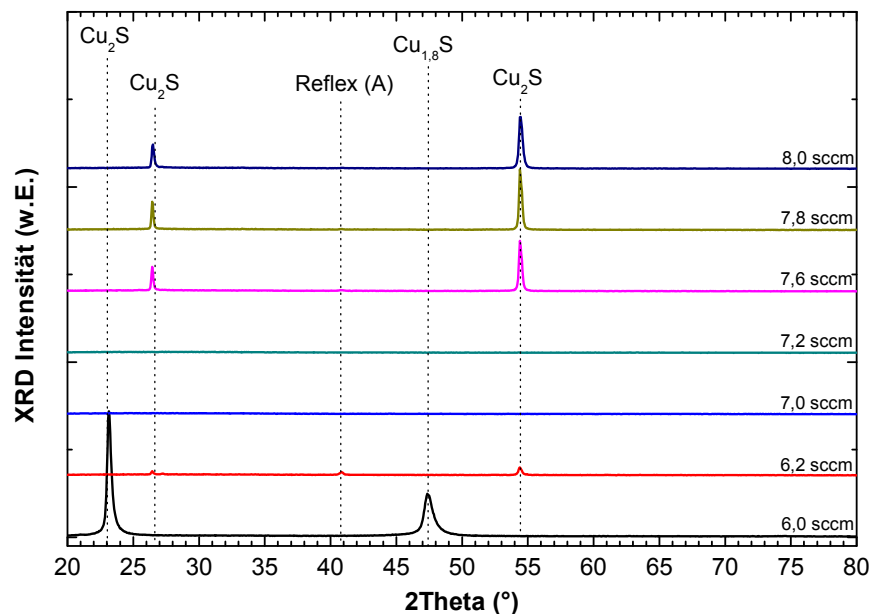


ABBILDUNG 116: DIFFRAKTOMETRIESPEKTREN DER MIT H<sub>2</sub>S UND METALLISCHEN CU-TARGET GESPUTTERTEN PROBENSERIE.



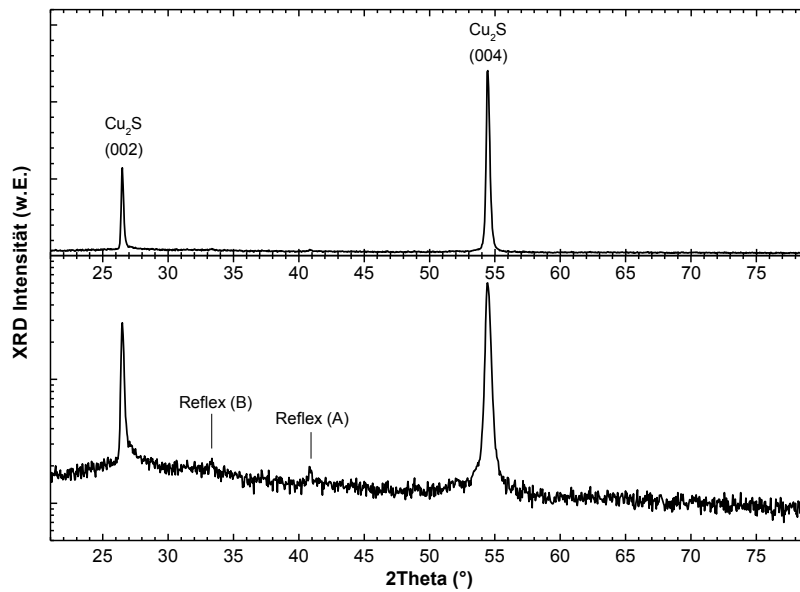


ABBILDUNG 117: DIFFRAKTOMETRIESPEKTREN DER MIT 8,0 SCCM H<sub>2</sub>S-FLUSS GESPUTTERTEN PROBE. OBEN LINEAR, UNTEN LOGARITHMISCH DARGESTELLT.

Die Winkellage der Cu<sub>2</sub>S-(002) und (004)-Reflexe wird in Abbildung 118 dargestellt. Im oberen Bereich ist die des (004)-Reflexes, im unteren die des (002)-Reflexes erkennbar. In beiden Fällen vergrößert sich der Winkel des jeweiligen Reflexes mit dem H<sub>2</sub>S-Fluss geringfügig.

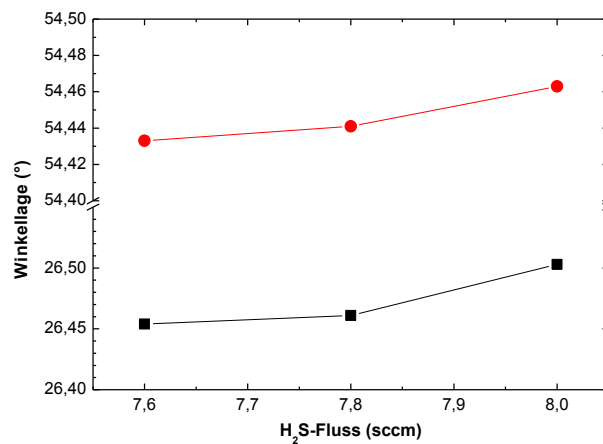


ABBILDUNG 118: WINKELLAGEN DER REFLEXE (002) (UNTEN) UND (004) (OBEN) FÜR DIE PROBEN, DIE MIT H<sub>2</sub>S-FLÜSSEN VON 7,6-8,0 SCCM HERGESTELLT WURDEN.

Unter Anwendung der Bragg-Bedingung kann der Unterschied im gemessenen Netzebenen-Abstand  $d_{hkl}$  bestimmt werden:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin(\vartheta) \quad (49)$$

$$\Leftrightarrow d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin(\vartheta)} \quad (50)$$

Dabei gibt  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $\theta$  den Streuwinkel,  $n$  die Beugungsordnung und  $d_{hkl}$  den Netzebenenabstand an.

Die Variation des  $H_2S$ -Flusses führt zu einer Verringerung des gemessenen Netzebenenabstandes von bis zu 1,7%.

### 9.2.2 STÖCHIOMETRISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Komposition wurde mittels Röntgenfluoreszenz-Analyse untersucht. Dazu wurde das zum Rasterelektronenmikroskop (REM) gehörende System des Instituts für Physikalische Chemie verwendet. Für die Messung wurde ein Fokussierungsabstand von 6 mm eingestellt, die Beschleunigungsspannung wurde auf 10kV gehalten. Die Messergebnisse sind in Abbildung 119 dargestellt und bestätigen den aus den XRD-Daten gewonnenen Eindruck, dass einerseits die Covellit-Struktur ( $CuS$ ) keine Rolle bei den deponierten Proben spielt, und andererseits das Verhältnis von Cu zu S im Bereich um 2 liegt. Das gemessene Kupfer-Schwefel-Verhältnis von 2,3 liegt unter Berücksichtigung des Messfehlers der EDX-Anlage im Bereich des idealen Verhältnisses für  $Cu_2S$  von 2,0. Es ist keine Veränderung des Verhältnisses mit dem  $H_2S$ -Fluss erkennbar. Die Verhältnisse für die anderen stabilen Kupfersulfide sind als durchgezogene Linien eingezeichnet. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Auflösung der EDX-Messung nicht ausreicht, um die Phasen Chalcocit, Djurelit und Digenit unterscheiden zu können. Auch ist es nahezu unmöglich, intrinsische oder extrinsische Störstellen mittels EDX-Messungen zu detektieren, es sei denn, diese treten sehr stark lokalisiert und in extrem hohen Konzentrationen auf. Anhand der EDX-Messungen kann deshalb keine Aussage über eine mögliche Störstellenzunahme mit dem  $H_2S$ -Fluss gemacht werden. Da die XRD-Spektren in Abbildung 116 eine Veränderung in der Schichtstruktur mit dem  $H_2S$ -Fluss anzeigen, jedoch in EDX keine veränderten Phasen beobachtet werden können, verringert sich vermutlich der amorphe Anteil in den Schichten mit zunehmendem  $H_2S$ -Fluss.

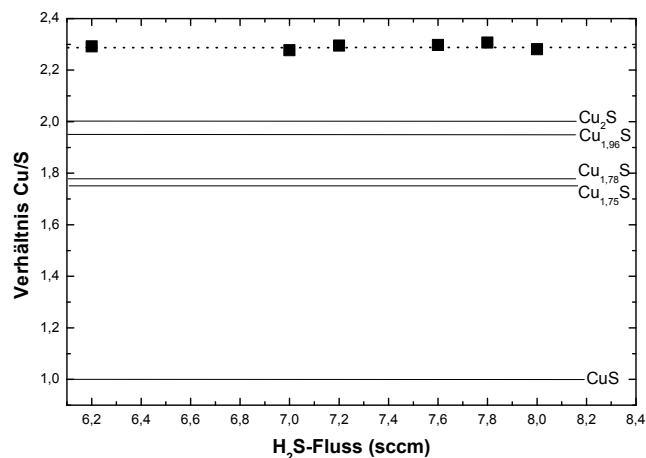


ABBILDUNG 119: VERHÄLTNISS VON KUPFER ZU SCHWEFEL IN DEN UNTERSUCHTEN PROBEN, BESTIMMT DURCH EDX.

Geeignete REM-Bilder der Oberfläche konnten nicht aufgenommen werden. Trotz zahlreicher Versuche wurde nur eine diffuse Fläche ohne sichtbare Details detektiert. Weder eine Körner- noch eine Kristallstruktur waren mittels REM erkennbar.

### 9.2.3 ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN

Mit Hilfe des im Institut vorhandenen elektrischen Messstandes wurden Hall-Messungen bei Raumtemperatur an der Probenserie durchgeführt. Die Kontaktierung der Proben erfolgte mit gelötetem Indium. Die Messungen wurden mit der gängigsten 4-Punkt-Messmethode, der Van-der-Pauw-Geometrie, durchgeführt. In Abbildung 120 ist der spezifische Widerstand in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>S-Flusses dargestellt. Erkennbar ist für alle Proben, außer der bei 6,0 sccm H<sub>2</sub>S-Fluss deponierten, ein exponentieller Abfall des Widerstandes mit dem Gasfluss (Die Messwerte sind halblogarithmisch aufgetragen.). Dieser Effekt ist deutlich stärker als mögliche Verschiebungen der Schichtdicke von Probe zu Probe, die für die Serie anhand von Bruchkantenmessungen mit 300 nm abgeschätzt wurde. Die gesonderte, nicht zum exponentiellen Verhalten des Widerstandes passende Lage des Wertes für die mit 6,0 sccm synthetisierte Probe bestätigt die bereits in den XRD Messungen auffällige andere Struktur der Probe (vergleiche Abbildung 116).

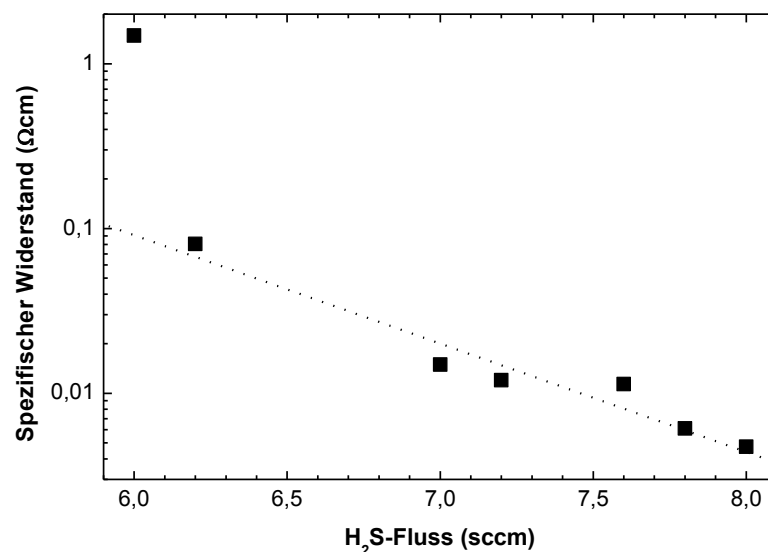


ABBILDUNG 120: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER VOM METALLISCHEN TARGET MIT H<sub>2</sub>S-DEPONIERTEN PROBENSERIE.

In Bezug auf die ermittelte Konzentration freier Ladungsträger lässt sich eine ausgeprägte ansteigende Tendenz erkennen (Abbildung 121). Mit Ausnahme der bei 7,0 sccm hergestellten Probe liegt für alle anderen Proben der Depositionsreihe eine exponentielle Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom H<sub>2</sub>S-Fluss vor. Die ermittelten Beweglichkeiten für die Probenreihe lagen im Bereich von 1-15 cm<sup>2</sup>/Vs. Damit sind die elektrischen Eigenschaften mit denen in der Veröffentlichung [HPO01] vergleichbar. Dort werden Löcherkonzentrationen um 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>, Beweglichkeiten von 4 cm<sup>2</sup>/Vs und spezifische Widerstände von 0,1 Ωcm

angegeben. Die im Zuge dieser Probenserie bei  $H_2S$ -Flüssen von 7,6-8,0 sccm abgeschiedenen Dünnschichten weisen bei vergleichbarer Beweglichkeit einen geringeren spezifischen Widerstand und höhere Ladungsträgerkonzentrationen auf.

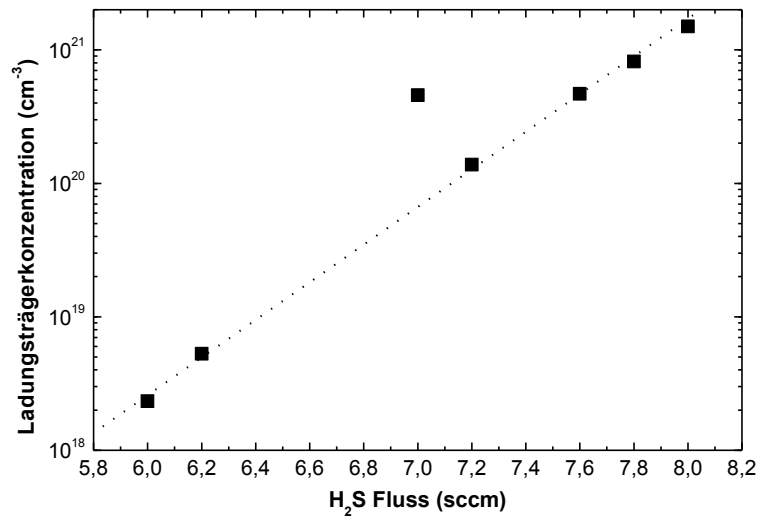


ABBILDUNG 121: LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION DER METALLISCH MIT  $H_2S$ - DEPONIERTEN PROBENSERIE.

Die Arbeitsgruppe um Okamoto und Kawai untersuchte den Zusammenhang zwischen dem Schicht-Widerstand von Kupfersulfid-Volumenkristallen  $Cu_xS$  und der Komposition  $x$  und folgerte daraus, dass eine Verringerung des Kupfer-Anteils in  $Cu_xS$  zu einem geringeren Widerstand führt. Dies ist in Abbildung 122 dargestellt.

Die Ergebnisse der Arbeitsgruppe um Okamoto und Kawai legen nahe, dass die mit dem  $H_2S$ -Fluss ansteigende Leitfähigkeit der  $Cu_xS$ -Dünnschichten durch einen sinkenden Cu-Anteil in den Proben zu erklären ist [OK72]. Dies deutet auf Kupferleerstellen als dominierenden Akzeptor in den Proben hin.

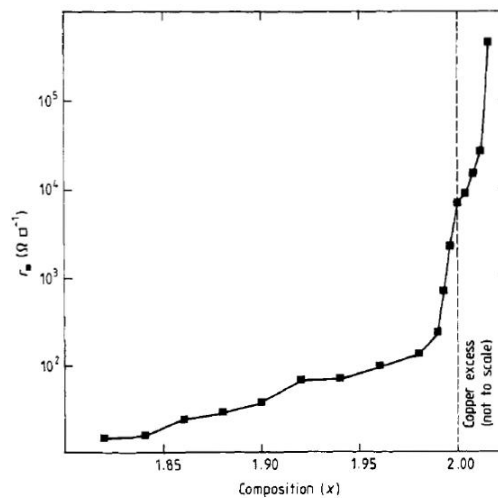


ABBILDUNG 122: SCHICHTWIDERSTAND IN  $Cu_xS$ -BULKKRISTALLEN IN ABHÄNGIGKEIT DES CU-GEHALTES  $x$  [OK72].

Untersuchungen der auf *ITO* parallel durchgeführten Depositionen ergaben keine Hinweise auf nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinien. Da zu diesem Zeitpunkt das Lithographie-Labor des I. Physikalischen Instituts noch nicht existierte und die Proben bis zu dessen Eröffnung degradiert waren, war keine Strukturierung der Probenserie möglich.

#### 9.2.4 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Das optische Verhalten soll exemplarisch anhand der Proben, die mit den Flüssen von 6,0 und 7,6 sccm  $H_2S$  hergestellt wurden erläutert werden. Die Transmissionsspektren der Proben sind für den Wellenlängenbereich von 500-1750 nm in Abbildung 123 aufgetragen.

Die bei einem Fluss von 6,0 sccm synthetisierte Probe weist eine deutliche Transmissionsänderung im Wellenlängen-Bereich von 700 bis 850 nm auf. Durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , exponentenabhängige Auftragung gegen die Energie und Extrapolation auf die x-Achse (genaue Erläuterungen dazu in den experimentellen Grundlagen 4.2) wurde eine direkte, erlaubte Bandlücke von 1,73 eV bestimmt. Die bei einem Fluss von 7,6 sccm hergestellte Probe weist einen direkten, erlaubten Übergang bei 1,55 eV auf. Die Bandlückenenergie der bei 6,0 sccm  $H_2S$  synthetisierten Probe liegt im Bereich der Literaturwerte von Chalcocit ( $Cu_2S$ ) (1,05-1,21 eV indirekt, 1,7-1,82 eV direkt) [NGN98]. Die bei 7,6 sccm  $H_2S$ -Fluss hergestellte Probe besitzt einen niedrigeren Wert, was möglicherweise auf eine Phasenmischung mit anderen Kupfersulfiden hinweist. So besitzt Digenit ( $Cu_{1,8}S$ ) eine direkte Bandlücke um 1,55 eV. Dies stellt einen klaren Widerspruch zu den mittels XRD gewonnenen Erkenntnissen dar. Die plausibelste Erklärung ist, dass die gemessenen Proben eine sehr hohe laterale Inhomogenität in Bezug auf Phase und Kristallinität besitzen.

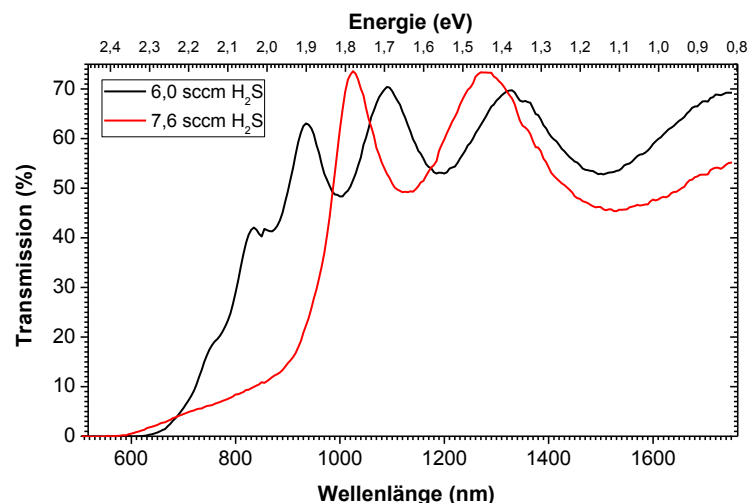


ABBILDUNG 123: TRANSMISSION DER MIT METALLISCHEM TARGET UND  $H_2S$  DEPONIERTEN PROBENSERIE. AUF DER UNTEREN X-ACHSE BEFINDET SICH EINE WELLENLÄNGENSKALA, AUF DER OBEREN EINE ENERGIESKALA.

### 9.2.5 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Unter den angegebenen Parametern konnten die Messergebnisse aus der Veröffentlichung [HPO01] reproduziert und um optische Messungen erweitert werden. Unter Anwendung von Flüssen im Bereich von 6,2-8,0 sccm H<sub>2</sub>S wurde Kupfersulfid synthetisiert. Die Röntgenbeugung zeigte dominierende Streuungen an den (002)- und (004)-Netzebenen der Chalcocit-Phase (Cu<sub>2</sub>S). Mittels EDX-Messungen konnte das Vorhandensein der CuS-Phase ausgeschlossen werden und ein Verhältnis von Cu zu S von 2,3 detektiert werden, das in Anbetracht des Messfehlers im Bereich idealer Cu<sub>2</sub>S-Stöchiometrie liegt. Die Winkellagen der beiden dominierenden Reflexe verändern sich mit steigendem H<sub>2</sub>S-Fluss zu höheren Winkeln, was äquivalent zu einer Verringerung des Netzebenenabstandes ist. Die optischen Messungen deuten an, dass Chalcocit zwar die strukturellen Eigenschaften in den XRD-Messungen dominiert, jedoch auch andere Phasen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Schichten haben. Hall-Messungen zeigen eine stetige Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und eine Absenkung des spezifischen Widerstandes mit steigendem H<sub>2</sub>S-Fluss. Dies wird auf eine leichte Verringerung des Cu-Anteils zurückgeführt. Die Veränderungen in der Winkellage der XRD-Messungen stützen diese Annahme. Bedingt durch die Ungenauigkeit der EDX-Messungen konnte jedoch kein direkter Nachweis dieser Behauptung erfolgen. Da die Chalcocit-Phase die Proben zwar strukturell dominiert aber nicht als einzige Phase auftritt, ist zu vermuten, dass die Hall-Messungen auch durch die elektrischen Eigenschaften anderer Kupferoxide als dem Cu<sub>2</sub>S beeinflusst werden.

## 9.3 SYNTHESE VOM KERAMISCHEN TARGET

Reaktives Sputtern eines Kupfertargets unter Zugabe von H<sub>2</sub>S ermöglicht es, Kupfersulfide reproduzierbar herzustellen. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit und in [DSM07] gezeigt werden. Die Synthese von Cu<sub>2</sub>O<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> durch die zusätzliche Zugabe von Sauerstoff ist jedoch mit stöchiometrischen Schwierigkeiten verbunden, die möglicherweise mit der Wechselwirkung der Gase H<sub>2</sub>S und O<sub>2</sub> im Zusammenhang stehen. In diesem Kapitel soll die Deposition von Cu<sub>2</sub>O<sub>1-xx</sub> mittels eines selbst hergestellten keramischen Cu<sub>2</sub>S-Targets untersucht und die Frage beantwortet werden, ob die Zugabe von H<sub>2</sub>S durch die Verwendung eines keramischen Targets vermieden werden kann. Ausgehend von einer nichtreaktiven Deposition, bei der nur das keramische Target mit dem Sputtergas Argon Verwendung findet, soll die Sauerstoffzufuhr sukzessive erhöht und die Auswirkungen auf Stöchiometrie und Bandlücke untersucht werden.

### 9.3.1 HERSTELLUNG DES KERAMISCHEN CU<sub>2</sub>S-SPUTTERTARGETS

Auf die Herstellungstechniken von keramischen Targets soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, diese werden im Kapitel 3.4 ausführlich behandelt. Die Herstellung des Cu<sub>2</sub>S-Sintertargets wurde analog zu dem dort genannten Verfahren

durchgeführt. Lediglich wurde sowohl für das Target als auch für das „Capping“  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Pulver der Firma ALDRICH mit einer Korngröße von  $\sim 325$  nm und einer Reinheit von 99,99% anstelle des  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulvers verwendet. Als Prozessparameter in Bezug auf Druck, Sinterdauer und -temperatur wurden dieselben Parameter wie zur Herstellung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Targets verwendet.

Nach einigen erfolglosen Depositionsversuchen mit einer Klemmvorrichtung wurde das Target mit Hilfe des leitfähigen Epoxid-Klebstoffs Conductive Epoxy der Firma CIRCUIT WORKS auf einen kupfernen Targethalter aufgeklebt. Durch ungenügenden Kontakt des Targets mit dem Kühlkörper und durch die im Vergleich zu metallischen Targets schlechte thermische Leitfähigkeit wurde die Klebung notwendig, da das geklemmte Target im Laufe der Depositionen beschädigt wurde und schließlich brach. Durch die Target-Klebung konnte das Auftreten dieses Problems verhindert werden.

### 9.3.2 NICHTREAKTIVE DEPOSITION VON $\text{Cu}_2\text{S}$ VOM KERAMISCHEN TARGET

Um erste Erfahrungen mit der Deposition von selbst hergestellten keramischen Targets zu machen, wurden zunächst einige Schichten ohne die Zugabe von Reaktivgasen synthetisiert. Dabei wurde die mechanische Stabilität der Targets überprüft und ein geeigneter Parameterraum ausgelotet. Auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde untersucht.

Zunächst wurden eine leistungsabhängige und eine temperaturabhängige Kleinserie hergestellt. Für die Depositionen wurde ein Argonfluss von 6,5 sccm gewählt, die Vorsputterdauer betrug 15 min, die Depositionsdauer 30 min. Die temperaturabhängige Serie wurde bei einer Leistung von 300 W deponiert. Als Temperaturschritte wurden 100, 200, 300 und 400°C gewählt. Als Substrate wurden für beide Serien Floatglas-Objektträger verwendet.

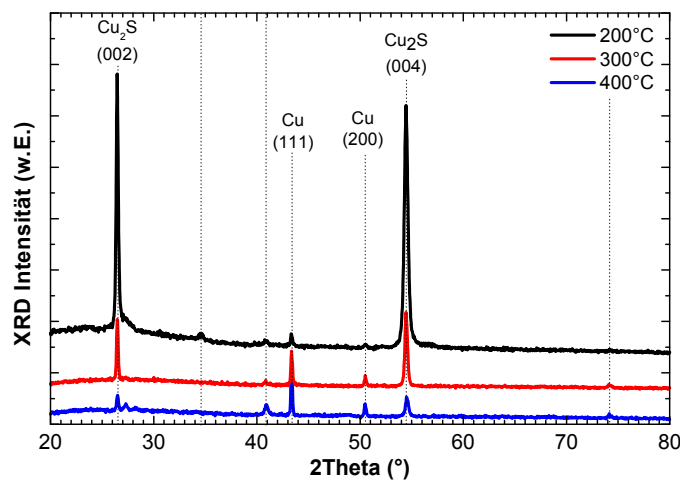
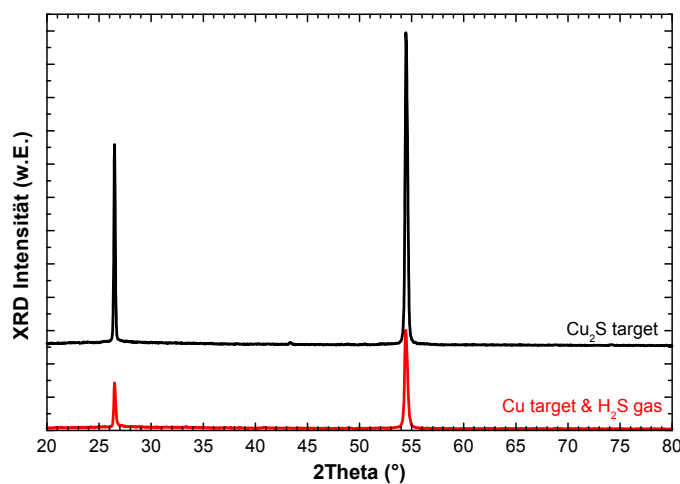


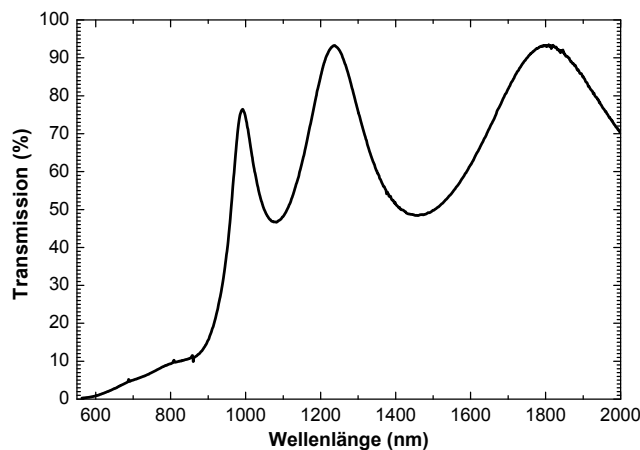
ABBILDUNG 124: XRD-SPEKTREN DER KERAMISCH-NICHTREAKTIV HERGESTELLTEN PROBEN BEI 200°C, 300°C UND 400°C.

Abbildung 124 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Schichten, die bei 200-400°C hergestellt wurden. Deutlich erkennbar ist die (002)-Netzebenenstreuung des  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Bei  $43,4^\circ$  und  $50,5^\circ$  treten bei allen drei Spektren Reflexe auf, die dem Element Kupfer mit den Netzebenen (111) bzw. (200) zugeordnet sind. Diese Reflexe sind bei 300 und 400°C am stärksten ausgeprägt. Die Reflexe bei  $34,5^\circ$  und bei  $40,9^\circ$  sind vermutlich mit den Reflexen (A) und (B) identisch, die bei metallisch-reaktiver Deposition gefunden wurden (vgl. Abbildung 117).

Die besten morphologischen Ergebnisse wurden bei einer Substrattemperatur von  $100^\circ\text{C}$  erzielt. Sie sind in Abbildung 125 dargestellt. Die Kupfer-Reflexe fehlen fast völlig, die Reflexe (A) und (B) treten nicht auf. Der Vergleich mit der Messung der metallisch-reaktiv gesputterten Schicht in derselben Abbildung verdeutlicht die gute morphologische Qualität der keramisch gesputterten Schichten.



**ABBILDUNG 125: VERGLEICH DER XRD-SPEKTREN DER BEI  $100^\circ\text{C}$  KERAMISCH GESPUTTERTEN UND DER BEI RAUMTEMPERATUR UNTER ZUGABE VON 8,0 SCCM  $\text{H}_2\text{S}$  METALLISCH GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{S}$ -DÜNNSCHICHT.**



**ABBILDUNG 126: TRANSMISSION DER BEI  $100^\circ\text{C}$  KERAMISCH-NICHTREAKTIV GESPUTTERTEN PROBE.**

Messungen der Transmission zeigen, hier beispielhaft an der bei  $100^\circ\text{C}$  gesputterten Probe (Abbildung 126) dargestellt, einen analogen Verlauf zu den metallisch-reaktiv



hergestellten Proben. Durch Fitten des wellenlängenabhängigen Transmissionskoeffizienten  $\alpha$  gegen die Energie konnte eine direkte, erlaubte Bandlücke von 1,75 eV und eine indirekte, erlaubte Bandlücke bei 1,01 eV berechnet werden (Abbildung 127 und Abbildung 128).

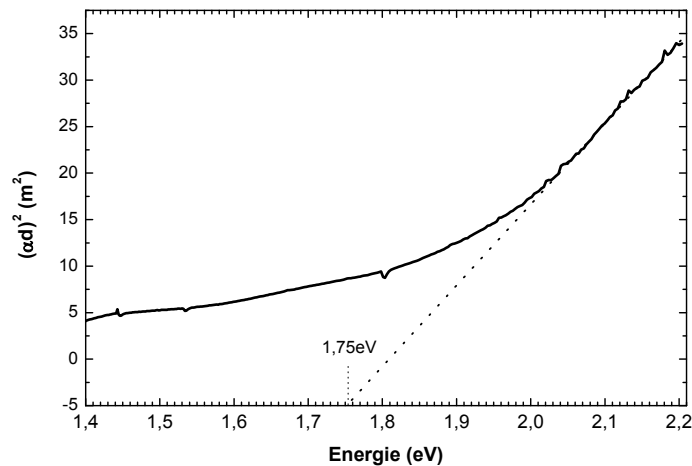


ABBILDUNG 127: BESTIMMUNG DER DIREKTEN, ERLAUTEN BANDLÜCKE DER BEI 100°C KERAMISCH-NICHTREAKTIV GESPUTTERTEN PROBE.

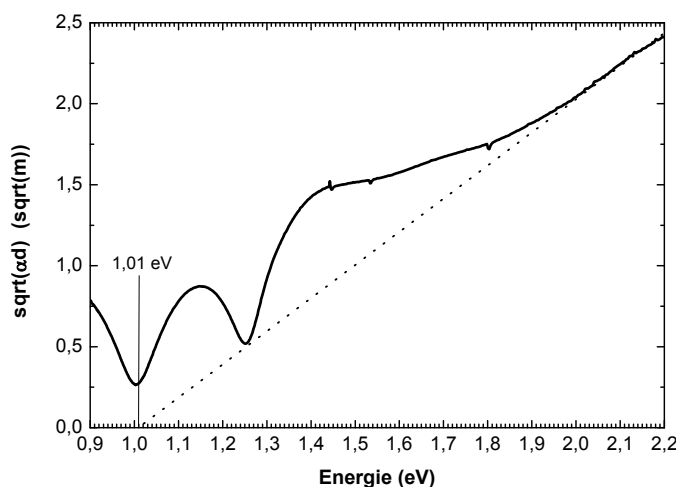
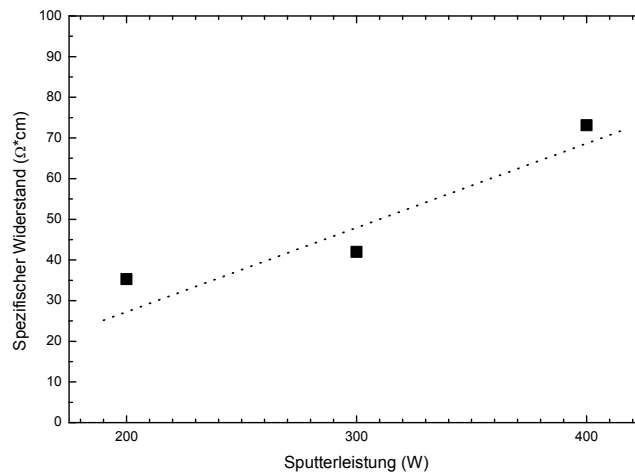


ABBILDUNG 128: BESTIMMUNG DER INDIREKTEN, ERLAUTEN BANDLÜCKE DER BEI 100°C KERAMISCH-NICHTREAKTIV GESPUTTERTEN PROBE.

Die Kleinserie zur Untersuchung des Einflusses der Depositionsleistung wurde bei 200, 300 und 400 W hergestellt. Die morphologischen Ergebnisse weichen kaum voneinander ab und sind mit der in Abbildung 124 gezeigten vergleichbar. Lediglich die absolute Intensität verändert sich geringfügig. Die Messung des spezifischen Widerstandes mit Hilfe des Hall-Messaufbaus ist in Abbildung 129 dargestellt. Eine Zunahme des spezifischen Widerstandes mit der Sputterleistung ist erkennbar. Die Messung wurde bereits um Schichtdickeneffekte bereinigt. Mögliche Erklärungen für den zunehmenden Widerstand sind eine Veränderung in der Kornstruktur und

dadurch erhöhte Streueffekte oder Kompensationseffekte. Die Ladungsträgerkonzentrationen lagen im Bereich von  $8 \cdot 10^{15}$  bis  $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , die Beweglichkeiten im Bereich von 5 bis  $66 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .



**ABBILDUNG 129:** SPEZIFISCHE WIDERSTÄNDE DER LEISTUNGSVARIERT GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{S}$ -SCHICHTEN.

Für qualitativ hochwertige Schichten ist eine niedrige Substrattemperatur während der Deposition wünschenswert. Aus diesem Grund wurde für die Herstellung von reaktiv gesputterten  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Schichten das Substrat auf  $100^\circ\text{C}$  geheizt. Im Laufe der Deposition erhitzt sich das Substrat weiter auf etwa  $130^\circ\text{C}$ . Um einen Kompromiss zwischen Qualität, Wachstumsgeschwindigkeit und Belastung des Targets zu erzielen, wurde  $300 \text{ W}$  als Sputterleistung gewählt.

### 9.3.3 SPUTTERN VOM KERAMISCHEN $\text{Cu}_2\text{S}$ -TARGET UNTER SAUERSTOFFZUGABE

Ausgehend von den Erfahrungen aus der temperaturabhängigen und der leistungsabhängigen Kleinserie wurde eine Depositionsreihe mit variiertem Sauerstoffzugabe durchgeführt. Dabei wurde der Sauerstofffluss von 0 bis  $1,0 \text{ sccm}$  in Schritten von  $0,25 \text{ sccm}$  variiert.

Die XRD-Messungen zur Serie sind in Abbildung 130 dargestellt. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurde das oberste Röntgenspektrum ( $0 \text{ sccm O}_2$ ) durch den Faktor 10 dividiert. Mit steigendem  $\text{O}_2$ -Fluss sinken die Intensitäten der beiden  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Reflexe (002) und (004) deutlich ab und verschwinden ab  $0,5 \text{ sccm}$  vollständig. Bei dieser Schicht wird ein verschobener  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Reflex der Netzebene (200) gemessen. Dieser Reflex nähert sich mit zunehmendem Sauerstofffluss dem Literaturwert von  $41,2^\circ$ - $42,8^\circ$  [ICDD] an und erreicht ein Intensitätsmaximum bei  $0,75 \text{ sccm}$ . Im Bereich um  $0,25 \text{ sccm}$  Sauerstofffluss treten Reflexe bei  $34,4^\circ$  und bei  $43,2^\circ$  auf. Ersterer wurde bereits in mehreren  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Schichten gefunden und als Reflex (A) bezeichnet (vgl. z.B. Abbildung 117), letzterer kann mit der Cu-Netzebene (111) in Verbindung gebracht werden.

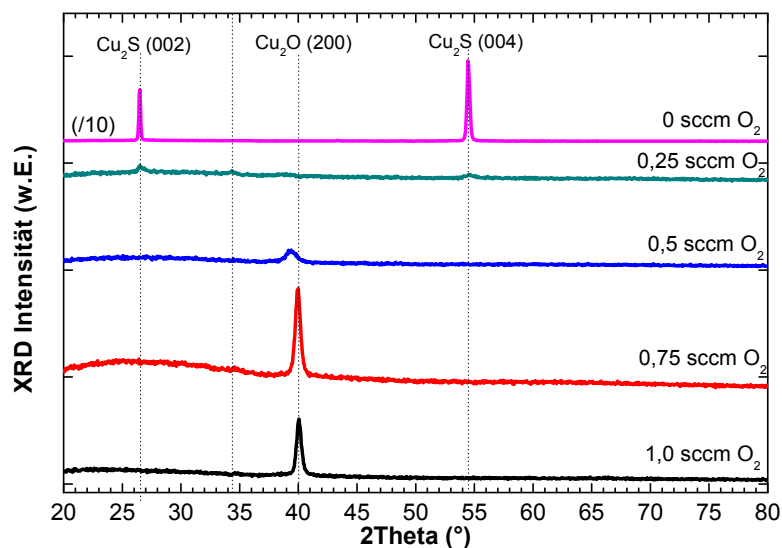


ABBILDUNG 130: XRD-SPEKTREN DER KERAMISCH-REAKTIV GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ -SCHICHTEN. DAS OBERSTE SPEKTRUM WURDE AUS GRÜNDEN DER BESSEREN DARSTELLUNG DURCH 10 DIVIDIERT.

Mittels EDX-Messungen wurde die Komposition der Schichten untersucht. In Abbildung 131 ist das Schwefel-Sauerstoffverhältnis in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss während der Deposition aufgetragen. Der Übergang vom sulfidischen zum oxidischen System ist deutlich erkennbar. Der Schwefelanteil  $x$  der Summenformel  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  ist jeweils angegeben.

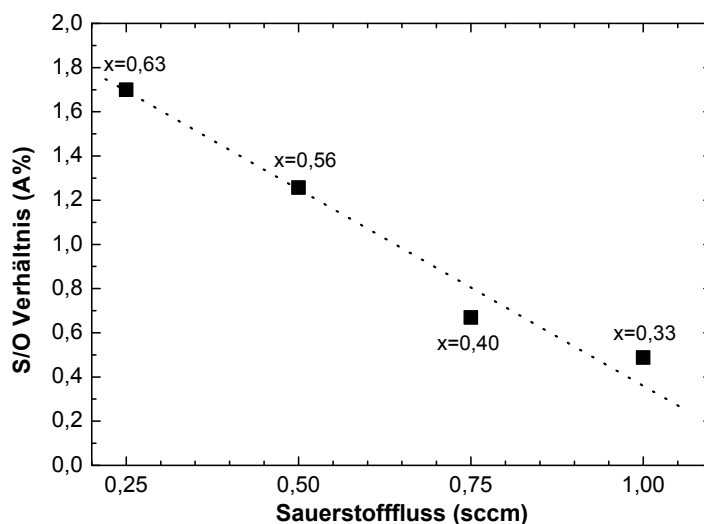


ABBILDUNG 131: EDX-ERGEBNISSE DER KERAMISCH-REAKTIV GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  SCHICHTEN.

Elektrische Messungen am Hall-Messstand ergaben die in Abbildung 132 aufgetragenen spezifischen Widerstände für die verschiedenen Sauerstoffflüsse. Ohne Sauerstoffzugabe liegt der spezifische Widerstand bei etwa  $1,3 \Omega\text{cm}$ . Mit Erhöhung des Sauerstoffflusses steigt er zunächst auf  $184 \Omega\text{cm}$  an, verringert sich dann wieder und erreicht für Flüsse ab  $0,75 \text{ sccm}$  einen stabilen Bereich um  $0,3 \Omega\text{cm}$ . Die Ladungsträgerkonzentration (Abbildung 133) verringert sich zunächst von

$10^{17} \text{ cm}^{-3}$  auf  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , steigt dann deutlich an und stabilisiert sich um  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die Beweglichkeit (Abbildung 134) verhält sich qualitativ entgegengesetzt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration aus der Hall-Konstanten ermittelt werden. Diese „Zerlegung“ wird umso fehleranfälliger, je geringer die gemessene Hall-Spannung in der Probe ist. Es besteht die Möglichkeit, dass die Ergebnisse für beide Größen eher eine Manifestation dieses messtechnischen Problems sind, als dass sie die realen Leitungseigenschaften des Halbleiters wiedergeben. Probleme bei der Zerlegung der Hall-Spannung können bei Werten von unter 1 mV auftreten. Unter Umständen haben sie auch Einfluss auf das von der Messapparatur ausgegebene Vorzeichen der Ladungsträger. Die Aussage, dass im Bereich des Phasenüberganges von 0,25-0,5 sccm Sauerstofffluss der spezifische Widerstand vergleichsweise hoch ist, wohingegen er bei den Schichten, die höhere Kristallinität aufweisen, geringer ist, erscheint jedoch plausibel.

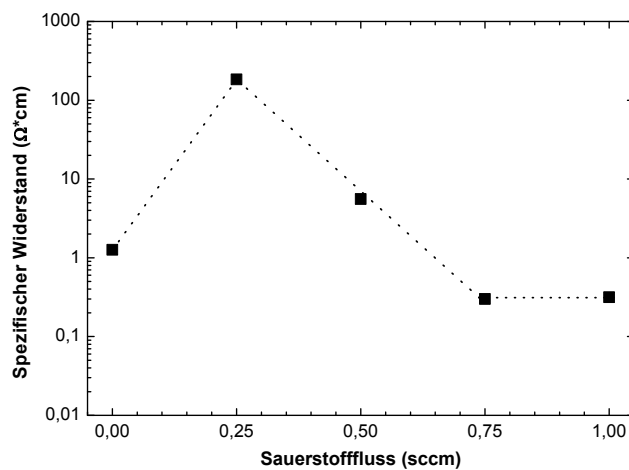


ABBILDUNG 132: SPEZIFISCHER WIDERSTAND DER KERAMISCH-REAKTIV GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ -SCHICHTEN.

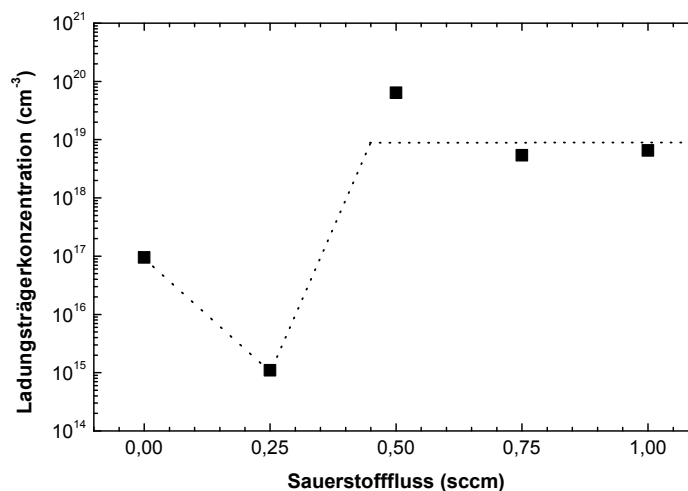
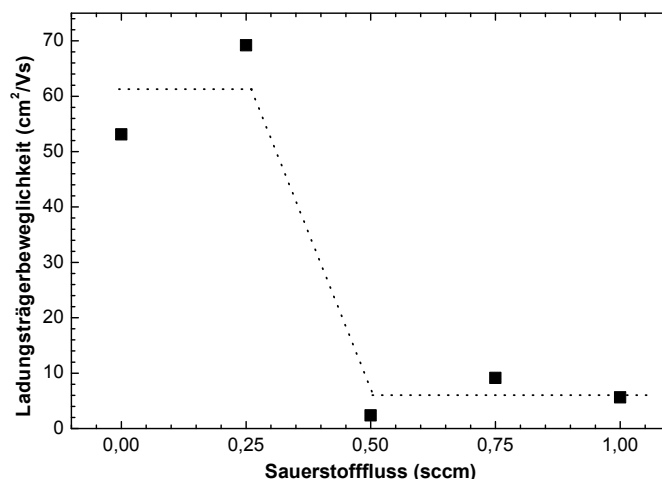
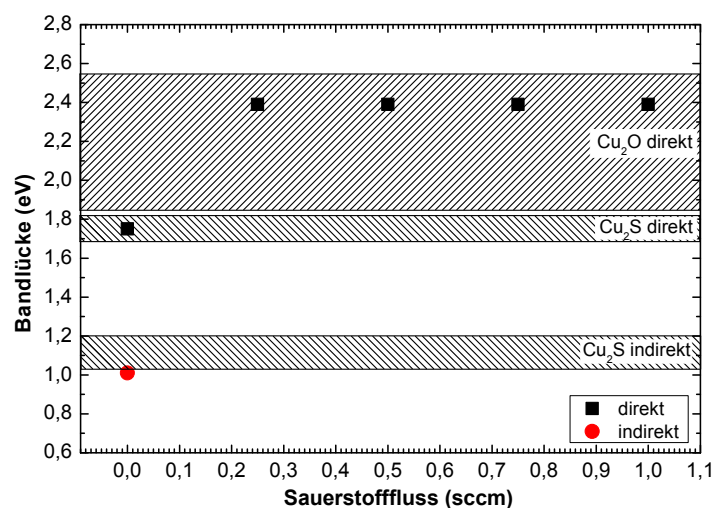


ABBILDUNG 133: LADUNGSTRÄGERKONZENTRATION DER KERAMISCH-REAKTIV GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  SCHICHTEN.



**ABBILDUNG 134: LADUNGSTRÄGERBEWEGLICHKEIT DER KERAMISCH-REAKTIV GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  SCHICHTEN.**

Für die sauerstoffflussabhängig gesputterte Probenserie wurden Bandlückenbestimmungen durch Extrapolation des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  durchgeführt (Erläuterungen zu dieser Analysemethode finden sich in den experimentellen Grundlagen im Kapitel 4.2). Die ermittelten Werte für die Bandlücken sind in Abbildung 135 gegen den Sauerstofffluss aufgetragen. Schwarze Markierungen entsprechen direkten, rote Markierungen indirekten Bandlücken. Die schraffierten Flächen zeigen die Spanne der Literaturwerte an, die insbesondere für  $\text{Cu}_2\text{O}$  sehr groß ist (siehe Einführungen zu den Materialsystemen Kapitel 2).



**ABBILDUNG 135: ABHÄNGIGKEIT DER BANDLÜCKE VOM ZUGEgebenEN SAUERSTOFF-FLUSS FÜR DIE KERAMISCH REAKTIV GESPUTTERTEN  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$ -SCHICHTEN.**

Ohne Zugabe von Sauerstoff wurden eine direkte Bandlücke von 1,75 eV und eine indirekte von 1,01 eV gefunden. Die direkte Bandlücke ist mit der durch reaktiv-metallisches Sputtern erhaltenen von 1,73 eV vergleichbar. Eine indirekte Bandlücke konnte aus den metallisch-reaktiv hergestellten Proben nicht bestimmt werden. Eine Erhöhung des Sauerstoffflusses führt zum Verschwinden der indirekten Bandlücke und zur sprunghaften Erhöhung der direkten Bandlücke bis auf 2,39 eV. Ein

Bandgap-Bowling Verhalten über einen weiten Mischungsbereich (siehe Kapitel 4.2: Experimentelle Grundlagen), wie es für das Materialsystem  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$  in [DTK06] nachgewiesen wurde, konnte für das Materialsystem  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  nicht nachgewiesen werden.

#### 9.3.4 ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, ein keramisches  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Target herzustellen und damit reproduzierbar  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Dünnschichten abzuscheiden. Diese Schichten sind in jeder Hinsicht konkurrenzfähig zu den metallisch-reaktiv hergestellten und übertreffen diese in Bezug auf strukturelle Ordnung und optische Reproduzierbarkeit sogar. Im Gegensatz zum metallisch-reaktiven Verfahren benötigt das keramische Verfahren keine Substrateheizung. Die durch den Sputterprozess auf der Substratoberfläche vorhandene Temperatur genügt völlig, um Schichten von hoher Qualität zu synthetisieren.

Durch die Zugabe von Sauerstoff während der Deposition konnte das Materialsystem  $\text{Cu}_2\text{O}_{1-x}\text{S}_x$  im Bereich von bis zu  $x=0,63$  bis  $x=0,33$  synthetisiert werden. Aufgrund der apparativen Einschränkungen des Massenflusscontrollers war der Bereich zwischen 0,63 und 1,0 nicht zugänglich, der Punkt 1,0 konnte jedoch durch Abschalten der Sauerstoffversorgung synthetisiert werden. Damit ist auch in Bezug auf die stöchiometrische Einstellung des Mischsystems das keramische Sputtern dem metallischen bei diesem Materialsystem überlegen. Ein Bandgap-Bowling wurde im untersuchten Stöchiometriebereich nicht beobachtet, der Übergang von der Bandlücke von  $\text{Cu}_2\text{S}$  zu der des  $\text{Cu}_2\text{O}$  erfolgte innerhalb eines Depositionsschrittes.

## 10. LITERATURVERZEICHNIS

- [AK07] M.F. Al-Kuhaili. *Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O)*, Vacuum, Vol. 82, pp. 623–629, 2007
- [BAA02] B. Balamurugan, B.R. Mehta, D.K. Avasthi, F. Singh, A.K. Arora, M. Rajalakshmi, G. Raghavan, A.K. Tyagi, S.M. Shivaprasad. *Modifying the nanocrystalline characteristics - structure, size, and surface states of copper oxide thin films by high-energy heavy-ion irradiation*. J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 6, pp. 3304-3310, 2002
- [BDR08] D. Reppin. B.Sc.-Thesis. *Sputterdeposition und Charakterisierung von Kupferoxid-Dünnschichten*. I. Physikalisches Institut, 2008
- [BMF08] M. Fischer. B.Sc.-Thesis. *Charakterisierung von Kupferoxid-Dünnschichten*. I. Physikalisches Institut, 2008
- [BNR69] M. Balkanski, M.A. Nusimovici, J. Reydellet. *First Order Raman Spectrum of Cu<sub>2</sub>O*. Sol. St. Comm., Vol. 7, pp. 815-818, 1969
- [BSF92] W. Raith, *Bergmann-Schäfer-Festkörperphysik*, Walter de Gruyter, 1992
- [BSP90] K.W. Böer, *Survey of Semiconductor Physics I and II*, Van Nostrand Reinhold Verlag. 1990
- [BTL09] T. Lind, B.Sc.-Thesis. *Herstellung und Charakterisierung von Vanadiumdioxid-Dünnschichten*. I. Physikalisches Institut, 2009
- [BWS09] W. Schäfer, B.Sc.-Thesis. *Strukturierung und Charakterisierung von Kupferoxid-Zinkoxid Heteroübergängen*. I. Physikalisches Institut, 2009
- [BWW02] K.J. Blobaum, D. Van Heerden, A.J. Wagner, D.H. Fairbrother, T.P. Weihs, *Sputter-deposition and characterization of paramelaconite*, J. Mater. Res., Vol. 18, No. 7, pp.1535-1542, 2002
- [CIR89] J. Chrzanowski, J.C. Irwin. *Raman scattering from cupric oxide*. Sol. State Comm. Vol. 70, No. 1, pp. 11-14, 1989
- [CLL09] A. Chen, H. Long, X. Li, Yuhua Li, G. Yang, P. Lu. *Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition*. Vacuum, Vol. 83, pp. 927–930, 2009
- [CXW89] W.Y. Ching, Y.-N. Xu, K.W. Wong. *Ground-state and optical properties of Cu<sub>2</sub>O and CuO crystals*. Phys. Rev. B, Vol. 40, No. 11, pp. 7684-7695, 1989
- [DGF07] G. Fu, Dissertation. *Metal-Semiconductor Transition Materials: FeS and VO<sub>2</sub> Thin Films by RF Reactive Sputtering*. I. Physikalisches Institut, 2007
- [DDM01] D. Meister. Dissertation. *Elektrische und optische Charakterisierung von Galliumnitrid*. I. Physikalisches Institut, 2002

- [DSG06] S. Graubner. Diplomarbeit. *Aufbau einer gepulsten Laserdepositionsanlage*. I. Physikalisches Institut, 2006
- [DSL09] S. Lautenschläger, Dissertation. *Chemische Gasphasenabscheidung von ZnO*. I. Physikalisches Institut, 2009
- [DSM07] S. Merita. Dissertation. *Synthese und Charakterisierung oxidischer Halbleiterlegierungen*. I. Physikalisches Institut, 2007
- [DTK06] T. Krämer, Dissertation. *Synthese und Charakterisierung der Halbleiterlegierungen ZnOS und ZnOSe*. I. Physikalisches Institut, 2006
- [FAM41] C. Frondel, Am. Mineral. 26, p. 657, 1941
- [FNM04] G. Franz. *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*. Springer, 2004
- [GBS92] H.J. Gotsis, A.C. Barnes und P. Strange, *Experimental and theoretical investigation of the crystal structure of CuS*, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 4 pp. 10461-10468, 1992
- [GKY90] H.F. Goldstein, D. Kim, P.Y. Yu und L.C. Bourne. *Raman study of CuO single crystals*. Phys. Rev. B, Vol. 41, No. 10, I. 41, pp. 7192-7194, 1990
- [GM06] U.K. Gautam und B. Mukherjee. *A simple synthesis and characterization of CuS nanocrystals*. Bull. Mater. Sci., Vol. 29, No. 1, pp. 1-5, 2006
- [GPW91] S. Guha, D. Peebles, T.J. Wieting. *Zone-center optical phonons in CuO studied by raman and infrared spectroscopy*. Phys. Rev. B, Vol.43, No. 16, pp 13092-13101, 1991
- [HJS75] J.W. Hodby, T.E Jenkins, C. Schwab, J.H. Tamura und D. Trivich. *Cyclotron resonance of electrons and of holes in cuprous oxide, Cu<sub>2</sub>O*. J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 9, pp. 1429-1439, 1975
- [HPO01] Y.B. He, A. Polity, I. Österreicher, D. Pfisterer, R. Gregor, B.K. Meyer, M. Hardt. *Hall effect and surface characterization of Cu<sub>2</sub>S and CuS films deposited by RF reactive sputtering*. Physica B 308-310, pp. 1069-1073, 2001
- [HZO81] W. Hirschwald, P.Bonasewicz, S. Krebs et al. *Zinc Oxide*, Current Topics in Material Science, Volume 7, North-Holland Publishing Company, 1981
- [ICDD] The International Centrum of Diffraction Database. Stand: 2009
- [IKO01] S. Ishizuka, S. Kato, Y. Okamoto und K. Akimoto. *Control of hole carrier density of polycrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films by Si doping*, Appl. Phy. Lett., Vol. 80, No. 6, pp. 950-952, 2001
- [IKO03] S. Ishizuka, S. Kato, Y. Okamoto, T. Sakurai, K. Akimoto, N. Fujiwara, H. Kobayashi. *Passivation of defects in polycrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films by hydrogen or cyanide treatment*. App. Surf. Sci., Vol. 216, pp. 94-97, 2003
- [IKY98] T. Ito, T. Kawashima, H. Yamaguchi, T. Masumi, S. Adachi. *Optical properties of Cu<sub>2</sub>O studied by spectroscopic ellipsometry*, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 67, No. 6, pp. 2125-2131, 1998



- [ILF08] H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer Verlag, 2008
- [IM07] T. Itoh, K. Maki. *Growth process of CuO (111) and Cu<sub>2</sub>O (001) thin films on MgO (001) substrate under metal-mode condition by reactive dc-magnetron sputtering*. Vacuum, Vol. 81, pp. 1068–1076, 2007
- [IYO98] T. Ito, H. Yamaguchi, K. Okabe, T. Masumi. *Single-crystal growth and characterization of Cu<sub>2</sub>O and CuO*. J. Mat. Sci., Vol. 33, pp. 3555-3566, 1998
- [JC96] Y.K. Jeong and G.M. Choi. *Nonstoichiometry and electrical conduction of CuO*. J. Phys. Chem. Solids Vol. 57, No.1, pp. 81-84, 1996
- [KNF86] C. Kaito, Y. Nakata, Y. Saito, T. Naiki, K. Fujita. *Electron microscopic studies on structures and reduction process of copper oxide whiskers*. J. Cryst. Growth, Vol. 74, pp. 469-479, 1986
- [KP79] H.E. King, J.R und C.T. Prewitt. *Structure and symmetry of CuS<sub>2</sub> (pyrite structure)*. Am. Min., Vol. 64, pp. 1265-1271, 1979
- [LLM05] Y.L. Liu, Y.C. Liu, R. Mu, H. Yang, C.L. Shao, J.Y. Zhang, Y.M. Lu, D.Z. Shen, X.W. Fan. *The structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>O films electrodeposited on different Substrates*. Semicond. Sci. Technol., Vol.20, pp. 44–49, 2005
- [LMT91] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J.W. Mayer. *Oxidation and reduction of copper oxide thin films*. J. Appl. Phys., Vol. 69, No. 2, pp.1020-1029, 1990
- [MAC98] A.O. Musa, T. Akomolafe, M.J. Carter. *Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties*. Sol. En. Mat., Vol. 51, pp. 305-316, 1998
- [MBM09] A. Mittiga, F. Biccari, C. Malerba. *Intrinsic defects and metastability effects in Cu<sub>2</sub>O*. Thin Solid Films, Vol. 517, pp. 2469–2472, 2009
- [MBS86] P. Marksteiner, P. Blaha, und K. Schwarz. *Electronic Structure and Binding Mechanism of Cu<sub>2</sub>O*. Z. Phys. B - Condensed Matter, Vol. 64, pp. 119-127, 1986
- [MFC09] J. Medina-Valtierra, C. Frausto-Reyes, G. Camarillo-Martinez, J. A. Ramirez-Ortiz. *Complete oxidation of isopropanol over Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (paramelaconite) coating deposited on fiberglass by CVD*. Applied Catalysis A: General, Vol. 356, pp. 36–42, 2009
- [MHA79] A. Mysyrowitz, D. Hulin and A. Antonetti. *Long exciton lifetime in Cu<sub>2</sub>O*. Phys. Rev. Lett., Vol. 43, No. 15, pp. 1123-1126, 1979
- [MPK96] P.E.D. Morgan, D.E. Partin, B.L. Chamberland, M. O’Keeffe. *Synthesis of paramelaconite Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>*. J. Sol. Stat. Chem. Vol. 121, pp. 33-37, 1996
- [MRA03] J. Medina-Valtierra, J. Ramirez-Ortiz, V.M. Arroyo-Rojas, F. Ruiz. *Cyclohexane oxidation over Cu<sub>2</sub>O–CuO and CuO thin films deposited by CVD process on fiberglass*. Appl. Cata. A: General, Vol. 238, pp. 1–9, 2003

- [NDM99] N. Nancheva, P. Docheva, M. Misheva. *Defects in Cu and Cu-O films produced by reactive magnetron sputtering*. Mat. Lett., Vol. 39, pp. 81-85, 1999
- [NJ03] J. Nelson. *The physics of solar cells*. Imperial College Press. 2003
- [NGN98] M.T.S. Nair, L. Guerrero und P.K. Nair. *Conversion of chemically deposited CuS thin films to Cu<sub>1.8</sub>S and Cu<sub>1.96</sub>S by annealing*. Semicond. Sci. Technol. Vol. 13, pp. 1164–1169, 1998
- [NI69] S. Nikitine. *Optical Properties of Solids*, Plenum New York, p. 197, 1969.
- [OFA03] Y. Okamoto, S. Ishizuka, S. Kato, T. Sakurai, N. Fujiwara H. Kobayashi und K. Akimoto. *Passivation of defects in nitrogen-doped polycrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films by crown-ether cyanide treatment*. Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 7, 2003
- [OBM78] M. O’Keeffe, J.O. Bovin, Am. Mineral., Vol. 63, p. 180, 1978
- [OBP92] S. B. Ogale, P. G. Bilurkar, N. Parikh et. al. *Deposition of copper oxide thin films on different substrates by pulsed excimer laser ablation*. J. Appl. Phys., Vol. 72 (8), pp. 3765-3769, 1992
- [OK72] K. Okamoto, S. Kawai. *Electrical Conduction and Phase Transition of Copper Sulfides*. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 12, pp. 1130-1138, 1973
- [OMC07] A. Önsten, M. Månsson, T. Claesson, T. Muro, T. Matsushita, T. Nakamura, T. Kinoshita, U.O. Karlsson, und O. Tjernberg. *Probing the valence band structure of Cu<sub>2</sub>O using high-energy angle-resolved photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B, Vol. 76, No. 115127, 2007
- [PCM75] D. Powell, A. Compaan, J.R. Macdonald, R.A. Forman. *Raman-scattering study of ion-implantation-produced damage in Cu<sub>2</sub>O*. Phys. Rev. B, Vol. 12, No. 1, I. 12, pp. 20-25, 1975
- [PDB07] J.F. Pierson, E. Duverger, O. Banakh. *Experimental and theoretical contributions to the determination of optical properties of synthetic paramelaconite*. J. Sol. St. Chem., Vol. 180, pp. 968–973, 2007
- [PNS06] G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato, T. Sakurai, and K. Akimoto. *Defects in Cu<sub>2</sub>O studied by deep level transient spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., Vol. 88, No. 141901, 2006
- [PTB03] J.F. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard. *Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering*. Appl. Surf. Sci., Vol. 210, pp. 359–367, 2003
- [PYS75] Y. Petroff, P.Y. Yu und Y.R. Shen. *Study of photoluminescence in Cu<sub>2</sub>O*. Phys. Rev. B, Vol. 12, No. 6, I. 12, pp. 2488-2495, 1975
- [RDC97] A. von Richthofen, R. Domnick, R. Cremer. *Preparation of cuprite, paramelaconite and tenorite with magnetron sputtering ion plating: characterization by EPMA, XRD, HEED and SEM*. Fres. J. Anal. Chem., Vol. 358, pp.312-315, 1997

- [RLZ07] H. Raebiger, S. Lany, und A. Zunger. *Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu<sub>2</sub>O and related materials*. Phys. Rev. B, Vol. 76, No. 045209, 2007
- [RM01] S. Ram, C. Mitra. *Formation of stable Cu<sub>2</sub>O nanocrystals in a new orthorhombic crystal structure*, Mat. Sci. Eng. A. 304–306, pp. 805–809, 2001
- [RRK06] A.S. Reddy, P.S. Reddy, S. Uthanna, G.V. Rao, A. Klein. *Effect of substrate temperature on the physical properties of dc magnetron sputtered Cu<sub>2</sub>O films*. Phys. Stat. sol. (a), No. 203, Vol. 5, pp. 844-853, 2006
- [RS85] R. Restori, D. Schwarzenbach. *Charge density in cuprite, Cu<sub>2</sub>O*. Acta Cryst. B.42, pp. 201-208, 1985
- [RS89] K. Reimann, K. Syassen. *Raman-scattering and photoluminescence in Cu<sub>2</sub>O under hydrostatic pressure*. Phys. Rev. B, Vol. 39, No. 15, pp. 113-119, 1989
- [SM74] R.D. Schmidt-Whitley und M. Martinez-Clemente. *Growth and microstructural control of single crystal cuprous oxide, Cu<sub>2</sub>O*. J. Crys. Gr., Vol. 23, pp. 113-120, 1974
- [SHB97] D.J. Schroeder, J.L. Hernandez, G.D. Berry und A.A. Rockett. *Hole transport and doping states in epitaxial CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>*, J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 3, 1997
- [SSH03] T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, T. Hasegawa, T. Nakayama, und M. Aono. *Nanometer-scale switches using copper sulfide*. Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 82, pp. 3032-3034, 2003
- [SP66] G.P. Sorokin, A.P. Paradenko. *Electrical properties of Cu<sub>2</sub>S*, Soviet Physics Journal, Izvestiya VUZ. Fizika, No. 5, pp. 91-95, 1966
- [SP77] Schatt, *Pulvermetallurgie* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977
- [SSP02] K. Seeger, *Semiconductor Physics – an Introduction*. Springer, 2002
- [STK96] Y. Sawaday, H. Tamaruz, M. Kogomax, M. Kawasek and K. Hashimoto. *The reduction of copper oxide thin films with hydrogen plasma generated by an atmospheric-pressure glow discharge*. J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 29, pp. 2539–2544, 1996
- [SPS81] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, 1981
- [TA82] J.A. Thornton, W.W. Anderson. *High performance all-sputter deposited Cu<sub>2</sub>S/CdS junctions*. Appl. Phys. Lett., Vol. 40, No. 7, pp. 622-624, 1982
- [TP03] A. Thobor, J.F. Pierson. *Properties and air annealing of paramelaconite thin films*. Mat. Lett., Vol. 57, pp. 3676-3680, 2003
- [VBA84] E. Vanhoeme, M. Burcelman, L. Anaf. *Reactively sputtered Cu<sub>2</sub>S films and Cu<sub>2</sub>S-CdS solar cells*. CH2019-8/84/0000-0890, IEEE 1984

- [WHH92] K. Wasa, S. Hayakawa. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. Noyes Publications, 1992
- [WI09] Wikipedia Internet Datenbank, <http://de.wikipedia.org/wiki/> Stand: Okt 2009
- [WKT04] K. Wasa, K. Kitabatake, AH. Adachi. *Thin Film Material Technology*. William Andrwe publishing, Springer, 2004
- [WXD69] B. E. Warren, *X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
- [WZT06] D. Wu, Q. Zhang, M. Tao. *LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects*. Phys. Rev. B, Vol. 73, A. 235206, 2006
- [YKR08] W.Y. Yang, W.G. Kim, S.W. Rhee. *Radio frequency sputter deposition of single phase cuprous oxide using Cu<sub>2</sub>O as a target material and its resistive switching properties*. Thin Solid Films, Vol. 517, pp. 967–971, 2008
- [YS75] P.Y. Yu, Y.R. Shen. *Resonance Raman studies in Cu<sub>2</sub>O. I. The phonon-assisted 1s yellow excitonic absorption edge*. Phys. Rev. B, Vol. 12, No. 4, I. 12, pp. 1377-1394, 1975
- [YZS05] Z.G. Yin, H.T. Zhang, D.M. Goodner, M.J. Bedzyk, R.P.H. Chang, Y. Sun und J.B. Ketterson. *Two-dimensional growth of continuous Cu<sub>2</sub>O thin films by magnetron sputtering*. Appl. Phys. Lett., Vol. 86, A. 061901, 2005
- [ZRC07] H. Zhang, X. Ren, Z. Cui. *Shape-controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals assisted by PVP and application as catalyst for synthesis of carbon nanofibers*. J. Crys. Gr., Vol. 304, pp. 206–210, 2007
- [ZSX97] X.G. Zheng, M. Suzuki, und C.N. Xu. *A new approach to single crystal growth of CuO*. Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 4, pp. 605–610, 1997
- [ZXT00] X.G. Zheng, C.N. Xu, Y. Tomokiyo, E. Tanaka, H. Yamada, und Y. Soejima. *Observation of Charge Stripes in Cupric Oxide*. Phys. Rev. Lett., Vol. 85, No. 24, 2000

# DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Bruno K. Meyer für das reizvolle Dissertationsthema und die Möglichkeit, meine Arbeit als Mitglied seiner Arbeitsgruppe und unter seiner Betreuung anfertigen zu können. Sein Interesse an der Thematik, seine hilfreichen Ratschläge und sein Vertrauen in meine Arbeit waren mir stets ein Ansporn.

Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Detlef Hofmann und Dr. Angelika Polity danken, die bei zahlreichen kleinen und großen Problemen immer ein offenes Ohr und guten Rat hatten.

Meinen Arbeitskollegen Jan Stehr, Dr. Joachim Sann, Dr. Stefan Lautenschläger, Thomas Leichtweiß, Dr. Jennifer Stiebich, Melanie Pinnisch, Benjamin Pachner, Dr. Christoph Knies, Gunther Haas, Eric Hofmann, Martin Becker, Steve Petznick, Udo Römer, Michel Hofmann, Oliver Graw, Felizitas Eylert, Dr. Ganhua Fu und Anna Zagan danke ich für ein freundliches und produktives Arbeitsklima.

Insbesondere danke ich Achim Kronenberger für die zahlreichen ZnO-Depositionen, die für diese Arbeit notwendig waren. Weiterhin danke ich Julian Benz für die Strukturierungen der Bauelemente und Prof. Dr. Peter Klar und Dr. Thorsten Henning für ihr Engagement um die Kupferoxid-Zinkoxid-Heterostrukturen und die Möglichkeit, den Reinraum nutzen zu können. Andreas Laufer und Hauke Metelmann danke ich für SIMS-Messungen an den Kupferoxiden, Sebastian Eisermann für AFM-Messungen und Dr. Stefan Merita für die Einführung in die Sputterdeposition. Mein Dank gilt auch Dr. Davar Feili und Benjamin Lotz für die Leihgabe des 1,0-sccm-Massen-flusscontrollers.

Im Rahmen meiner Arbeit hatte ich das Vergnügen Martin Fischer, Daniel Reppin, Tobias Lind und Wladimir Schäfer während ihrer Bachelor-Arbeiten und Phillip Hering während seiner Diplomarbeit zu betreuen. Ich danke ihnen für die gute Zusammenarbeit und die gemeinsam erreichten Ziele, die teilweise Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Den technischen Mitarbeitern, insbesondere Norbert Kurmann, Karl Laudenschach und Hans-Peter Jorde, danke ich für schnelle Hilfe bei den kleinen und großen Defekten im Institutsalltag, ebenso der Elektronik-Werkstatt um Thomas Nimmerfroh und Björn Bellof, sowie der mechanischen Werkstatt unter Rainer Weiß und Werner Kuhl.

Für seine Arbeit am Auswerteprogramm für Hallmessungen HALLAUS danke ich Dr. Wilhelm Kriegseis, den auch seine Pensionierung nicht davon abhält, sich weiterhin für das I. Physikalische Institut zu engagieren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Renate und Friedemann, die stets Interesse an meiner Arbeit zeigten und mich in jeder Form unterstützten, ebenso wie meiner Freundin Marianne Maurer, die mir in guten und schlechten Zeiten nie von der Seite gewichen ist.

## ERKLÄRUNG

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Giessen, den 10.05.2010